



**ZnO, Fe₃O₄ VE ZnO/Fe₃O₄ NANOPARTİKÜLLERİ
İMMOBİLİZE *Luffa sponge* LİFLERİ KULLANILARAK
ATIK SULARDAN DİREKT MAVİ 15 AZO BOYAR
MADDELERİN GİDERİLMESİ; KİNETİK
VE DENGE MODELLEMESİ**

Semra ÇİÇEK

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanobiyoteknoloji Bilim Dalı

Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU

2017

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZnO, Fe₃O₄ VE ZnO/Fe₃O₄ NANOPARTİKÜLLERİ İMMOBİLİZE
Luffa sponge LİFLERİ KULLANILARAK ATIK SULARDAN
DİREKT MAVİ 15 AZO BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ;
KİNETİK VE DENGE MODELLEMESİ**

Semra ÇİÇEK

NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanobiyoteknoloji Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**ZnO, Fe₃O₄ VE ZnO/Fe₃O₄ NANOPARTİKÜLLERİ İMMOBİLİZE *Luffa sponge*
LİFLERİ KULLANILARAK ATIK SULARDAN DİREKT MAVİ 15 AZO
BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ; KİNETİK VE DENGE
MODELLEMESİ**

Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU'nun danışmanlığında Semra ÇİÇEK tarafından hazırlanan bu çalışma çalışma 13/03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nanobiyoteknoloji Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mehmet YALÇIN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 16/03/2017 tarih ve 11/52 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO, Fe₃O₄ VE ZnO/Fe₃O₄ NANOPARTİKÜLLERİ İMMOBİLİZE *Luffa sponge* LİFLERİ KULLANILARAK ATIK SULARDAN DİREKT MAVİ 15 AZO BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ; KİNETİK VE DENGE MODELLEMESİ

Semra ÇİÇEK

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanobiyoteknoloji Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU

Bu çalışmada *Luffa sponge* ve ZnO, Fe₃O₄ ve ZnO/Fe₃O₄ nanopartiküllerinin kullanımı ile oluşturulan membran formlarıyla (saf *Luffa sponge*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄) Direkt Mavi 15 azo boyalarının sulardan uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu amaçla ilk olarak ZnO ve Fe₃O₄ nanopartikülleri yeşil sentez yöntemi ile *Euphorbia amygdaloides*'den kısmi olarak 149,5 kat ve 29,5 verimle saflaştırılan peroksidaz enzimi katalizörlüğünde elde edilmiştir. Sentezlenen nanopartiküllere yönelik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. ZnO için 304 nm, Fe₃O₄ için 481 nm'de ölçüm alınmıştır. 30°C'de ZnO için pH 6,0 ortamı Fe₃O₄ için pH 8,0 ortamı optimum pH ortamları olarak belirlenmiştir. 5 mM ZnCl₂ ve 1mM FeCl₂-Fe₂Cl₃ konsantrasyonları ile maksimum nanopartikül sentezi sağlanmıştır. Nanopartiküllere ait SEM, FT-IR ve XRD ölçümleri alınmıştır. *Acinetobacter calcoaceticus* strain ve *Pediococcus acidilactici* bakterilerine karşı disk difüzyon metodu ile nanopartiküllerin antimikrobiyal aktivitesi bulunmuştur. Bu nanopartiküller kullanılarak saf *Luffa sponge*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formları oluşturulmuştur ve SEM, FT-IR ve XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu çalışılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmaları doğrultusunda optimum temas süresi 45 dk, optimum pH 8,0, optimum sıcaklık 20°C, optimum boya konsantrasyonu 200 mg/L, optimum *Luffa sponge* miktarı 0,025 gr olarak belirlenmiştir. Membran formları ile boyanın adsorpsiyonuna yönelik SEM, FT-IR ve XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Her bir membran formu yapılan analizlerde farklı değerler sergilemekle birlikte birbirine yakın değerlerde sergilemişlerdir. Nanopartikül yüklü membran formları saf *Luffa sponge* membran formuna kıyasla avantaj sağlamıştır. Langmiur ve Freundlich adsorpsiyon izoterm, birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği, termodinamik sabitlerin hesaplanması çalışmaları yapılmıştır.

2017, 118 sayfa

Anahtar Kelimeler: Remediasyon, Nanopartikül, Direkt Mavi 15, *Luffa Sponge*

ABSTRACT

Mastery Thesis

REMOVAL OF DIRECT BLUE 15 AZO DYE FROM WASTE WATER USING *Luffa sponge* IMMOBILIZED WITH ZnO, Fe₃O₄ VE ZnO/Fe₃O₄ NANOPARTICLES; MODELLING KINETIC AND EQUILIBRIUM

Semra ÇİÇEK

Atatürk University
Natural Sciences Institute
Department of Nano Science and Nano Engineering
Department of Nanobiotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU

In this study, removal of Direct Blue 15 azo dyes from water was worked with membrane forms (pure *Luffa sponge*, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+ ZnO/Fe₃O₄) prepared by use of *Luffa sponge* and ZnO, Fe₃O₄ and ZnO/Fe₃O₄ nanoparticles. For this purpose, firstly ZnO and Fe₃O₄ nanoparticles were obtained with green synthesis method by catalyzed peroxidase enzyme purified from *Euphorbia amygdaloides* with 149,5 fold and 29,5% efficiency. Characterization studies for synthesized nanoparticles were carried out. Measurements were performed at 304 nm and at 481 nm for ZnO, Fe₃O₄, respectively. PH 6,0 environment for ZnO and pH 8,0 environment for Fe₃O₄ were determined as optimum pH environments at 30 °C. Maximum nanoparticle synthesis was achieved with concentrations of 5 mM ZnCl₂ and 1 mM FeCl₂-Fe₂Cl₃. SEM, FT-IR and XRD measurements of the nanoparticles were obtained. Antimicrobial activity of nanoparticles was found by disc diffusion method against *Acinetobacter calcoaceticus* strain and *Pediococcus acidilactic* bacteria. Pure *Luffa sponge*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membrane forms were formed using these nanoparticles and SEM, FT-IR and XRD characterization of ones were performed. Adsorption of Direct Blue 15 azo dyes was studied with membrane forms. Optimum contact time, optimum pH, optimum temperature, optimum dye concentration, optimum *Luffa sponge* amount was found as 45 min, pH 8,0, 20 °C, 200 mg/L, 0,025 gr in line with the optimization studies, respectively. SEM, FT-IR and XRD characterization for adsorption of dye with membrane forms were made. Each membrane form was displayed both different values and similar values in the analyzes made. Nanoparticle loaded membrane forms provided advantages according to pure *Luffa sponge* membrane form. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm, first and second order reaction kinetics, calculation of thermodynamic constants were carried out.

2017, 118 pages

Keywords: Remediation, Nanoparticle, Direct Blue 15, *Luffa Sponge*

TEŞEKKÜR

Beraber geirdiğimiz eğitim-öğretim sürecinde tezimle ilgili her konuda benden desteğini esirgemeyen, her konuda yardımlarını gördüğüm sevgili değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hayrunnisa NADAROĞLU'na tüm samimiyetimle teşekkür ederim.

Tezimi, hayatın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen ve ilim adına her konuda beni teşvik eden meleklerime yani Sayın Cahit ve Başak İLERİ çiftine ve Sahra ÇİÇEK'e adamak benim için güzel bir mutluluktur.

Bu tez 115Z810 Numaralı “Fe₃O₄, ZnO ve ZnO/Fe₃O₄ Nanopartikülleri İmmobilize *Luffa Sponge* Lifleri Kullanılarak Atık Sulardan Bazı Azo Boyar Maddelerin Giderilmesi; Kinetik ve Denge Modellemesi” başlıklı 3001 ARGE projesi ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiŐtir. TÜBİTAK'a bilimsel olarak sağladığı katkıdan dolayı teşekkür ederim.

Semra ÇİÇEK

Mart, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	11
2.1. Boya ve Boyar Madde Tanımı	11
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	11
2.3. Azo Boyar Maddeler	12
2.4. Azo Boyar Maddelerin Zararları	13
2.5. Azo Boyar Maddelerin Atık sulardan Uzaklaştırılması İçin Kullanılan Yöntemler.....	14
2.6. Nanoteknoloji ve Nanoremediasyon Çalışmaları.....	19
2.7. Azo Boyaların Degradasyonu İçin Nanopartiküllerin Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar	21
2.8. İmmobilizasyon ve İmmobilizasyon Amaçlı Olarak Remediasyon Çalışmalarında Kullanılan Destek Materyalleri.....	24
2.9. <i>Luffa Sponge</i> ve Özellikleri.....	26
2.10. <i>Luffa Sponge</i> Kullanılarak Yapılan Azo Boya Uzaklaştırma Çalışmaları	27
2.11. Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Adsorpsiyon Kinetikleri ve Adsorpsiyon Termodinamiği	28
2.11.1. Adsorpsiyon.....	28
2.11.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	29
2.11.3. Adsorpsiyon kinetiği	30
2.11.4. Adsorpsiyon termodinamiği.....	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Materyal.....	33

3.1.1. Çalışmada kullanılan biyolojik materyaller	33
3.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasal materyaller	33
3.1.3. Çalışmada kullanılan azo boyar maddelerin yapı ve özellikleri.....	33
3.2. Yöntem	34
3.2.1. Metal Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	34
3.2.1.a. <i>Euphorbia amygdaloides</i> bitki ekstraktının hazırlanması	34
3.2.1.b. Amonyum sülfat çöktürmesi ile peroksidaz enziminin kısmi saflaştırılması	35
3.2.1.c. Peroksidaz enzim aktivite tayini	35
3.2.1.d. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin yeşil sentezi	36
3.2.1.e. Elde edilen ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin karakterizasyonu.....	36
3.2.1.f. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin antimikrobiyal aktivite tayini.....	36
3.2.1.g. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartikül sentezinin biyokimyasal özellikleri	37
3.2.2. Adsorbent <i>Luffa sponge</i> materyalinin hazırlanması	38
3.2.3. Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin hazırlanması	38
3.2.4. <i>Luffa sponge</i> materyali üzerine metal nanopartiküllerin immobilizasyonu	39
3.2.5. Nanopartiküllerin <i>Luffa sponge</i> üzerine immobilizasyon oranlarının belirlenmesi	40
3.2.6. Hazırlanan <i>Luffa s.</i> +ZnO, <i>Luffa s.</i> +Fe ₃ O ₄ ve <i>Luffa s.</i> +ZnO/Fe ₃ O ₄ membran formları ile boya absorpsiyonu	40
3.2.7. Deneysel prosedür	41
3.2.8. Hazırlanan membran örnekleri ile boya absorpsiyonunun optimizasyon çalışmaları	41
3.2.9. Hazırlanan membran formları ile boya absorpsiyonunun karakterizasyon çalışmaları	43
3.2.10. Membran formlarının adsorpsiyon izoterm modeli çalışmaları	43
3.2.10.a. Langmiur adsorpsiyon izoterm modeli	44
3.2.10.b. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli	44
3.2.11. Adsorpsiyon kinetiği	45
3.2.12. Adsorpsiyon termodinamiği	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	48

4.1. Peroksidaz Enzimin <i>Euphorbia amygdaloides</i> Bitkisinden Kısmi Olarak Elde Edilmesi	48
4.2. ZnO ve Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi.....	49
4.3. ZnO ve Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin Karakterizasyon Çalışmaları	50
4.3.1. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin UV-visible spektrumu	50
4.3.2. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin sentezi için karakterizasyon verilerinin hesaplanması amacıyla kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması	51
4.3.3. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için optimum temas sürelerinin belirlenmesi	52
4.3.4. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin sentezi üzerine ortam sıcaklığının etkisi ...	53
4.3.5. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin sentezi üzerine ortam pH'sının etkisi	54
4.3.6. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin sentezi üzerine ZnCl ₂ ve FeCl ₂ -Fe ₂ Cl ₃ konsantrasyonlarının etkisi	55
4.3.7. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin karakterizasyonu	56
4.3.7.a. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin SEM analizi	56
4.3.7.b. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin FT-IR karakterizasyonu	57
4.3.7.c. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin XRD analizi sonuçları	58
4.3.8. Antimikrobiyal aktivite	59
4.4. <i>Luffa sponge</i> Materyali Üzerine ZnO ve Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin İmmobilizasyon Çalışmaları	60
4.4.1. Nanopartiküllerin <i>Luffa sponge</i> materyali üzerine immobilizasyon oranlarının belirlenmesi	61
4.4.2. Nanopartikül immobilize edilmiş <i>Luffa sponge</i> membran formlarının karakterizasyon çalışmaları.....	62
4.4.2.a. Nanopartikül immobilize edilmiş <i>Luffa sponge</i> membran formlarının topografik görüntü karakterizasyonu	62
4.4.2.b. Nanopartikül immobilize edilmiş <i>Luffa sponge</i> membran formlarının FT-IR karakterizasyonu.....	63
4.4.2.c. Nanopartikül immobilize edilmiş <i>Luffa sponge</i> membran formlarının XRD karakterizasyonu	63
4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları	64
4.5.1 Direkt Mavi 15 azo boyası için kalibrasyon grafiği	65

4.5.2. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi.....	65
4.5.3. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine pH değerlerinin etkisi ve optimum pH değerinin belirlenmesi.....	67
4.5.4. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine sıcaklık değerlerinin etkisi ve optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi	68
4.5.5. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine boya konsantrasyonlarının etkisi ve optimum boya konsantrasyonunun belirlenmesi.....	69
4.5.6. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine <i>Luffa sponge</i> miktarlarının etkisi ve optimum <i>Luffa sponge</i> miktarının belirlenmesi.....	70
4.6. Hazırlanan Nanopartikül Yüklü Membran Formları ile Boya Adsorpsiyonunun Karakterizasyon Çalışmaları.....	71
4.6.1. Membran formları ile boya adsorpsiyonuna yönelik SEM görüntüleri	71
4.6.2. Membran formları ile boya adsorpsiyonuna yönelik FT-IR analizleri.....	72
4.6.3. Membran formları ile boya adsorpsiyonuna yönelik XRD analizleri	73
4.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	73
4.7.1. Langmuir adsorpsiyon izoterm çalışmaları	73
4.7.2. Freundlich adsorpsiyon izoterm çalışmaları.....	74
4.8. Adsorpsiyon Kinetikleri	76
4.8.1. Birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	76
4.9. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması	81
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	83
5.1. Tartışma.....	83
5.2. Sonuç	99
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	119

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat Derece
cm	Santimetre
dk	Dakika
gr	Gram
L	Litre
m	Metre
M	Molarite
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
s	Saniye
w	Hacim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Boyar maddelerin genel olarak sınıflandırılmasına.....	12
Şekil 2.2. İmmobilizasyon Yöntemleri	25
Şekil 3.1. Direkt Mavi 15 azo boyasına ait kimyasal yapı.....	34
Şekil 3.2. <i>Luffa sponge</i> materyalinin ham ve yetişmiş formları	38
Şekil 4.1. Peroksidaz enziminin kısmi olarak saflaştırılması için kullanılan <i>Euphorbia amygdaloides</i> bitkisi.....	48
Şekil 4.2. ZnO nanopartikülünün yeşil sentezinin şematik gösterimi	49
Şekil 4.3. Fe ₃ O ₄ nanopartikülünün yeşil sentezinin şematik gösterimi	49
Şekil 4.5. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezinin dalga boyu tarama spektrumu	50
Şekil 4.6. Fe ₃ O ₄ nanopartikülün yeşil sentezinin dalga boyu tarama spektrumu	51
Şekil 4.7. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan kalibrasyon grafığı	51
Şekil 4.8. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan kalibrasyon grafığı	52
Şekil 4.9. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan temas süresi grafığı	52
Şekil 4.10. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan temas süresi grafığı	53
Şekil 4.11. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine sıcaklığın etkisi.....	53
Şekil 4.12. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezine sıcaklığın etkisi.....	54
Şekil 4.13. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine ortam pH'sının etkisi.....	54
Şekil 4.14. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezine ortam pH'sının etkisi.....	55
Şekil 4.15. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine ZnCl ₂ konsantrasyonunun etkisi	56
Şekil 4.16. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezine FeCl ₂ -Fe ₂ Cl ₃ konsantrasyonunun etkisi	56
Şekil 4.17. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerine ait SEM görüntüleri	57
Şekil 4.18. ZnO nanopartikül yapısının FT-IR spektrumu	57
Şekil 4.19. Fe ₃ O ₄ nanopartikül yapısının FT-IR spektrumu	58

Şekil 4.20. ZnO nanopartikül yapısının XRD spektrumu.....	58
Şekil 4.21. Fe ₃ O ₄ nanopartikül yapısının XRD spektrumu	59
Şekil 4.22. Nanopartikül yüklü <i>Luffa sponge</i> membran formlarının hazırlanması.....	60
Şekil 4.23. Nanopartikül yüklü <i>Luffa sponge</i> membran formlarının görüntüleri	61
Şekil 4.24. Oluşturulan membran formlarının SEM görüntüleri	62
Şekil 4.25. Elde edilen membran formlarına ait FT-IR spektrumu	63
Şekil 4.26. Elde edilen membran formlarına ait XRD spektrumu.....	64
Şekil 4.27. Direkt Mavi 15 azo boyası için oluşturulan kalibrasyon grafiği	65
Şekil 4.28. Direkt Mavi azo boya çözeltisinin oluşturulan membran formları ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	66
Şekil 4.29. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine ortam pH'larının etkisi	67
Şekil 4.30. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine ortam sıcaklıklarının etkisi.....	68
Şekil 4.31. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine boya konsantrasyonunun etkisi	69
Şekil 4.32. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine <i>Luffa sponge</i> miktarının etkisi.....	70
Şekil 4.33. Nanopartikül yüklü membran formlarının ve bu membran formları ile azo boya adsorpsiyonlarının SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.34. Membran formlarıyla Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu	72
Şekil 4.35. Membran formlarıyla Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna ait XRD spektrumu.....	73
Şekil 4.36. Membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonu için Langmiur adsorpsiyon izotermi	74
Şekil 4.37. Membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	75
Şekil 4.38. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa sponge</i> membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği	76
Şekil 4.39. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa s.+ZnO</i> membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği	77

Şekil 4.40. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa s.</i> +Fe ₃ O ₄ membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği	77
Şekil 4.41. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa s.</i> +ZnO/Fe ₃ O ₄ membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği	78
Şekil 4.42. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa sponge</i> membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	79
Şekil 4.43. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa s.</i> +ZnO membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	79
Şekil 4.44. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa s.</i> +Fe ₃ O ₄ membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	80
Şekil 4.45. Direkt Mavi 15 azo boyasının <i>Luffa s.</i> +ZnO/Fe ₃ O ₄ membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği	80
Şekil 4.46. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonuna dair termodinamik kinetiği grafikleri	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Nanopartiküllerin sentezinde kullanılan genel yöntemler	5
Çizelge 2.1. Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemler	15
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan Direkt Mavi 15 azo boyalarına ait bilgiler	34
Çizelge 4.1. <i>Euphorbia amygdaloides</i> bitkisinden peroksidaz enziminin saflaştırılma prosesi	48
Çizelge 4.2. ZnO ve Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerinin bakterilere karşı inhibisyon zon profili	60
Çizelge 4.3. Nanopartiküllerin <i>Luffa sponge</i> materyali üzerine immobilizasyonlarına dair veriler	61
Çizelge 4.4. Optimum temas süresilerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları	66
Çizelge 4.5. Optimum pH değerlerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları	67
Çizelge 4.6. Optimum sıcaklık değerlerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları	68
Çizelge 4.7. Optimum boya konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları	69
Çizelge 4.8. Optimum <i>Luffa sponge</i> miktarının belirlenmesi belirlenmesi sırasındaki ortam şartları	70
Çizelge 4.9. Langmuir izoterm parametreleri	75
Çizelge 4.10. Freundlich izoterm parametreleri	75
Çizelge 4.11. Direkt Mavi 15 azo boya gideriminde birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitlerinin deneysel ve hesaplanan q _e değerlerinin karşılaştırılması	81
Çizelge 4.12. Oluşturulan membran formları kullanılarak Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonunun termodinamik sabitleri	82

1. GİRİŞ

Günümüzde bilimsel gelişmeler ile gelinen noktada teknoloji, sanayinin ilerlemesi ve hızlı nüfus artışına bağımlı olarak doğa dengesinin bozulması sonucunda yaşadığımız çevrede sorunlar giderek artış göstermektedir. Bu çevre sorunlarının başında su, hava, toprak kirlenmesi gelmektedir. Yine gürültü kirliliği, radyasyon tehlikesinin gittikçe artması, ormanların azalması, bazı canlı türlerinin yok olması da çevre üzerinde yaşayan toplumları sağlık yönünden tehdit ve tedirgin etmektedir. Toplumlar bozulan çevrenin rehabilite edilmesinde, çevre dengesinin sürdürülebilirliğini sağlamak amacıyla bilim ve teknolojiden yararlanma yoluna gitmektedirler.

Madde ve malzeme üretiminde görüntüye dayalı tüketimin en önemli faktörü olan albeni oluşturulmasında renkler şüphesiz büyük bir paya sahiptir. Günümüzde tüketime sunulan madde ve malzemelerin renklendirilmesinde boyar maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan boyar maddelerin %80'i tekstil sanayiinde, yün, pamuk, ipek, vb. maddelerin boyanmasında kullanılmaktadır. Tekstil sanayiinden sonra sentetik boyar maddelerin; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayii, cam ve porselen sanayii, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir (Kurbanova *et al.* 1998). Neredeyse her alanda kullanıma sahip boyar maddeler şüphesiz çevre ile büyük bir etkileşim halindedir. Zamanla çevrede farklı boyutlarda biriken bu boyar maddeler kimyasal yapılarına bağlı olarak ekolojik dengenin bozulmasına, doğrudan ya da dolaylı olarak doğal olayların engellenmesine ve canlı yaşamında ciddi olumsuzluklara yol açmaktadır.

En önemli malzeme üretim sahalarından biri olan tekstil sanayinde kullanılan reaktif boyalar, proses işlemleri sonucunda meydana gelen yüksek miktarlarda organik kirlilik ve renklilik içeren atık sular oluşturmaktadır (Vandevivire *et al.* 1998). Oluşan bu sular atık su arıtma tesislerinde arıtma işlemine tabi tutulduktan sonra çevreye bırakılmaktadırlar. Fakat reaktif boyarmaddeler normal bir arıtım işlemi ile

giderilememekte ve atık su arıtma tesisinden çıkan sular reaktif boyarmaddeleri ihtiva etmektedirler. Çevreye salınan bu sular içerisindeki reaktif boyarmaddeler degrade olmadan uzun yıllar boyunca çevrede kalırlar. Dikkat çekilmesi gereken en önemli durum, bu reaktif boyar maddeler içeren suların tarımda kullanılmasıyla bu boyarmaddelerin tarım ürünlerine geçmesi ve dolaylı olarak da insanlara kadar gelmesidir. İnsan sağlığına çok toksik olan bu reaktif boyarmaddeler kanser hastalıklarının nedenleri başında gelebilmektedir. Diğer bir zararı ise su canlılarına olan etkileridir. Çevreye salınan atık sular göl, nehir, dere gibi sulara karışırlar. Reaktif boyarmaddeler de bu sulara geçerek su yüzeyini kaplarlar. Su yüzeyinin kaplanmasıyla suyun ışık geçirgenliği azalmakta ve suda yaşayan canlıların oksijen ihtiyaçlarını karşılayamamalarına sebep olmaktadır (Aniş ve Eren 1998; Yoo *et al.* 2000).

Azo boyalar, dünyada %60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar, tipik olarak içerdikleri -N=N- grupları ile karakterize edilmektedir (Talarposhti *et al.* 2001; Şen ve Demirer 2003; Işık and Sponza 2005). Azo ve metal kompleks azo boyar maddelerin üretildiği ve tüketildiği endüstriyel atıksular, özellikle son yıllarda çevresel deşarj standartlarının Avrupa Birliği'ne uyum sürecinde yeniden ele alınması ve sıkılaştırılması kapsamında gerek biyolojik olarak inert (ayrışmaz) yapıda olmaları, gerekse anaerobik koşullarda ekotoksikolojik olarak istenmeyen birtakım metabolitlere dönüşüm potansiyeline sahip olmaları açısından dikkat çekmektedir (Chung and Cerniglia 1992; Kornaros and Lyberatos 2006). Azo boyarmaddeleri kimyasal yapıları bakımından suda yüksek oranda çözünmekte ve kromofor grupları sayesinde ise ışığı absorbe edebilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı doğada mikro organizmalar tarafından canlı hücrelerinde, enzimatik tepkimeler sonucunda indirgenerek aromatik aminlere dönüştürülmektedir. Oluşan bu aromatik aminler toksik, kanserojen ve genotoksik (mutajenik) etkilere sahiptirler. Son yıllarda yapılan araştırmalarda bazı azo boyaların biyokimyasal aktivasyonlar ile sülfat, esterifikasyon veya asetilleme sonucu DNA molekülüne bağlandığı ve genotoksitesiye sebep olduğu bulunmuştur. Ayrıca nitrosoaril ve N-hidroksiaril gruplarının hemoglobin ile reaksiyonu sonucu amin toksisitesi meydana gelmektedir. Bu da hemoglobin zehirlenmesine sebep olmaktadır (Aksoy 2011).

Azo boyar maddelerini fabrika atıklarından gidermek için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı birçok yöntem kullanılmaktadır (Mahramanlioğlu ve Arkan 2002; Özcan vd 2007). Kullanılan bu yöntemler; anerobik arıtım (Kaykioğlu ve Debik 2006), flokülasyon/koagülasyon (Stephenson and Sheldon 1996), adsorpsiyon (Mahramanlioğlu ve Arkan 2002; Özcan vd 2007), biyosorpsiyon (Aksu ve Tezer 2005), ultra filtrasyon (Calabro *et al.* 1991), ozon (O₃) (Kocaer ve Alkan 2002), fenton prosesi (Gönder ve Barlas 2005; Alaton ve Teksoy 2007;Nadaroglu vd 2015), elektrokoagülasyon (Eyvaz vd 2006), iyon değişimi (Kocaer ve Alkan 2002) şeklinde sıralanabilmektedir.

Azo, antraquinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar doğada hidrofilik olmaları nedeniyle mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamazlar (Sponza *et al.* 2000; Manu and Chaudhari 2002). Anaerobik arıtımla ise, azo bağının kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir (Kocaer ve Alkan 2002). Kimyasal koagülasyonda kimyasal ilavesi sonucu istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesiyle ekstra kirlilik ve fazla çamur oluşmaktadır (Lin and Chen 1997). Oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktör ise toksik yan ürünlerin oluşma potansiyelidir. İyon değiştiriciler için en büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir (Kocaer ve Alkan 2002).

Görüldüğü gibi kullanılan çoğu yöntem bazı olumsuzluklar içermektedir. Gelişen teknoloji ve bilimsel veriler doğrultusunda her alanda alternatif malzeme, yöntem ve gerekirse kompozit yaklaşımlar denenmektedir.

Nano kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelir ve küçük yaşlı adam veya cüce demektir. Nano, kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda birini ifade etmektedir (Ayhan 2004). Nanoteknoloji ise esas olarak moleküler imalata benzer olmakla beraber, temelde nanoboyutlu maddelerin boyuta-dayalı olgulardan

kaynaklanan yeniliklerini incelemeye odaklanmış olan uygulamalı bilimdir (Zeynep ve Seval 2012).

Nanopartiküller boyutları 0,1 nm ile 100 nm arasında değişen partiküllere verilen genel addır. Nanopartiküller yüksek yüzey alanları nedeniyle birçok kullanım alanında büyük avantaj sağlarlar. Özellikle adsorpsiyon gibi yüzeyle ilgili fiziksel olaylarda yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde hem kapasitenin artmasına ve hem de işlem sürecinin kısalmasına olanak sağlamaktadırlar. 100 nm'lik bir nanopartikülde yaklaşık olarak atomların %60'ı partikül yüzeyinde bulunmaktadır. Nanopartiküller adsorpsiyon, katalizör uygulamaları, enzim immobilizasyonu, kontrollü ilaç salınımı, yüzey modifikasyonu, arıtım teknolojileri gibi yüzeysel etkileşime dayalı uygulamalarda büyük avantaj sağlamaktadırlar (Chowdhury *et al.* 2010; Işık *et al.* 2012).

Nanopartiküllerin üretiminde top down ve bottom up olarak ifade edilen 2 temel yaklaşımdan yararlanılmaktadır (Sepeur 2008). Top down (yukarıdan aşağıya) sentezde, nanopartiküller uygun bir başlangıç materyalinden boyut küçültülmesiyle üretilmektedirler (Meyers *et al.* 2006). Boyut küçültme çeşitli fiziksel ve kimyasal uygulamalarla gerçekleştirilir. Top down üretim metotları ürünün yüzey yapısında kusurlar meydana getirir ve bu durum nanopartiküllerin yüzey kimyası ve diğer fiziksel özelliklerinin büyük oranda yüzey yapısına bağımlı olmasından dolayı önemli bir sınırlamadır (Thakkar *et al.* 2010). Bottom up (aşağıdan yukarıya) sentezde, nanopartiküller atom, molekül ya da daha küçük parçacıklar kullanılarak inşa edilir (Mukherjee *et al.* 2001). Bottom up sentezde nanoyapılı yapı blokları ilk olarak inşa edilir daha sonra son ürünün üretimi assembly modunda ilerler (Thakkar *et al.* 2010). Bottom up sentez çoğunlukla kimyasal ve biyolojik üretime dayanmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 1.1'de top down ve bottom up yaklaşımları ile nanopartikül üretim yöntemleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Nanopartiküllerin sentezinde kullanılan genel yöntemler

Nanopartikül Sentez Yöntemleri	
Top Down Metotlar	Bottom Up Metotlar
Mekanik öğütme	Kimyasal/elektrokimyasal çökeltme
Kimyasal aşındırma	Buhar birikimi
Termal ablasyon/lazer ablasyon	Atomik /moleküler yoğunlaşma
Patlama prosesleri	Sprey piroliz/lazer piroliz
Püskürtme yöntemleri	Sol jel prosesleri/aerosol prosesleri

Ancak bu yöntemler giderek artan yeşil çevre bilincine zıt olarak insan hayvan ve çevre açısından ciddi sorunlara yol açabilecek toksik kimyasal kullanımını, birden fazla reaksiyon aşamasını, yüksek enerji gereksinimine bağlı olarak yüksek maliyeti içermektedir. Ayrıca saflaştırma aşamasındaki zorluklar düşük miktarda nanopartikül eldesine yol açmaktadır.

Günümüzde çevrenin korunmasına yönelik önlemlerin artması kimyasal reaksiyonların yeni bir dönemece girmesine yol açmıştır. Yeşil kimya olarak adlandırılan bu dönemeç kimyasal ürünler ve süreçlerin ekosisteme zararlarının minimuma indirilmesini amaçlamaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen bilimsel çalışmaların çoğu yeşil kimyaya katkı sağlamayı amaçlamıştır ve bu doğrultuda ekonomik ve çevre dostu yöntemler geliştirilmiştir. Nanopartiküllerin üretimindeki zorluklar nedeniyle bu alanda da yeşil kimyaya katkı hedeflenmekte ve bu amaçla enzimatik olarak nanopartikül sentezinin gerçekleştirilmesi amacıyla bitki ekstraktlarının ve biyolojik mikroorganizmaların (bakteri, fungus, maya) kullanımı ön plana çıkmaktadır.

Bitki ekstraktları kolaylıkla bulunması, ucuz olması, basit kullanımı ve biyolojik olarak aktif bileşikler (amino asitler, polifenoller gibi antioksidan bileşikler, nitrojen bazları) açısından zengin olmalarından dolayı yeşil üretim için diğer yöntemlerden bir adım öne çıkmaktadır. Bitki ekstraktlarından nanopartiküllerin yeşil sentezi oldukça verimli olmakla birlikte işlem basamaklarının azaltılmasıyla daha az enerji kullanımı sonucunda

ekonomik açıdan önemli kazançlar sağlanmaktadır (Haverkampand Marshall 2009; Ahmad 2010; Njagi 2011; Zayed 2012).

Euphorbia cinsi 1600'den fazla türe sahiptir ve dünyanın tropikal ve subtropikal bölgelerinde oldukça yüksek oranda yetişmektedir. Bitki sütünün içerisinde reçine, nişasta, kauçuk, çeşitli enzimler ve tohumlarında sabit yağ vardır. Toksik bir bitkidir ancak tıbbi olarak (müshil ilacı, siğil tedavisi, kanse tedavisinde ilaç dizaynında) kullanıma sahiptir. Ayrıca bu bitki birçok bileşiğin yeşil sentezinde kullanılmıştır; peroksidaz enzimi (Demir vd 2008), Jatrophone diterpenes (Fattorusso *et al.* 2009). Peroksidaz (EC 1.11.1.7; donor: hidrojen peroksit oksidoredüktaz) hidrojen atomlarını verme eğiliminde olan bileşikler ile bu atomları alıcı durumunda olan H₂O₂ bileşiği arasındaki reaksiyonu katalizleyen bir oksidoredüktazdır. Bu çalışmada kullanılan nanopartiküllerin eldesinde *Euphorbia amygdaloides*'den kısmi saflaştırma ile elde edilen peroksidaz enziminin katalizörlüğünden yararlanılmıştır. Bu şekilde çalışmanın bütüncül olarak çevreci ve toplumsal isteklere cevap veren bir yaklaşımda yürütülmesi amaçlanmıştır.

Ulusal ve uluslararası platformlarda membran teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik çağrı programları artış göstermektedir. Nitekim artan nüfuz ile birlikte kullanılabilir su kaynaklarının giderek tükenmesi, mevcut suların temizlenmesi, kirleticilerden uzaklaştırılması, endüstriyel amaçlı su hazırlama işlemlerinde membran teknolojilerinin uygun ve etkin bir biçimde kullanımının yaygınlaştırılması kaçınılmaz bir gereksinimdir. Ülkemizde de bu anlamda 2013 yılında açılan Membran Teknolojileri Çağrısıyla (1003 Programı) Tübitak bünyesindeki çalışma ile dikkat çekilmek istenmiş ve araştırmacılar yeni alternatif membran kaynakları ve yeni etkin membran tasarımları için araştırmalara teşvik edilmiştir. Bu çağrı ile ilk olarak organik ve inorganik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasına yönelik membran teknolojilerinin geliştirilmesi ve arsenik, florür, sülfat vb. kirleticilerin giderimi için membran teknolojilerinin etkin uygulanabilirliğinin sağlanması hedeflenmiştir.

Membran sistemlerinin performansına büyük oranda membran materyali ile karar verilmektedir. Membranlarda fonksiyonel nanopartiküllerin immobilizasyonu veya kullanımları membran geçirgenliğinin geliştirilmesi, kirlenme direnci, mekanik ve termal stabilite, kendi kendini temizleme, kontaminant degradasyonu amacıyla yeni fonksiyonlar oluşturmak için çok büyük fırsatlar sunmaktadır. Membran nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmaların çoğu polimerik veya inorganik membranlara nanomalzemeler eklenerek sinerji ve multifonksiyon oluşturmaya odaklanmıştır.

Endüstriyel filtreler, seramikler, kaplamalar, katalizörler, yarı iletkenler ve mikroelektronikler gibi ticari ürünlerde Fe_3O_4 , CuO , ZnO , Al_2O_3 ve TiO_2 gibi metal oksit nanopartiküllerin kullanımı son yıllarda hızla artış göstermektedir (Robichaud *et al.* 2009). Metal bazlı nanomalzemeler arsenik, kurşun, civa, bakır, kadmiyum, krom, nikel gibi çeşitli ağır metalleri uzaklaştırmak için araştırılmış ve aktif karbona dış rekabet için büyük bir potansiyel göstermişlerdir (Sharma *et al.* 2009). Metal oksit nano-adsorbantlar pH solüsyonları değiştirilerek kolayca yeniden oluşturulabilir (Sharma *et al.* 2009). Birçok durumda, metal oksit nano adsorbantların adsorbsiyon kapasitesi birkaç kez rejenerasyon ve yeniden kullanım döngüsünden sonra korunmuştur (Hu *et al.* 2006). Metal oksit nanokristaller orta dereceli bir basınç uygulamasıyla yüzey alanlarından önemli ölçüde ödün vermeden gözenekli pelet halinde sıkıştırılabilmektedir (Lucas *et al.* 2001). Bu nedenle piyasada bulunan metal oksit nanopartiküller genelde ince tozlar halinde bulunmaktadır. Aynı zamanda metal oksit nanopartiküller kullanım amaçlarına göre destek materyal üzerine immobilize edilerek de kullanılmaktadırlar.

Demir nanopartiküller hacimsel yapılarından farklı manyetik özellik göstermekle birlikte olağandışı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Son yıllardaki çalışmalar bu malzemelerin düşük ergime ve sinterleme sıcaklığı, süperplastik davranış, yüksek süneklik ve tokluk, yüksek ısıl genleşme katsayısı, farklı termofiziksel özellikler ve yüksek self difüzyon katsayısı gibi özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Fe_3O_4 nano yapıları demirin oksitlenerek pasifleşmesi (yüzey reaktivitesinin azalması) sonucu oluşan bir yapıdır. Demir bilindiği gibi sahip olduğu yüksek doyum mıknatıslanma değeri nedeni ile teknolojik pek çok alanda vazgeçilmez bir yapıdır.

Demir nanopartiküller biyomedikal uygulamalarda yoğun bir şekilde araştırılmalarıyla birlikte çevresel alanlardaki uygulamalarla da son zamanlarda ön plana çıkmaktadır. Magnetit nanopartiküller ile sulardan Cr (VI)'nin uzaklaştırılması için çalışmalar yapılmıştır (Hu *et al.* 2005). Kitosan ile kaplı Fe₃O₄ magnetit nanopartiküller Cu (II) iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır (Chang and Chen 2005). Monodispers Fe₃O₄ nanokristalleri çok düşük magnetik alan gradientlerinde magnetik seperasyon ile sulardan arsenik uzaklaştırılması için araştırılmıştır (Yavuz vd 2006). Self assembly 3D (3 boyutlu) çiçek benzeri demir oksit nanoyapısının sulardan As (V) ve Cr (VI) uzaklaştırılmasında mükemmel bir yeteneğe sahip olduğu gösterilmiştir (Zhong *et al.* 2006).

ZnO kendine özgü optoelektronik, katalitik ve fotokimyasal özelliklerinden dolayı son bir kaç yıldır umut verici olmaktadır (Chen and Lu 2007; Kuo *et al.* 2007). Çevre dostu bir malzeme olarak ZnO katalizör sanayinde (Chen *et al.* 2008; Zeng *et al.* 2008), gaz sensörleri (Jing and Zhan 2008), güneş pilleri (Chou *et al.* 2007) gibi farklı alanlarda kullanılabilir. Adsorban olarak ZnO çoğunlukla H₂S'ü ortadan kaldırmak için uygulanmıştır. Son zamanlarda insanlar nanoyapılı ZnO'nin ağır metalleri uzaklaştırmak için verimli olabileceğini bulmuşlardır (Wang *et al.* 2010). TiO₂'de benzer bazı özelliklerin yanında ZnO nanoplakaları hazırlanmak için ucuz ve basit olmaları, morfolojik olarak uyarlanabilirliğe uygun olmaları gibi birçok avantaja sahiptir (Ma *et al.* 2010) ZnO'nin kuantum etkinliği TiO₂'den önemli ölçüde daha büyüktür (Mai *et al.* 2008). Bu nedenle, ZnO organik kirletici maddelerin uzaklaştırılması için ön plana çıkmaktadır.

Biyolojik malzemeler ve yapılar sahip oldukları benzersiz özellikleri ile insan eliyle yapılan malzemelerden ayrı tutulmaktadır (Meyers *et al.* 2011). En önemli dikkat çekici yanlarından biri, onların doğal çevrede uzun-dönemli olarak bulunabilmesidir. İnsan yapımı materyaller, onların kompozitlerinin yanı sıra başta çeşitli metaller, metalik alaşımlar, seramiklerin performansları biyolojik materyalleri önemli ölçüde geçmektedir (Bonderer *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2011). Ancak, insan yapımı materyallerin çoğu zihinsel ortamlar için dostça değildir ve sürdürülebilirlikleri çok azdır (Zhang *et al.*

2011). Buna karşılık, bu biyolojik malzemeler kolay parçalanabilir, biyo uyumlu, kirlilik içermeyen, geri dönüşümlü olan protein ve mineraller gibi nispeten zayıf bazlı materyallere dayanmaktadır (Zhang *et al.* 2011).

Luffa cylindrica (LC) bitkisinden elde edilen *Luffa sponge* (lif kabağı süngeri) ticari açıdan ve çevresel olarak kabul edilebilir biyolojik materyallerden biridir. Çok yüksek gözeneklilik (%79–93) ile enine kesiti dar gelişigüzel kafeslerin açık bir ağından oluşan fibro-vasküler (damarsal) ağ şeklindeki yapı olan *Luffa sponge* çok düşük yoğunluğa ($0,02-0,04 \text{ g/cm}^3$) ve yüksek spesifik gözenek hacmine ($21-29 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahiptir ve hücre immobilizasyonu için çok uygun bir taşıyıcı/iskele adayıdır. *Luffa sponge* son derece hafiftir, genel olarak özgül ağırlığı $0,92 \text{ g/cm}^3$, spesifik yüzey alanı $850 \text{ m}^2/\text{m}^3$, %92 boş hacim, %79–93 yüksek gözeneklilik, yüksek spesifik gözenek hacmi $21-29 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Geri dönüşüm yeteneğine ve biyolojik olarak tetiklenen bozunabilirliğe sahiptir (John and Thomas 2008; Oboh and Aluyor 2009). Aynı zamanda LC'nin meyveleri bir ağ benzeri lifli (fibröz) damar sistemine sahiptir. Bu materyal kurutulduğunda fibröz ağ yapısı bir açık hücre köpük malzemesi gibi işlev görmektedir. Bu verilerin hepsi biyolojik matrikste kütle transferinin yüksek olabileceğine işaret eder. Ayrıca, yüksek yoğunluğa sahip ve sabit immobilize hücrelerin büyümesi için sağlanan büyük boşluklar yüksek metabolit verim olasılıklarını sunmaktadır. İnsan yapımı hücre materyaller için alternatif bir materyal olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.

Bilimsel olarak *Luffa sponge* üzerine yapılan araştırma sayısı sahip oldukları özelliklerinden (düşük maliyet, hafif ağırlık...) dolayı giderek artış göstermektedir. Bu araştırmalar *Luffa sponge*'nin paketleme (Mazali and Alves 2005), su absorpsiyonu (Bal ve Bal 2004; Demir vd 2006), atık su arıtımı (Laidani *et al.* 2001; Oboh *et al.* 2011) için potansiyel bir alternatif materyal olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Luffa lifleri (fibres) aynı zamanda diğer materyaller (Boynard and D'Almeida 2000; Paglicawan *et al.* 2005; Tanobe *et al.* 2005; Laranjeira *et al.* 2006; Ghali *et al.* 2009) ve biyoteknoloji amaçlı hücre immobilizasyonu (Roble *et al.* 2002; Chen and Lin 2005; Zampieri *et al.* 2006; Tavares *et al.* 2008) için destek lifleri olarak da kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda, *Luffa sponge*'nin yosun ve bitki hücreleri (Liu *et al.* 1998; Akhtar *et al.* 2003a) bakteri ve maya hücreleri (Roble *et al.* 2003; Saudagar *et al.* 2008; Kar *et al.* 2009) ve sıçan hepatositleri (Chen *et al.* 2006) için mükemmel bir taşıyıcı madde olduğu rapor edilmiştir. *Luffa sponge* üzerinde yürütülen hücre deneyleri pestisit parçalanması için (Pattanasupong *et al.* 2004) ve ethanol (Roble *et al.* 2003; Behera *et al.* 2012), alfa amilaz (Kar *et al.* 2009), sorbitol (Vignoli *et al.* 2006), klavulanik asit (Saudagar *et al.* 2008) ve L-laktik asit (Roble *et al.* 2003) gibi bazı kimyasalların üretimi için yapılmıştır.

Bu çalışmada; ZnO ve Fe₃O₄ nanopartikülleri yeşil sentez yöntemi ile *Euphorbia amygdaloides*'den kısmi olarak saflaştırılan peroksidaz enzimi katalizörlüğünde elde edilmiştir. *Luffa sponge* lifleri üzerine ZnO ve Fe₃O₄ metal nanopartikülleri immobilize edilerek etkin kullanıma sahip, ucuz ve kolayca bulunabilen, hafif ağırlıklı bir adsorbent oluşturma çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada yapılan adsorbentlerin (*Luffa sponge*, ZnO immobilize *Luffa sponge* (*Luffa s.*+ZnO), Fe₃O₄ immobilize *Luffa sponge* (*Luffa s.*+Fe₃O₄), ZnO/Fe₃O₄ immobilize *Luffa sponge* (*Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄) etkinliğinin denenmesi için sudan Direkt Mavi 15 azo boyalarının uzaklaştırılması yapılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

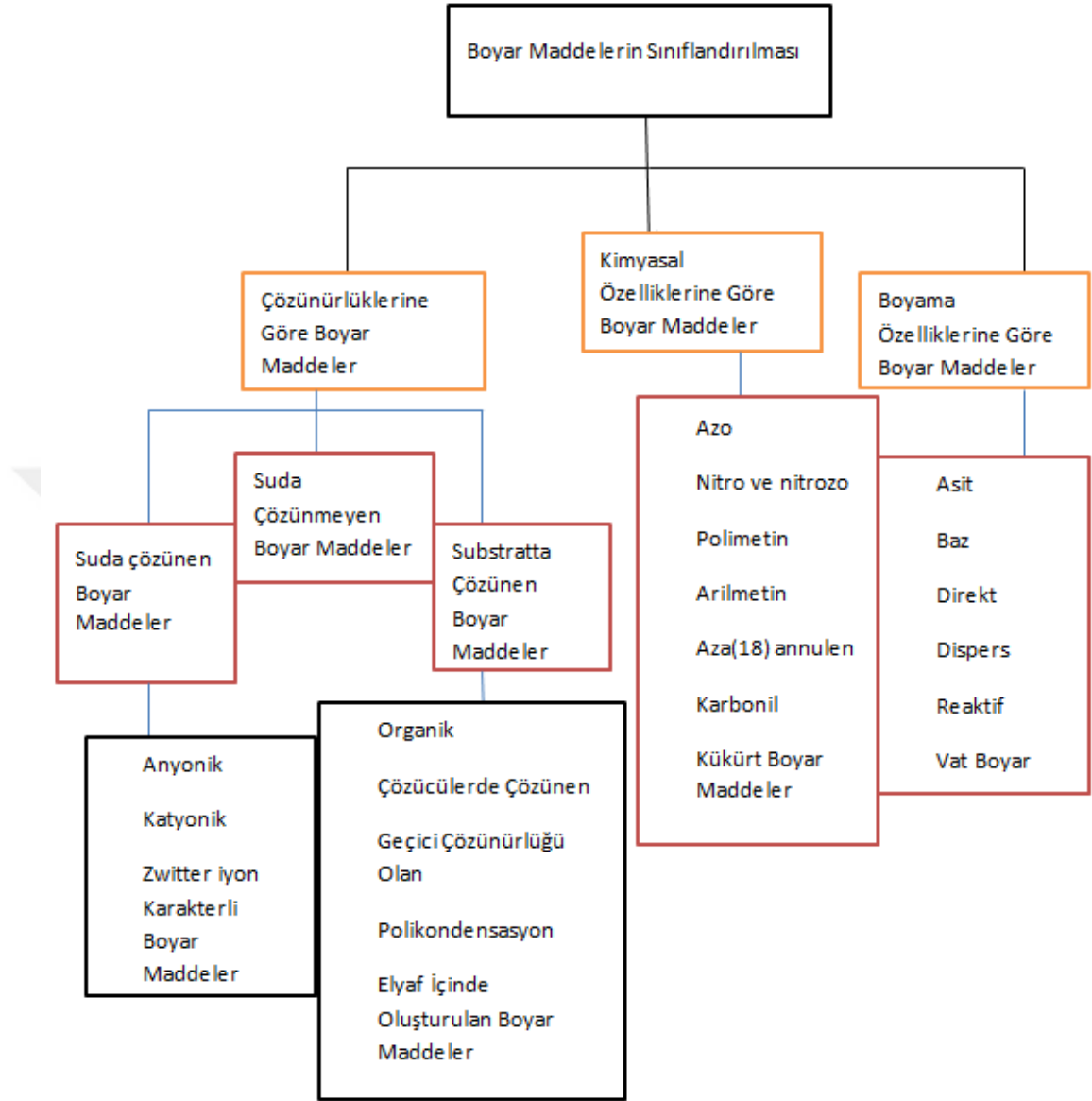
2.1. Boya ve Boyar Madde Tanımı

Etrafımıza baktığımızda gördüğümüz her bir nesne aynı veya farklı belirli renklere sahiptir. Rengin idrak edilmesinde ışık, göz ve beyin faktörlerinin işbirliği söz konusudur. 400-750 nm arasındaki dalga boyundaki ışığın nesne üzerine çarpmasıyla yansıyan ışınların gözün retina tabakasının üzerine düşmesiyle gözümüzde meydana gelen karmaşık, psikolojik ve fizyolojik olguya ya da duyuma 'renk' denir.

Üretim açısından sürekli olarak ilerleme gösteren insanoğlu ürettikleri her üründe farklı bir çekicilik oluşturmak veya ürün içeriğini korumak adına renklendirme yoluna gitmektedir. Ürün yüzeylerinin renklendirilmesi amacıyla kullanılan maddelere 'boya' denilmektedir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Genellikle anorganik yapıda olmakla birlikte organik yapıdaki boya maddeleri de bulunmaktadır. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Ürünlerin kendilerini (geri dönüşümsüz olarak) renkli hale getirmek amacıyla kullanılan maddelere ise 'boyar madde' denilmektedir. Çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler.

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılmasında çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi farklı açılar ele alınabilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Boyarmaddelerin genel olarak sınıflandırılmasına (Özcan 1978; Bozkan 2012)

2.3. Azo Boyarmaddeler

Yapılarında bulunan kromofor grup olan azo ($-N=N-$) ile karakterize edilen azo boyarmaddeler organik boyarmaddelerin en önemli grubunu oluşturur. Ancak azo grubunun tek başına bulunması boyarmadde olarak adlandırılması için yeterli değildir. Örneğin; azobenzen en basit azo bileşiği olmasına rağmen boyarmadde değildir. Bir azo bileşiğinin boyarmadde yapısında olabilmesi için azobenzendeki azo ($-N=N-$) kromofor

grubundan başka amino, oksijen veya süstitüe amino ve oksijen grupları gibi oksokrom grupları taşıması gerekmektedir. Azo boyar maddeleri; $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri), $R_2-N=N-R_2$ (Alifatik azo bileşikleri), $Ar-N=N-R$ (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilebilmektedir (Aksoy 2011).

Azo boyar maddeler yapısındaki azo grubu sayısına bağı olarak mono-azo boyalar (1 azo grubu), di-azo boyalar (2 azo grubu), tri-azo boyalar (3 azo grubu), poli-azo boyalar (3'den fazla azo grubu) olarak tanımlanmaktadır.

Azo boyar madde ilk olarak 1860'lı yıllarda P. Griess tarafından primer aromatik aminlerin diazolama reaksiyonu sonucunda bulunmuştur. İlk bazik azo boyar maddesi olan Bismarkbraun ise 1863 yılında Martius tarafından keşfedilmiştir (Kurbanova *et al.* 1998). Bu yılların takibinde yeni boya formülasyonlarının keşfine ve üretimine yönelik ilerlemeler devam etmiştir.

Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılar (Taşçı 2010). Sentetik kimyasal boyaların yaklaşık %70'ini oluşturan azo boyalar tekstil, kozmetik, kağıt, ilaç ve gıda işleme sanayilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Huang *et al.* 2014).

2.4. Azo Boyar Maddelerin Zararları

Azo boyaların çoğu kimyasal yapıları ve zehirli yıkım ürünleri nedeniyle kanserojenik yönden tehlikeli olmakla birlikte biyolojik olarak parçalanmaları zordur (Dos Santos *et al.* 2007). Su kaynaklarına azo boya içeren atık suların boşaltılması su şeffaflığının ve su içindeki oksijen transfer hızının azalmasına, su kaynaklarında bitkiler tarafından yapılan fotosentezin olumsuz bir şekilde etkilenmesine neden olmaktadır (Corso and De Almeida 2009).

Azo boyar maddeler yapılarında kanserojen ajan olan aril bileşikler bulundurmaktadır. Bu nedenle gerek Avrupa Birliği'nde gerekse ülkemizde bu boyaların kullanımına ve ithalatına karşı bazı önlemler alınmıştır. Avrupa Birliği 2004/21/EC direktifi ile 24 amin grubu içeren azo boyarmaddenin kullanımı 30 ppm ile sınırlandırılmıştır. Türkiye'de 01.02.2009 tarihinden itibaren kontroller başlamıştır. 27097 sayılı numaralı dış ticaret müsteşarlığından bazı boyar maddelere ilişkin tebliğ yazısında 4- kloroanilin, 2,4,5-trimetilanilin, o-toluidin, 4- kloro-o-toluidin, 5- nitro-o-toluidin, 4,4'- metilendi-o-toluidin, 4- aminobifenil, 2- naftilamin, 4- metil-m-fenilen diamin, 4,4- metilen-bis-(2-kloro-anilin), Benzidin, 4,4'- diaminodifenilmetan, 3,3'- dimetilbenzidin, 3,3'- diklorobenzidin, o-anisidin, 3,3'- dimetoksibenzidin, 4,4'-oksidianilin, p-kresidin, 4- metoksi-m-fenilendiamin, 4-aminoazobenzen, 0-aminoazotoluen, 4,4'-tiyodianilin adlı aril aminlerin ve bu aminleri içeren azo boyaların deri, tekstil, hazır giyim ürünlerinde ve bunların boyahanelerinde kullanılmaları ve ithal edilmeleri Sağlık Bakanlığı'nca yasaklanmıştır. İthalatı yasaklanan azo boyalar içerisinde çalışmamızda kullandığımız Direkt Mavi 15 azo boyası da yer almaktadır (Dış Ticaret Müsteşarlığı 31 Aralık 2008 tarihli, 27097 sayılı 2. Mükerrer R.G.)

2.5. Azo Boyar Maddelerin Atık sulardan Uzaklaştırılması İçin Kullanılan Yöntemler

Azo boyar maddelerin taşındığı atık sular insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından ciddi problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle bu boyaların atık sulardan uzaklaştırılması için birbirinden farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır (Çizelge 2.1).

Boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altında olan adsorpsiyon teknikleri işletmeler açısından maddi olarak uygun bir prosestir (Kocaer ve Alkan 2002). Geniş bir yelpazede organik ve inorganik desteklerin adsorpsiyon karakteristikleri ölçülmüştür ve boya kaldırma kapasiteleri değerlendirilmiştir. İnorganik destekler her ne kadar iyi mekanik ve kimyasal stabilite ile yüksek spesifik

alana sahip olma özelliği ve mikrobiyal bozunmaya direnç göstermesine rağmen organik destekler çoğu ticari değer taşımayan endüstriyel proseslerin yan ürünleri ve devamlı atıkları olmaları ve yenilenebilirlikleri nedeniyle avantajlar sağlamaktadır. İnorganik destekler arasında diğer materyallerin yanı sıra karbona dayalı inorganik destekler çalışılmıştır. Özellikle aktif karbon üzerine yapılan çalışmalar öne çıkmaktadır. Genellikle düşük molekül ağırlığına sahip asidik ve reaktif boyalar için düşük adsorpsiyon rapor edilirken, daha yüksek moleküler ağırlığa sahip bazik ve direkt boyalar için yüksek adsorpsiyon rapor edilmiştir (Roy *et al.* 1993; Espantaleon *et al.* 2003; Atun *et al.* 2003; Forgacs *et al.* 2004; Joshi and Purwar 2004; Ang *et al.* 2005; Crini 2006).

Çizelge 2.1. Boyar maddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemler

Fiziksel Yöntemler	Biyolojik Yöntemler	Kimyasal Yöntemler
Adsorpsiyon	Aerobik Yöntem	Oksidasyon
Membran Filtrasyonu	Anaerobik Yöntem	Kimyasal Çöktürme ve Flokülasyon
İyon Değişimi	Biyosorpsiyon	Cucurbituril ile Arıtım

Karbona dayalı sorbentler için bir ikame olarak pirinç kabuğu, yer fıstığı bazlı aktif karbon, ön hidrolize işlemi geçirmiş kayın ağacı talaşı, talaş, çam talaşı, sepiyolit, kum, alkali beyaz çamur, etilen diaminle modifiye edilmiş pirinç kabuğu, kalsiyum metasilikat, aktive edilmiş alümina, boksit, dolomit, silika, kitin, çelik tesis cürüfü, bentonit kili ve şeker kamışı tozu gibi çeşitli inorganik desteklerin adsorpsiyon kapasiteleri boyaların atık sulardan uzaklaştırılması için araştırılmıştır (Ramakrishna and Viraraghavan 1997; Malik 2003; Rahman *et al.* 2005; Özaçar 2005; Ho *et al.* 2005; Malik *et al.* 2007; Batzias and Sidiras 2007; Doğan vd 2007; Rauf vd 2007; Lisi *et al.* 2007; Zhu *et al.* 2007; Ong *et al.* 2007; Akkaya vd 2007).

Organik destekler arasında kurutulmuş biyogaz atık çamuru, portakal kabuğu, çapraz bağlanmış kitosan, küspe, pastörize atık sular, atık muz, ölü ve pulverize makrofunguslar, su sümbülü ve kökleri, lif özü, β -siklodekstrinler, kuartenize lignoselüloz tabanlı adsorbanlar suda çözünebilen boyalar ile kontamine suların renksizleştirilmesi amacıyla araştırılmıştır (Namasivayam *et al.* 1993, 1996; Mittal and Gupta 1996; Yoshida and Takemori 1997; Forgacs *et al.* 2004; Joshi and Purwar 2004; Crini 2006; Santhy and Selvapathy 2006; Akkaya vd 2007).

Membran filtrasyonu yöntemi ile boyanın sürekli olarak arıtılması mümkün olmaktadır. Sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençlilik göstermesi sistemin öne çıkan avantajlarından (Kocaer ve Alkan 2002). Ters osmoz ve ultra filtrasyon amaçlı membran olarak poliamidler, stiren-bazlı polimer, poliakrilonitril, polisülfonlar, polikarbonat ve florokarbon bazlı polimerler gibi çeşitli polimerler kullanılmıştır (Joshi and Purwar 2004). Reaktif Kırmızı 24, Reaktif Turuncu 12, Reaktif Mavi 19, Reaktif Siyah 5 gibi boyaların uzaklaştırılması için nanofiltrasyon yöntemlerinin kullanımı incelenmiştir (Petricin *et al.* 2007; Vishnu and Joseph 2007).

İyon değişim yönteminde anyonik (örneğin; asit, mordan, reaktif, direkt, metal kompleksleri) veya katyonik (bazik) boylarla kontamine olan su, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantajı ise; kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir (Robinson *et al.* 2001; Kocaer ve Alkan 2002). Şeker kamışı, atık kağıt, poliamid atıkları ve kitinden elde edilen çeşitli iyon değişim reçineleri ile atık muz lif özü, su sümbülü, mısır koçanı, ceviz lif özü, şeker pancarı, okalıptus kabuğu, soya küspesi, ayçiçeği gibi birçok tarımsal atıklar bu yöntemin özelliklerini barındıran uygun metotlarla boyaların uzaklaştırılması amacıyla araştırılmıştır (Weixing *et al.* 1998; Crini 2006; Kumar 2006).

Fizikokimyasal arıtma metotları ile ilgili problemler göz önüne alındığında, biyolojik arıtma metotları maliyet etkinliği, daha az çamur üretme durumu ve çevre dostu yakınlığı nedeniyle ilgi uyandırmıştır. Ya aerobik ya da anaerobik biyolojik arıtma genellikle organik bileşiklerce zenginleştirilmiş atık sulardan atıkların uzaklaştırılması için en etkili araç olarak kabul edilmektedir. Boyalar genellikle stabil organik moleküllerdir ve bu nedenle biyolojik bozunmaları daha zordur. Tekstil ve boya üretim endüstri atık sularından boyaların biyolojik uzaklaştırılması aerobik arıtım, anaerobik arıtım ve kombine aerobik-anaerobik arıtım şeklinde 3 kategoride sınıflandırılabilir (Singh and Arora 2011).

Aerobik arıtımda yaygın kullanıma sahip konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almaktadır ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Pagga 1994).

Anaerobik arıtım mühürlü (sealed) tanklarda yapılır ve atık metan ve CO₂'e ayrıştırılır. Azot ve sülfid içeren atıklar mevcut olduğunda amonyaklı maddeler ve H₂S üretilir. Önemli miktarda ısı da anaerobik arıtım ile üretilmektedir. Metan ve ısı çeşitli enerjiyle ilgili amaçlar için kullanılabilir. Boyar anaerobik reaktörlerde indirgeyici bir ortama maruz kaldığında ayrışma hali gözlemlenir (Del'ee *et al.* 1998; Gökçay ve Özkan-Yücel 2014) Anaerobik azo boya indirgenmesi için farklı metallerle kaplı yeni çamur esaslı karbonlu malzemeler, *Klebsiella oxytoca* strain, anaerobik granül çamur kullanılmıştır (Van Der Zee *et al.* 2001; Yu *et al.* 2012; Fabregat *et al.* 2015).

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boya madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir (Robinson *et al.* 2001).

İşlemin basitliği nedeniyle oksidasyon yöntemi en çok çalışılan kimyasal renksizleştirme metodudur. Boya moleküllerinin okside olduğu bu proseste boyalar boya yapısına ve kullanılan oksidanın gücüne bağlı olarak karbondioksit, su, azot, aldehit, asitler ve sülfat gibi küçük renksiz moleküllere ayrılırlar. Boyaların geleneksel kimyasal oksidasyonu genel olarak Fenton ayıracı, klor ve klordioksit, ozon, hidrojen peroksit, mangan oksit ve permanganat gibi oksitleyici ajan kullanılmasını içermektedir. (Uygur 1997; Alaton *et al.* 2002; Xu *et al.* 2005; Rajkumar and Kim 2006; Hassan and Hawkyard 2007; Gül vd 2007).

Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yönteminde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilmektedir. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Poberznik and Simonic 2005). Polialüminyum klorid (PALC) ile aktif karbon ve bentonit kilinin bir kombinasyonu CI Direkt Turuncu 26, CI Mordan Siyah 11 ve CI Bazik Yeşil 4 gibi direkt ve boyaların uzaklaştırılması için koagülant olarak kullanılmıştır (Bhattacharya and Mandal 2006). Son yıllarda *Cassia javahikai* tohumu gamı, *Ipomoea dasysperma* tohumu gamı, gam-g-poliakrilamid ve guar gamının koagülant olarak kullanımı araştırılmıştır (Sanghi *et al.* 2006a, 2006b).

Kompleksometrik tekniklerde boya kompleksleme ajanı olarak Cucurbituril (glikoluril ve formaldehitten oluşan bir siklik polimer) kullanımı renk maddelerinin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan diğer bir yöntemdir. Aromatik bileşikler ile konak-konuk komplekslerinin oluşumu reaktif boyalar için adsorpsiyon mekanizması olarak önerilmiştir. Doğal zeolitlerin (klinoptilolit) sorbent davranışı üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ancak ham klinoptilolit son derece düşük sorpsiyon kapasitesi nedeniyle reaktif boyaların uzaklaştırılmasında yetersiz kalmıştır (Achwal 1999; Karcher *et al.* 1999; Meshko *et al.* 2001; Armağan vd 2004; Özdemir vd 2004).

2.6. Nanoteknoloji ve Nanoremediasyon Çalışmaları

Nanoteknoloji boyut etkisinden kaynaklanan sahip olduğu özellikler nedeniyle neredeyse bilimsel ve endüstriyel alanda her yerde karşımıza çıkmaktadır (Karn *et al.* 2009). Nanoteknoloji nano ölçekte maddenin görüntü, ölçüm, modelleme ve manipülasyon çalışmalarını kapsamaktadır. Yarı iletkenler, hafıza ve depolama teknolojileri, ekran, optik ve fotonik teknolojileri, enerji, biyoteknoloji ve sağlık bakım üretimi içeren endüstriyel sektörlerin çoğu nanomateryal ürün içermektedir (Karn *et al.* 2009; Cai *et al.* 2013; Gardea-Torresdey *et al.* 2014).

Nanoremediasyon parçalanma işleminin toplam verimliliğini ve ekonomik kazancı geliştirmiştir. Nanoremediasyon kimyasal indirgeme ya da katalitik proseslerin aracılığıyla kimyasalların detoksifikasyonu ve transformasyonu için reaktif nanomateryalleri kullanmaktadır (Machado *et al.* 2013). Kimyasal indirgeme kullanılarak boyaların degrade olması termodinamik açıdan uygun olmakla birlikte kinetik olarak uygun değildir. Nano ölçekli altın ve gümüşe yönelik çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör olarak ilgi bulunmaktadır. Çünkü bu partiküller aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyonu sürdürmek için alternatif bir yol sürdürmektedir. Kinetik bariyer böylece reaksiyonu termodinamik ve kinetik açıdan olumlu yapmaktadır (Gupta *et al.* 2011).

Çeşitli kontaminantları uzaklaştırma çalışmaları için nanomateryallerin kullanımına yönelik büyüyen ilgi büyük spesifik yüzey alanı, yüksek kimyasal reaktivite, nano ölçek seviyesinde farklı özellikler sergileme ve bazı materyallerin bol bulunması özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Warner *et al.* 2010; Liu *et al.* 2011; Fang *et al.* 2012; Fan *et al.* 2013). Ayrıca, çeşitli geleneksel remediasyon yaklaşımlarının ikinci bir kirliliğe neden olmaları ve yüksek maliyetli oluşları nanoremediasyona yönelik bu ilgiyi arttırmıştır (Fan *et al.* 2013). Van der Bruggen and Vandecasteele (2003) yayınladıkları derlemede yeraltı ve yüzey sularından katyonların, doğal organik maddelerin, biyolojik kontaminantların, organik kirleticilerin, nitratların ve arseniğin uzaklaştırılması için nanofiltrasyon kullanımını rapor etmişlerdir. Nano boyutlu zeolitler, metal oksitler,

karbon nanotüpler ve fiberler, enzimler, çeşitli metaller (özellikle bimetalik nanopartiküller) ve titanyumdioksit gibi birçok farklı nano ölçekli materyaller remediasyon için araştırılmıştır (Ritchie *et al.* 2001; Moreno *et al.* 2001; Alvarez-Ayuso *et al.* 2003; Carp *et al.* 2004; Song *et al.* 2005a; Song *et al.* 2005b; Peng *et al.* 2005; Lu *et al.* 2005; Lu *et al.* 2006a; Cho *et al.* 2005, 2006; Di *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2006; Shrivastava *et al.* 2007; Yang and Li 2008; Chong *et al.* 2010; Anandan *et al.* 2010; Ren *et al.* 2011; Romanos *et al.* 2011; Wang *et al.* 2011; Pourzamani *et al.* 2013).

Nanopartiküller; "American Society for Testing and Materials (ASTM)"ın standart tanımlamasına göre partikül boyutları iki ya da üç boyutlu olarak 1-100 nm uzunluktaki parçacıklar olarak tanımlanmaktadır (ASTM 2006). Son zamanlarda, bazı sulu katyonik ve anyonik boya parçalanmasında Au, Ag, Pd, Mg, Cu, Zn ve Fe nanopartiküllerin potansiyel katalitik aktiviteleri bildirilmiştir (Nam and Tratnyek 2000; Wang 2007; Gupta *et al.* 2011; Shahwan *et al.* 2011; Komalam *et al.* 2012; Wang *et al.* 2012; Johnson *et al.* 2013; Vidhu *et al.* 2014; Baykal *et al.* 2015; Philip *et al.* 2015; Yousef *et al.* 2015).

Çevresel remediasyon amacıyla nanopartiküllerin kullanımı çevre ve sonraki ekosistemlere nanopartikül salınımına yol açmaktadır. Üretilen nanopartiküllerin biyoyararlanımı, toksisitesi ve potansiyel risklerinin ölçülmesi ve anlaşılması için çalışmalara ihtiyaç vardır. Üretilmiş çeşitli nanopartiküllerin mikroplar, bitkiler, omurgasızlar ve balıklar üzerine etkilerinin dahil olduğu bir dizi ekotoksikolojik etkiler rapor edilmiştir (Fortner *et al.* 2005; Adams *et al.* 2006; Oberdörster *et al.* 2006; Boxall *et al.* 2007; Lovern *et al.* 2007). Bu elde edilen verilerden sonra yapılan çalışmalarda bir destek materyaline immobilize halinde nanopartikül kullanılarak yapılan çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Bu şekilde nanopartiküllerin remediasyon açısından sağladığı faydalardan yararlanmakla birlikte bu partiküllerin çevrede birikerek ikinci bir kontaminasyona sebep olmasının önlenmesi hedeflenmiştir.

2.7. Azo Boyaların Degradasyonu İçin Nanopartiküllerin Kullanımı Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nanopartiküller sahip oldukları güçlü adsorpsiyon, gelişmiş redoks ve fotokatalitik özellikler sayesinde sularda bulunan kontaminantların uzaklaştırılması için eşsiz fırsatlar sunmaktadırlar. Nanomateryal kullanılarak sulardaki kontaminantların uzaklaştırılmasında çevre güvenliği, arıtım amaçlı kullanılan ajanların yeniden kullanımı, düşük maliyet, yüksek arıtım etkinliği koşullarının yerine getirilmesi gerekmektedir (Mohmood *et al.* 2013).

DeFriend *et al.* (2003) yayınladıkları makalede alümina (A-alümonsan) nanopartikülleri kullanarak alümina ultrafiltrasyon membran formlarını başarılı bir şekilde gerçekleştirdiklerini rapor etmişlerdir. 1000 g/mol^{-1} 'den küçük moleküler ağırlığa sahip alümonsan kökenli membranların kullanılan sentetik boyalara (Direkt Red 81, Direkt Sarı 62, Direkt Kırmızı 75, Direkt Mavi 71, Direkt Sarı 50) karşı bir seçicilik gösterdiği bu raporda belirtilmiştir. Bu rapora göre; 5 nm Alümina membran ile Direkt Kırmızı 81 boyası pH 12,52'de %94 oranında, Direkt Sarı 62 boyası pH 12,56'da %66 oranında, Direkt Kırmızı 75 boyası pH 12,41'de %95 oranında, Direkt Mavi 71 boyası pH 12,57'de %93 oranında, Direkt Sarı 50 boyası pH 12,44'de %44 oranında alıkonmuştur.

Paknikar *et al.* (2008) tarafından yayımlanan rapora göre; 20-40 nm partikül büyüklüğüne sahip Fe-Ni bimetalik nanopartiküller, (3g/L) 10 dk'lık bir temas süresinde Orange G azo boyasının tamamen degrade olmasını sağlamıştır. Yaptıkları optimizasyon çalışmalarına göre pH değerlerinde azalma oldukça degradasyon etkinliğinde artış gözlenmiştir. Maksimum etkinlik pH 2,0 ortamında 3 dk içinde elde edilmiştir. Ayrıca Fe-Ni bimetalik nanopartiküllerin degradasyon etkinliğinde 3 gün boyunca bir değişiklik olmadığı, 5. günde %12'lik bir azalma olduğu 10. günde %22'lik bir azalma meydana geldiği yine bu raporda belirtilmiştir.

Fan *et al.* (2009) tarafından yayımlanan makaleye göre; 20-80 nm arasında değişen partikül boyutuna sahip sıfır değerlikli demir nanopartikülleri ile metil orange azo

boyasının degradasyonu ilk 10 dk'da başarıyla gerçekleştirilmiştir. Degradasyon süresi boyanın başlangıç konsantrasyonu arttıkça paralel eğilimle birlikte artış göstermiştir. Degradasyon etkinliği 20-40°C'de çalışılan sıcaklık aralığındaki artışla uyum içinde olarak %72,2 ile %98,3 arasında artış göstermiştir. pH 4,0, pH 6,0 ve pH 8,0 değerlerindeki metil orange başlangıç çözeltisi 60 dk içinde tamamen degradasyona uğramıştır.

Elfeky and Al Sherbini (2011) tarafından yayınlanan çalışmada polimetilmetakrilat (PMMA) ince film üzerine immobilize edilen TiO₂ ve altın modifiye TiO₂ (Au/TiO₂) ile Tripan Mavisi azo boyasının degradasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 0,08 gr TiO₂-PMMA ince filmi ile 150 dk'da pH 2,0 ortamındaki Tripan Mavisi (1×10^{-5} mol/dm³) azo boyasının %87 oranında yüksek bir degradasyona uğradığı ifade edilmiştir. Ayrıca, 0,08 gr Au/TiO₂-PMMA ince filmi ile 105 dk'da pH 2,0 ortamındaki Tripan Mavisi (1×10^{-5} mol/dm³) azo boyasının %90 oranında degradasyona uğradığı bildirilmiştir.

Arami *et al.* (2010) tarafından yayınlanan makaleye göre; çinko oksit nanopartikülleri kitosan üzerine immobilize edilmiştir. Direkt Mavi 78 ve Asit Siyah 26 boyları oluşturulan CS/n-ZnO membran formunun (0,25-1g/L arasında değişen miktarlarda) etkinliğinin araştırılması amacıyla kullanılmıştır. 0,5 g/L miktarınca kullanılan CS/n-ZnO membran formu boya uzaklaştırılmasında en yüksek oranı (%90'dan fazla) göstermiştir. En uygun boya konsantrasyonu için yapılan çalışmalarda 25 mg/L boya konsantrasyonu denemesinde en kısa zamanda (5 dk'dan az bir sürede) en yüksek uzaklaştırma oranı (>%90) gözlenmiştir.

Moussavi and Mahmoudi (2009) yayınladıkları çalışmada sol jel yöntemi kullanarak sentezledikleri MgO nanopartiküllerini kullanarak Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Kırmızı 198 boylarının atık sulardan uzaklaştırılması üzerine araştırmalarına ait verileri yayınlamışlardır. Bu verilere göre; hazırlanan MgO tozu hem pH 8,0'da 0,2 gr dozluk uygun çalışma koşulları altında hem de 50-300 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 5 dk'lık bir temas süresi için boyların %98'den daha fazlasını uzaklaştırabilmektedir.

Liu *et al.* (2012) tarafından yayınlanan çalışmaya göre elektrospun TiO₂ nanoliflerin üzerine Ag nanopartiküllerin depozisyonu (birikimi) ile üretilen Ag/TiO₂ nanolif membran ile 30 dk içerisinde %99,9 oranında bakteri inaktivasyonu ve güneş ışması altında %80,0 oranında boya degradasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ag/TiO₂ nanolif membranın ticari P25 depozite edilmiş membran ile karşılaştırıldığı ve geçirilen madde akışı açısından oldukça yüksek bulunduğu belirtilmiştir.

Yılmaz vd (2013) yaptıkları çalışmada [3-(2,3-epoksipropoksi) propil] trimetoksisilan ile işlevselleştirilmiş β-siklodekstrin üzerine immobilize magnetik demir oksit nanopartiküllerini kullanarak sulu çözelitlerden Direkt Mavi 15, Evans Mavisine ve Chicago Gökyüzü Mavisine gibi kanserojen azo boyaların uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Sonuç olarak araştırmacılar, β-siklodekstrine dayalı manyetik sorbentin pH 3,0'da Direkt Mavi 15'e karşı %98, Evans Mavisine ve Chicago Gökyüzü Mavisine karşı %99 oranında yüksek bir sorpsiyon yeteneği gösterdiğini bildirmişlerdir.

Rahman *et al.* (2014) tarafından yayınlanan çalışmada 20-110 nm arasındaki çaplara sahip sıfır değerlikli demir (NZVI) nanopartikülleri ile Metil Turuncu, Günbatımı Sarısı, Asit Mavi A azo boyalarının degradasyonu araştırılmıştır. 2 g NZVI ile hazırlanan solüsyonla (5 mL) Metil Turuncu boyası %79,9 oranında, Günbatımı Sarısı boyası %98,9 oranında, Asit Mavi A boyası %98,8 oranında uzaklaştırılmıştır.

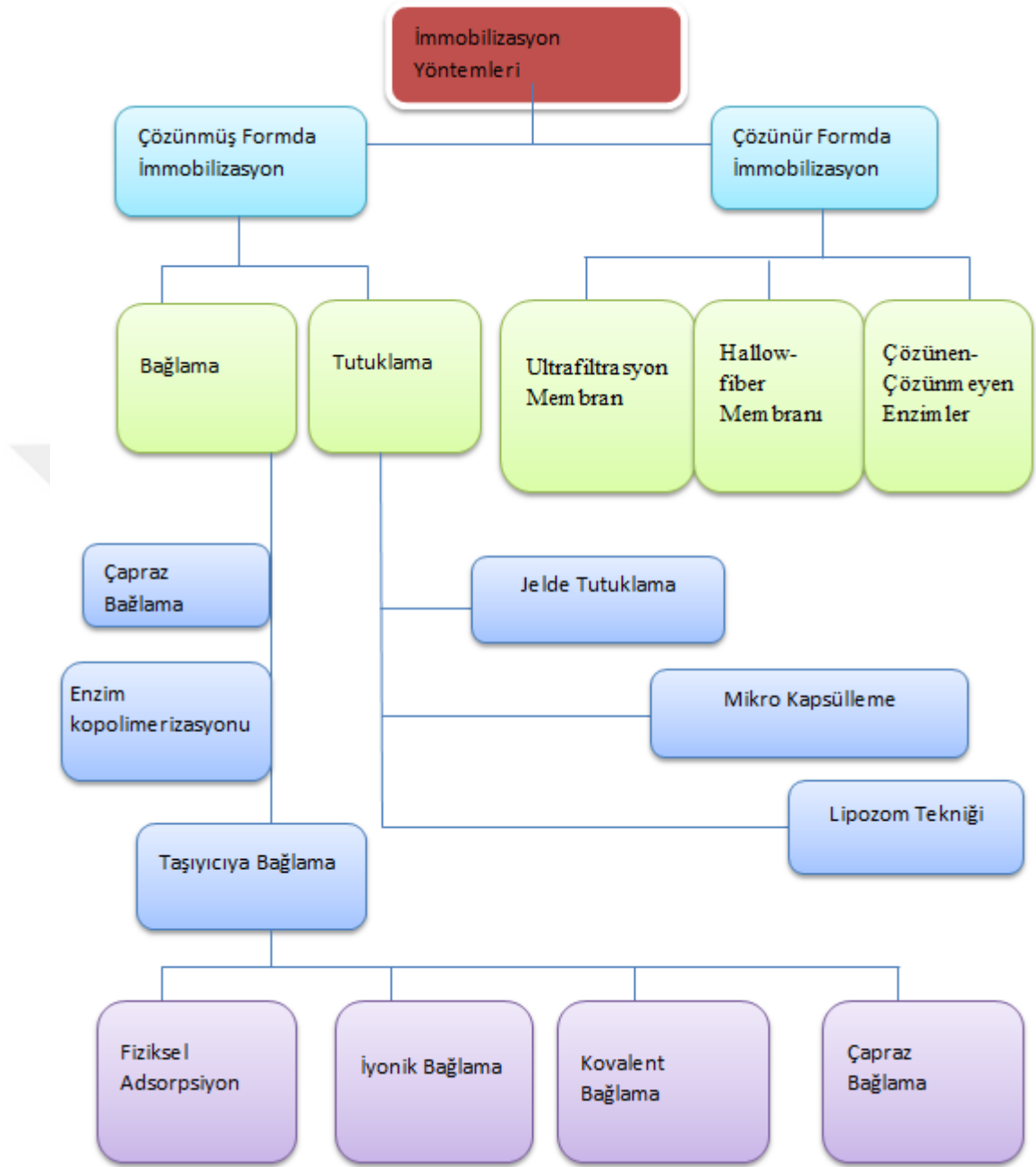
Baykal vd (2015) tarafından yayınlanan çalışmada süper paramanyetik demir oksit (SPION)-Tween 20 nanokompozit üzerine Ag nanopartikülleri immobilize edilerek oluşturulan nanokatalizör ile Metil Turuncu, Metilen Mavisine, Rodamin B azo boyaların degradasyonu çalışılmıştır. Fe₃O₄@Tween20@Ag nanokatalizör ile Metil Turuncu'nun 465 nm'deki absorpsiyon piki 5 dk içinde kaybolarak hidrazin türevlerinin artışına işaret eden Metil Turuncu için karakteristik pik olan 250 nm'de görünüm artmıştır. Metilen Mavisine 665 nm'deki adsorpsiyon pikine karşılık gelen n-π* geçişi, 17 dk. içinde azalmıştır. Rodamin B azo boyası 550 nm absorbans piki 13 dk içinde sıfıra kadar azalmıştır. Bütün bu karşılaştırmalar NaBH₄ ile bu azo boyaların indirgenme reaksiyonları dikkate alınarak yapılmıştır.

2.8. İmmobilizasyon ve İmmobilizasyon Amaçlı Olarak Remediasyon Çalışmalarında Kullanılan Destek Materyalleri

İmmobilizasyon işlem yapılacak materyalin aktivitesini kaybetmeden belirlenmiş olan tutuklama materyalinde hedeflenen boşluğa tutturulması veya hapsedilmesidir. Bu işlem enzimlere, hücrel organellere, mikrobiyel hücrelere, nanopartiküllere ve diğer tüm biyokatalizörlere uygulanabilmektedir. Biyolojik dayanıklılığını arttırmak, yüksek hücre konsantrasyonunda çalışma imkânı sağlamak, kütle transferini geliştirmek, ürün verimini yükseltmek, ürün dayanımını arttırmak, ürünün ortamdan ayrılmasını kolaylaştırmak, reaksiyon seçiciliğini arttırmak, hücre yakınlığı sağlamak, reaktör seçiminde alternatifler sağlamak gibi avantajlar sunması immobilizasyonu birçok bilimsel çalışma başlığında görmemizi sağlamaktadır.

İmmobilizasyon teknikleri kullanım amacı ve kullanılan materyale göre farklılık göstermektedir. Suda çözünmeyen taşıyıcıya adsorpsiyon ve kimyasal bağlama, polimer jellerde tutuklama, membranda enkapsülasyon, bifonksiyonel veya multifonksiyonel reaktiflere çapraz bağlanma immobilizasyon tekniklerindedir (Şekil 2.2).

Adsorpsiyon taşıyıcı materyal ile immobilize edilecek materyal arasında tersinir yüzey etkileşimleri ile şekillenir. Adsorpsiyon ile immobilizasyonda hidrofobik etkileşimler, Van der Waals, iyonik ve hidrojen bağı etkileşimleri gibi elektrostatik güçler etkindir. Kovalent bağlama ile immobilizasyon yönteminde taşıyıcı materyal ile immobilize edilecek materyal arasında kovalent bağ oluşumu söz konusudur. Tutuklama ve membranda enkapsülasyon yöntemlerinde genel olarak kullanılan materyal belirli bir mekanda durmaya zorlanmaktadır. Yöntemde materyal fiziksel veya kimyasal olarak herhangi bir taşıyıcıya bağlanmamaktadır. Polimerize olabilen kimyasal monomerler ile çapraz bağlı polimerik bir ağ oluşturularak materyalin bu ağ boşlukları içinde tutulması da immobilizasyon tekniklerindedir.



Şekil 2.2. İmmobilizasyon yöntemleri (Telefoncu 1997)

Literatür incelemelerine göre remediasyon çalışmalarında hidroksifulleren, Ca ve Mg'a dayalı materyaller, homopolimerler, silika, karboksimetil selüloz, polianilin, polivinilalkol, titanyumdioksit, kil gibi birçok materyalin taşıyıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir (Barron and Anderson 2005; Shi *et al.* 2009; Rechciğl *et al.* 2011; Gong

et al. 2012; Barakat *et al.* 2013; Krcmar *et al.* 2013; Khan *et al.* 2013; Gore *et al.* 2013; Du *et al.* 2014).

Bizim bu çalışmada taşıyıcı materyal tercihimiz son zamanlarda ön plana çıkan *Luffa cylindrica* bitkisinin meyvesi olan *Luffa sponge* olmuştur.

2.9. *Luffa Sponge* ve Özellikleri

Luffa kabakgiller ailesinin bir cinsidir ve genellikle tropik bölgelerde yetiştirilmektedir. *Luffa cylindrica* bu cinse ait bir türdür. *Luffa cylindrica* bitkisi bir yıllık, boyuna uzanan, soluktan parlağa değişen sarı renkli çiçektir. *Luffa sponge* olarak adlandırılan meyveleri silindriktir (20-25 cm uzunluğunda, 6-10 cm çapında) (Liu *et al.* 1998; Oboh and Aluyor 2009).

Luffa sponge'nin anavatanı Mısır veya Arabistan olup ülkemizin güneyinde, Hatay ve çevresindeki bahçelerde yetişmektedir. Çin'de, Japonya'da ve Asya, Orta Amerika, Güney Amerika'daki bazı ülkelerde bolca bulunmaktadır (Tanobe *et al.* 2005). *Luffa sponge* (kabak süngeri) banyo, bulaşık, otomobil, cam temizliği için lif, izolasyon ve yastık, minder, eyer için doldurma materyali olarak kullanılır. Sünger mekanik gerilmelere tolere edebilmesi nedeniyle paketlenme materyali olarak kullanılmaktadır. Fibro-vascular ağı sayesinde masa, kapı ve banyo süngeri üretimi için de kullanılır (Roth 1977; Fava *et al.* 1997). Bu kullanımların yanı sıra, fibröz materyaller şapka üretiminde, ayakkabı tabanları, otomobil silecekleri, deniz motoru filtreleri, su filtreleri, eldiven yapımında kullanılmaktadır (Kochnar 1995; Oladoja *et al.* 2009).

Luffa sponge üzerine yapılan analizler ile içeriğinin yaklaşık olarak %4,2 protein, %1,08 lipit, %1,04 kül, %55,78 lif ve %37,81 karbonhidrat olduğu belirlenmiştir (Oladoja *et al.* 2009). Bitkinin fiber kısmı %50-60 selüloz, %25-30 hemiselüloz, %10-12 ligninden oluşmaktadır. *Luffa sponge*'nin özgül ağırlığı 0,92 g/cm³'tür ve sudan daha hafiftir. *Luffa sponge* 850 m²/m³'lük spesifik yüzey alanına sahiptir ve bu bitkinin %92'si boş hacimdir (Ingber 1997).

Daha önce yapılan çalışmalar, kurutulmuş *Luffa sponge*'nin yosun ve bitki hücreleri, bakteriyel ve maya hücreleri, rat hepatositleri için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu göstermiştir (Liu *et al.* 1998; Akhtar *et al.* 2003a; Roble *et al.* 2003b; Chen and Lin 2006; Saudagar *et al.* 2008; Kar *et al.* 2009). Kurutulmuş *Luffa sponge* üzerinde hücre immobilize edilmiş çalışmalar pestisitlerin degradasyonu, sulardan bazı kirletici elementlerin uzaklaştırılması ve etanol, klavulanik asit, sorbitol, alfa amilaz ve L-laktik asit gibi bazı kimyasalların üretimi için gerçekleştirilmiştir (Roble *et al.* 2003a; Akhtar *et al.* 2003b; Pattanasupong *et al.* 2004; Vignoli *et al.* 2006; Saudagar *et al.* 2008; Behera *et al.* 2012).

Luffa sponge çeşitli sistemler, amaçlar ve uygulamalar için bir biyoteknolojik araç olarak başarılı olarak kullanılan bir matris, kullanımı kolay, maliyeti düşük, çevre dostu bir materyaldir. *Luffa sponge*'ye immobilize hücre sistemleri, toksik metal, boya ve klorlu bileşikler içeren atıksuların arıtılmasında, organik ve inorganik madde bakımından zengin evsel ve endüstriyel atıksularının remediasyonu için biyofilm geliştirilmesi amacıyla etkin bir şekilde çalışılmıştır (Saeed and Iqbal 2013).

2.10. *Luffa Sponge* Kullanılarak Yapılan Azo Boya Uzaklaştırma Çalışmaları

Mazmancı ve Ünyayar tarafından 2005'te yayınlanan çalışmada *Luffa cylindrica* sponge'ye immobilize *Funalia trogii* kullanılarak Reactive Black 5 (RB5) azo boyasının degradasyonu çalışılmıştır. 30°C ve pH 5,0 ortam şartları altında 150 mg/L RB5 boya çözeltisinin dekolorizasyonunda *F. trogii* ATTC 200800 diğer kültürlerle karşılaştırıldığında (kontrol grubu (inokülasyon yok); %2,0, *P. Chrysosporium*; %21,0, *Pleurotus florida*; %40,0, *Pleurotus eryngii*; %9,6, *Pleurotus sapidus*; %3,6) %99 oranında başarı sağlamıştır. Yine bu çalışmada miselyal yaşının etkisi çalışılmış ve 3 günlük kültürlerin dekolorizasyon oranı (8,22 mg boya/g dmw günde) 0 ve 6 günlük kültürlerin dekolorizasyon oranından (sırasıyla 6,86 ve 7,80 mg boya/g dmw gün) daha yüksek bulunmuştur. Dekolorizasyonun kinetik parametreleri (Km; 106,04 mg boya/L ve Vmax;117,64 mg boya/L gün) Lineweaver–Burk eşitliğine göre hesaplanmıştır.

Chang *et al.* tarafından 2011’de yayınlanan çalışmada *Luffa sponge* destek materyaline *Proteus vulgaris* NCIM-2027 kültürü immobilize edilmiştir ve elde edilen materyal ile Reaktif Mavi 25, Reaktif Mavi 172, Reaktif Mavi 59, Reaktif Turuncu 4, Reaktif Kırmızı 2, Reaktif Mor 5, Reaktif Sarı 17, Reaktif Sarı 44, Reaktif Kırmızı 76 boyaalarının degradasyonu çalışılmıştır. 5 saatlik statik inkübasyon, 37°C ve pH 8.0 ortam şartları altında *P. vulgaris* immobilize *Luffa sponge* materyali ile 50 mg/L konsantrasyonlardaki boyaaların dekolorizasyon oranları ve bu orana ulaşırken harcanan süre her boya için parantez içinde verilmiştir: Reaktif Mavi 25 (100%; 16 saat), Reaktif Mavi 172 (100%; 5 saat), Reaktif Mavi 59 (100%; 18 saat), Reaktif Turuncu 4 (94%; 24 saat), Reaktif Kırmızı 2 (100%; 15 saat), Reaktif Mor 5 (100%; 14 saat), Reaktif Sarı 17 (100%; 18 sat), Reaktif Sarı 44 (85%; 24 saat), Reaktif Kırmızı 76 (100%; 15 saat).

2.11. Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermeleri, Adsorpsiyon Kinetikleri ve Adsorpsiyon Termodinamiği

2.11.1. Adsorpsiyon

Adsorsiyon bir maddenin diğer madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde birikmesi ya da konsantrasyonunun artması şeklinde tanımlanabilmektedir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır. Adsorban yüzeye tutunan maddeye denir, sıvı ya da gaz olabilir. Adsorbent tutunulan madde veya adsorplayan madde diye tanımlanmaktadır. Adsorbent katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilmektedir (Şengül ve Küçükgül 1990; Cansaran-Duman *et al.* 2012).

Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, değişim adsorpsiyonu olmak üzere 3 tip adsorpsiyon çeşidi bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzeyinde hareketli bir durumdadır. Genelde moleküller arası çekim kuvvetini Van Der Waals kuvvetleri oluşturmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir). Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe olan molekül katı yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturmakla birlikte moleküller yüzey üzerinde sabit

haldedir. Moleküller arasında kimyasal bağlar oluştuğu için geri dönüşüm çok nadir olarak görülmektedir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon tersinmez olarak ifade edilmektedir. Değişim adsorpsiyonu, adsorbanla yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır (Şengül ve Küçükgül 1990; Felder and Rousseau 2000; Yang 2003; Silbey *et al.* 2005)

2.11.2. Adsorpsiyon İzotermi

Bir denge reaksiyonu olan adsorpsiyonda bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak saptanmaktadır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözümlerde kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konmuştur. Ancak 3 model (Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, Freundlich Adsorpsiyon İzotermi, BET Adsorpsiyon İzotermi) ön plandadır (Aksu 2001; Ng *et al.* 2003).

Tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan Langmuir adsorpsiyon izotermi ampiriktir (Langmuir 1916; Koby 2004; Ho *et al.* 2005; Jumasih *et al.* 2005).

Genellikle sıvı çözümlerdeki adsorpsiyonu ve daha az olarak da gazlardaki adsorpsiyonu açıklamak için kullanılan Freundlich adsorpsiyon izotermi yaklaşımlara dayanmaktadır ve Langmuir adsorpsiyon izotermilerinin dağılımları toplamı olarak kabul edilebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu yer almaktadır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenmektedir (Treybal 1981; Freundlich 1926).

2.11.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon) (Savyer and McCarty 1978; Ho and Mckay 1999; Chu and Chen 2002; Keskinan *et al.* 2003).

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Chu and Chen 2002; Başbüyük ve Forster 2003; Keskinan *et al.* 2003). 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Kapoor *et al.* 1999; Aksu 2001; Bengualla and Benaissa 2002; Başbüyük ve Forster 2003).

2.11.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha dzenli hale geğtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontan olması (kendiliğinden olabilme) için aşağıdaki denklemde ΔH değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tunay ve Kabdaşlı 1996; Nollet *et al.* 2003).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

ΔG^o : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^o : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^o : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

k_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e}$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Dakiky *et al.* 2002).

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i verecektir (Nollet *et al.* 2003).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontan olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Bu çalışmada Direkt Mavi 15 azo boyalarının tekstil atık suları ile kontamine olan sulardan uzaklaştırılması için *Luffa sponge* üzerine immobilize ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Nanopartiküllerin üretiminde çevreci bir yaklaşımın izlenmesi amacıyla yeşil sentez tercih edilmiştir. Böylelikle çalışmada bütüncül çevreci bir yaklaşım izlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, nanopartiküllerin doğal destek materyaline immobilize edilerek doğada ikinci bir kontaminasyona (nanopartiküllerin çevrede birikmesi) sebep olmasının önlenmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan biyolojik materyaller

Araştırmada metal nanopartiküllerin yeşil sentezi amacıyla kullanılan *Euphorbia* (*Euphorbia amygdaloides*) Türkiye, Erzurum ili Hasankale ilçesi etrafında Haziran-Ağustos aylarında toplanmıştır. Metal nanopartiküllerin immobilizasyonu amacıyla kullanılan *Luffa cylindrica* bitkisinin meyvesi olan *Luffa sponge* Türkiye, Erzurum ilinin yerel bir baharat satış noktasından temin edilmiştir. Her iki bitki de Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde taksonomistlerce tanımlanmıştır.

3.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasal materyaller

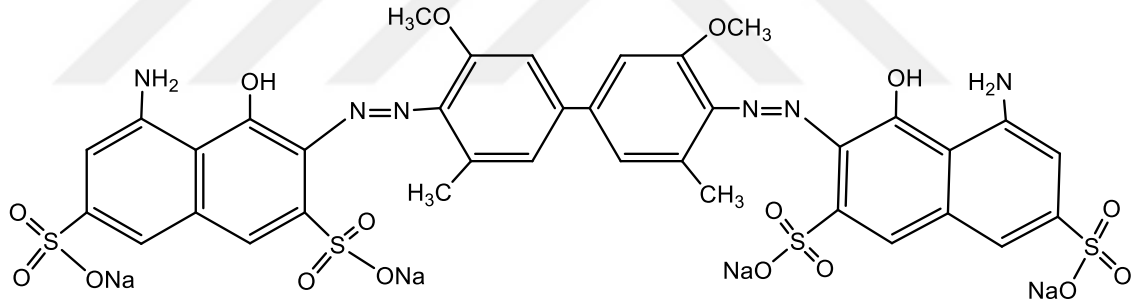
Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka'dan alınmıştır. Kullanılan tüm sulu çözeltiler, destile su cihazı GFL cihazıyla saflaştırılan destile su ile hazırlanmıştır. Amonyum sülfat, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-sulfonic acid) diammonium salt (ABST), H₂O₂, ZnCl₂, sodyum asetat, sodyum fosfat, sodyum karbonat, NaOH, Direkt Mavi 15, Fe₃Cl₂, HCl.

3.1.3. Çalışmada kullanılan azo boyar maddelerin yapı ve özellikleri

Çizelge 3.1'de çalışmada kullanılan Direkt Mavi 15 ait bilgiler ve kimyasal yapılar gösterilmiştir. Ayrıca Şekil 3.1'de kullanılan azo boyalara ait kimyasal yapılar gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan Direkt Mavi 15 azo boyalarına ait bilgiler

Kimyasal isim	Direkt Mavi 15
CAS No.	2429-74-5
Molekül formülü	C ₃₄ H ₂₄ N ₆ Na ₄ O ₁₆ S ₄
Molekül ağırlığı (g/mol)	992,8
Renk indeksi	24400
Tehlike kodu	T
RTECS (Registry of Toxic Effects Chemical Substances)	QJ6420000
Letal doz (oral, rat)	< 12 mg/kg



Şekil 3.1. Direkt Mavi 15 azo boyasına ait kimyasal yapı

3.2. Yöntem

3.2.1. Metal Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

3.2.1.a. *Euphorbia amygdaloides* bitki ekstraktının hazırlanması

Bitkiler, üzerinde bulunan toprak ve diğer kirliliklerden temizlenmesi amacıyla distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkanan bitkiler, küçük parçalar halinde kesilmiştir.

Küçük parçalar (50 g) 250 mL, 10 mM fosfat tamponu (pH 6,0) kullanılarak blendırda homojen bir karışım elde edilinceye kadar güçlü bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım 5000 xg'de 10 dk boyunca santrifüjlenmiştir ve süpernatant enzim saflaştırılması için kullanılmıştır. (Demir vd 2008).

3.2.1.b. Amonyum sülfat çöktürmesi ile peroksidaz enziminin kısmi saflaştırılması

Hazırlanan bitki homojenatı bir behere dökülerek bir magnet yardımıyla manyetik karıştırıcıda yavaş bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım santrifüj yardımıyla (8000xg 5dk) çöktürülmüştür. Tüm süpernatant hacmi hesaplanarak buz ortamında amonyum sülfat, %60-80 doygunluk verecek şekilde eklenmiştir ve 30 dk karıştırılmıştır. Daha sonra bu örnekler santrifüj edilerek (10.000xg 20 dk) çökelekte peroksidaz enzimi elde edilmiştir. Çökelek aynı tampon içerisinde çözüldükten sonra nanopartiküllerin sentezinde kullanılıncaya kadar -20°C'de bekletilmiştir (Demir *et al.* 2008).

Amonyum sülfat çöktürmesinde kullanılacak amonyum sülfat miktarının belirlenmesinde aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır:

$$g(NH_4)_2SO_4 = \frac{1.77x(S_1 - S_2)}{3.54 - S_2}$$

V: Homojenatın toplam hacmi (mL)

S1:1'in kesri şeklinde mevcut amonyum sülfat doygunluğu

S2:1'in kesri şeklinde istenilen amonyum sülfat doygunluğu

3.2.1.c. Peroksidaz enzim aktivite tayini

Peroksidaz aktivite tayini 0,1 M fosfat tamponu içerisinde (pH 6,0) hazırlanan 1 mM 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-sulfonic acid) diamonyum tuzu (ABST) substratı ile yapılmıştır. Bu amaçla, bir test tüpüne sırasıyla 2,8 mL ABST, 100 µL %80

amonyum sülfat ile çöktürülen enzim, 100 µL 3,2 mM H₂O₂ solüsyonu konularak reaksiyon karışımı oluşturulmuştur. Kör test tüpü ise reaksiyon karışımındaki enzimin yerine distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Absorbanstaki değişim UV-visible spektrofotometre kullanılarak 1'er dk aralıklarla 3 dk boyunca 412 nm'de izlenmiştir.

3.2.1.d. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerin yeşil sentezi

Euphorbia amygdaloides bitkisinden saflaştırılan 100 µL peroksidaz enzimi 2,9 mL, 10 mM çinko klorid (ZnCl₂) solüsyon örneği üzerine ilave edilmiştir ve 4 saat boyunca kapalı bir ortamda muhafaza edilmiştir. Solüsyon ZnO nanopartiküllerin varlığına işaret eden beyaz bulanık bir hal almıştır. Daha sonra fazla su evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır ve sentezlenen nanopartiküller 24 saat boyunca 70°C'de kurutma fırınında kurutulmuştur. Aynı işlemler Fe₃O₄ nanopartikülleri elde etmek için 2,9 mL, 10 mM FeCl₃ solüsyonu kullanılarak tekrarlanmıştır. 4 saat boyunca spektrofotometrede takip edilen FeCl₃ ve peroksidaz enzimini içeren solüsyon Fe₃O₄ nanopartiküllerin varlığına işaret eden koyu kırmızı-kahverengi bir renk almıştır.

3.2.1.e. Elde edilen ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerin karakterizasyonu

Sentezlenen ZnO ve Fe₃O₄ nanopartikülleri UV-Vis spektrofotometre (PG Instrument T80 UV-VIS spectrophotometer) kullanılarak 200-1000 nm arasında tarama yapılarak karakterize edilmiştir. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin topografik yapısının tespiti Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Ayrıca ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin boyutlarını belirlemek, kristal yapıları hakkında bilgi edinmek için XRD analizleri (X-ray diffraction analysis) ve FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.f. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin antimikrobiyal aktivite tayini

Euphorbia (*Euphorbia amygdaloides*) bitkisinden elde edilen peroksidaz enzimi katalizörlüğünde sentezlenen ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin antimikrobiyal aktivitesi *Acinetobacter calcoaceticus* strain ve *Pediococcus acidilactici* bakterilerine

karşı disk difüzyon methodu (Kirby-Bauer yöntemi) kullanılarak araştırılmıştır (Dash *et al.* 2005; Khan ve Rahman 2007). 20 ml nutrient agar, her bakteri kültürünün 10^{-2} dilisyonunun 0,1 ml'si ile birlikte petri kaplarına ekilmiştir. Komplekler, ligandlar ve antibakteriyel kanamisin ile doldurulmuş filtre kağıdı diskleri (6 mm çapında) test organizması ekilmiş plakalara yerleştirilmiştir. Test organizmaları ekilmiş plaka üzerine yerleştirilmeden önce DMSO kompleksi çözmek için kullanılmıştır ve tamamen buharlaştırılmıştır. Solventle emdirildikten sonra kurumaya bırakılan kör disk (blank disk) negatif kontrol olarak kullanılmıştır ve antibakteriyel kanamisin (disk başına 30 mg) emdirilmiş diskler pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Aktivite, uygun bir inkübatörde 37°C 'de 24 ve 48 saat sonra belirlenmiştir. Kompleks (ayrı ayrı olarak ZnO, Fe_3O_4) tarafından sağlanan inhibisyon bölgesinin çapları kompas veya cetvelle ölçülmüştür.

3.2.1.g. ZnO ve Fe_3O_4 nanopartikül sentezinin biyokimyasal özellikleri

ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentez şartlarının optimizasyonu için temas süresi, pH, sıcaklık, metal iyon konsantrasyonu parametreleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Optimum temas süresinin belirlenmesi için; örnekler 3'er dk aralıklarla 0 ile 240 dk arasında spektrofotometrik (ZnO için 304 nm, Fe_3O_4 için 481 nm dalga boyu kullanılmıştır) olarak ölçülmüştür. Optimum pH'nın belirlenmesi için; ZnO ve Fe_3O_4 nanopartikül sentezleri pH 2,0-3,0 sodyum fosfat tamponunda ve pH 4,0-6,0'da sodyum asetat tamponunda, pH 7,0-8,0'da sodyum fosfat tamponunda ve pH 9,0-11,0'da sodyum karbonat tamponunda olmak üzere ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Absorbans değerleri UV-vis spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. pH 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Optimum sıcaklığın belirlenmesi için; nanopartiküllerin sentezi 10°C - 90°C arasında değişen her 10°C 'lik artışa sahip ortamlarda ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Absorbanstaki değişimler UV-vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Optimum metal iyon konsantrasyonunun belirlenmesi için; 0,5 mM, 1 mM, 3 mM, 5 mM ve 7 mM konsantrasyonlarındaki ZnCl_2 ve FeCl_3 solüsyon örnekleri kullanılarak sırasıyla ZnO ve Fe_3O_4 nanopartikül sentezi

gerçekleştirilmiştir. Örneklerin absorbans ölçümleri UV-vis spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.2.2. Adsorbent *Luffa sponge* materyalinin hazırlanması

Kurutulmuş *Luffa sponge* materyali küçük parçalar halinde kesilmiştir ve fibröz yapının yumuşaması için 20 dk boyunca otoklavlanmıştır. Otoklavda yumuşayan biyolojik materyal blendarda uygun miktarda 1 N NaOH ile hamur haline getirilmiştir. Hamur 85°C'de 1 N NaOH ile 4 saat boyunca 80 °C'de inkübe edilmiştir. Ardından, lifler toplanmış ve distile su ile NaOH giderilinceye kadar iyice yıkanmıştır. Uzunlukları 10-50 µm olan fiberler toplanmış ve bir süspansiyon formu oluşturmak için distile su ile disperse edilmiştir. Süspansiyon aseptik şartlar altında filtre kağıdı kullanılarak süzülüş ve *Luffa sponge* lifleri filtre kağıdı üzerinde 40 °C'de 4 saat süreyle kurutulmuştur (Su *et al.* 2014).

Şekil 3.2'de *Luffa sponge* materyalinin ham ve yetişmiş formları gösterilmiştir.



Şekil 3.2. *Luffa sponge* materyalinin ham ve yetişmiş formları

3.2.3. Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin hazırlanması

Hassas terazide 0,05 gr olarak tartılan Direkt Mavi 15 boyası 1000 mL'lik bir erlene dökülerek çözelti hacmi distile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Magnetik

karıştırıcıda homojen bir karışım elde edilinceye (10-15 dk) kadar karıştırılmıştır. Daha sonra erlen ağzı sıkıca kapatılarak erlen üzerine solüsyon hazırlama tarihi ve solüsyon özellikleri yazılarak +4°C’de daha sonraki işlemler için muhafaza edilmiştir. Derişimleri 50 mg/L olarak hazırlanan boya solüsyonlarının UV-vis spektrofotometre ile absorbans ölçümü yapılmıştır. Kör olarak saf su kullanılmıştır. Ayrıca verilerin hesaplanmasında yararlanılmak üzere boya solüsyonu için kalibrasyon grafiği spektrofotometrik ölçümler yapılarak çizilmiştir.

3.2.4. *Luffa sponge* materyali üzerine metal nanopartiküllerin immobilizasyonu

10 mg olarak tartılan ZnO nanopartikülleri bir beher içerisinde saf su ile hacmi 100 mL’ye tamamlanarak homojen bir solüsyon elde etmek için magnetik karıştırıcıda 30 dk boyunca ve ultrasonic banyoda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sırada 0,250 gr olarak tartılan kurutulmuş *Luffa sponge* lifleri erlenlere konulmuştur. 25 mL ZnO nanopartikül solüsyonu bir mezür yardımıyla içinde *Luffa sponge* bulunan bir erlene aktarılmıştır (*Luffa s.*+ZnO). Bu işlemler Fe₃O₄ nanopartikülleri için de tekrarlanmıştır. 10 mg olarak tartılan Fe₃O₄ nanopartikülleri bir beher içerisinde saf su ile hacmi 100 mL’ye tamamlanarak homojen bir solüsyon elde etmek için magnetik karıştırıcıda 30 dk, ultrasonic banyoda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 25 mL Fe₃O₄ nanopartikül solüsyonu bir mezür yardımıyla içinde *Luffa sponge* bulunan bir erlene aktarılmıştır (*Luffa s.*+Fe₃O₄). Daha sonra ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sinerjistik etkisinin gözlenmesi amacıyla 5 mg ZnO nanopartikülü ve 5 mg Fe₃O₄ nanopartikülü tartılarak bir behere konularak saf su ile hacmi 100 ml’ye tamamlanmıştır. Homojen bir karışım elde etmek için magnetik karıştırıcıda 30 dk, ultrasonic banyoda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. 25 ml ZnO/Fe₃O₄ nanopartikül solüsyonu yine bir mezür yardımıyla içinde *Luffa sponge* bulunan bir erlene aktarılmıştır (*Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄). Kör örneğin oluşturulması için; nanopartikül solüsyonu yerine 25 ml distile su *Luffa sponge* bulunan erlene aktarılmıştır (*Luffa sponge*). Daha sonra örnekler süzgeç kağıdında süzölmüştür, tutunmayan kısım saf su ile uzaklaştırılmıştır ve daha sonra kurutma fırınında 60°C’de 2 saat boyunca kurutulmuştur. Bu şekilde kör olarak kullanacağımız *Luffa sponge* ile

birlikte *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄ ve *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ immobilize örneklerimiz (membran formlarımız) elde edilmiştir.

3.2.5. Nanopartiküllerin *Luffa sponge* üzerine immobilizasyon oranlarının belirlenmesi

İmmobilizasyonun hangi oranda gerçekleştiğini hesaplayabilmek için ilk olarak 10mg/100 mL'lik ZnO nanopartikül solüsyonundan 2 ml alınarak 3 ml'lik spektrofotometre küveti içinde ZnO nanopartikülleri için daha önce belirlenen dalga boyunda absorbans ölçümü yapılmıştır. Aynı işlemler 10 mg/100 mL'lik Fe₃O₄ nanopartikül solüsyonu ve 10 mg/100 mL ZnO/Fe₃O₄ nanopartikül solüsyonları için kendilerine özgü dalga boyları kullanılarak yapılmıştır. Kör olarak distile su kullanılmıştır.

Daha sonra immobilizasyonun gerçekleşmesi için magnetik karıştırıcıda 1 saat boyunca güçlü bir şekilde karıştırılan 0,25 gr *Luffa sponge* ve 25 ml ZnO, Fe₃O₄ ve ZnO/Fe₃O₄ (10mg/100 ml'lik) nanopartikül solüsyonlarından sırasıyla 2'şer ml alınarak aynı dalga boylarında absorbans ölçümü yapılmıştır. Burada kör olarak distile su ile muamele edilen *Luffa sponge* örneği kullanılmıştır.

3.2.6. Hazırlanan *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄ ve *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formları ile boya absorpsiyonu

Erlen içinde bulunan kurutulmuş olan *Luffa sponge*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄ ve *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formları üzerine 50 mL Direkt Mavi 15 azo boyası bir mezür yardımıyla aktarılmıştır. *Luffa sponge*+Direkt Mavi 15 örneği kör olarak kullanılmıştır. Direkt Mavi 15 azo boyası için daha önce yapılan absorbans ölçümlerine dayanarak belirlenen maksimum absorbans değerinin elde edildiği dalga boyunda 0. dk, 15. dk, 30. dk, 45. dk ve 60. dk olmak üzere 5 farklı zaman diliminde spektrofotometrik olarak ölçüm alınmıştır.

3.2.7. Deneysel prosedür

Azo boyaların *Luffa sponge*, *Luffa s.+ZnO*, *Luffa s.+Fe₃O₄* ve *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* ile adsorpsiyonu kesikli reaktör ile çalışılmıştır. Hazırlanan azo boyar maddelerden 50'şer mL alınarak *Luffa sponge*, *Luffa s.+ZnO*, *Luffa s.+Fe₃O₄* ve *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* içeren erlenlere eklenmiştir. Hazırlanan numuneler, ağızları kapatılarak çalkalanmaya bırakılmıştır. Su banyosundan, belli süre aralıkları ile alınan numuneler santrifüjlenerek süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Direkt Mavisi 15 azo boya çözeltisinin absorbansı 596 nm dalga boyunda ölçölmüştür. Adsorpsiyon verimi aşğıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%Verim = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

Co= Başlangıç boya konsanrasyonu (mg/L)

Ce= Çözeltideki boya konsantrasyonu (mg/L)

3.2.8. Hazırlanan membran örnekleri ile boya absorpsiyonunun optimizasyon çalışmaları

Çalışma prosesinin optimizasyonu için temas süresi, pH, sıcaklık, boya konsantrasyonu, *Luffa sponge* miktarı parametreleri açısından deneyler gerçekleştirilmiştir.

Optimum temas süresinin belirlenmesi için; membran örnekleri ile boya materyalinin ilk teması ile birlikte örneğin üst fazından 2 mL küvete alınarak 0. dk, 15. dk, 30. dk, 45. dk ve 60. dk olmak üzere 5 farklı zaman diliminde spektrofotometrik olarak ölçüm alınmıştır. Kontrol olarak *Luffa sponge*+boya örneği kullanılmıştır.

Optimum pH değerinin belirlenmesi için; pH 3,0-10,0 aralığındaki pH değerlerine ayarlanan boya solüsyonları ile oluşturulan örneklerde boya için belirlenen optimum temas süresine kadar 0. dk'dan başlayarak her 15 dk'da bir spektrofotometrik ölçüm

alınmıştır. pH 0,1 N HCl ve 0.1 N NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. Kontrol olarak *Luffa sponge*+boya örneği kullanılmıştır.

Optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi için; 10-80°C arasında her 10°C'lik artış ortamı olmak üzere 8 sıcaklık ortamında daha önce tespit edilmiş olan optimum pH değerindeki boya solüsyonları için oluşturulan örneklerde boya için kullanılan optimum temas süresine kadar 0. dk'dan başlayarak her 15 dk'da bir spektrofotometrik ölçüm alınmıştır. Ölçüm için küvete 2 mL örnek konulmuştur. Kontrol olarak *Luffa sponge*+boya örneği kullanılmıştır.

Optimum boya konsantrasyonunun belirlenmesi için; *Luffa sponge*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄ ve *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran örnekleri ile daha önce tespit edilmiş olan optimum pH ve sıcaklık değerleri dikkate alınarak 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L konsantrasyonlarda boya için örnekler hazırlanmıştır. Burada 0,025 gr *Luffa sponge* miktarı sabit tutulmuştur. Her bir konsantrasyon değerindeki boya solüsyonları için oluşturulan örneklerde boya için kullanılan optimum temas süresine kadar 0. dk'dan başlayarak her 15 dk'da bir spektrofotometrik ölçüm alınmıştır. Ölçüm için küvete 2 mL örnek konulmuştur. Kontrol olarak *Luffa sponge* membranla birlikte ilgili boya konsantrasyonu kullanılarak hazırlanan *Luffa sponge*+boya örneği kullanılmıştır.

Optimum *Luffa sponge* miktarının belirlenmesi için; 0,25 gr, 0,15 gr, 0,05 gr ve 0,025 gr *Luffa sponge* miktarı kullanılarak (diğer bütün materyaller sabit tutulmuştur) oluşturulan örneklerde boya için kullanılan optimum temas süresine kadar 0. dk'dan başlayarak her 15 dk'da bir spektrofotometrik ölçüm alınmıştır. Ölçüm için küvete 2 mL örnek konulmuştur. Kontrol olarak ilgili *Luffa sponge* miktarıyla hazırlanan *Luffa sponge*+boya örneği kullanılmıştır.

3.2.9. Hazırlanan membran formları ile boya adsorpsiyonunun karakterizasyon çalışmaları

Luffa sponge, *Luffa s.+ZnO*, *Luffa s.+Fe₃O₄*, *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* membran formlarının boya adsorpsiyonundan önceki ve sonraki yüzey topografik görüntüleme işlemi Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Bölümü'nde bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca kristal yapı hakkında bilgi sahibi olmak için Atatürk Üniversitesi DAYTAM bünyesinde XRD ve FT-IR ölçümleri yapılmıştır.

3.2.10. Membran formlarının adsorpsiyon izoterm modeli çalışmaları

Adsorpsiyon verileri literatürde genellikle “Adsorpsiyon izotermi” şeklinde verilmektedir. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan azo boya miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorpsiyon izotermi” olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşittir;

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

q_e = Adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g),

C_o = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg/L, mol/L)

C_e = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg/L, mol/L),

V = Çözelti hacmi (L)

m = adsorbentın ağırlığı (g)

Azo boyar maddelerin adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmıştır.

3.2.10.a. Langmiur adsorpsiyon izoterm modeli

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

q_m = Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (sabit)

K_L = Langmuir adsorpsiyon sabiti

Bu denklemde gerekli düzeltmeler yapıldığında aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Yukarıdaki denkleme göre C_e 'ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiği çizilecek elde edilen doğrunun eğiminden q_m , kayma değerinden ise K_L sabiti hesaplanmıştır.

3.2.10.b. Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli

Freundlich izoterm denklemleri ise;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Burada;

K_f : Freundlich sabiti

n : Sabittir. ($n > 1$)

Yukarıdaki denklemin logaritması alındığında aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Elde edilen bulgularla bu denkleme göre $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizilerek elde edilen doğrudan n ve K_f sabiti hesaplanmıştır.

3.2.11. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır (Başbüyük ve Forster 2003):

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} t}{2.303}$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika⁻¹)

$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konularak $k_{1,ad}$, $k_{2,ad}$ ve k değerleri hesaplanmıştır.

3.2.12. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontan olması (kendiliğinden olabilme) için aşağıdaki denklemde ΔH° değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Nollet *et al.* 2003).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

k_c : Denge sabiti

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e}$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunmuştur (Dakiky *et al.* 2002).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'i hesaplanmıştır (Nollet *et al.* 2003).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T}$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Peroksidaz Enziminin *Euphorbia amygdaloides* Bitkisinden Kısmi Olarak Elde Edilmesi

Peroksidaz enzimi *Euphorbia amygdaloides* bitkisinden kısmi olarak saflaştırılmıştır (Şekil 4.1). Ham bitki ekstraktı süzöldükten sonra santrifüjde 8000 rpm'de 15 dk santrifüjlenmiş ve homojenat sırasıyla %0-20, %20-40, %40-60 ve %60-80 aralıklarında amonyum sülfat çöktürmesine maruz bırakılmıştır. Peroksidaz enzimi %60-80 aralığındaki amonyum sülfat çöktürmesinde en yüksek oranda elde edilmiştir. Enzim bitkiden 149,5 kat ve 29,5 verimle saflaştırılmıştır (Çizelge 4.1).



Şekil 4.1. Peroksidaz enziminin kısmi olarak saflaştırılması için kullanılan *Euphorbia amygdaloides* bitkisi

Çizelge 4.1. *Euphorbia amygdaloides* bitkisinden peroksidaz enziminin saflaştırılma prosesi

Enzim Fraksiyonu	Hacim (mL)	Aktivite (EU/mL)	Toplam Aktivite (EU) 10 ³ / %	Protein (mg protein) (mL)	Spesifik Aktivite (EU/mg)	Saflaştırma Katsayısı (EU/mg)
Ham ekstrakt	50	236,4 ± 1,0	11,82/ 100	3,82x10 ² ± 0,7	0,62	—
(NH ₄) ₂ SO ₄ (% 60–80)	20	174,3 ± 1,02	3,49/ 29,5	1,88 ± 0.16	92,71	149,54

4.2. ZnO ve Fe₃O₄ Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi

Euphorbia amygdaloides bitkisinden saflaştırılan 100 µL peroksidaz enzimi 2,9 mL, 10 mM ZnCl₂ solüsyonu üzerine ilave edilmiştir. Solüsyon ZnO nanopartiküllerin varlığına işaret eden beyaz bulanık bir hal almıştır (Şekil 4.2). Daha sonra fazla su evaporatör yardımıyla uzaklaştırılmıştır ve sentezlenen nanopartiküller 24 saat boyunca 70°C’de kurutma fırınında kurutulmuştur. Aynı işlemler 2,9 mL, 10 mM Fe₂Cl₃-FeCl₂ solüsyonu kullanılarak tekrarlanmıştır. Fe₂Cl₃-FeCl₂ ve peroksidaz enzimi karışımı Fe₃O₄ nanopartiküllerin varlığına işaret eden koyu kırmızı-kahverengi bir renk almıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. ZnO nanopartikülünün yeşil sentezinin şematik gösterimi
A: ZnCl₂ çözeltisi, B: ZnO nanopartikülü

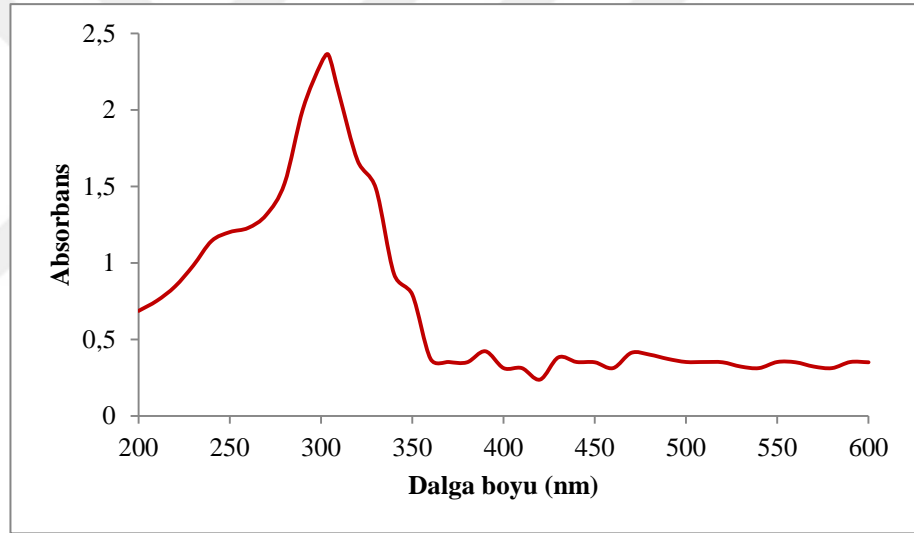


Şekil 4.3. Fe₃O₄ nanopartikülünün yeşil sentezinin şematik gösterimi
A: FeCl₂-Fe₂Cl₃ çözeltisi B: Fe₃O₄ nanopartikülü

4.3. ZnO ve Fe₃O₄ Nanopartiküllerinin Karakterizasyon Çalışmaları

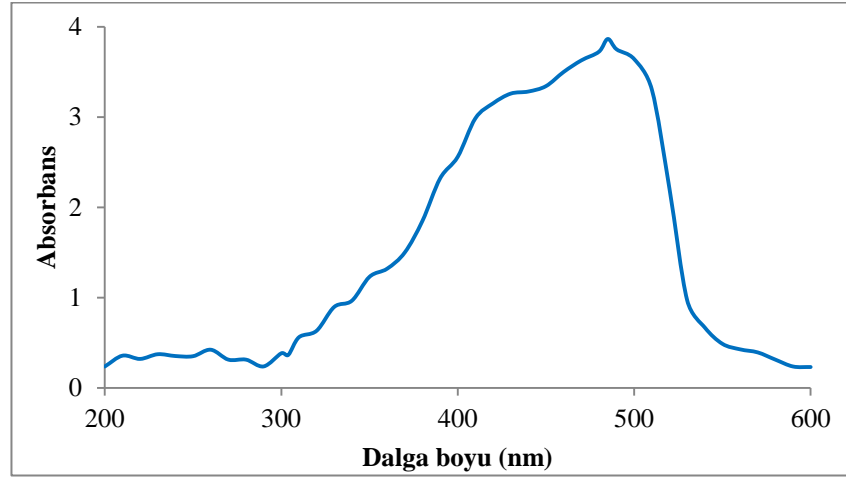
4.3.1. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin UV-visible spektrumu

Sentezlenen ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerin absorban değerleri UV-vis spektrofotometre (Epoch Nanodrop UV-VIS Spektrofotometre) kullanılarak ölçülmüştür. Kör olarak distile su kullanılmıştır. 2,9 mL 10 mM ZnO ve 100 µl peroksidaz enzim karışımı için 200-500 nm arasında tarama yapılmıştır. Şekil 4.5'te ZnO nanopartikülleri için elde edilen dalga boyu spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.5. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezinin dalga boyu tarama spektrumu

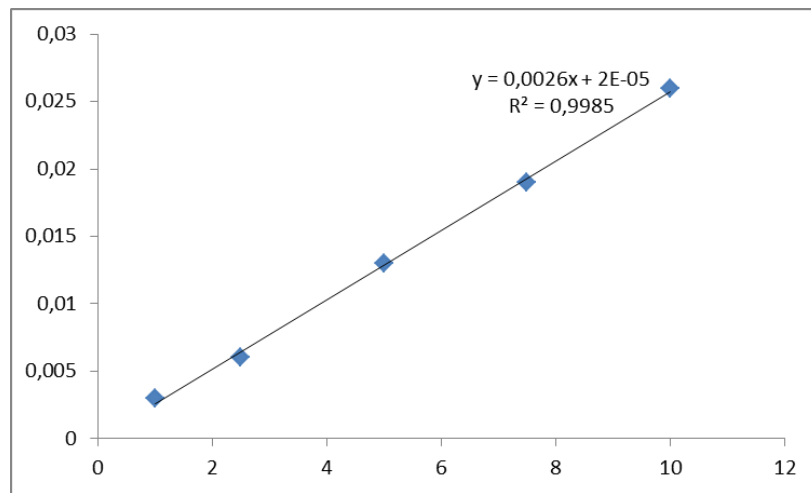
2,9 mL 10 mM Fe₃O₄ ve 100 µl peroksidaz enzim karışımı için 200-700 nm arasında tarama yapılmıştır. Şekil 4.6'da Fe₃O₄ nanopartikülleri için elde edilen dalga boyu tarama spektrumu verilmiştir.



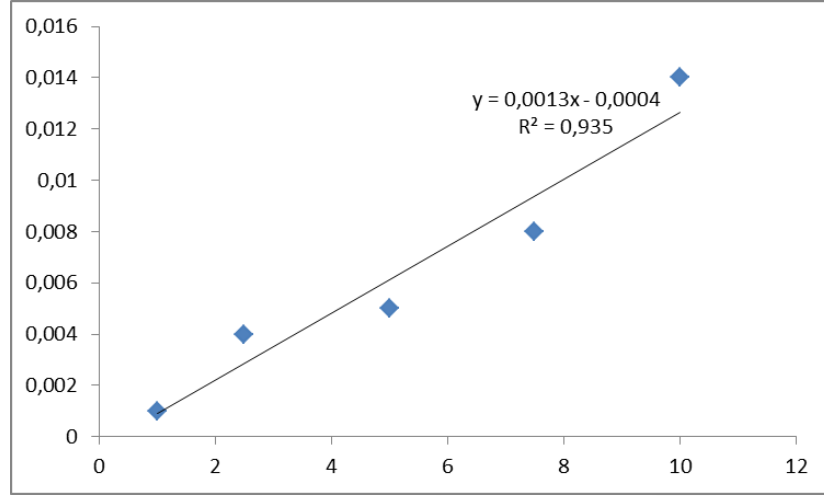
Şekil 4.6. Fe₃O₄ nanopartikülün yeşil sentezinin dalga boyu tarama spektrumu

4.3.2. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi için karakterizasyon verilerinin hesaplanması amacıyla kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması

Kalibrasyon grafiklerinin çizilebilmesi için 1, 2,5, 5, 7,5, 10 mg konsantrasyonlardaki ZnO ve Fe₃O₄ çözeltileri kullanılarak ZnO ve Fe₃O₄ miktarlarını belirlemek amacıyla UV-visible spektrometre ile sırasıyla 304 nm ve 481 nm’de ölçüm yapılmıştır. Elde edilen değerler doğrultusunda oluşturulan grafikler sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.



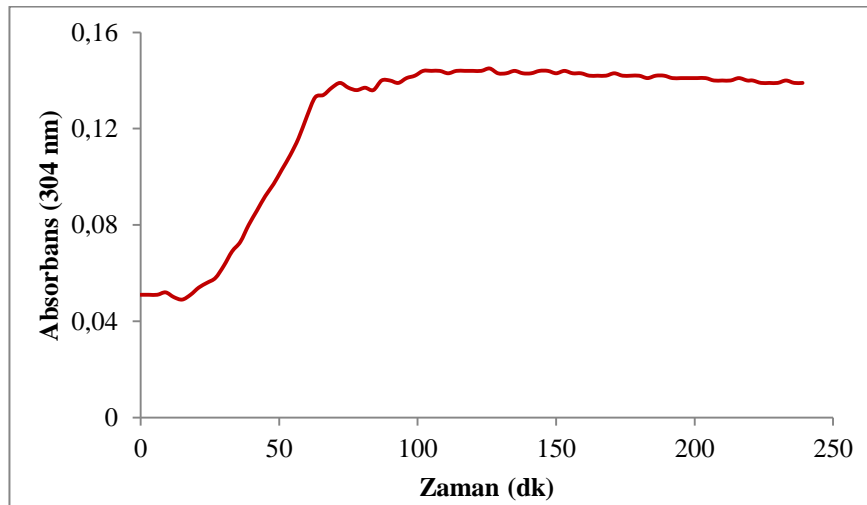
Şekil 4.7. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan kalibrasyon grafiği



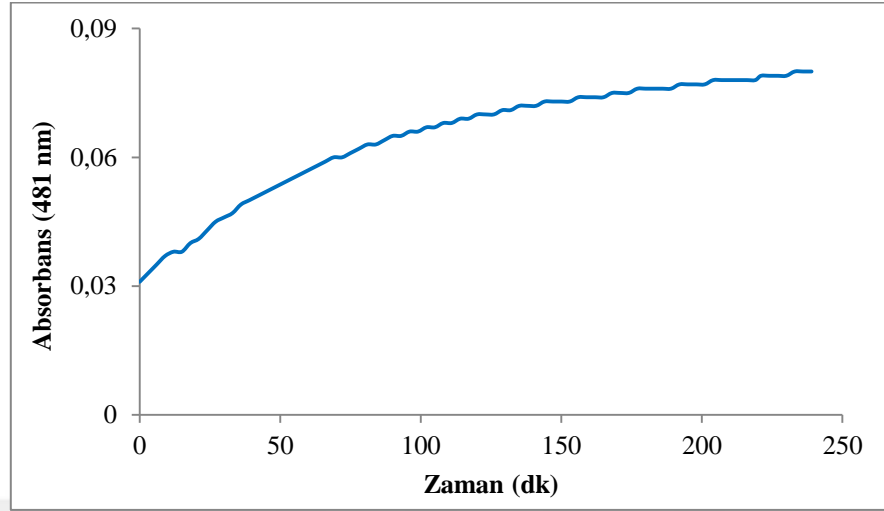
Şekil 4.8. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan kalibrasyon grafiği

4.3.3. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için optimum temas sürelerinin belirlenmesi

Peroksidaz enzimi katalizörlüğünde elde edilen nanopartiküllerin sentez reaksiyonu UV-vis spektrofotometre kullanılarak 4 saat boyunca 3'er dk aralıklarla ölçüm alınarak izlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan optimum temas süresi grafiği Şekil 4.9'da, Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan optimum temas süresi grafiği ise Şekil 4.10'da verilmiştir.



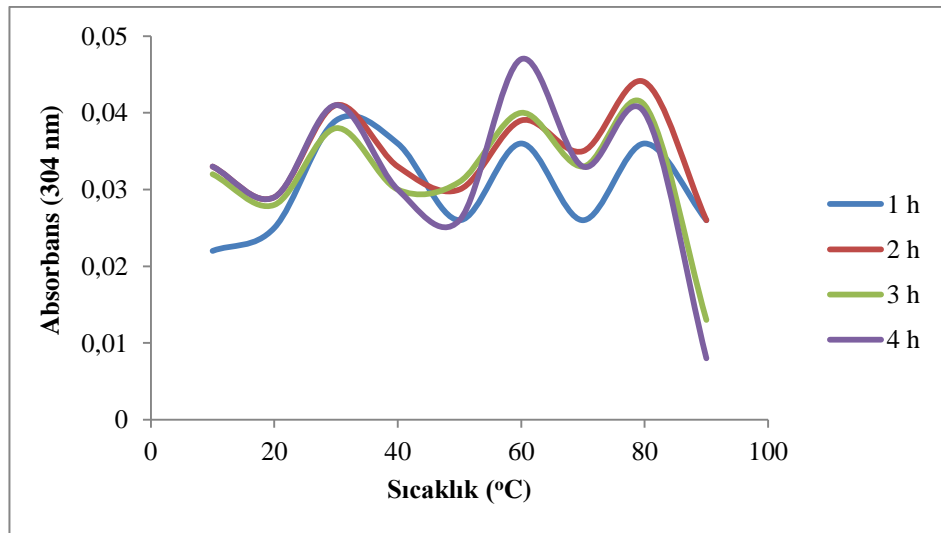
Şekil 4.9. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan temas süresi grafiği



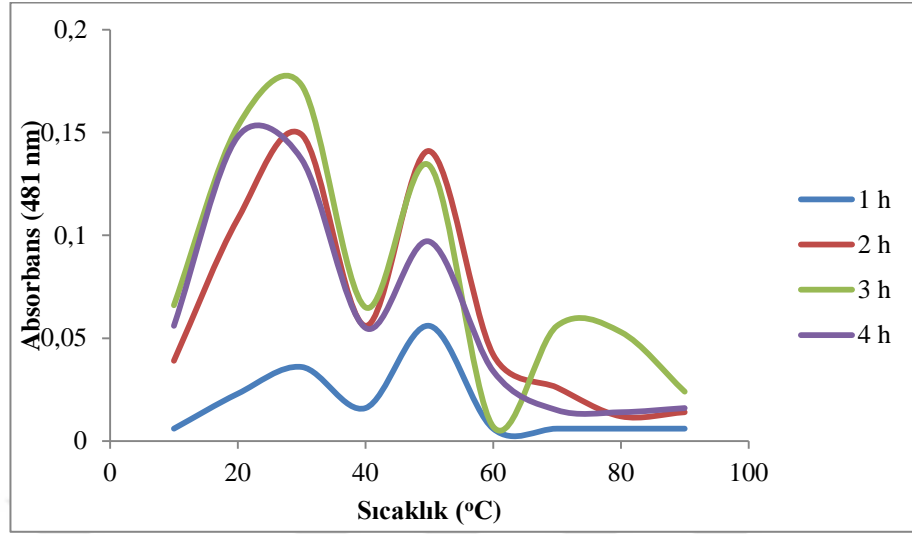
Şekil 4.10. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi için oluşturulan temas süresi grafiği

4.3.4. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi üzerine ortam sıcaklığının etkisi

Şekil 4.11'de ZnO nanopartiküllerine ait Şekil 4.12'de Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait farklı sıcaklıklarda (10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C) yapılan sentezlerde elde edilen UV-vis spektrumları verilmiştir.



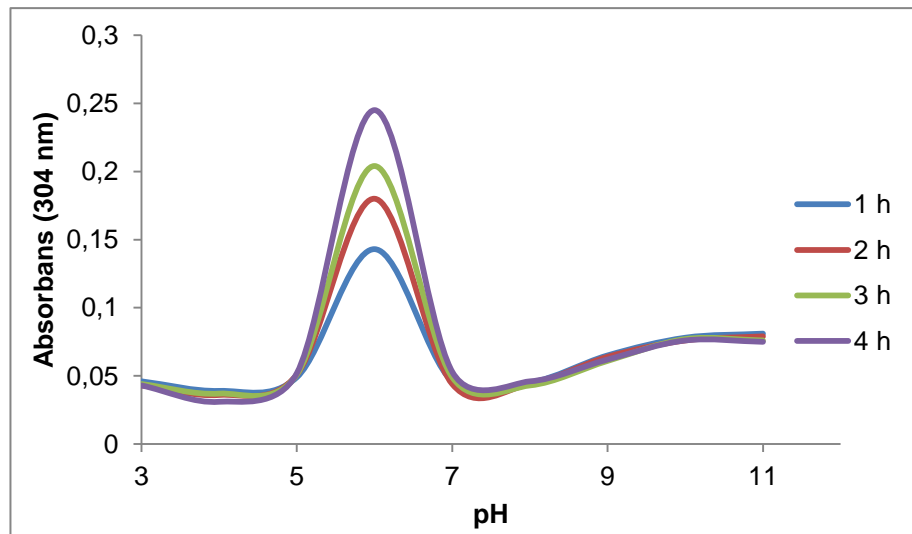
Şekil 4.11. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine sıcaklığın etkisi



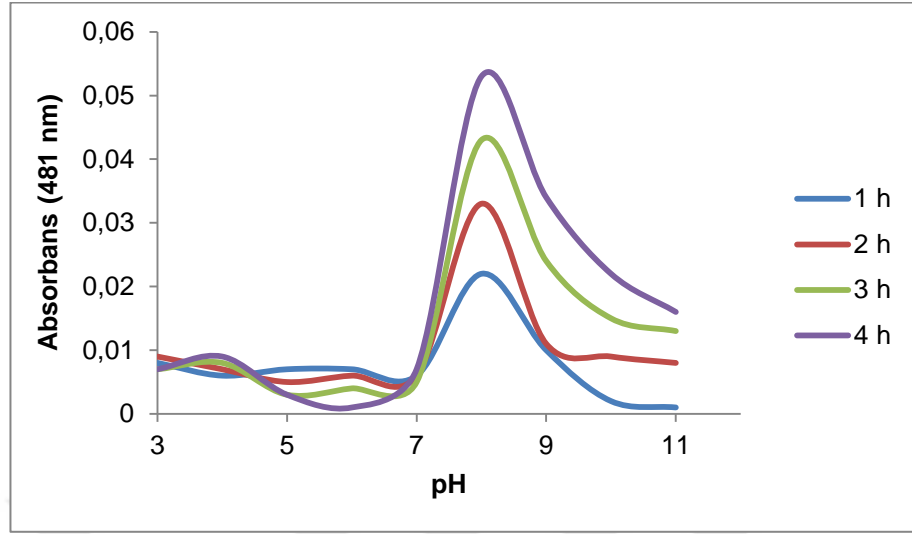
Şekil 4.12. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezine sıcaklığın etkisi

4.3.5. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sentezi üzerine ortam pH'sının etkisi

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te farklı pH'larda (3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 11,0) sentezlenen ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerin UV–visible spektrumları verilmiştir. pH 3-11 aralığı uygun tampon ortamlarında (fosfat tamponu (pH 2-3), asetat tamponu (pH 4-5-6), fosfat tamponu (pH 7-8), karbonat tamponu (pH 9-10-11)) hazırlanmıştır.



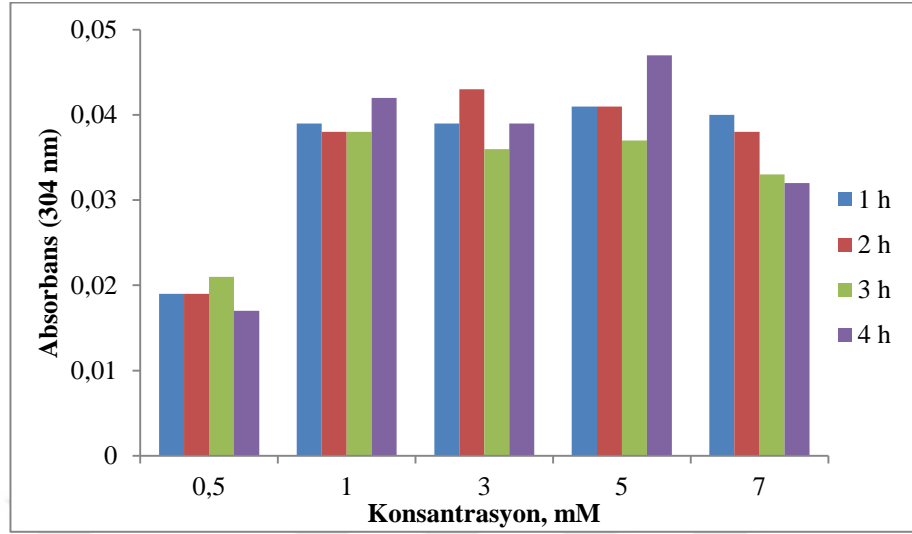
Şekil 4.13. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine ortam pH'sının etkisi



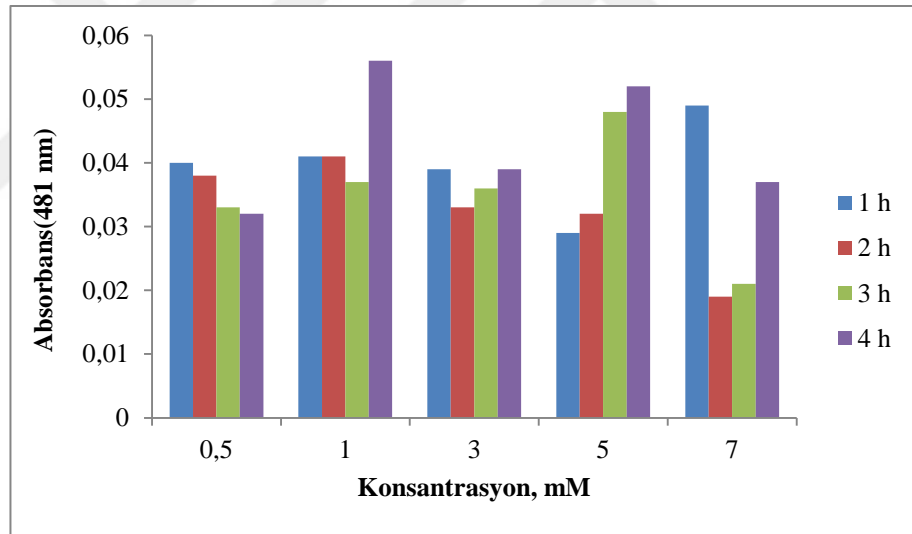
Şekil 4.14. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yeşil sentezine ortam pH'sının etkisi

4.3.6. ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sentezi üzerine ZnCl_2 ve $\text{FeCl}_2\text{-Fe}_2\text{Cl}_3$ konsantrasyonlarının etkisi

Peroksidaz enzimi katalizörlüğünde gerçekleştirilen ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sentezi üzerine ZnCl_2 ve $\text{FeCl}_2\text{-Fe}_2\text{Cl}_3$ konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla aynı miktar enzim kullanılarak 0,5, 1, 3, 5 ve 7 mM konsantrasyonlarında ayrı ayrı ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15'de ZnO nanopartikülleri için Şekil 4.16'da ise Fe_3O_4 nanopartikülleri için optimum metal iyon konsantrasyonuna yönelik grafikler verilmiştir.



Şekil 4.15. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine $ZnCl_2$ konsantrasyonunun etkisi

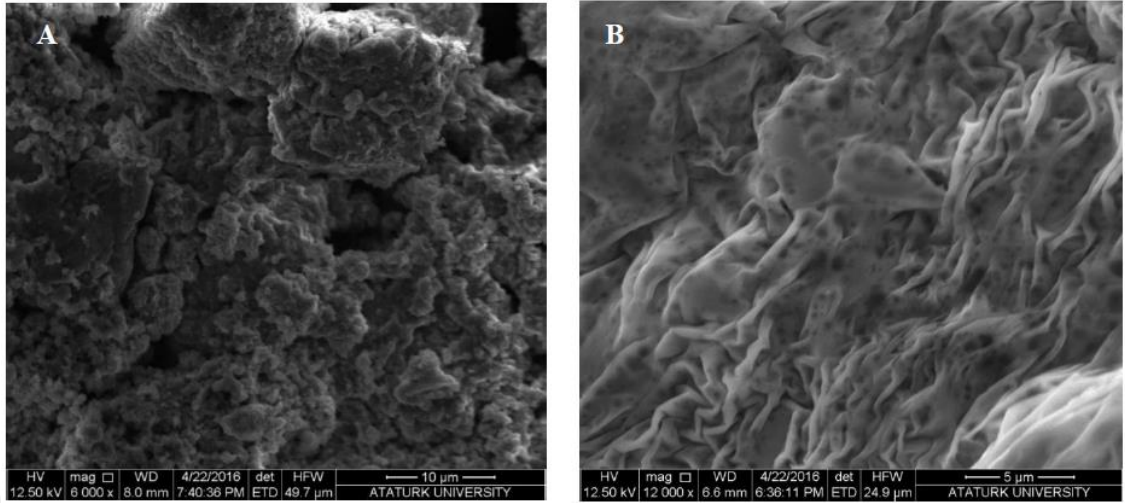


Şekil 4.16. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yeşil sentezine $FeCl_2$ - Fe_2Cl_3 konsantrasyonunun etkisi

4.3.7. ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin karakterizasyonu

4.3.7.a. ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin SEM analizi

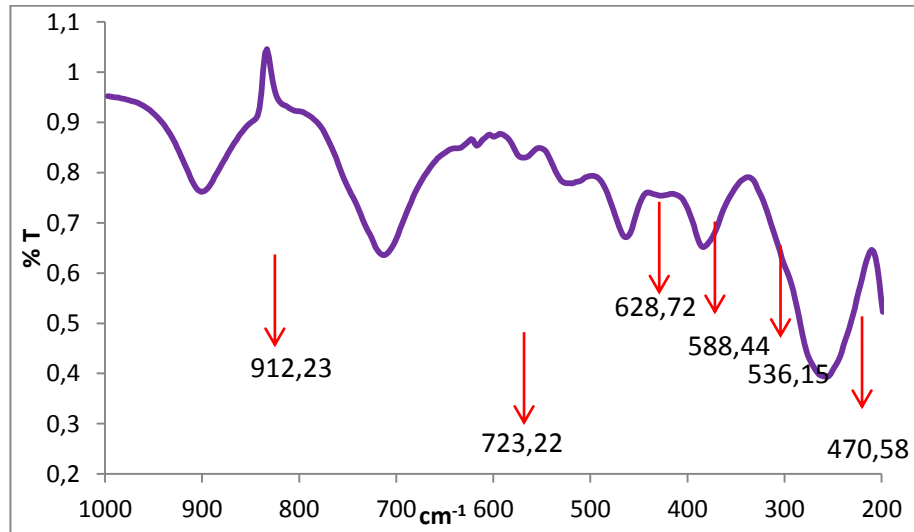
Bu çalışmada yer alan ZnO ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin SEM analizi görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



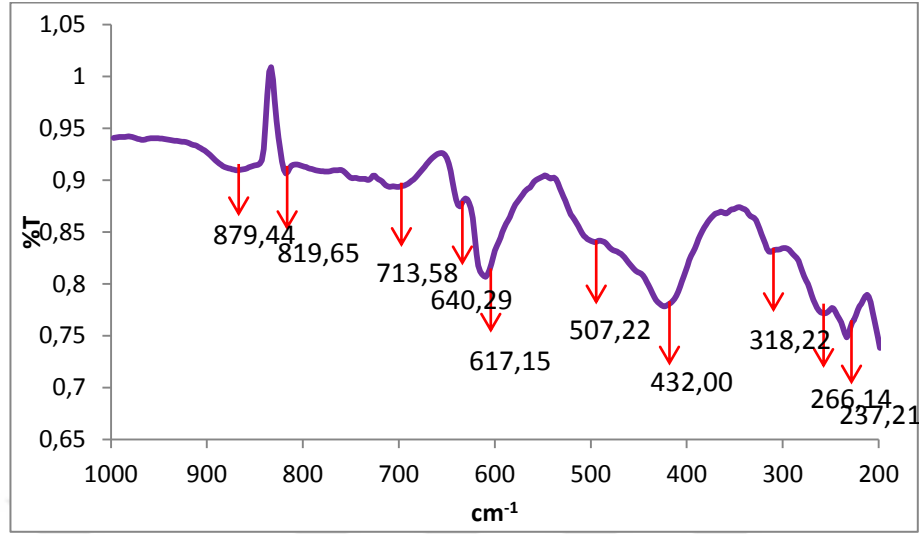
Şekil 4.17. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait SEM görüntüleri

4.3.7.b. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin FT-IR karakterizasyonu

ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin FT-IR karakterizasyonları sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.



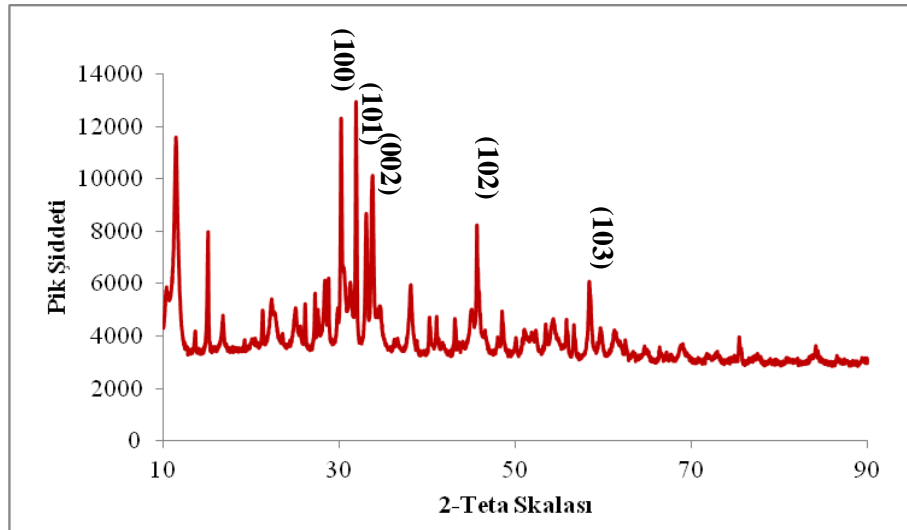
Şekil 4.18. ZnO nanopartikül yapısının FT-IR spektrumu



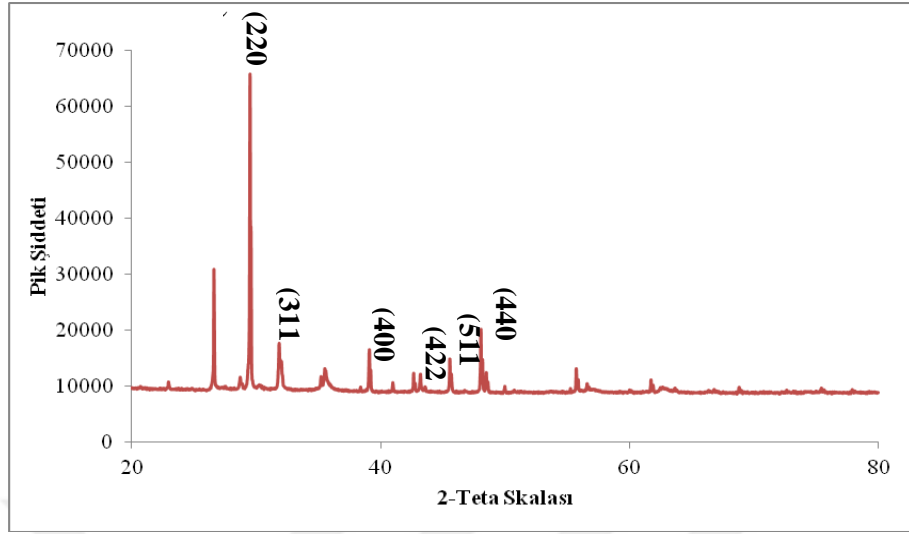
Şekil 4.19. Fe₃O₄ nanopartikül yapısının FT-IR spektrumu

4.3.7.c. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin XRD analizi sonuçları

Şekil 4.20’de ZnO nanopartiküllerine ait ve Şekil 4.21’de Fe₃O₄ nanopartiküllerine ait XRD analizi sonucunda elde edilen grafikler verilmiştir.



Şekil 4.20. ZnO nanopartikül yapısının XRD spektrumu



Şekil 4.21. Fe₃O₄ nanopartikül yapısının XRD spektrumu

4.3.8. Antimikrobiyal aktivite

ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla; ZnO ve Fe₃O₄ nanopartikülleri ile muamele edilen her oyuğun etrafındaki inhibisyon zonlarının çapı (mm) Çizelge 4.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin bakterilere karşı inhibisyon zon profili

Organizma	Kontrol	ZnO	Fe ₃ O ₄
		Zon çapı (mm)	Zon çapı (mm)
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> strain	0 mm	22 mm	22 mm
<i>Pediococcus acidilactici</i>	0 mm	23 mm	23 mm

4.4. *Luffa sponge* Materyali Üzerine ZnO ve Fe₃O₄ Nanopartiküllerinin İmmobilizasyon Çalışmaları

Şekil 4.22’de çalışmada kullanılan membran formlarının hazırlanma aşamaları gösterilmektedir.

		
Manyetik karıştırıcıda karıştırma	Elde edilen nanopartikül yüklü membranlar	Süzülmüş ve etüvde kurutulmuş membran formları

Şekil 4.22. Nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formlarının hazırlanması

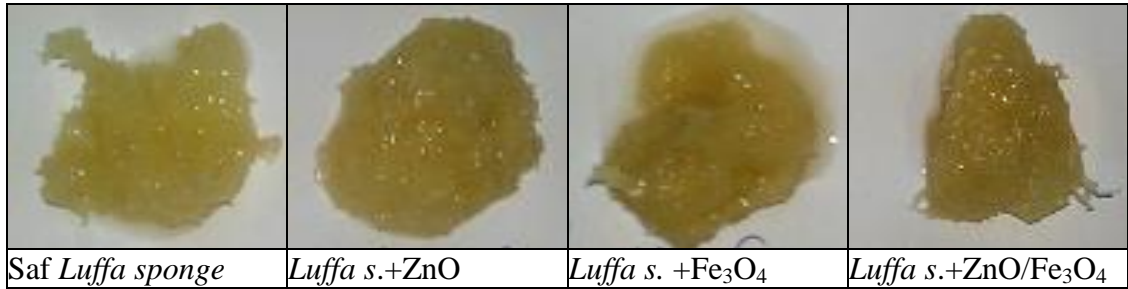
4.4.1. Nanopartiküllerin *Luffa sponge* materyali üzerine immobilizasyon oranlarının belirlenmesi

İmmobilizasyonun hangi oranda gerçekleştiğini hesaplayabilmek için hazırlanmış olan 10 mg/100 mL'lik ZnO, Fe₃O₄ ve ZnO/Fe₃O₄ çözeltilerinden 2'şer mL alınarak her nanopartikül için daha önceden belirlenen maksimum absorbans gösterdikleri dalga boyunda spektrofotometrik ölçüm yapılmıştır. Kör olarak distile su kullanılmıştır. Daha sonra immobilizasyonun gerçekleşmesi için magnetik karıştırıcıda 1 saat boyunca güçlü bir şekilde karıştırılan 0,25 gr *Luffa sponge* ve 25 mL ZnO, Fe₃O₄ ve ZnO/Fe₃O₄ (10mg/100 mL'lik) nanopartikül solüsyonlarından sırasıyla 2'şer mL alınarak aynı dalga boylarında absorbans ölçümü yapılmıştır. Burada kör olarak distile su ile muamele edilen *Luffa sponge* örneği kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Nanopartiküllerin *Luffa sponge* materyali üzerine immobilizasyonlarına dair veriler

Nanopartikül Çözeltisi	Dalga boyu	İmmobilizasyondan önceki konsantrasyon ölçümü (Abs)	İmmobilizasyondan sonraki konsantrasyon ölçümü (Abs)	%İmmobilizasyon
ZnO	304 nm	0,147	0,012	%91,83
Fe ₃ O ₄	481 nm	0,188	0,015	%92,02
ZnO/Fe ₃ O ₄	209 nm	0,202	0,014	%93,07

Şekil 4.23'te nanopartikül yüklü *Luffa sponge* materyallerinin etüvde kurumaya bırakılmadan önceki süzölmüş formları verilmiştir.

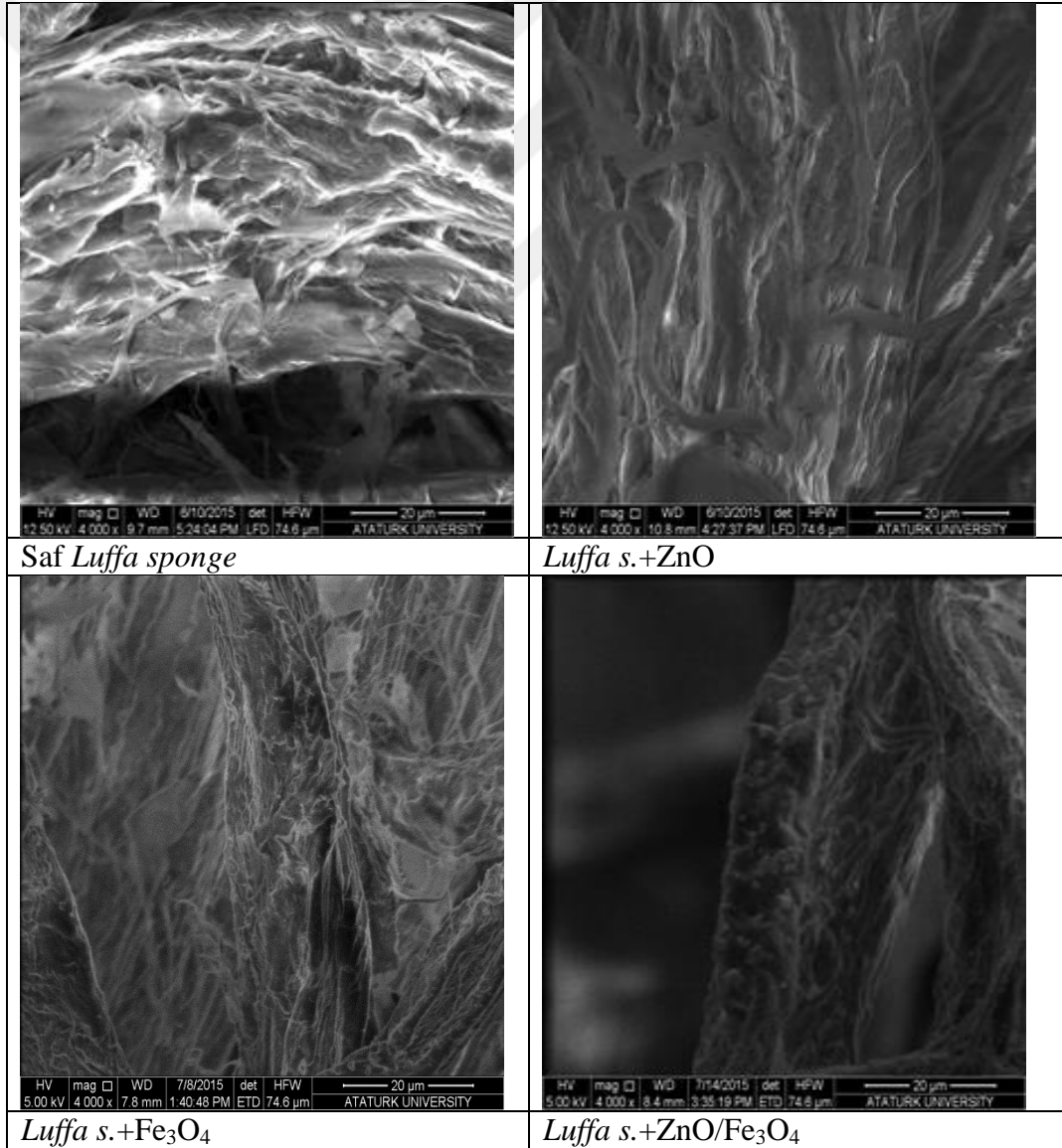


Şekil 4.23. Nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formlarının görüntüleri

4.4.2. Nanopartikül immobilize edilmiş *Luffa sponge* membran formlarının karakterizasyon çalışmaları

4.4.2.a. Nanopartikül immobilize edilmiş *Luffa sponge* membran formlarının topografik görüntü karakterizasyonu

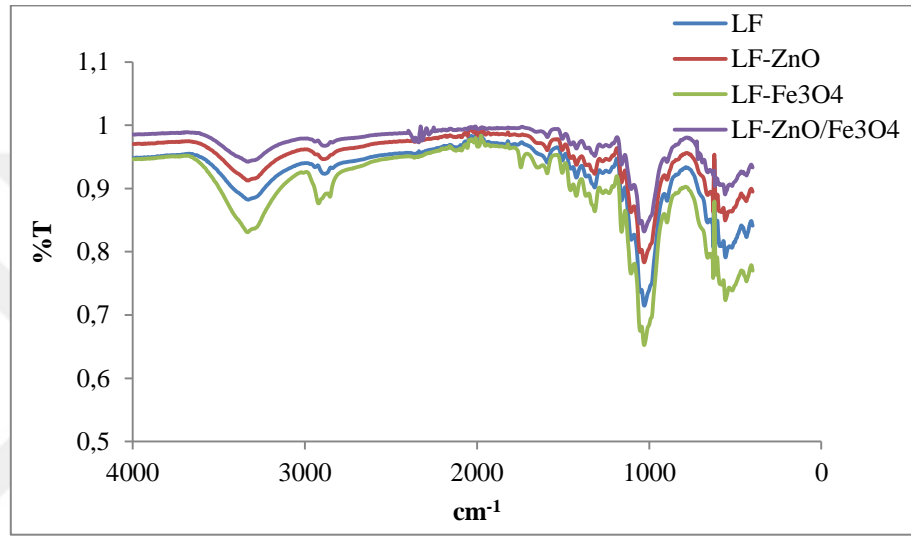
Şekil 4.24'te saf *Luffa sponge* ve diğer nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.24. Oluşturulan membran formlarının SEM görüntüleri

4.4.2.b. Nanopartikül immobilize edilmiş *Luffa sponge* membran formlarının FT-IR karakterizasyonu

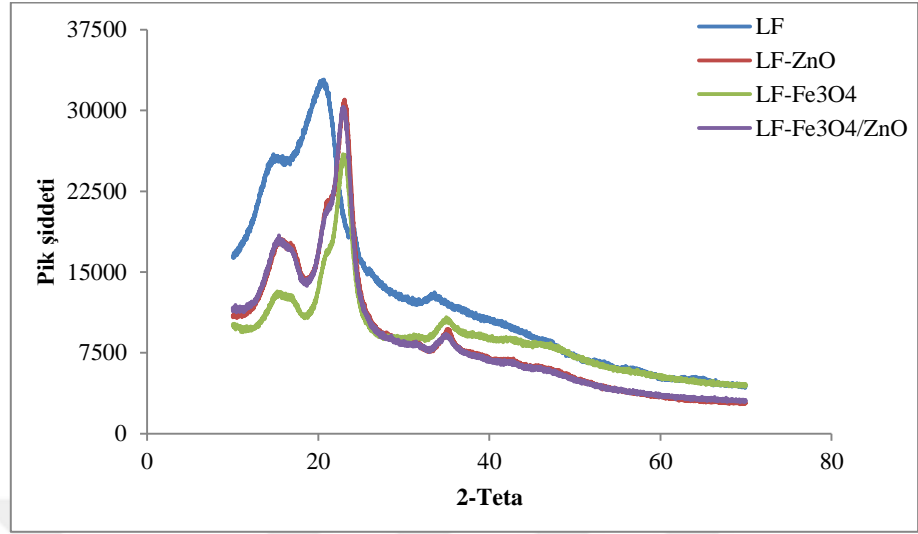
Çalışmada oluşturulan membran formlarına ait FT-IR spektrumu Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. Elde edilen membran formlarına ait FT-IR spektrumu

4.4.2.c. Nanopartikül immobilize edilmiş *Luffa sponge* membran formlarının XRD karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan membran formlarına ait XRD spektrumu Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Elde edilen membran formlarına ait XRD spektrumu

4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

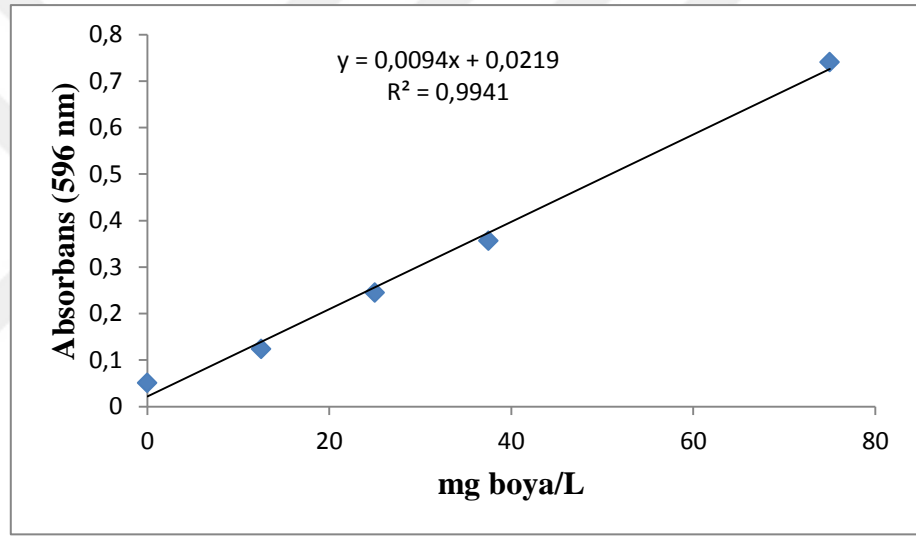
Hazırlanan *Luffa sponge* adsorbentlerine immobilize ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin Direkt Mavi 15 azo boyar maddelerinin adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır.

Boya konsantrasyonu, adsorbent (*Luffa sponge*, *Luffa s.*-ZnO, *Luffa s.*-Fe₃O₄, *Luffa s.*-ZnO/Fe₃O₄) miktarı, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre optimum değerler belirlenmiştir.

Adsorplanan maddenin adsorbent ile nasıl etkileştiğini belirlemek için adsorpsiyon izotermelerini kullanılmıştır. Bu izotermelerden Langmuir ve Freundlich izotermeleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon sabitleri ve adsorpsiyonun temel enerjisi hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlarının birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygulanabilirliği incelenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

4.5.1 Direkt Mavi 15 azo boyası için kalibrasyon grafiği

Direkt Mavi 15 azo boyasının nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formları ile adsorpsiyonuna dair verilerin değerlendirilmesi amacıyla kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (şekil 4.27). 50 mg/L'lik konsantrasyonda hazırlanan azo boya ların stok çözeltilerinden sırasıyla 3 mL, 1,5 mL, 0,75 mL, 0,50 mL, 0,25 mL alınarak deney tüplerine konmuştur. Her tüp distile su ile 3 mL'ye tamamlanmıştır. Kór olarak saf su kullanılmıştır.



şekil 4.27. Direkt Mavi 15 azo boyası için oluşturulan kalibrasyon grafiği

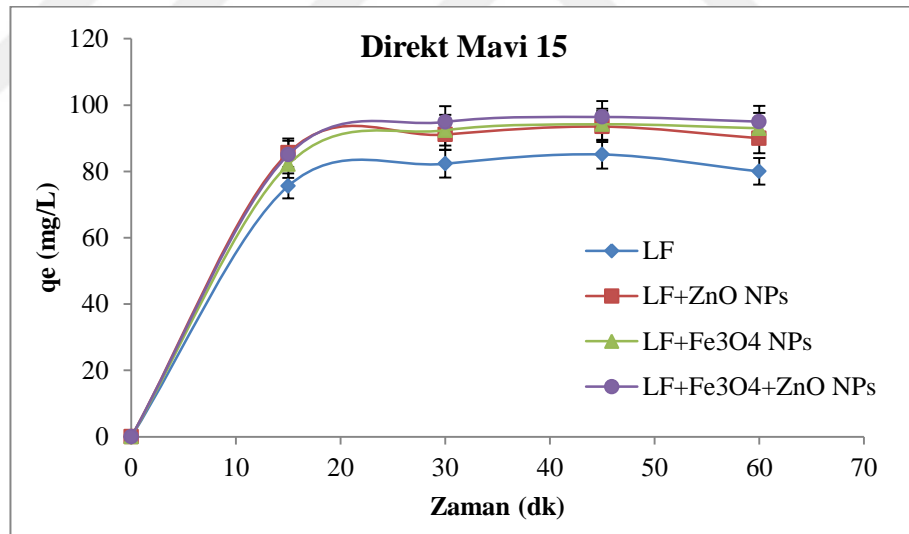
4.5.2. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi ve optimum temas süresinin belirlenmesi

Azo boyanın nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formları ile adsorpsiyonunda temas süresinin etkisini araştırmak amacıyla 4 saat süreyle ön denemeler yapılmıştır. İlk 1 saat içinde 0., 15., 30., 45. ve 60. dakikalarda numune alınıp verim değerleri okunmuştur. Daha sonraki 3 saat içinde ise her saat başı numune alınıp verim değerleri ölçölmüştür. Çizelge 4.4'te bu çalışma yürütölürken kullanılan ortam şartları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Optimum temas süresilerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları

Parametreler	Direkt Mavi 15
Nanopartikül yüklü <i>Luffa sponge</i> miktarı (g)	0,25
Boya konsantrasyonu (g/L)	0,05
Karıştırıcı hızı (rpm)	500
Sıcaklık (°C)	25

Saf *Luffa s.*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formları ile 50 mg/L konsantrasyonda hazırlanan azo boya çözeltisinin adsorpsiyonu 1 saat boyunca her 15 dk'da bir spektrofotometrik ölçüm almak suretiyle izlenmiştir. Şekil 4.28'de Direkt Mavi 15 azo boyalarının çalışmada kullanılan membran formları ile adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisini gösteren grafik verilmiştir.

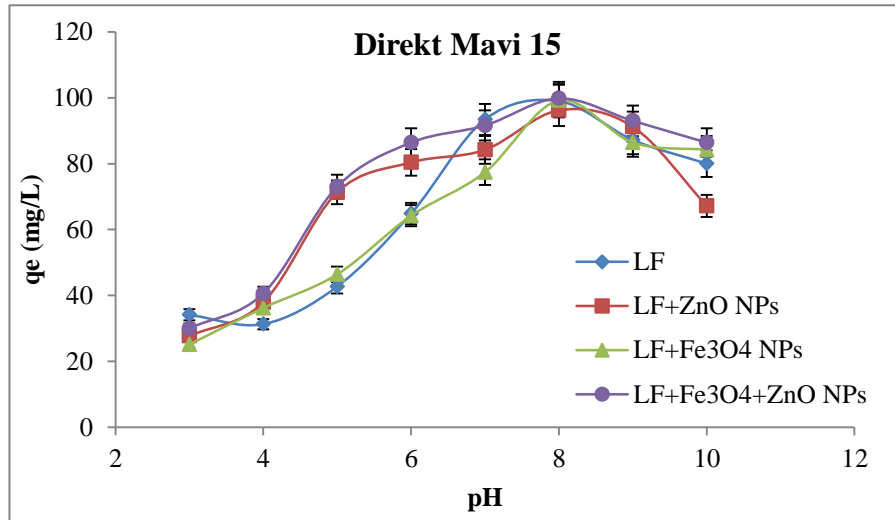
**Şekil 4.28.** Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin oluşturulan membran formları ile adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

4.5.3. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine pH değerlerinin etkisi ve optimum pH değerinin belirlenmesi

Direkt Mavi 15 azo boyasının nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formları ile adsorpsiyonunda ortam pH'larının etkilerini araştırmak ve optimum pH değerini belirlemek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. pH 3,0-10,0 arasındaki +1,0'lik artışlık pH ortamlarında adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. pH ayarlamaları hazırlanmış olduğumuz 1 N HCl ve 1 N NaOH ile yapılmıştır ve pH değerleri pH metre ile okunmuştur. Çizelge 4.5'te pH optimizasyon çalışmaları yapılırken kullanılan deneysel ortam şartları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Optimum pH değerlerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları

Parametreler	Direkt Mavi 15
Temas süresi (dk)	45
Nanopartikül yüklü <i>Luffa sponge</i> miktarı (g)	0.25
Karıştırıcı hızı (rpm)	500
Sıcaklık (°C)	25
Boya konsantrasyonu (g/L)	0,05



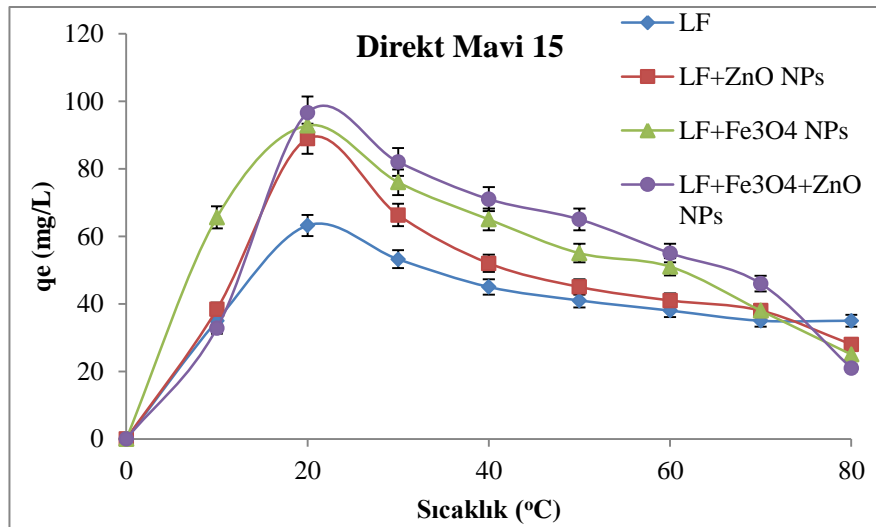
Şekil 4.29. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine ortam pH'larının etkisi

4.5.4. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine sıcaklık değerlerinin etkisi ve optimum sıcaklık değerinin belirlenmesi

Direkt Mavi 15 azo boyasının nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formları ile adsorpsiyonu üzerine ortam sıcaklıklarının etkilerini araştırmak ve optimum sıcaklık değerini belirlemek için çalışmalar 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Belirlenen ortam sıcaklıklarında adsorpsiyon değerleri UV-vis spektrometre ile ölçüm alınarak elde edilmiştir. Çizelge 4.6'da bu çalışma aşamasında kullanılan ortam şartları verilmiştir.

Çizelge 4.6. Optimum sıcaklık değerlerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları

Parametreler	Direkt Mavi 15
Temas süresi (dk)	45
Optimum pH	8,0
Nanopartikül yüklü <i>Luffa sponge</i> miktarı (g)	0.25
Karıştırıcı hızı (rpm)	500
Boya konsantrasyonu (g/L)	0,05



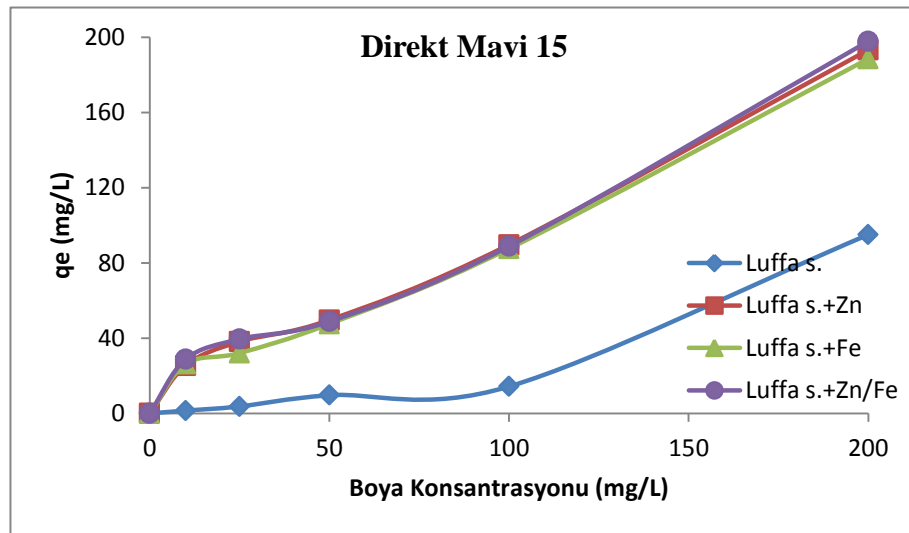
Şekil 4.30. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine ortam sıcaklıklarının etkisi

4.5.5. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine boya konsantrasyonlarının etkisi ve optimum boya konsantrasyonunun belirlenmesi

Direkt Mavi 15 azo boyasının nanopartikül yüklü *Luffa sponge* membran formları ile adsorpsiyonu üzerine azo boya konsantrasyonlarının etkilerini araştırmak ve optimum azo boya konsantrasyonu değerini belirlemek için çalışmalar 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L boya konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Belirlenen boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon verimleri UV-vis spektrometre ile ölçüm alınarak elde edilmiştir. Çizelge 4.7’de optimum boya konsantrasyon değerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları verilmiştir.

Çizelge 4.7. Optimum boya konsantrasyon değerinin belirlenmesi sırasındaki ortam şartları

Parametreler	Direkt Mavi 15
Temas süresi (dk)	45
Optimum pH	8,0
Optimum sıcaklık (°C)	20
Nanopartikül yüklü <i>Luffa sponge</i> miktarı (g)	0,25
Karıştırıcı hızı (rpm)	500



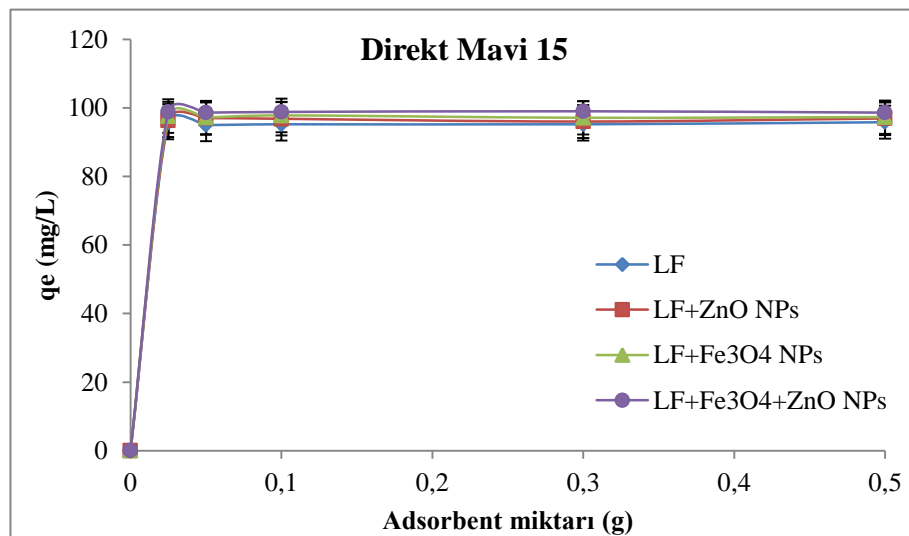
Şekil 4.31. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine boya konsantrasyonunun etkisi

4.5.6. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu üzerine *Luffa sponge* miktarlarının etkisi ve optimum *Luffa sponge* miktarının belirlenmesi

Adsorpsiyon işleminde en etkin *Luffa sponge* miktarını belirlemek amacıyla çalışmalar 0,025 gr, 0,05 gr, 0,1 gr, 0,3 gr ve 0,5 gr *Luffa sponge* materyali kullanılarak Çizelge 4.8'de verilen şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen *Luffa sponge* miktarlarındaki adsorpsiyon verimleri UV-vis spektrometre ile ölçüm alınarak okunmuştur. Adsorpsiyon verimindeki artışın azalmaya başladığı nokta optimum *Luffa sponge* miktarı olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 4.8. Optimum *Luffa sponge* miktarının belirlenmesi belirlenmesi sırasındaki ortam şartları

Parametreler	Direkt Mavi 15
Temas süresi (dk)	45
Optimum pH	8,0
Optimum sıcaklık(°C)	20
Optimum boya konsantrasyonu (mg/L)	200
Karıştırıcı hızı (rpm)	500

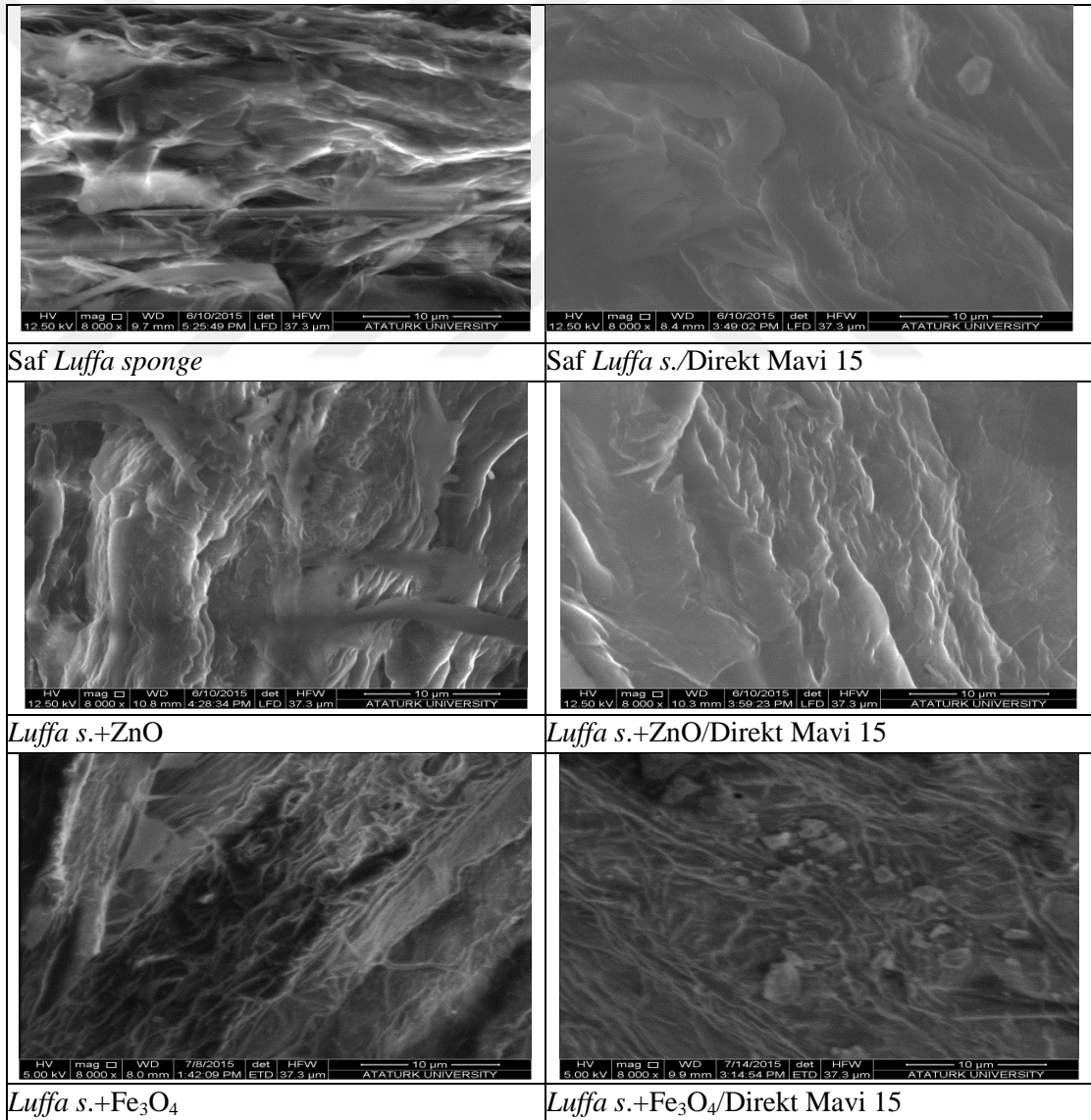


Şekil 4.32. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonu üzerine *Luffa sponge* miktarının etkisi

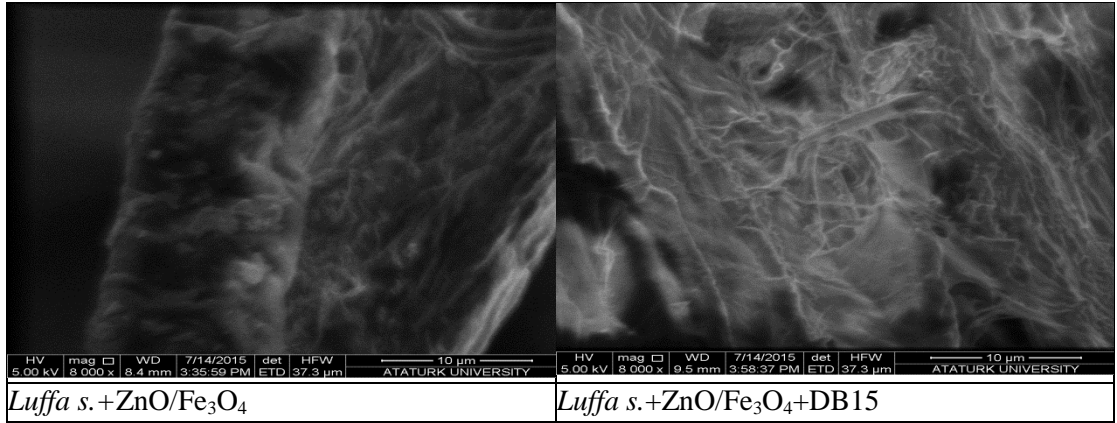
4.6. Hazırlanan Nanopartikül Yüklü Membran Formları ile Boya Adsorpsiyonunun Karakterizasyon Çalışmaları

4.6.1. Membran formları ile boya adsorpsiyonuna yönelik SEM görüntüleri

Saf *Luffa sponge*, *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄, *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formlarının boya adsorpsiyonundan sonraki yüzey topografik görüntüleri elde edilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 4.33).



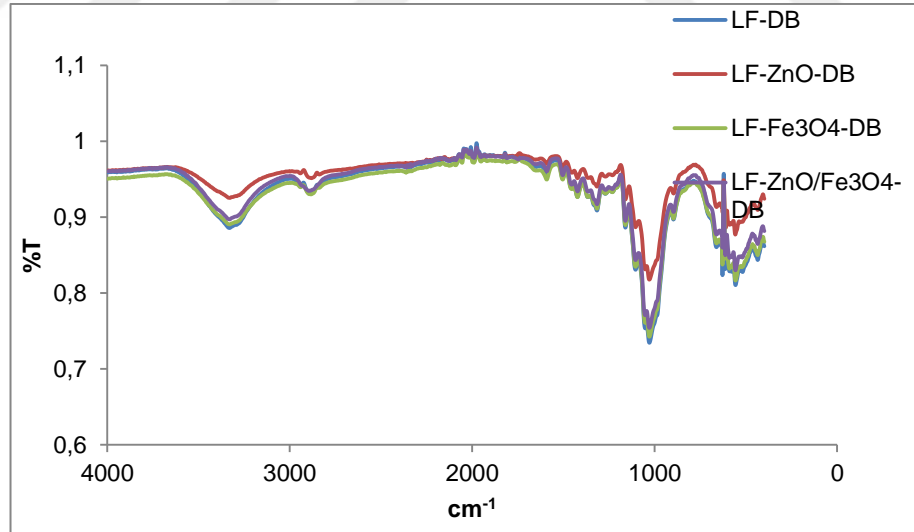
Şekil 4.33. Nanopartikül yüklü membran formlarının ve bu membran formları ile azo boya adsorpsiyonlarının SEM görüntüleri



Şekil 4.33. (devam)

4.6.2. Membran formları ile boya adsorpsiyonuna yönelik FT-IR analizleri

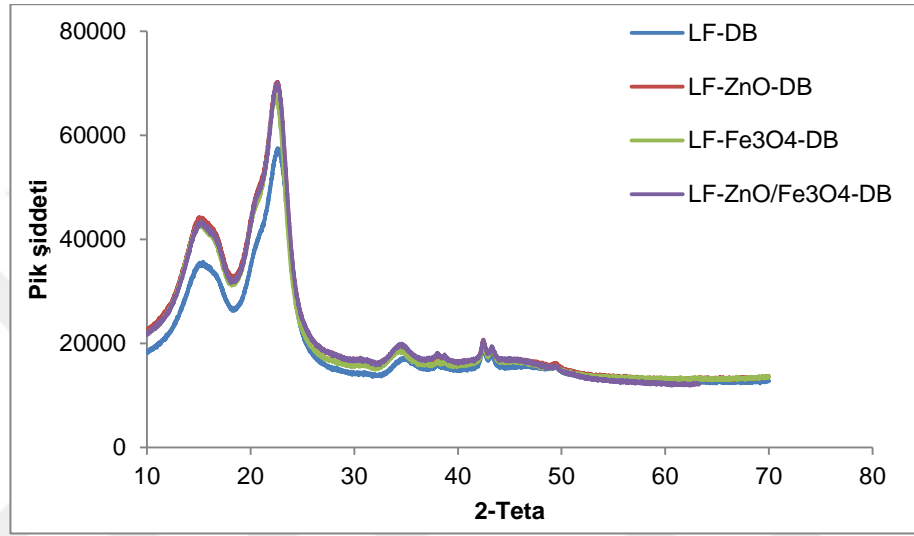
Çalışmada oluşturulan membran formlarıyla Şekil 4.34'te Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna yönelik FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.34. Membran formlarıyla Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna ait FT-IR spektrumu

4.6.3. Membran formları ile boya adsorpsiyonuna yönelik XRD analizleri

Çalışmada oluşturulan membran formlarıyla Şekil 4.35'te Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna yönelik XRD spektrumları verilmiştir.



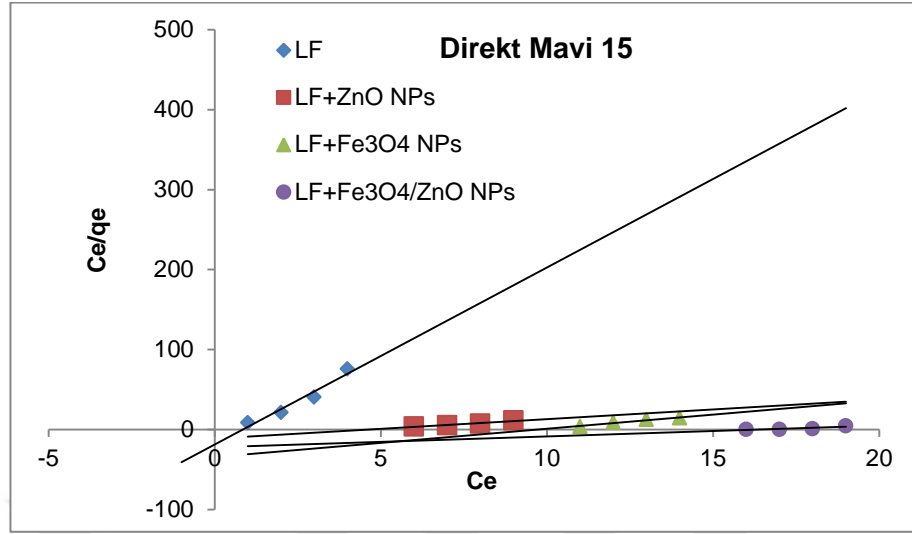
Şekil 4.35. Membran formlarıyla Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna ait XRD spektrumu

4.7. Adsorpsiyon İzotermeleri

4.7.1. Langmuir adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Aşağıdaki Langmuir izoterm denklemleri kullanılarak çalışmada yer alan membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Deneysel sonuçlardan elde edilerek hesaplanan $\frac{C_e}{q_e}$ ve C_e arasındaki bağıntı Şekil 4.36'da verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kV_m} + \frac{C_e}{V_m}$$

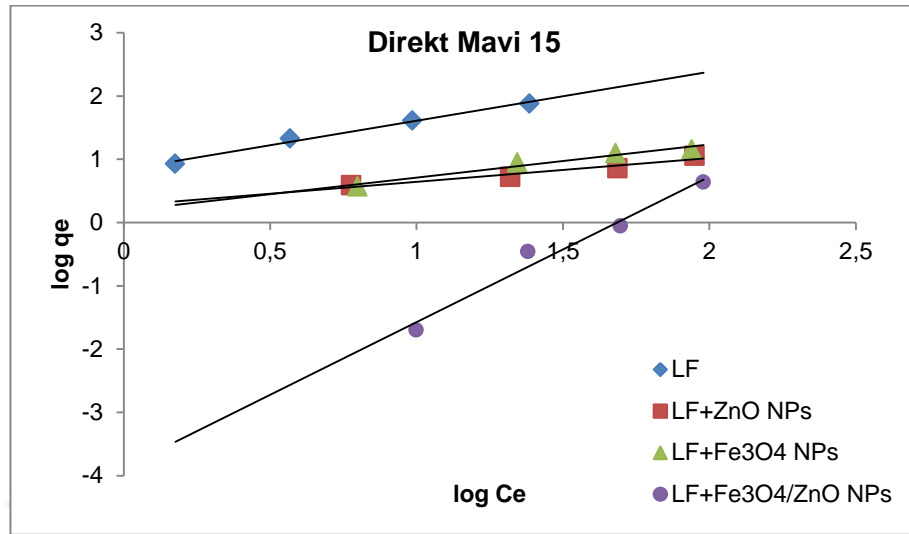


Şekil 4.36. Membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.7.2. Freundlich adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Aşağıdaki Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliği kullanılarak çalışmadaki membran formlarıyla Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna yönelik Freundlich adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir. Log q_e ve Log C_e arasındaki bağıntının gösterildiği bu grafik Şekil 4.37’de verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$



Şekil 4.37. Membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

Yukarıdaki grafiklerin eğimlerinden elde edilen sabitler aşağıdaki Çizelge 4.9'da ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Langmuir izoterm parametreleri

Direkt Mavi 15				
Langmuir Sabitleri	<i>Luffa sponge</i>	<i>Luffa s.+ZnO</i>	<i>Luffa s.+Fe₃O₄</i>	<i>Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄</i>
Q_m (mg/g)	45,0	48,6	128,1	274,6
b (L/mg)	1,186	0,216	0,103	0,06
R^2	0,9503	0,9371	0,9605	0,7641

Çizelge 4.10. Freundlich izoterm parametreleri

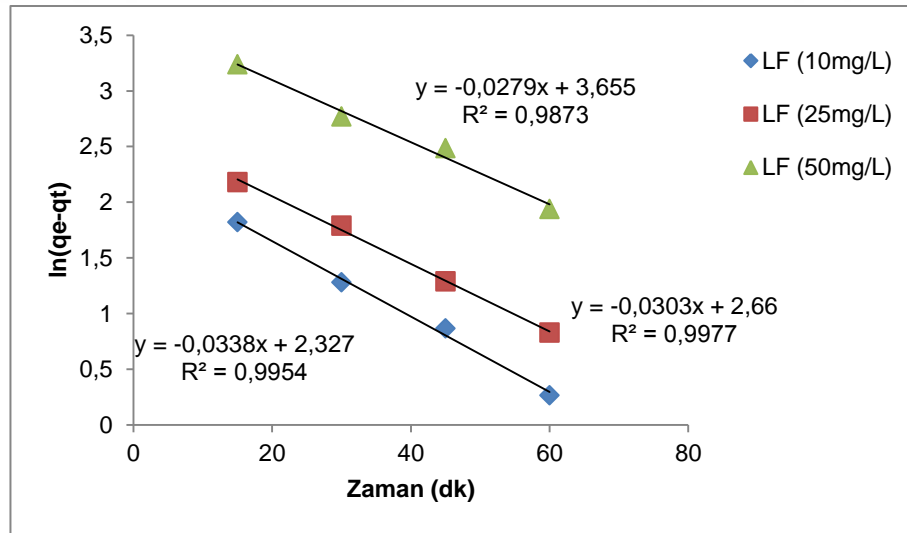
Direkt Mavi 15				
Freundlich Sabitleri	<i>Luffa sponge</i>	<i>Luffa s.+ZnO</i>	<i>Luffa s.+Fe₃O₄</i>	<i>Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄</i>
K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	6,85	1,84	1,53	1.36×10^{-4}
n	1,29	2,65	1,899	0,44
R^2	0,9885	0,9378	0,9637	0,9716

4.8. Adsorpsiyon Kinetikleri

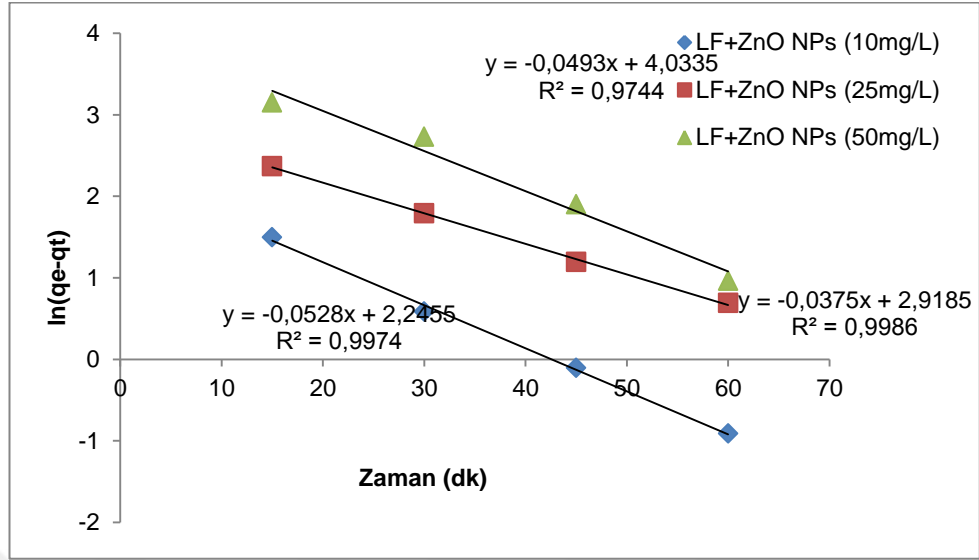
4.8.1. Birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği

Boya çözeltilisinin 10, 25, 50, 100 ve 200 mg/L konsantrasyonlarına karşı *Luffa sponge*, *Luffa s.+ZnO*, *Luffa s.+Fe₃O₄*, *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. İlk olarak adsorpsiyon sabitlerini belirlemek için önce birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluk incelenmiştir. Bu amaçla $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağımlığını veren grafikler çizilmiştir ve 10, 25 ve 50 mg/L konsantrasyonlar için R^2 değerleri hesaplanmıştır.

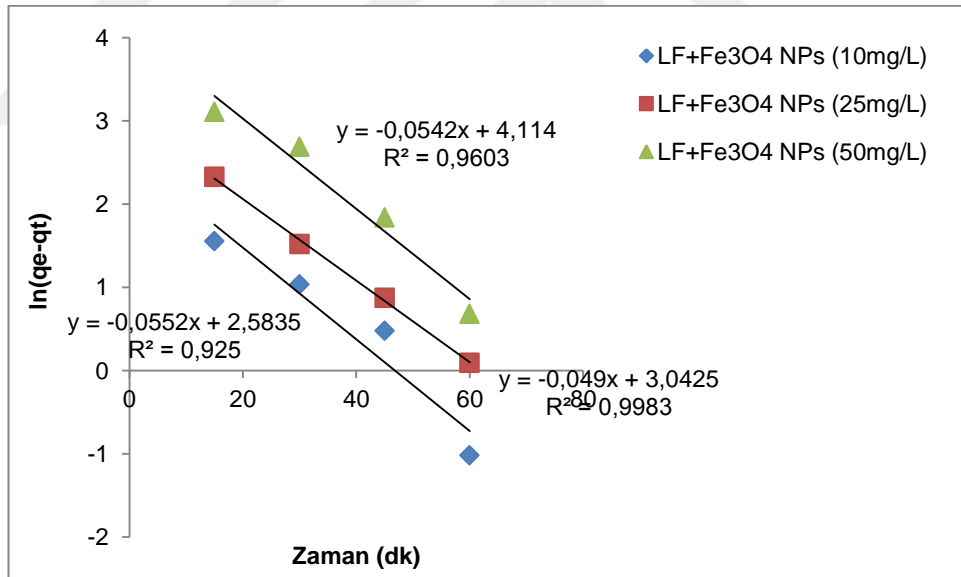
Direkt Mavi 15 azo boyanın *Luffa sponge*, *Luffa s.+ZnO*, *Luffa s.+Fe₃O₄*, *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* membran formları ile $\ln(q_e - q_t)$ 'nin zamana bağımlı grafikleri Şekil 4.38-Şekil 4.41'de verilmiştir.



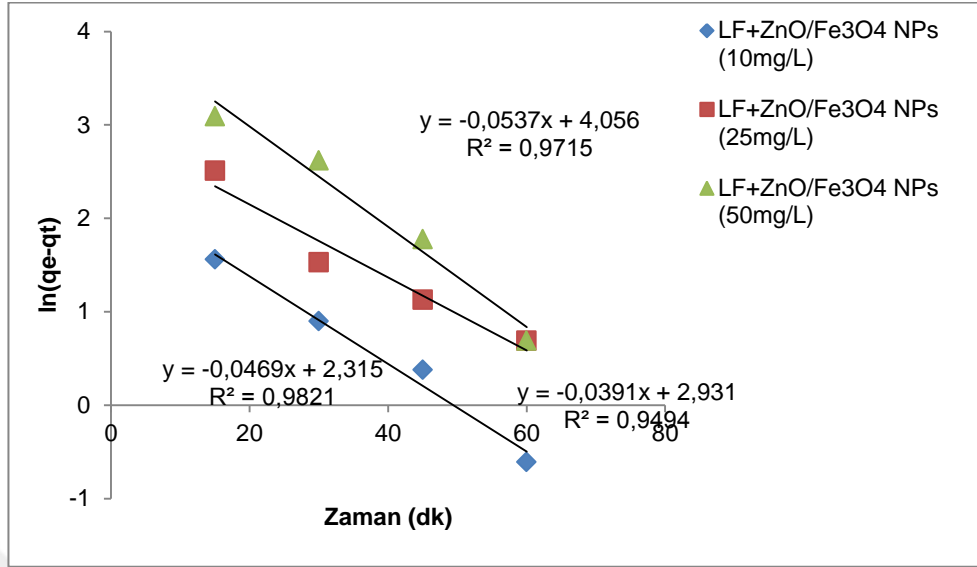
Şekil 4.38. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa sponge* membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği



Şekil 4.39. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa s.*+ZnO membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği



Şekil 4.40. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa s.*+Fe₃O₄ membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği

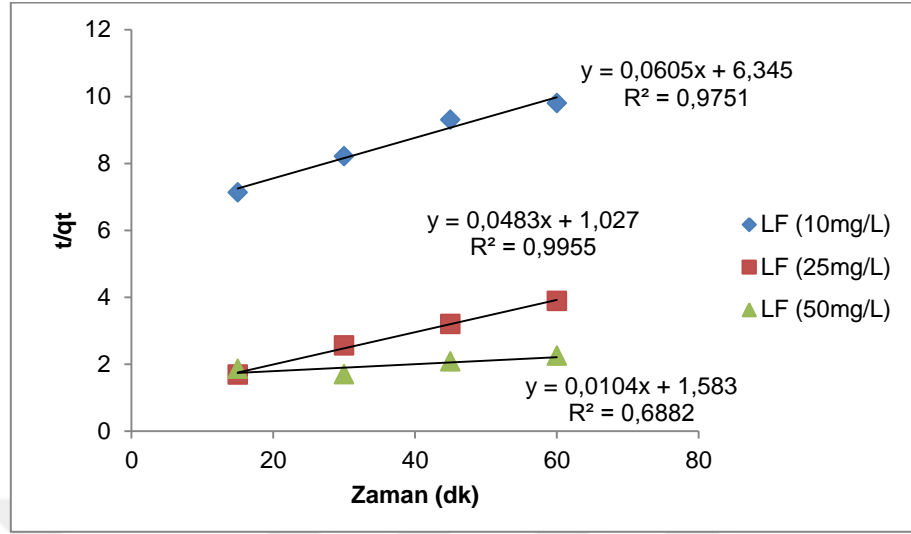


Şekil 4.41. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formu ile adsorpsiyonu için birinci dereceden reaksiyon kinetiği

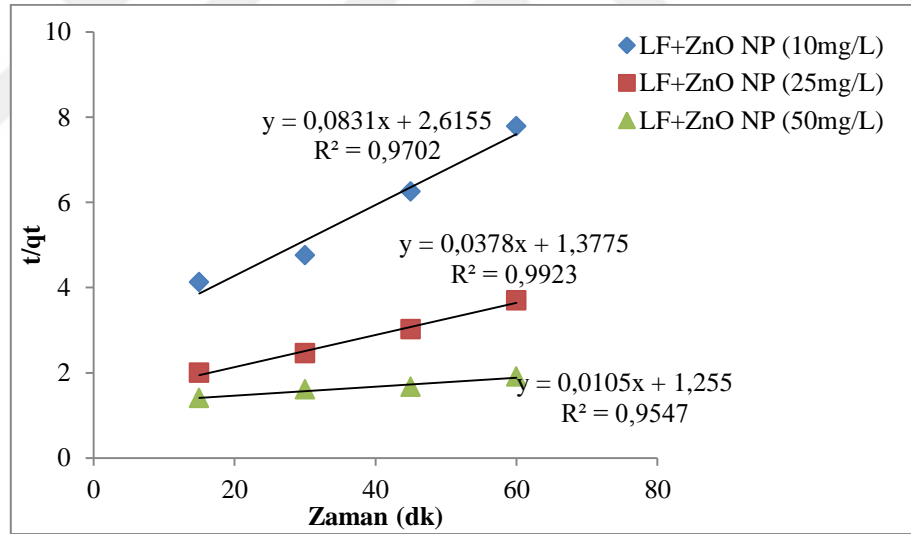
Aşağıda verilen birinci dereceden reaksiyon denklemini kullanılarak k_1 sabiti hesaplanmıştır.

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

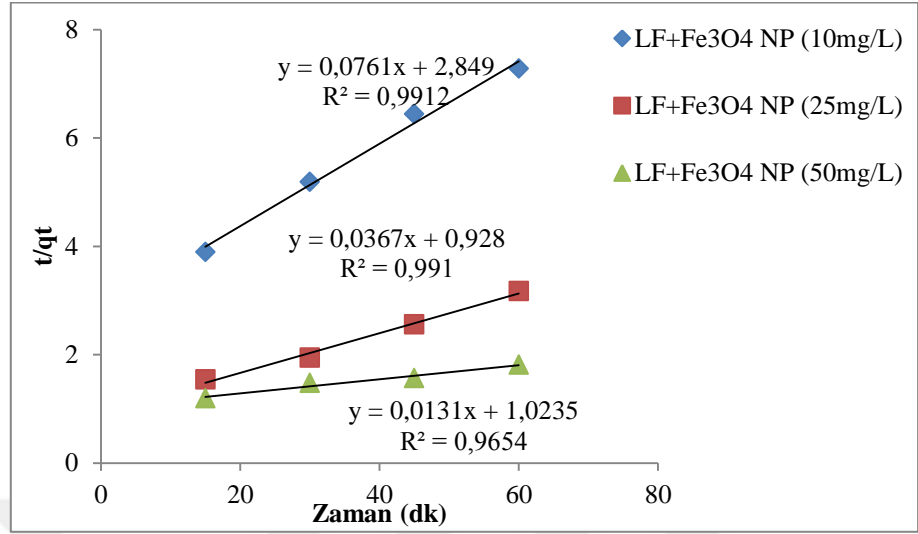
Daha sonra Direkt Mavi 15 azo boyanın adsorpsiyon sabitlerini hesaplamak için ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluğu incelenmiştir. Bu amaçla (t/qt) 'nin zamana bağımlılığını veren grafikler çizilmiştir ve Direkt Mavi 15 azo boyasının 10, 25 ve 50 mg/L konsantrasyonları için R^2 değerleri hesaplanmıştır ve grafikler Şekil 4.42-Şekil 4.45'te verilmiştir.



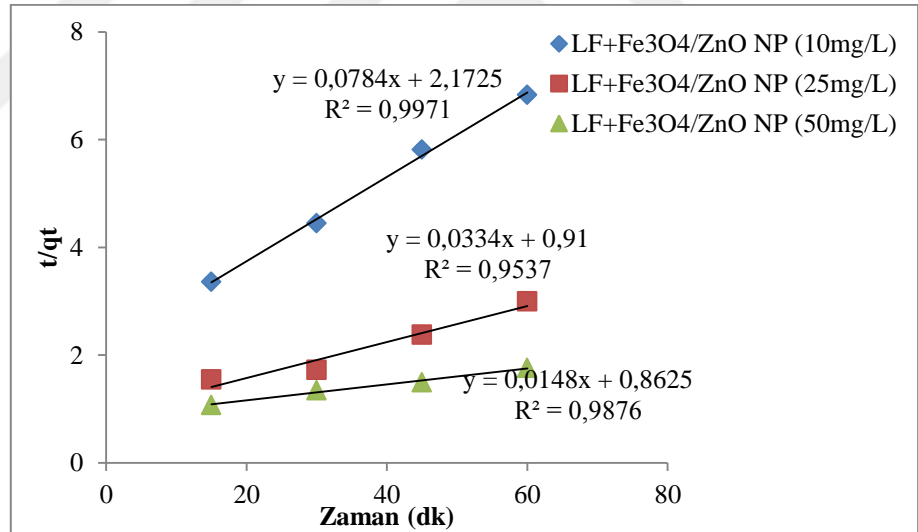
Şekil 4.42. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa sponge* membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği



Şekil 4.43. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa s.+ZnO* membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği



Şekil 4.44. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa s.*+Fe₃O₄ membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği



Şekil 4.45. Direkt Mavi 15 azo boyasının *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formu ile adsorpsiyonu için ikinci dereceden reaksiyon kinetiği

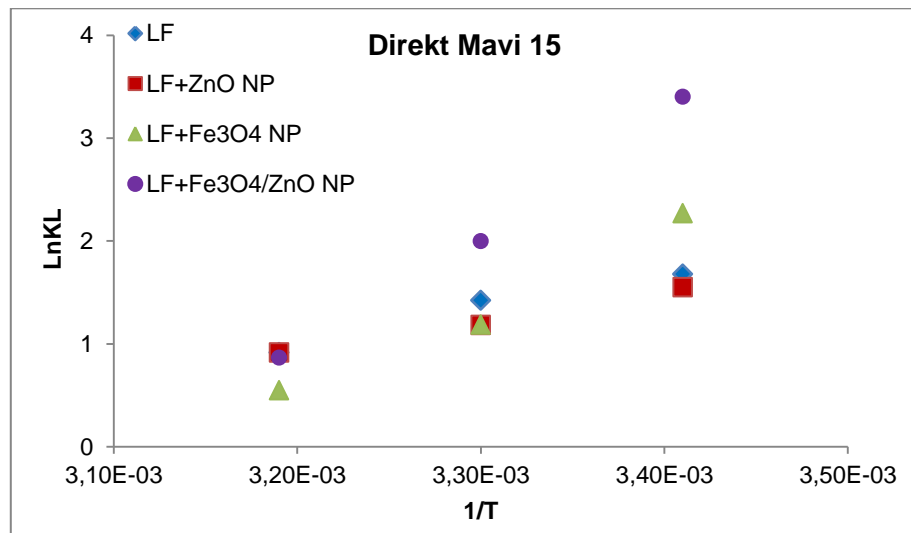
İkinci dereceden reaksiyon denklemini kullanılarak k_2 sabiti hesaplanmıştır ve tüm hesaplanan değerler Çizelge 4.11'de Direkt Mavi 15 azo boyası için verilmiştir.

Çizelge 4.11. Direkt Mavi 15 azo boya gideriminde birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitlerinin deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması

Direkt Mavi 15								
Adsorbent Türü	Başlangıç Boya Kons.	q_e , deneysel (mg/g)	k_1 (1/dk)	Birinci Derece		İkinci Derece		
				q_e , hesaplanan (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e , hesaplanan (mg/g)	R^2
<i>Luffa sponge</i>	10	8,8	0,034	0,845	0,9954	$5,77 \cdot 10^{-4}$	16,53	0,9751
	25	12,6	0,030	0,978	0,9977	$2,27 \cdot 10^{-3}$	20,70	0,9955
	50	33,6	0,028	1,296	0,9873	$6,8 \cdot 10^{-5}$	96,15	0,6882
<i>Luffa s.+ZnO</i>	10	9,1	0,053	0,809	0,9974	$2,63 \cdot 10^{-3}$	12,03	0,9702
	25	17,1	0,038	1,071	0,9986	$1,03 \cdot 10^{-3}$	26,46	0,9923
	50	49,65	0,049	1,395	0,9744	$8,78 \cdot 10^{-5}$	95,24	0,9547
<i>Luffa s.+ Fe₃O₄</i>	10	8,6	0,0552	0,949	0,925	$2,03 \cdot 10^{-3}$	13,14	0,9912
	25	22,7	0,049	1,113	0,9983	$1,45 \cdot 10^{-3}$	27,25	0,991
	50	44,3	0,054	1,414	0,9603	$1,48 \cdot 10^{-4}$	76,33	0,9654
<i>Luffa s.+ ZnO/Fe₃O₄</i>	10	8,9	0,047	0,839	0,9821	$2,83 \cdot 10^{-3}$	12,76	0,9971
	25	24,0	0,039	1,075	0,9494	$1,23 \cdot 10^{-3}$	29,94	0,9537
	50	48,6	0,054	1,400	0,9715	$2,54 \cdot 10^{-4}$	67,57	0,9876

4.9. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formları ile adsorpsiyonunda elde edilen $\ln KL$ 'ye karşı $1/T$ grafik Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.46. Direkt Mavi 15 azo boyasının oluşturulan membran formlarıyla adsorpsiyonuna dair termodinamik kinetiği grafikleri

Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonunda kullanılan membran formları için ΔG° Gibbs serbest enerjisi, ΔH° entalpi değişimi ve ΔS° entropi termodinamik parametrelere ait değerler izelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Oluşturulan membran formları kullanılarak Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonunun termodinamik sabitleri

Direkt Mavi 15			
	ΔG° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
<i>Luffa sponge</i> 20°C	-24235,32		
<i>Luffa sponge</i> 25°C	-24656,02	-417,7	-84,14
<i>Luffa sponge</i> 30°C	-25076,72		
<i>Luffa s.+ZnO</i> 20°C	-19855,73		
<i>Luffa s.+ZnO</i> 25°C	-20200,48	-346,62	-68,95
<i>Luffa s.+ZnO</i> 30°C	-20545,23		
<i>Luffa s.+Fe₃O₄</i> 20°C	-58727,95		
<i>Luffa s.+Fe₃O₄</i> 25°C	-59746,20	-941,5	203,65
<i>Luffa s.+Fe₃O₄</i> 30°C	-60764,45		
<i>Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄</i> 20°C	-86188,31		
<i>Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄</i> 25°C	-87682,76	-1386,46	298,89
<i>Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄</i> 30°C	-89177,21		

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Tartışma

Literatürde peroksidaz enziminin bitkilerden saflaştırılması üzerine yapılan birçok çalışma mevcuttur. Buğday tohumu, arpa ve buğday, soya fasulyesi, fava fasulyesi, sorgum, karpuz tohumu, kırmızı pancar, pamuk, inci darı fidanları, Asya pirinci, marul, yabani turp, inci darısı hibritleri peroksidaz enziminin saflaştırılması amacıyla kullanılan bitkilerdendir (Converso and Fernandez 1995; Billaud *et al.* 1999; Chen and Mabrouk 2000; Kaspera *et al.* 2001; Omidiji *et al.* 2002; Dicko *et al.* 2006; Suzuki *et al.* 2006; Rudrappa *et al.* 2007; Kouakou *et al.* 2008; Verma *et al.* 2011; Hu *et al.* 2012; Khurshid *et al.* 2012; Goyal and Chugh 2014).

Güngör vd (2008) tarafından yayınlanan çalışmada peroksidaz enzimi *Euphorbia amygdaloides* bitkisinden amonyum sülfat çöktürmesi, CM-selüloz iyon değişim kromatografisi ve Sepakril S-100 jel filtrasyon kromatografisi basamakları ile saflaştırılmıştır. %75 oranında amonyum sülfat çöktürme basamağında elde edilen verilere göre 10 mL hacim için 6,4 saflaştırma katsayısı ve 51,6 verimle enzim saflaştırılmıştır. Bizim çalışmamızda %60-80 oranında amonyum sülfat çöktürme basamağında elde edilen verilere göre 20 mL hacim için 149,5 saflaştırma katsayısı ve 29,5 verimle enzim saflaştırılmıştır.

ZnO nanopartiküllerinin bitki kullanılarak yeşil sentezine yönelik çalışmalar oldukça fazladır. Thema *et al.* (2015) tarafından *Agathosma betulina* yaprakları, Ramesh *et al.* (2015) tarafından *Solanum nigrum* yaprakları, Suresh *et al.* (2015) tarafından *Artocarpus gomezianus* meyveleri, Buazar *et al.* (2016) tarafından patates ekstraktı, Vijayakumar *et al.* (2016) tarafından *Laurus nobilis* yaprakları ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi amacıyla kullanılmıştır.

Literatürde *Euphorbia amygdaloides* bitkisinden ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ancak *Euphorbia milli* bitkisi ZnO nanopartiküllerinin sentezi amacıyla kullanılmıştır (Geetha *et al.* 2016).

Euphorbia amygdaloides bitkisi kullanılarak Fe₃O₄ nanopartikülünün yeşil sentezine yönelik bir çalışma literatürde mevcut değildir. Ancak Pd/Fe₃O₄ nanopartiküllerinin *Euphorbia condylocarpa M. bieb* kök ekstraktı ve *Euphorbia stracheyi Boiss* kök ekstraktı kullanılarak yeşil sentezine dair çalışmalar yapılmıştır (Nasrollahzadeh *et al.* 2015; Nasrollahzadeh and Sajadi 2016). Ayrıca *Artemisia annua* meyve ekstraktı, *Perilla frutescens*, *Tridax procumbens*, *Caricaya papaya* yaprak ekstraktları, muz kabukları, üzüm proantosiyanidin tohumu ekstraktı ve *Kappaphycus alvarezii* kırmızı algleri Fe₃O₄ nanopartiküllerin yeşil sentezi amacıyla kullanılmıştır (Senthil and Ramesh 2012; Narayanan *et al.* 2012; Venkateswarlu *et al.* 2013; Basavegowda *et al.* 2014a, 2014b; Latha and Gowri 2014; Yew *et al.* 2016).

Talam *et al.* (2012) yayınladıkları çalışmada ZnO nanopartiküllerinin çinko nitrat çöktürmesi ile sentezleyerek karakterize etmişler ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. ZnO nanopartikülleri 355 nm'de absorpsiyon piki sergilemişlerdir. Kumbhakar *et al.* (2008) tarafından yayınlanan çalışmada hazırlanan ZnO nanopartiküllerindeki fotoluminesans (PL) emisyonları 300 ve 320 nm'lik iki farklı uyarılma dalga boyunda gözlemlendiği ifade edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ZnO nanoparçacıklarının eksitonik absorpsiyon zirvesi 262 nm'de gözlemlenmiştir. Bu, bulk ZnO'nun 388 nm band gap dalga boyunun çok altında yer almaktadır. Salman (2012) yaptığı çalışmada darbeli lazer ablasmanı ile sentezlediği ZnO nanopartiküllerinin optik absorpsiyon spektrumunda en yüksek pikin 300 nm'de bulunduğunu belirtmiştir. Bizim çalışmamızda ZnO nanopartiküllerinin en yüksek pik değeri gösterdiği absorpsiyon değeri 304 nm olarak okunmuştur (Şekil 4.5). ZnO emiliminin çok keskin olması nanopartikül dağılımının tek dağılımlı niteliğini göstermektedir (Ng *et al.* 2003; Sharma *et al.* 2003).

Rahman *et al.* (2012) yayınladıkları çalışmada literatürde Fe₃O₄ nanopartiküllerinin UV-vis spektrumunda 330-450 nm aralığında absorpsiyon bandı gözlemlendiğini ve kendi

çalışmalarında Fe_3O_4 nanopartiküllerinin 330 nm'de pik sergilediğini belirtmişlerdir. Bizim çalışmamızda kullandığımız Fe_3O_4 nanopartiküllerinin en yüksek pik değeri gösterdiği dalga boyu ise 481 nm olarak okunmuştur (Şekil 4.6).

ZnO nanopartikülleri için oluşturulan kalibrasyon grafiği incelendiğinde elde edilen eğrinin bir doğru olduğu görülmektedir (Şekil 4.7). Kalibrasyon grafiğinde R^2 değeri 0,9985 olduğundan dolayı eğim 0,0026 olarak kabul edilmiştir. ZnO nanopartikülleri için yapılan tüm optimizasyon çalışmalarında eğim olarak bu değer kullanılmıştır.

Fe_3O_4 nanopartikülleri için oluşturulan ve Şekil 4.8'de verilen kalibrasyon grafiği incelendiğinde ise elde edilen eğrinin yine bir doğru olduğu görülmektedir. Kalibrasyon grafiğinde R^2 değeri 0,9350 olduğundan dolayı eğim 0,0013 olarak kabul edilmiştir. Tüm Fe_3O_4 nanopartikülleri için yapılan optimizasyon çalışmalarında eğim olarak bu değer kullanılmıştır.

Euphorbia amygdaloides bitkisinden kısmi olarak saflaştırılan peroksidaz enzimi katalizörlüğünde elde edilen ZnO nanopartiküllerinin sentezi 77. dk'ya kadar artış göstermekle birlikte 77-240 dk zaman aralığında birbirine yakın inişli çıkışlı absorbans değerleri elde edilmiştir. ZnO nanopartiküllerine ait absorbans ölçümleri UV-vis spektrofotometrede 304 nm'de okuma yapılarak alınmıştır.

Peroksidaz enzimi katalizörlüğünde elde edilen Fe_3O_4 nanopartiküllerinin sentezinin temas süresi optimizasyonu çalışmalarında bütün ölçümler önceden belirlenen 481 nm dalga boyunda UV-vis spektrofotometre ile okuma yapılarak elde edilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde temas süresi arttıkça elde edilen Fe_3O_4 nanopartikül miktarının artış gösterdiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.11 incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak ZnO nanopartiküllerinin sentezinin inişli çıkışlı bir durum izlediği görülmektedir. 60 °C'de 1. ve 2. saat sonunda 20 °C'deki absorbansa göre daha düşük bir absorbans gözlemlenirken 3. ve 4. saat sonunda daha yüksek bir absorbans sergilenmiştir. 90 °C'de her saat sonunda absorbansta giderek bir

azalma meydana gelmiştir. Peroksidaz enziminin protein yapısından kaynaklı olarak yüksek sıcaklıklarda denatürasyona uğramasından dolayı katalizör yokluğunda daha az nanopartikül sentezi beklenen bir durumdur.

Şekil 4.12 incelendiğinde 1. saatin sonunda 50 °C’de en yüksek absorbands değerinin elde edildiği, 2. saatin sonunda 80 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda 1. saatin sonunda elde edilen absorbandslara göre ciddi bir artış olduğu, en yüksek absorbandsın ise 30°C’de olduğu görülmektedir. Özellikle 60 °C’den sonra 3. saatin sonunda meydana gelen absorbands artışı hariç Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezinde ciddi düşüşler gözlenmiştir.

Yapılan bir tezde enzim ortamının sıcaklığı 35°C’ye çıkarıldığında enzim aktivitesinin arttığı belirtilmiştir. Çünkü moleküllerin kinetik enerjisi arttıkça substratla enzim arasındaki çarpışmalar artmıştır ve bu durum daha yüksek bir reaksiyon şansı oluşturmuştur. Ancak enzim ortamının sıcaklığı 45°C’ye çıkarıldığında enzim aktivitesinin azaldığı ifade edilmiştir. Çünkü enzimdeki atomlar enzime şeklini veren R grupları arasındaki hidrojen bağlarını aşmak için yeterli enerjiye sahip değildir. Enzimin şekli bir kez değiştiğinde enzim denatüre olacaktır ve işlev göremeyecektir (Anonim 2017b). Güngör vd (2008) yayınladıkları çalışmada peroksidaz enzimini *Euphorbia amygdaloides* bitkisinden saflaştırmışlardır ve kinetik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada enzim için optimum sıcaklık 40°C olarak bulunmuştur. Bizim çalışma ortamımızda 30°C’de enzim katalizörlüğü en yüksek seviyede gerçekleşmiştir.

Şekil 4.13 incelendiğinde ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezinin pH 6,0 ortamında diğer pH değerlerine kıyasla oldukça yüksek bir absorbands sergilediği görülmektedir. Ayrıca pH 6,0 ortamında yeşil sentezde zamana bağlı olarak da bir paralel artış söz konusudur. 1. saatin sonunda yaklaşık 0,15 absorbands değeri mevcut iken 4. saatin sonunda bu değer yaklaşık 0,25’tir. Diğer pH ortamlarında ise zamana bağlı paralel bir değişme söz konusu değildir.

Nagarajan and Kuppasamy (2013) yayınladıkları çalışmada Hindistan'daki Mannar Körfezi'nin deniz yosunlarını kullanarak elde ettikleri ZnO nanopartiküllerinin optik özelliklerini incelemiştir. Yaptıkları pH optimizasyon çalışmalarında pH 5,0-7,0 arasında herhangi bir pik gözlememiştir. Düşük pH'da, çinko nanopartiküllerinin daha büyük nanopartiküller oluşturmak için birikmesi, çekirdeklenme üzerinde tercih edildiğine inanılmaktadır. Ancak pH 9,0 ve üzeri ortam pH değerlerinde de absorpsiyon piki gözlenmemiştir. Maksimum verim pH 8,0 ortamında elde edilmiştir. Bizim çalışmamızda pH 6,0 optimum pH olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.14 incelendiğinde pH 8,0 ortamında Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezi diğer ortam pH'larında gerçekleşen yeşil senteze kıyasla daha yüksektir. ZnO nanopartiküllerinin sentezindeki zamana paralel absorpsiyon artışı burada da gerçekleşmiştir. pH 8,0 ortamında gerçekleşen yeşil sentezin sergilediği absorpsiyon değeri 1. saatin sonunda 0,02 civarındayken 4. saatin sonunda bu değer 0,05'in üzerindedir. pH 9,0, 10,0, 11,0 ortamlarında zamana bağlı absorpsiyon değerlerinde artış olmakla birlikte pH artışıyla yeşil sentezin absorpsiyon değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezi ZnCl₂ konsantrasyonunun 0,5 mM'dan 5 mM'a kadar artışı ile birlikte artış göstermiştir. En yüksek absorpsiyon değerleri 5 mM ZnCl₂ konsantrasyonunda elde edilmekle birlikte özellikle 4. saatin sonunda maksimum değer elde edilmiştir. 7 mM konsantrasyonda zamanın artışına ters olarak düşük absorpsiyon değerleri okunmuştur. ZnO nanopartiküllerinin yeşil sentezine dair elde edilen en düşük absorpsiyon değerleri ise 0,5 mM ZnCl₂ konsantrasyonunda gözlenmiştir.

Şekil 4.16'ya göre 0,5 mM FeCl₂-Fe₂Cl₃ konsantrasyonu ile elde edilen absorpsiyon değerleri zaman arttıkça azalmıştır. Burada en kararlı konsantrasyon olarak 1 mM öne çıkmaktadır. 1. ve 2. saatin sonunda absorpsiyon değerleri birbirine çok yakın iken 4. saatin sonunda oldukça yüksek absorpsiyon değerleri elde edilmiştir. Genel olarak gerek absorpsiyonun ölçülebilmesi, gerekse reaksiyonun takip edilebilir olması açısından da

nanopartikül sentezinin kinetiğinin izlenmesi için 1 mM konsantrasyon uygun görülmektedir.

SEM (Scanning Electron Microscope), temelde yüzey morfolojisinin görüntüsü alınmak istenen bir materyalin, elektronlar yardımıyla taranması sonucu görüntüler elde edilmesi esasıyla çalışmaktadır. Kaynakları tungsten uç olan elektronlar, taranmak istenen yüzeye gönderilmektedir. Ardından saçılan elektronların dedektör vasıtasıyla yakalanması sonucunda görüntü oluşturulmaktadır. Bu şekilde çalışmada yer alan ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin SEM analizi görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir.

SEM cihazı ile elde edilen görüntüler hem 10 µm, hem de 5 µm boyutlarında kaydedilmiştir. Bu amaçla 10000x ve 20000x büyütme oranları kullanılmıştır. Fe₃O₄ nanopartikül yapısı için kaydedilen SEM görüntüsünde daha çok birbirlerinin üstüne yerleşen, yumuşak yapılı olabileceğini düşündüren, daha çok toz zerresini andıran bir görüntü elde edilmiştir. Bu görüntü 10 µm boyutundaki nanopartikül yapılarının görüntüsüdür. Yapılan yüzey karakterizasyonu işlemi ile elde edilen bu nanopartikül yapılarının ortalama 30 ile 80 nm boyutları arasında olduğu belirlenmiştir.

ZnO nanopartikül yapısının görüntüsü 5 µm boyutunda alınmıştır. Bu görüntüde göze çarpan detay, nanopartikül yapısının daha çok dalgalı bir yüzey sergiliyor olmasıdır. Genellikle peroksidaz enzimi içeren sıvı, toz ve pul benzeri yapılarından oluşmakta olan ZnO nanopartikül oluşumlarının birleşim göstermesine engel olmaktadır. Ancak bu enzim sıvısının uçurulmasının ardından toz ve pul yapılarının bazı bölgelerde birleşim göstererek dalgalı görünüm sergilediği görülmektedir. ZnO nanopartiküllerinin yüzey karakterizasyon analizi ardından bu yapıların ortalama 60 ile 80 nm arasında değişiklik gösterdiği saptanmıştır.

Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR), ölçümü yapılmak istenen yapı içerisinde var olan elementler arasındaki bağ oluşumlarını tespit etmek amacıyla yapılmaktadır. Bu doğrultuda yapı içerisindeki bağ oluşumlarının belirli frekanslarda yaymış oldukları titreşimin ölçülmesi suretiyle, numunenin sahip olduğu yapısal oluşum

anlaşılabilmektedir. Bu durum ölçümü yapılan materyalin içerisindeki fonksiyonel grupların tespitinde yardımcı olmaktadır. ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin FT-IR karakterizasyonları sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

Şekil 4.18'de verilen ZnO nanopartikülüne ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, yeşil sentez yoluyla sentezlenen metal nanopartiküllerin stabilizasyon yeteneği ve bant genişliklerini ortaya koyarak biyomolekülü tespit etmek amacıyla yapılan bu analizde Zn-O bant oluşumunu göstermekte olan 510-564 cm⁻¹ aralığındaki absorbanı görebilmek mümkündür (Gnanasangeetha and Sarala 2014).

Geetha *et al.* (2016) yaptıkları çalışmada *Euphorbia milli* bitkisini kullanarak yeşil sentez yoluyla ZnO nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Yaptıkları karakterizasyon çalışmaları bünyesinde yer alan FT-IR analizini 400-4500 cm⁻¹ aralığında yapmışlardır. Araştırmacılar, 435 cm⁻¹'deki gözlenen transmitans bandını ZnO bağlanmasına karşılık geldiğini ve bunun ZnO parçacıklarının oluşumunu onayladığını belirtmişlerdir.

Şekil 4.19'da verilen Fe₃O₄ nanopartikül yapısına ait FT-IR spektrumunda, demir elementiyle oksijenin oluşturduğu bağ yapılarının salınımları yer almaktadır. Bu nanopartikül yapısının daha çok 200 ile 650 cm⁻¹ değerleri arasında salınım gösterdiği bilinmektedir. Bu doğrultuda grafikte de görüldüğü gibi yeşil sentez yoluyla elde edilen Fe₃O₄ nanopartikül yapısı 256 cm⁻¹ ile 636 cm⁻¹ arasında demir ile oksijen elementleri arasındaki spesifik bağları belirten salınımlar sergilemiştir.

Çalışmada kullanılan nanopartiküllerin kristalize yapılarının analizinin gerçekleştirilmesi için XRD yani X-Işını Kırınım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde her yapının ortaya koyacağı kırınım deseni farklı olacağından, yapının sahip olduğu simetrik ya da periyodik şekilde dizilmiş elementlerin düzlemsel yapısının tespiti sağlanabilmektedir. Bu amaçla ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin gerçekleştirilen XRD çalışması sonrasında bazı grafikler elde edilmiştir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de XRD analizi sonucunda elde edilen grafikler verilmiştir.

ZnO nanopartikülünün kristalize yapısını ortaya koymak adına yapılan XRD analizi grafiğinde, 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004 ve 202 düzlemleri tespit edilmiştir. ZnO nanopartikül yapısında bulunan atomların verilen düzlem uzaklıklarına karşılık gelen 31.77° , 34.40° , 36.22° , 47.61° , 56.58° , 62.85° , 66.41° , 67.93° , 69.08° , 72.54° ve 76.85° 2θ açısı değerlerinde konumlandığı grafikten elde edilmiştir. Bu durumda XRD grafiği, analizini gerçekleştirdiğimiz nanopartikülün ZnO nanopartikülü olduğunu doğrulamıştır.

Literatürde farklı yöntemlerle sentezlenen ZnO nanopartiküllerine yönelik yapılan karakterizasyon çalışmalarının neredeyse hepsinde XRD analiz sonuçları verilmiştir. Analizlerde genel olarak 100, 002, 101, 102, 110, 103, 112 düzlemleri mevcut olmakla birlikte en yüksek pik 101 düzleminde görülmektedir (Khalil *et al.* 2014; Davar *et al.* 2015; Geetha *et al.* 2016). Çalışmamızda elde ettiğimiz XRD spektrumunda bu çalışmalara paralel olarak 101 düzlemi en yüksek pik olarak karşımıza çıkmıştır.

Şekil 4.21'de görülen Fe_3O_4 nanopartiküllerine ait XRD spektrumunda elde edilen pikler, gerçekleştirilen yeşil sentez sürecinde istenilen nanopartikül yapısının elde edildiğini ortaya koymaktadır. Bu nanopartiküle spesifik olan 2θ değerleri 30° , 33° , 44° , 53° , 56° , 62° olarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda belirlenen düzlemler ise sırasıyla 220, 311, 400, 422, 511, 440'tır. Bu bilgiler ışığında Fe_3O_4 nanopartikül yapısının küresel bir form arz eden kristal yapısında olduğu tespit edilmiştir.

Euphorbia (*Euphorbia amygdaloides*) bitkisinden elde edilen peroksidaz enzimi katalizörlüğünde sentezlenen Fe_3O_4 ve ZnO nanopartiküllerinin antimikrobiyal aktivitesi *Acinetobacter calcoaceticus* strain ve *Pediococcus acidilactici* bakterilerine karşı disk difüzyon metodu kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan sentezlenen Fe_3O_4 ve ZnO nanopartiküllerinin buldukları yüzeyle etkileşiminin yüksek olmasının yanı sıra bakteri içerisine kolayca geçebileceği sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.2).

Acinetobacter cinsi, hareketli olmayan, aerobik ve Gram negatif kokobasiller olan 34 türden oluşmaktadır (Visca *et al.* 2011). Bakteriler yaygın olarak toprakta, aktif çamurda, suda, yiyeceklerde ve insan derisinde bulunmaktadır (Singh *et al.* 2016). Bakteriler abiyotik yüzeylerde yüksek oranda kurutulmuş koşullar altında hayatta kalabilmektedir (Pendleton *et al.* 2013).

Slman (2012) yaptığı çalışmada darbeli lazer ablasmanı ile sentezlediği ZnO nanopartiküllerinin antimikrobiyal aktivitesini Seftriakson (CRO), kloramfenikol (C), Penisilin (P) ve amoksisilin (AX) ile karşılaştırmalı olarak disk difüzyon yöntemini kullanarak incelemiştir. *Acinetobacter spp.*'de CRO ile 8 ± 2 mm, C ile 12 ± 1 mm, P ile 9 ± 2 mm, Ax ile 10 ± 1 mm inhibisyon çapı elde edilmiştir. ZnO nanopartikülleri ile kombine edilen C ile 15 ± 2 mm inhibisyon çapı elde edilmiştir.

Pediococcus acidilactici Gram pozitif bir kok türüdür. *P. acidilactici*, pH, sıcaklık ve ozmotik basınç geniş bir yelpazede büyüeyebilen homofermentatif bir bakteridir, bu nedenle sindirim sisteminde kolonize olabilmektedir (Klaenhammer 1993). ZnO ve Fe₃O₄ nanopartikülleri bu mikroorganizmada 23 mm'lik bir zon çapı oluşturmuşlardır.

Çizelge 4.3'te nanopartiküllerin immobilizasyon öncesinde ve sonrasındaki konsantrasyon ölçümleri ve bu ölçümlerin elde edildiği dalga boyları verilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda % immobilizasyon oranları hesaplanmıştır. Nanopartiküllerin *Luffa sponge* üzerine immobilizasyonları %90'ın üzerinde gerçekleşmiştir. Elde edilen % immobilizasyon oranları ile bu işlemin etkin bir şekilde gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır.

SEM analiz sonuçları genel olarak maddelerin topografik görüntü analizi için kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin *Luffa sponge* materyali üzerine immobilize edilmesiyle oluşturulan membran formlarının (*Luffa s.*, *Luffa s.+ZnO*, *Luffa s.+Fe₃O₄*, *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄*) SEM görüntüleri 4000X büyütme ile 20 µm boyutunda alınmıştır.

Çalışmada *Luffa sponge* hazırlanmasında NaOH kullanımı ile yumuşatma ve hamur haline getirme işlemi yapıldığını belirtmiştik. Tong *et al.* (2014) tarafından yapılan çalışmada *Luffa sponge*'nin %10 NaOH ve farklı oranlarda ve farklı uygulama süreleri ile KOH kimyasallarıyla muamelesi sonrası yapısındaki değişimler incelenmiştir. Alınan SEM görüntülerinde %10 NaOH ile 2 saatlik muamele ile *Luffa sponge* fibrillerinin daha açık hale geldiği lifler arasındaki sert tutunmanın yerini yer yer kırılmalara bıraktığı görülmektedir. Bizim SEM görüntülerimizde *Luffa sponge*'nin düzensiz, kaba, bükülmüş ve çok sayıda çukurluğa sahip olduğu ve NaOH kullanımıyla birlikte *Luffa sponge* fibrilleri daha açık hale geldiği için kullanılan nanopartiküllerin bu yapıda daha rahat tutundukları açıkça görülmektedir.

Luffa sponge selüloz yapısına oldukça benzerlik göstermektedir. Şekil 4.25'te yer alan FT-IR pikleri selüloza ait FT-IR pikleriyle yakınlık göstermektedir. 700-800 cm^{-1} arası bölgede OH gerilmeleri, 3900-3500 cm^{-1} arası bölgedeki pikler C-H gerilmeleri, 1000-1850 cm^{-1} arası bölgedeki C=O, C=C gerilmeleri ile eter yapıları mevcuttur. 3500 cm^{-1} civarında geniş bir pik gözlenmesi yapıda alkol veya fenolün göstergesi olmaktadır (Akerholm *et al.* 2004; Chen *et al.* 2014; Anonim 2017a).

Luffa sponge'ye ZnO nanopartikülünün immobilizasyonu 3500 cm^{-1} civarındaki geniş piki azaltmıştır. Ayrıca diğer pikleri de azaltmıştır. Ancak Fe_3O_4 nanopartikül kullanımı tersi bir etki göstermiştir ve bütün pikleri arttırmıştır. ZnO/ Fe_3O_4 nanopartikül kullanımıyla en düşük pikler elde edilmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküllerine yönelik yapılan çalışmalarda FT-IR analizlerine bakıldığında 580 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} civarlarında karakteristik pikler sergilediği görülmektedir (Rahman *et al.* 2012).

Şekil 4.26'da verilen XRD spektrumu incelendiğinde saf *Luffa sponge* membran formunun 2θ açılarında yaklaşık 18, 22 ve 35 çevresinde pikler sergilediği görülmektedir. Adewuyi and Pereira (2017) *Luffa sponge* üzerine yaptıkları çalışmada XRD ölçümleri almışlardır. Bu çalışmada elde edilen XRD spektrumunda 2θ açılarında yaklaşık 18 ve 22,5 çevresinde pikler görülmektedir. Bu çalışma ile bizim çalışmamızda XRD analizi açısından elde edilen veriler uyumluluk göstermektedir. Nanopartikül

kullanımı saf *Luffa sponge*'de görülen piklerin yerlerinde kayma olmasına neden olmuştur. Ayrıca pik şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Fe₃O₄ nanopartikül kullanımı 18 ve 22 çevresindeki en düşük pik şiddetini sergilerken ZnO/Fe₃O₄ nanopartikül kullanımı 35 civarındaki en düşük pik şiddetini sergilemiştir. Yapılan bir çalışmada $2\theta=35,70$ pikinden Fe₃O₄ nanopartikülünün spinel fazının sorumlu olduğu belirtilmiştir (Rahman *et al.* 2012).

Boya konsantrasyonu, adsorbent (*Luffa sponge*, *Luffa s.-ZnO*, *Luffa s.-Fe₃O₄*, *Luffa s.-ZnO/Fe₃O₄*) miktarı, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre optimum değerler belirlenmiştir.

Nicel analiz amacıyla kullanılan analitik yöntemler kalibrasyona ihtiyaç duymaktadır. Kalibrasyon, herhangi bir cihaz çıkışında ölçülen sinyalin sinyale sebep olan materyalin konsantrasyonu ile olan ilişkisinin doğru olarak belirlenmesi için yapılan bir işlemdir.

Direkt Mavi 15 azo boyası için yapılan adsorpsiyon ölçümleri önceden belirlenmiş olan 596 nm sabit dalga boyunda okunmuştur. Boya konsantrasyonları ve okunan absorbans değerleri ile oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 4.27'de gösterilmektedir. Şekil üzerinde inceleme yapıldığında elde edilen eğrinin bir doğru olduğu görülmektedir. Kalibrasyon grafiği R² değeri 0,9941 olduğundan dolayı eğim 0,0094 olarak kabul edilmiştir. Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonuna dair yapılan tüm yapılan optimizasyon çalışmalarında eğim olarak bu değer kullanılmıştır.

Şekil 4.28'da görüldüğü gibi Direkt Mavi 15 azo boyası ilk 15. dk'da bütün membran formları ile yaklaşık 80 mg/L qe değerine sahip olmuştur. 30., 45. ve 60. dk'da yapılan ölçümlerde 80-100 mg/L qe değeri elde edilmiştir. Ancak en yüksek değerler 45. dk'da alınan ölçümde öne çıktığından dolayı bu azo boya için optimum temas süresi 45 dk olarak kabul edilmiştir.

ZnO nanopartikülleri sahip oldukları yüksek fotokatalitik aktivite sayesinde birçok azo boyanın remediasyonu çalışmasında kullanılmıştır (Rasool and Lee 2016). Aynı zamanda Fe₃O₄ nanopartikülü de azo boya remediasyon çalışmalarında sade haliyle veya farklı materyallere immobilize edilerek çalışılmıştır (Sharma *et al.* 2016). *Luffa s.*+ZnO membran formu *Luffa s.*+Fe₃O₄ membran formu ile kıyaslandığında az da olsa daha düşük adsorpsiyon sağlamıştır. En yüksek adsorpsiyon *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formu ile elde edilmiştir.

Oluşturulan membran formları ile 50 mg/L konsantrasyondaki Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin adsorpsiyonu için yapılan pH optimizasyon çalışmalarında yapılan spektrofotometrik ölçümlerde pH 8,0 ortamında maksimum adsorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. pH 7,0 ortamında *Luffa s.*+ZnO ve *Luffa s.*+Fe₃O₄ membran formları ile elde edilen adsorpsiyon verilerine göre saf *Luffa s.* ile adsorpsiyon bu pH ortamında daha etkin bir adsorpsiyon sağlamıştır. Ancak pH 7,0 ortamında *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formu ile saf *Luffa s.* için aynı adsorpsiyon verileri gözlenmiştir (Şekil 4.29). Direkt Mavi 15 azo boyası için bütün spektrofotometrik ölçümler UV-vis spektrofotometre ile 596 nm sabit dalga boyunda okunmuştur.

Fenton prosesi yapılan bazı çalışmalarda Direkt Mavi 15 azo boyası için pH 3,0 ve pH 4,0 gibi oldukça asidik ortamlarda yüksek renksizleştirme oranı sağlanmıştır (Sun et al 2009; Weng *et al.* 2013). Oluşturulan membran formları ile pH 8,0 gibi nötre yakın alkali ortamda maksimum verim sağlanması işletme açısından avantaj oluşturmaktadır.

Şekil 4.30 incelendiğinde Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin membran formlarıyla adsorpsiyonunun 20 °C'de en yüksek adsorpsiyon pikleri sergilemiş olduğu anlaşılmaktadır. Ancak sıcaklık 20 °C'nin üzerinde giderek arttırıldığında membran formlarıyla adsorpsiyon ters orantı göstererek giderek azalma göstermiştir. Optimum sıcaklık değeri olarak kabul edilen 20 °C'nin oda sıcaklığına olan yakınlığı nedeniyle işletmeler açısından bu sonuç oldukça avantajlıdır.

Luffa s.+Fe₃O₄ membran formu 10 °C’de en yüksek adsorpsiyon verimini sergilerken diğer membran formları *Luffa s.*+Fe₃O₄ membran formundan oldukça düşük ve birbirine çok yakın adsorpsiyon performansları göstermiştir. *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ 10 °C ve 80 °C hariç diğer sıcaklık ortamlarında en etkili membran formu olarak öne çıkmıştır.

Katalizör olarak bakır hidroksit nitratın kullanıldığı Direkt Mavi 15 azo boyasının ıslak peroksit oksidasyonu ile degradasyonuna yönelik çalışmada 60 °C’de 10 dk ve 60 dk sonrasında yapılan ölçümlerden bu boyanın %85 ve %90 oranında degradasyon etkinliğinin elde edildiği belirtilmiştir (Zhan *et al.* 2011). Yapılan başka bir çalışmada ise Direkt Mavi 15 azo boyasının fenton reaksiyonu ile remediasyonu çalışılmıştır ve bu çalışmada 20 °C’den 40 °C’ye artan sıcaklık ortamına paralel olarak sistemin degradasyon etkinliği artmıştır (Sun *et al.* 2009). Bu çalışmalardaki sıcaklıklar oldukça yüksektir ve fazladan enerji tüketimine ve buna bağlı olarak maddi kayıplara neden olmaktadır. Bu açıdan çalışmamızda önerilen membran formları 20 °C’de sağladıkları etkin performans ile avantaj sağlamaktadır.

Şekil 4.31 incelendiğinde membran formları ile 200 mg/L konsantrasyonunda hazırlanan Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin adsorpsiyonu en yüksek değere sahip olmuştur. 200 mg/L konsantrasyonda hazırlanan Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin *Luffa s.*+ZnO, *Luffa s.*+Fe₃O₄ ve *Luffa s.*+ZnO/Fe₃O₄ membran formları ile adsorpsiyonları diğer konsantrasyonlarda (10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L) hazırlanan azo boya çözeltilerinin adsorpsiyonlarına göre en yüksek değerleri göstermiştir. Nanopartikül kullanımı adsorpsiyonu oldukça olumlu yönde etkilemiştir. Saf *Luffa sponge* membran formu boya adsorpsiyonunda nanopartikül yüklü membran formlarına kıyasla oldukça düşük verim göstermiştir.

0,025 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,3 g, 0,5 g *Luffa sponge* miktarları kullanılarak oluşturulan membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boya çözeltisinin adsorpsiyon çalışmasında birbirine yakın adsorpsiyon değerleri okunmuştur. Denemede kullanılan tüm *Luffa sponge* miktarları ile oluşturulan nanopartikül yüklü membran formları ile azo boya çözeltisinin adsorpsiyon çalışmasında aynı miktarda kullanılan saf *Luffa sponge*

membran formuna kıyasla daha yüksek adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. 0,025 g *Luffa sponge* miktarı ile en yüksek % giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.32).

Kesraoui *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada Alpasit Mavisinin *Luffa sponge* ile biyosorpsiyonu çalışılmıştır. Bu çalışmada yapılan optimizasyonlarda 20 mg/L konsantrasyona sahip boya pH 2,0 ortamında 2 saat sonunda 1 g *Luffa sponge* fibrilleri ile maksimum verim elde edilmiştir. Bizim çalışmamızda ise 0,025 gr adsorbent miktarıyla en yüksek verim sağlanmıştır. Ayrıca nanopartikül yüklenmesi ile bu durum daha etkin bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

SEM görüntüleri 8000x büyütme ile 10 µm boyutunda alınmıştır. Direkt Mavi 15 azo boyasının membran formlarını bir örtü gibi sardığı görülmektedir.

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi *Luffa sponge* materyali ile oluşturulan membran formları özellikle 1000 cm⁻¹'de % geçirgenlikte önemli pikler sergilemiştir. Aynı zamanda yaklaşık 500 cm⁻¹'de ve 3350 cm⁻¹ civarında belirli pikler gözlenmiştir. Burada aslında *Luffa sponge*'nin selüloz yapısına özgü FT-IR bantları görülmektedir. 3350 cm⁻¹ civarındaki -OH grupları 2800-2900 cm⁻¹ civarında ise C-H bantları bulunmaktadır (Siqueira *et al.* 2013). *Luffa sponge* membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonunda özellikle Fe₃O₄ nanopartikül yüklü membran formları için FT-IR bantlarında artış gözlenmiştir. ZnO nanopartikül yüklü membran formları ile boya adsorpsiyonunda diğer membran formlarına göre % geçirgenlik yüksektir.

Luffa sponge membran formuna ait XRD spektrumunda 2θ=15, 20, 38 alanlarında pik gözlenmiştir. Pik şiddeti 2θ=20 alanında 30000'in üzerindedir. Ancak Direkt Mavi 15 azo boyasının bu membran formu ile adsorpsiyonuna ait XRD spektrumunda 2θ=20 alanı 2θ=22 alanına kaymıştır ve pik şiddeti bu alanda 60000'e yaklaşmıştır. Ayrıca 2θ=35, 38, 43, 50 alanlarında ek pik gözlenmiştir. Nanopartikül yüklü membran formları Direkt Mavi 15 azo boyasını adsorpladığında XRD spektrumlarında ciddi değişiklikler sergilemişlerdir. Bu membran formları saf *Luffa sponge* membran formuna kıyasla oldukça düşük XRD pikleri sergilerken boya adsorpsiyonundan sonra özellikle

$2\theta=15$, 20 alanlarında oldukça yüksek XRD pikleri sergilemişlerdir. Bu azo boyanın adsorpsiyonunda ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerini ayırıcı bir özellik XRD spektrumunda gözlenmemiştir. Değerler birbirine oldukça yakınlık göstermiştir (Şekil 4.35).

Denge çözeltisindeki sabit sıcaklıkta adsorbe edilen madde miktarı ile konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorban izotermi teorik ve pratik açıdan önemlidir. Solüsyondan boya uzaklaştırmak amacıyla bir adsorpsiyon dizaynı optimize etmek için denge eğrisi için en uygun korelasyonu kurmak önemlidir. Bu nedenle, Langmuir ve Freundlich modelleri olarak bilinen ve yaygın olarak kullanılan iki izoterm eşitliği uygulanmıştır (Kalkan vd 2014).

Langmuir adsorpsiyon izotermi genellikle bir adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesini tanımlamak için kullanılmaktadır. Yapılan Langmuir izoterm çalışmasında en yüksek Qm değeri 274,6 mg/g ile *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* membran formu ile en düşük Qm değeri ise 45,0 mg/g ile saf *Luffa sponge* membran formu ile elde edilmiştir. En yüksek b değeri 1,186 L/mg'a sahip saf *Luffa sponge* membran formu ile en düşük b değeri 0,06 L/mg'a sahip *Luffa s.+ZnO/Fe₃O₄* membran formu ile sağlanmıştır. *Luffa s.+Fe₃O₄* için Langmuir modelin linear form uygulamasıyla yüksek korelasyon katsayısı R² (0,9605) sağlanmıştır. Bu durum bu membran formu için Langmuir izoterminin sorpsiyon sisteminin iyi bir model sağladığını göstermektedir (Çizelge 4.9).

Freundlich izoterm modeli, bir sıvıdan katı bir yüzeye olan çözünen maddelerin adsorpsiyonunu tanımlayan ampirik bir ilişki olup, birkaç adsorpsiyon enerjisine sahip farklı alanların dahil olduğunu varsaymaktadır. Freundlich sabitleri adsorbanın sorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgilidir. Yüksek K_F ve n değerleri yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret etmektedir. n değerinin büyüklüğü adsorpsiyonun uygunluğunun bir göstergesidir (Kalkan vd 2014). 2,65 n değeri ile *Luffa s.+ZnO* membran formu Freundlich izotermine göre iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmakla birlikte R² (0,9885) değerine göre saf *Luffa sponge* membran formu oldukça avantajlıdır (Çizelge 4.10).

10, 25 ve 50 mg/L konsantrasyondaki boya çözeltilerinin çalışmada kullanılan membran formları ile adsorpsiyonunun birinci dereceden ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerine uygunluğu araştırılmıştır. Çizelge 4.11 incelendiğinde saf *Luffa sponge* membran formu ile boya adsorpsiyonunda birinci ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiklerinde $q_{e_{deneyse}}$ ve $q_{e_{hesaplanan}}$ değerleri arasında oldukça yüksek fark vardır. Ayrıca R^2 değerleri incelendiğinde ikinci dereceden kinetiğin uygunsuz olduğu açıkça görülmektedir. *Luffa s.+ZnO* membran formu ile 10 mg/L konsantrasyondaki azo boyanın adsorpsiyonu ikinci dereceden reaksiyon kinetiğinde $q_{e_{deneyse}}$ ve $q_{e_{hesaplanan}}$ değerleri arasında diğer konsantrasyonlara kıyasla daha düşük fark bulunmaktadır. Ancak R^2 değerlerini göz önünde bulundurduğumuzda birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygunluk söz konusu olmaktadır. Fe_3O_4 nanopartikül yüklü membran formlarıyla 25 mg/L konsantrasyondaki azo boyanın ise genel anlamda R^2 değerleri açısından ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine daha uygun olduğunu görmekteyiz.

ΔG° bütün membran formları ile Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonunda sıcaklık arttıkça azalmıştır. Bu durum, Direkt Mavi 15 azo boya adsorpsiyonunun fizibilitesinde ve spontanlık derecesinde artan bir eğilimi göstermektedir. ΔG° 'nin negatif değerlere sahip olması Direkt Mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonunun spontan (kendiliğinden) olduğunu ifade etmektedir.

ΔH° 'nin negatif değerleri, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik yapısını doğrulamaktadır. Dolayısıyla, *Luffa sponge* ve nanopatikül kullanımı ile oluşturulan membranlar ile Direkt mavi 15 azo boyasının adsorpsiyonu doğada bir kimyasaldır.

ΔS° 'nin pozitif değerleri adsorbent ile Direkt Mavi 15 azo boyasının katı çözelti arayüzünde artan bozukluğu ve raslantısallığı göstermektedir (Kalkan vd 2014). Fe_3O_4 nanopartikül immobilize edilen membran formlarında bu durum gözlenmiştir (Çizelge 4.12).

5.2. Sonuç

Bu çalışmada ülkemizde Akdeniz ve Ege Bölgeleri'nde yetişen *Luffa sponge* bitkisinin membran formu olarak Direkt Mavi 15 azo boyar maddesinin adsorpsiyonundaki etkinliği çalışılmıştır. Ayrıca bu membran formuna ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin immobilizasyonu yapılarak yeni membran formları oluşturulmuştur ve nanopartikül kullanımının *Luffa sponge*'nin azo boyar madde giderimi etkinliğini arttırdığı yapılan analizlerle ortaya konmuştur.

Çalışmada kullanılan ZnO ve Fe₃O₄ nanopartikülleri çevreci bir yaklaşım izlenerek yeşil sentez yöntemi ile *Euphorbia amygdaloides*'den kısmi olarak saflaştırılan peroksidaz enzimi katalizörlüğünde elde edilmiştir. Literatür taramalarında bu bitkiden faydalanılarak ZnO ve Fe₃O₄ nanopartiküllerinin yeşil sentezine yönelik bir çalışma bulunmamaktadır. Bu açıdan çalışma her aşaması ile bilimsel literatüre katkıda bulunmuştur.

Luffa sponge bitkisi üzerine tarafımızdan çalışma yapılması bu bitkinin tanıtımı, bilimsel platformdaki önemini anlaşılması, çevreci bir yaklaşımla azo boyaların gideriminde kullanımına yönelik avantajların verilerle ortaya konmasını sağlamıştır. Dolayısıyla bu araştırmanın bitkinin diğer kullanım olanaklarına dair araştırmaları arttıracığı beklenilmektedir.

KAYNAKLAR

- Achwal, W.B., 1999. Decolourisation of textile wastewater by formation of dye stuff inclusion complexes with cucurbituril. *Colourage*, 46, 33-34.
- Adams, L.K. Lyon, D.Y. Alvarez, P.J.J., 2006. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂ and ZnO water suspensions. *Water Research*, 40, 3527-3532.
- Adewuyi, A., Pereira, F.V. 2017. Isolation and surface modification of cellulose from underutilized *Luffa cylindrica* sponge: A potential feed stock for local polymer industry in Africa. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, In press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2016.12.003>
- Ahmad, N. Sharma, S. Alam, M.K. Singh, V.N. Shamsi, S.F. Mehta, B.R. Fatma, A., 2010. Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids Surf B: Biointerfaces*, 81, 81–86.
- Akerholm, M., Hinterstoisser, B., Salmen, L. 2004. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339, 3, 569–578.
- Akhtar, N. Iqbal, J. Iqbal, M., 2003a. Microalgal-luffa sponge immobilized disc: a new efficient biosorbent for the removal of Ni(II) from aqueous solution. *Letters in Applied Microbiology*, 37, 149-153.
- Akhtar, N. Saeed, A. Iqbal, M. 2003b. *Chlorella sorokiniana* immobilized on the biomatrix of vegetable sponge of *Luffa cylindrica*: a new system to remove cadmium from contaminated aqueous medium. *Bioresource Technology*, 88, 163-165.
- Akkaya, G. Uzun, I. Guzel, F., 2007. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. *Dyes Pigments*, 73, 168-177.
- Aksoy, T., 2011. Farklı kaliks[n]aren bağlı manyetik nanopartiküllerin hazırlanması ve toksik bazı aromatik amin ve azo boyaların uzaklaştırılmasında kullanılması. Y. Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40, 1347-1361.
- Aksu, Z., 2001. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Engineering Journal*, 7, 79-84.
- Alaton, I.A. Balcioğlu, I.A. Bahnemann, D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 36, 1143-1154.
- Alaton, İ.A. and Teksoy, S., 2007. Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigments*, 73, 31-39.
- Alvarez-Ayuso, E. Garcia-Sanchez, A. Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37, 4855-4862.
- Anandan, S. Lee, G.J. Chen, P.K. Fan, C. Wu, J.J., 2010. Removal of orange II dye in water by visible light assisted photocatalytic ozonation using Bi₂O₃ and Au/Bi₂O₃ nanorods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 9729–9737.

- Aniş, P. and Eren, H.A., 1998. Boyahane atıksularından rengin uzaklaştırılmasında uygun teknolojilerin gözden geçirilmesi. *Tekstil Terbiye & Teknik*, 3(31), 74-79.
- Anonim, 2017a. http://www.academia.edu/1749582/FT-IR_spektroskopisi
- Anonim, 2017b. <https://prezi.com/v6okdvj0dbnr/effect-of-temperature-on-peroxidase/>
- Arami, M. Salehia, R. Mahmoodib, N.M. Bahramia, H. Khorramfara, S., 2010. Novel biocompatible composite (Chitosan–zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 80(1), 86-93.
- Armagan, B. Turan, M. Celik, M.S. 2004. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 170, 33-39.
- ASTM E 2456-06. 2006. Terminology for Nanotechnology. ASTM International.
- Atun, G. Hisarli, G. Sheldrick, W.S. Muhler, M., 2003. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on Fuller's earth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 32-39.
- Ayhan, A., 2004. Yeni bir teknolojik çağın kapısı aralanırken: Nanoteknoloji", S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Konya. İpek Yolu Dergisi, Konya Ticaret Odası, Mart 2004 Sayısı
- Bal, K.E. and Bal, Y., 2004. Gross morphology and absorption capacity of cell fibers from the fibrous vascular system of loofah (*Luffa cylindrica*). *Textile Research Journal*, 74, 241-247.
- Barakat, M.A. Kuhn, J.N. Qayyum, E. Castillo, V.A. Warrington, K., 2013. Immobilization of silver-based bimetallic nanoparticles on titania-support for photocatalysis. *Journal of Physics: Conference Series*, 431(1), 12-20.
- Barron A.R. and Anderson, R., 2005. Reaction of hydroxyfullerene with metal salts: A route to remediation and immobilization. *Journal of the American Chemical Society*, 127(30), 10458-10459.
- Basavegowda, N., Magar, K.B.S., Mishra, K., Lee, Y.R. 2014a. Green fabrication of ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their novel catalytic applications for the synthesis of biologically interesting benzoxazinone and benzthioxazinone derivatives. *New J Chem*, 38(11):5415-5420.
- Basavegowda, N., Mishra, K., Lee, Y.R. 2014b. Sonochemically synthesized ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3, 4-c] quinoline-1,3-dione derivatives. *RSC Adv*, 4(106):61660–61666.
- Başbüyük, M. and Forster, C.F., 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Batzias, F.A. and Sidiras, D.K., 2007. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, 98, 1208-1217.
- Baykal, A. Amir, M.D. Kurtan, U., 2015. Synthesis and application of magnetically recyclable nanocatalyst Fe₃O₄@Nico@Cu in the reduction of azo dyes. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 1280-1286.
- Baykal, A. Kurtan, U. Sözeri, H., 2015. Recyclable Fe₃O₄@Tween20@Ag nanocatalyst for catalytic degradation of azo dyes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25, 921-929.

- Behera, S. Mohanty, R.C. Ray, R.C., 2012. Ethanol fermentation of sugarcane molasses by *Zymomonas mobilis* MTCC 92 immobilized in *Luffa cylindrica* L. sponge discs and Ca-alginate matrices. *Brazilian Journal of Microbiology*, 43, 1499-1507.
- Benguella, B. and Benaissa, H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 36, 2463-2474.
- Bhattacharya, A.K. and Mandal, S.N., 2006. Improved decolorization of reactive dye effluents using coagulant aid and polyelectrolyte. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 10(1), 13-16.
- Billaud, C., Louarme, L., Nicolas, J. 1999. Comparison of peroxidases from barley kernel (*Hordeum vulgare* L.) and wheat germ (*Triticum aestivum* L.): Isolation and preliminary characterization. *J. Food Biochem.*, 23,145–172.
- Bonderer, L.J. Studart, A.R. Gauckler, L.J., 2008. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films. *Science*, 319, 1069-1073.
- Boxall, A.B.A. Tiede, K. Chaudhry, Q., 2007. Engineered nanomaterials in soils and water: how do they behave and could they pose a risk to human health?. *Nanomedicine*, 2(6), 919-927.
- Boynard, C.A. and D’Almeida, J.R.M., 2000. Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (*Luffa cylindrica*)-polyester composite materials. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 39, 489-499.
- Bozkan, H. 2012. Azo boyaların zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi. Yüksek lisans tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Buazar, F., Bavi, M., Kroushawi, F., Halvani, M., Khaledi-Nasab, M.A., Hossieni, S.A. 2016. Potato extract as reducing agent and stabiliser in a facile green one-step synthesis of ZnO nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11 (3),175-184.
- Cai, L.M.T. Ma, H. Kim, H., 2013. Cotransport of titanium dioxide and fullerene nanoparticles in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 47, 5703-5710.
- Calabro, V. Drioli, E. Matera, F., 1991. Membrane distillation in the textile wastewater treatment. *Desalination*, 83, 209-224.
- Cansaran-Duman, D. Hamutoğlu, R. Dinçsoy, A.B. Aras, S., 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
- Carp, O. Huisman, C.L. Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.
- Chang, J.S. Govindwar, S.P. Saratale, G.D. Saratale, R.G., 2011. Fixed-bed decolorization of Reactive Blue 172 by *Proteus vulgaris* NCIM-2027 immobilized on *Luffa cylindrica* sponge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(3), 494-503.
- Chang, Y.C. Chen, D.H., 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 446-451.
- Chen, C., LuoWen, J., Tong, Q. 2014. Elemental analysis, chemical composition, cellulose crystallinity, and FT-IR spectra of *Toona sinensis* wood. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 145 (1), 175-185.

- Chen, C.C. and Lu, C.S. 2007. Mechanistic studies of the photocatalytic degradation of Methyl Green: an investigation of products of the decomposition processes. *Environmental Science and Technology*, 41, 4389-4396.
- Chen, G.H. Fu, B.S. Cai, C.J. Lu, M.Q. Yang, Y. Yi, S.H. Xu, C. Li, H. Wang, G.S. Zhang, T., 2008. A single-center experience of retransplantation for liver transplant recipients with a failing graft. *Transplantation Proceedings*, 40, 1485-1487.
- Chen, J.P. and Lin, T.C., 2005. *Loofa sponge* as a scaffold for culture of rat hepatocytes. *Biotechnology Progress*, 21, 315-319.
- Chen, J.P. and Lin T.C., 2006. High-density culture of hepatocytes in a packed-bed bioreactor using a fibrous scaffold from plant. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 192-198.
- Chen, Z. and Mabrouk, P.A. 2010. Isolation and purification of soyabean peroxidase from “monstew” Chinese soybeans. <http://www.webclerainghouse.net/volume/Find Article>
- Cho, I.H. Kim, Y.G. Yang, J.K. Lee, N.H. Lee, S.M., 2006. Solarchemical treatment of groundwater contaminated with petroleum at gas station sites: ex situ remediation using solar/TiO₂ photocatalysis and solar photo-fenton. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 4, 457-473.
- Cho, I.H. Park J.H. Kim, Y.G., 2005. Oxidative degradation and toxicity reduction of trichloroethylene (TCE) in water using TiO₂/solar light, comparative study of TiO₂ slurry and immobilized systems. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 40, 1033-1044.
- Chong, M.N. Jin, B. Chow, C.W.K. Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44, 2997-3027.
- Chou, T.P. Zhang, Q.F. Fryxell, G.E. Cao, G.Z., 2007. Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency. *Advanced Materials*, 19, 2588-2592.
- Chowdhury, S.R. Ernest, K.Y. Allen, R.P. 2010. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles. *Environmental Earth Sciences*, 64(2), 411-423.
- Chu, H.C. and Chen, K.M., 2002. Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 37, 1129-1134.
- Chung, K.T. and Cerniglia, C.E., 1992. Mutagenicity of azo dyes: structure–activity relationship. *Mutation Research*, 77, 201-220.
- Converso, D.A., Fernandez, M.E., 1995. Peroxidase isozymes from wheat germ: Purification and properties. *Phytochemistry*, 40, 1341–1345.
- Corso, C.R. and De Almeida, A.C.M., 2009. Bioremediation of dyes in textile effluents by *Aspergillus oryzae*. *Microbial Ecology*, 57(2), 384-390.
- Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085.
- Dakiky, M. Khamis, M. Manassra, A. Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540.

- Dash, S., Nath, L.K., Bhise, S., Bhuyan, N. 2005. Antioxidant and antimicrobial activities of *Heracleum nepalense* Don root. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 4(1), 341-347.
- Davar, F., Majedi, A., Mirzaei, A. 2015. Green Synthesis of ZnO Nanoparticles and Its Application in the Degradation of Some Dyes. *J Am Ceram Soc*, 98 (6), 1739–1746.
- DeFriend, K.A.Wiesner, M.R. Barron, A.R., 2003. Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 224, 11-28.
- Del'ee, W. Neill, C.O. Hawkes, F.R. Pinheiro, H.R.M., 1998. Anaerobic treatment of textile effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73, 323-335.
- Demir, H. Atikler, U. Balköse, D. Tihminlioglu, F., 2006. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-luffa fiber composites. *Composites Part A*, 37, 447-456.
- Demir, N. Güngör, A.A. Demir, Y., 2008. Purification of peroxidase from latex of *Euphorbia* (*Euphorbia amygdaloides*) and investigation of kinetic properties. *Asian Journal of Chemistry*, 20 (1), 477-482.
- Di, Z.C. Ding, J. Peng, X.J. Li, Y.H. Luan, Z.K. Liang, J., 2006. Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles. *Chemosphere*, 62, 861-865.
- Dicko, M.H., Gruppen, H., Hilhorst, R., Voragen, A.G., Berkel, W.J.V. 2006. Biochemical characterization of the major sorghum grain peroxidase. *FEBS J.*, 273, 2293–2307.
- Doğan, M. Özdemir, Y. Alkan, M., 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. *Dyes Pigments*, 75, 701-713.
- Dos Santos, A.B. Cervantes, F.J. Van Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12), 2369-2385.
- Du, J. Yang, B. Fan, L. Zhu, Y., 2014. Multifunctional homopolymer vesicles for facile immobilization of gold nanoparticles and effective water remediation. *ACS Nano*, 8 (5), 5022-5031.
- Elfeky, S.A. and Al Sherbini, A.A., 2011. Photocatalytic decomposition of Trypan Blue over nanocomposite thin films. *Kinetics and Catalysis*, 52(3), 391-396.
- Espantaleon, A.G. Nieto, J.A. Fernandez, M. Marsal, A., 2003. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24, 105-110.
- Eyvaz, M. Bayramoğlu, M. Kobya, M., 2006. Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme. *İtÜdergisi /E Su Kirlenmesi Kontrolü*, 16(1), 55-65.
- Fabregata, A. Athalathila, S. Fonta, J. Fortuny, A. Stübera, F. Bengoaa, C., 2015. New sludge-based carbonaceous materials impregnated with different metals for anaerobic azo-dye reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 104–112.
- Fan, G. Qin, L.C.W. Zhou, C. Gomes, H. Zhou, D., 2013. Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the

- remediation of PCBs contaminated soils. *Separation and Purification Technology*, 114, 64-72.
- Fan, M. Fan, J. Guo, Y. Wang, J., 2009. Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2), 904-910.
- Fang, G.U.Y.S. Tian, C. Zhang, G. Zhou, D., 2012. Degradation of 2,4-D in soils by Fe₃O₄ nanoparticles combined with stimulating indigenous microbes. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(3), 784-793.
- Fattorusso, E. Corea, G. Di Pietro, A. Dumontet, C. Lanzotti, V., 2009. *Jatrophone diterpenes* from *Euphorbia spp.* as modulators of multidrug resistance in cancer therapy. *Phytochemistry Reviews*, 8(2), 431-447.
- Fava, P. Camacho, G., 1997. La Luffa come materiale ammortizzante. *Rassegna dell'imballaggio*, 5, 72-74.
- Felder, R.M. Rousseau, R.W. 2000. *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3rd ed., p. 275-278, Wiley, Newyork,
- Forgacs, E. Cserhati, T. Oros, G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters. *Environment International*, 30, 953-971.
- Fortner, J.D. Lyon, D.Y. Sayes, C.M. Boyd, A.M. Falkner, J.C. Hotze, E.M. Alemany, L.B. Tao, Y.J. Guo, W. Ausman, K.D. Colvin, V.L. Hughes, J.B., 2005. C60 in water: nanocrystal formation and microbial response. *Environmental Science and Technology*, 39(11), 4307-4316.
- Freundlich.H., "Colloid and Capillary Chemistry", Methuen, London, 1926.
- Gardea-Torresdey, J.L. Peralta-Videa, J.R. Trujillo-Reyesa, J., 2014. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution?. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 487-503.
- Geetha, M.S., Nagabhushana, H., Shivananjaiiah, H.N. 2016. Green Mediated Synthesis and Characterization of ZnO Using *Euphorbia Milli Latex* as Fuel. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 5 (4), 158-163.
- Ghali, L. Msahli, S. Zidi, M. Sakli, F., 2009. Effect of pretreatment of luffa fibres on the structural properties. *Materials Letters*, 63, 61-63.
- Gnanasangeetha, D., Sarala, T.D. 2014. Benign ZnO Nanoparticle as a practical Adsorbent for Removal of As³⁺ Embedded on Activated silica using *Ocimum Sanctum*, *Discovery*, 16(46), 33-41.
- Gong, Y. Liu, Y. Xiong, Z. Kaback, D. Zhao, D., 2012. Immobilization of mercury in field soil and sediment using carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles. *Nanotechnology*, 23(29), 294007.
- Gore, D.B. and Camenzuli, D., 2013. Immobilization and encapsulation of contaminants using silica treatments: A Review. *Remediation Journal*, 24 (1), 49-67.
- Goyal, P., Chugh, L.K. 2014. Partial purification and characterization of peroxidase from pearl millet (*Pennisetum glaucum*[L.] r. br.) grains. *Journal of Food Biochemistry*, 38, 150-158.
- Gökçay, C.F. and Özkan-Yücel, U.G., 2014. Effect of anaerobic azo dye reduction on continuous sludge digestion. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 42(10), 1457-1463.
- Gönder, Z.B. and Barlas, H., 2005. Fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ Giderimi. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-18 Kasım, İstanbul, 562-567.

- Gupta, N. Singh, H.P. Sharma, R.K., 2011. Metal nanoparticles with high catalytic activity in degradation of methyl orange: an electron relay effect. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335, 248-252.
- Gül, Ş. Özcan, Ö. Erbatur, O., 2007. Ozonation of C.I. Reactive Red 194 and C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution in the presence of granular activated carbon. *Dyes Pigments*, 75, 426-431.
- Güngör, A.A., Demir, Y., Demir, N. 2008. Purification of peroxidase from latex of *Euphorbia* (*Euphorbia amygdaloides*) and investigation of kinetic properties. *Asian Journal of Chemistry*, 20 (1), 477-482.
- Hassan, M.M. and Hawkyard, C.J., 2007. Decolorisation of effluent with ozone and re-use of spent dyebath, In R. M. Christie (Ed.), *Environmental aspects of textile dyeing* (pp. 149–190). Woodhead, Cambridge, England.
- Haverkamp, R. and Marshall, A., 2009. The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: limits on accumulation. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 1453-1464.
- Ho, Y.S. and McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Ho, Y.S. Chiang, T.H. Hsueh, Y.M., 2005. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a bioadsorbent. *Process Biochemistry*, 40 (1), 119-124.
- Ho, Y.S. Chiu, W.T. Wang, C.C., 2005. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96, 1285-1291.
- Hu, J. and Chen, G., 2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18), 4528-4536.
- Hu, J. Chen, G.H. Lo, I.M.C., 2006. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 132, 709-715.
- Hu, Y., Wu, J., Luo, P., Mo, Y. 2012. Purification and partial characterization of peroxidase from lettuce stems. *Afr. J. Biotechnol.* 11, 2752–2756.
- Huang, J. Chu, S. Chen, J. Chen, Y. Xie, Z., 2014. Enhanced reduction of an azo dye using henna plant biomass as a solidphase electron donor, carbon source, and redox mediator. *Bioresource Technology*, 161, 465-468.
- Ingber, D.E., 1997. Tensegrity: the architectural basis of cellular mechano transduction. *Annual Review of Plant Physiology*, 59, 559-575.
- Işık, M. and Sponza, D.T., 2005. Substrate removal kinetics in an upflow anaerobic sludge blanket reactor decolorising simulated textile wastewater. *Process Biochemistry*, 40, 1189-1198.
- Işık, P. Karakoç, V. Akgöl, S. Aksöz, E. Denizli, A., 2012. Poly(hydroxyethyl methacrylate) based magnetic nanoparticles for plasmid DNA purification from *Escherichia coli* lysate. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1133-1140.
- Jing, Z.H. and Zhan, J.H., 2008. Fabrication, Gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates. *Advanced Materials*, 20, 4547-4551.
- John, M.J. and Thomas, S., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, 343-364.
- Johnson, A. Merilis, G. Hastings, J. Palmer, M.E. Fitts, J.P. Chidambaram, D., 2013. Reductive degradation of organic compounds using microbial nanotechnology. *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (1), 27-31.

- Joshi, M. and Purwar, R., 2004. Developments in new processes for colour removal from effluent. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 34, 58-71.
- Jumasiah, A., Chuah, T.G., Gimbon, J., T.S.Y. Choong, Azani I, 2005, Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: Sorption equilibrium and kinetics studies, *Desalination*, 186: 57-64.
- Kalkan, E., Nadaroğlu, H., Çelebi, N., Tozsin, G. 2014. Removal of textile dye Reactive Black 5 from aqueous solution by adsorption on laccase-modified silica fume. *Desalination and Water Treatment*, 52, 31-33, 6122-6134.
- Kapoor, A. Viraraghavan, T. Cullimore, D.R., 1999. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 70, 95-104.
- Kar, S. Swain, M.R. Ray, R.C., 2009. Statistical optimization of alpha-amylase production with immobilized cells of *Streptomyces erumpens* MTCC 7317 in *Luffa cylindrica* L. sponge discs. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 152, 177-188.
- Karcher, S. Kornmüller, A. Jekel, M., 1999. Removal of reactive dyes by sorption/complexion with cucurbituril. *Water Science and Technology*, 40, 425-433.
- Karn, B. Kuiken, T. Otto, M., 2009. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Environ Health Perspect*, 117, 1823-1831.
- Kaspera, R., McCue, P., Shetty, K. 2001. Partial purification of a basic guaiacol peroxidase from fava bean (*Vicia faba* L.): Characterization of enzyme stability following elicitor treatment. *Food Biotechnol.*, 15,99–111.
- Kaykıoğlu, G. and Debik, E., 2006. Color removal from textile wastewater with anaerobic treatment processes. *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 4, 59-68
- Keskinkan, O. Goksu, M.Z.L. Yuceer, A. Basibuyuk, M. Forster, C.F. 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2), 179-183.
- Kesraoui, A., Moussa, A., Ben Ali, G., Seffen, M. 2016. Biosorption of alpacide blue from aqueous solution by lignocellulosic biomass: *Luffa cylindrica* fibers.
- Khalil, M.I., Al-Qunaibit, M.M., Al-zahem, A.M., Labis, J.P. 2014. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex. *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (6), 1178–1184.
- Khan, A., Rahman, M., Islam S. 2007. Antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Tuberos Roots of *Amorphophallus campanulatus*. *Turkish Journal of Biology*, 31, 167-172.
- Khan, M.J. Husain, Q. Ansari, S.A., 2013. Polyaniline-assisted silver nanoparticles: a novel support for the immobilization of α -amylase. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 1513-1522.
- Khurshid, S., Qureshi, M.Z., Ibrahim, A., Nawaz, Z., Sajid, A., Ikram, M. 2012. Production and purification of horseradish peroxidase in Pakistan. *Int. J. Phys. Sci.* 7, 2706–2712.
- Klaenhammer T.R. 1993. Genetics of bacteriocins produced by lactic acid bacteria. *FEMS Microbiol. Rev.* 12, 39S-85S.
- Kobyas, M., 2004. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon, kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, 91, 317-321.

- Kocaer, F.O. and Alkan, U., 2002. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1), 47-55.
- Kochhar, S.L., 1995. *Economic Botany in Tropics*. New Delhi: Rajiv Beri; Macmillan India Ltd;
- Komalam, A. Muraleegharan, L.G. Subburaj, S. Susheela, S. Babu, A. George, S., 2012. Designed plasmonic nanocatalysts for the reduction of eosin Y: absorption and fluorescence study. *International Nano Letters*, 2, 26-34.
- Kornaros, M. and Lyberatos, G., 2006. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 95-102.
- Kouakou, T.H., Due, E.A., Kouadio, N.E.J.P., Niamke, S., Kouadio, Y.J., Merillon, J.M. 2008. Purification and characterization of cell suspensions peroxidase from cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 157, 575–592.
- Krcmar, D. Dalmacija, M. Dalmacija, B. Prica, M. Trickovic, J. Karlovic, E., 2013. Evaluating the necessity for thermal treatment in clay-based metal immobilization techniques as an environmentally acceptable sediment remediation process. *Journal of Soils and Sediments*, 13(7), 1318-1326.
- Kumar, U., 2006. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and waste water. *Scientific Research and Essays*, 1(2), 33-37.
- Kumbhakar, P., Singh, D., Tiwary, C.S., Mitra, A.K. 2008. Chemical synthesis and visible photoluminescence emission from monodispersed ZnO nanoparticles. *Chalcogenide Letters*, 5 (12), 387-394.
- Kuo, T.J. Lin, C.N. Kuo, C.L. Hung, M.H., 2007. Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 19(21), 5143–5147.
- Kurbanova, R. Mirzaoglu, R. Ahmedova, G. Şeker, R., Özcan, E., *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, 1. Baskı, Konya, (1998).
- Laidani, Y. Hanini, S. Henini, G., 2001. Use of fiber *luffa cylindrica* for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical. *Energy Procedia*, 6, 381-388.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38, 2221-2232.
- Laranjeira, E. Carvalho, L.H.D. Silva, S.M.D.L. D’Almeida, J.R.M., 2006. Influence of fiber orientation on the mechanical properties of polyester/jute composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 25, 1269-1278.
- Latha, N., Gowri, M. 2014. Biosynthesis and characterisation of Fe₃O₄ nanoparticles using *Caricaya papaya* leaves extract. *Int J Sci Res*. 3(11), 1551–1556.
- Lin, S.H. and Chen, M.L., 1997. Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse. *Water Research*, 31, 868–876.
- Lisi, R.D. Lazzara, G. Milioto, S. Muratore, N., 2007. Adsorption of a dye on clay and sand. Use of cyclodextrins as solubility-enhancement agents. *Chemosphere*, 69, 11-20.
- Liu, L. Bai, H. Sun, D.D., 2012. Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/ degradation using high-performance Ag/ TiO₂ nanofiber membrane. *Water Research*, 46, 1102–1112.

- Liu, Y. Su, G. Zhang, B. Jiang, G. Yan, B., 2011. Nanoparticle-based strategies for detection and remediation of environmental pollutants. *Analyst*, 136, 872-877.
- Liu, Y.K. Seki, M. Tanaka, H. Furusaki, S., 1998. Characteristics of loofa (*Luffa cylindrica*) sponge as a carrier for plant cell immobilization. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 85, 416-421.
- Lovern, S.B. Strickler, J.R. Klaper, R., 2007. Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C₆₀ and C₆₀H_xC₇₀H_x). *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4465-4470.
- Lu, C. Chung, Y.L. Chang, K.F., 2005. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research*, 39, 183-189.
- Lu, C. Chung, Y.L. Chang, K.F., 2006. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 304-310.
- Lucas, E. Decker, S. Khaleel, A. Seitz, A. Fultz, S. Ponce, A. Li, W.F. Carnes, C. Klabunde, K.J., 2001. Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents. *Chemistry-A European Journal*, 7(12), 2505-2510.
- Ma, X.F. Wang, Y.Q. Gao, M.J. Xu, H.Z. Li, G.A., 2010. A novel strategy to prepare ZnO/PbS heterostructured functional nanocomposite utilizing the surface adsorption property of ZnO nanosheets. *Catalysis Today*, 158, 459-463.
- Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C., 2013. Green production of zerovalent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*, 1(8), 445-446.
- Mahramanlioğlu, M., Arkan, B. 2002. "Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyar madde Uzaklaştırılması", Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs Zonguldak, 205-215
- Mai, F.D. Lu, C.S. Wu, C.W. Huang, C.H. Chen, J.Y. Chen, C.C., 2008. Mechanisms of photocatalytic degradation of Victoria Blue R using nano-TiO₂. *Separation and Purification Technology*, 62 (2), 423-436.
- Malik, P.K., 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and ricehusk for adsorption of acid dyes: A case study of acid yellow 36. *Dyes Pigments*, 56, 239-249.
- Malik, R. Ramteke, D.S. Wate, S.R., 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27, 1129-1138.
- Manu, B. and Chaudhari S., 2002. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
- Mazali, I.O. and Alves, O.L., 2005. Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loof a sponge (*Luffa cylindrica*). *Anaisda Academia Brasile iradeCiencias*, 77, 25-31.
- Mazmanci, M.A. and Ünyayar, A., 2005. Decolourisation of Reactive Black 5 by *Funalia trogii* immobilised on *Luffa cylindrica* sponge. *Process Biochemistry*, 40(1), 337-342.
- Meshko, V. Markovska, L. Mincheva, M. Rodrigues, A.E., 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*, 35, 3357-3366.

- Meyers, M.A. Chen, P.Y. Lopez, M.I. Seki, Y. Lin, A.Y.M., 2011. Biological materials: a materials science approach. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4, 626-657.
- Meyers, M.A., Mishra, A., Benson, D.J. 2006. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 51, 427-556.
- Mittal, A.K. and Gupta, S.K., 1996. Biosorption of cationic dyes by dead macro-fungus *Fomitopsis conrea*: batch studies. *Water Science and Technology*, 34, 81-87.
- Mohmood, I. Lopes, C.B. Ahmad, I. Duarte, A.C. Pereira, E., 2013. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 20,1239-1260.
- Moreno, N. Querol, X. Ayora, C., 2001. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mines water. *Environmental Science and Technology*, 35, 3526-3534.
- Moussavi, G. and Mahmoudi, M. 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*,168 (2), 806–812.
- Mukherjee, P. Ahmad, A. Mandal, D. Senapati, S. Sainkar, S.R. Khan, M.I., 2001. Fungus mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis. *Nano Letters*, 1, 515–519.
- Nadaroglu, H., Gungor, A.A., Celebi, N. 2015. Removal of basic red 9 (BR9) in aqueous solution by using silica with nano-magnetite by enzymatic with fenton process. *International Journal of Environmental Research*, 9(3), 991-1000.
- Nagarajan, S., Kuppusamy, K.A. 2013. Extracellular synthesis of zinc oxide nanoparticle using seaweeds of gulf of Mannar, India. *Journal of Nanobiotechnology*, 11, 39.
- Nam, S. and Tratnyek, P.G., 2000. Reduction of azo dyes with zero-valent iron, *Water Research*, 34, 1837-1845.
- Namasivayam, C. Kanchana, N. Yamuna, R.T., 1993. Waste banana pith as adsorbent for the removal of Rhodamine B from aqueous solutions. *Waste Management*, 13, 89-95.
- Namasivayam, C. Muniasamy, N. Gayatri, K. Rani, M. Ranganathan, K., 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*, 57, 37-43.
- Narayanan, S., Sathy, B.N., Mony, U., Koyakutty, M., Nair, S.V., Menon, D. 2012. Biocompatible magnetite/gold nanohybrid contrast agents via green chemistry for MRI and CT bioimaging. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4(1):251-260.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M. 2016. Preparation of Pd/Fe₃O₄ nanoparticles by use of *Euphorbia stracheyi Boiss* root extract: A magnetically recoverable catalyst for one-pot reductive amination of aldehydes at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 464, 147–152.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., Vartooni, A.R., Khalaj, M. 2015. Green synthesis of Pd/Fe₃O₄ nanoparticles using *Euphorbia condylocarpa M. bieb* root extract and their catalytic applications as magnetically recoverable and stable recyclable catalysts for the phosphine-free Sonogashira and Suzuki coupling reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 396, 31–39.

- Ng, H.T., Chen, B., Li, J., Han, J., Meyyappan, M., Wu, J., Li, S.X., Haller, E.E. 2003. Optical properties of single-crystalline ZnO nanowires on m-sapphire. *Applied Physics Letters* 82 (3), 2023-2025.
- Ng, J.C.Y. Cheung, W.H. McKay, G. 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, 52, 1021-1030.
- Njagi, E.C. Huang, H. Stafford, L. Genuino, H. Galindo, H.M. Collins, J.B. Hoag, G.E. Suib, S.L., 2011. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using *Aqueous sorghum* bran extracts. *Langmuir*, 27, 264-271.
- Nollet, H. Roels, M. Lutgen, P. Van der Meeren, P. Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53, 655-665.
- Oberdörster, E. Zhu, S. Blickley, T.M. McClellan-Green, P. Haasch, M.L., 2006. Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: effects of fullerene (C60) on aquatic organisms. *Carbon*, 44, 1112-1120.
- Oboh, I.O. Aluyor, E.O. Audu, T.O.K., 2011. Application of *luffa cylindrica* in natural form as biosorbent to removal of divalent metals from aqueous solutions-kinetic and equilibrium study”, In: *Einschlag, F.S.G.(Ed.), Waste Water Treatment and Reutilization, InTech*, 195–212.
- Oboh, I.O. and Aluyor, E.O., 2009. *Luffa cylindrica*—an emerging cash crop. *African Journal of Agricultural Research*, 4, 684–688.
- Oladoja, N.A. Aboluwoye, C.O. Akinkugbe, A.O., 2009. Evaluation of loofah as a sorbent in the decolorization of basic dye contaminated aqueous system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2786-2794.
- Omidiji, O., Okpuzor, J., Otubu, O. 2002. Peroxidase activity of germinating sorghum bicolor grains: Effect of some cations. *J. Sci. Food Agric.*, 82, 1881–1885.
- Ong, S.T. Lee, C.K. Zainal, Z., 2007. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*, 98, 2792-2799.
- Özçar, M. and Şengil, A.I., 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology*, 96, 791-795.
- Özcan, A. Ömeroğlu, Ç. Erdoğan, Y. Özcan, A.S., 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173-179.
- Özcan, Y. 1978. *Tekstil elyaf boyama tekniği*. İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayın Evi Matbaası, İstanbul.
- Özdemir, O. Armagan, B. Turan, M. Celik, M.S., 2004. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes Pigments*, 62, 49-60.
- Pagga, U.T.K., 1994. Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, 28, 1051-1057.
- Paglicawan, M.A. Cabillon, M.S. Cerbito, R.P. Santos, E.O., 2005. Loofah fiber as reinforcement material for composite. *Philippine Journal of Science*, 134, 113-120.
- Paknikar, K.M. Bokarea, A.D. Chikateb, R.C. Rodec C.V., 2008. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(3), 270–278.
- Pattanasupong, A. Nagase, H. Sugimoto, E. Hori, Y. Hirata, K. Tani, K. Nasu, M. Miyamoto, K., 2004. Degradation of carbendazim and 2,4-

- dichlorophenoxyacetic acid by immobilized consortium on *loofa sponge*. Journal of Bioscience and Bioengineering, 98, 28-33.
- Pendleton, J.N., Gorman, S.P., Gilmore, B.F. 2013. Clinical relevance of the ESKAPE pathogens. Expert Rev. Anti Infect. Ther. 11, 297–308.
- Peng, X.J. Luan, Z.K. Ding, J. Di, Z.C. Li, Y.H. Tian, B.H., 2005. Ceria nanoparticles supported nanotubes for the removal of arsenate from water. Materials Letters, 59, 399-403.
- Petricin, I. Andersen, N.P.R. Sostar-Turk, S. Le Marechal, A.M., 2007. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. Dyes Pigments, 74, 512-518.
- Philip, D. and MeenaKumari, M., 2015. Degradation of environment pollutant dyes using phytosynthesized metal nanocatalysts. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 135, 632-638.
- Poberznik, M. and Simonic, M., 2005. Decolorization of dyeing wastewater by coagulation and flocculation. Tekstilec, 48, 237-244.
- Pourzamania, H. Binaa, B. Amina, M.M. Rashidib, A., 2014. Water and wastewater treatment from BTEX by carbon nanotubes and nanoFe. Water Resources, 41(6), 719-727.
- Rahman, I.R. Saad, B. Shaidan, S. Sya, R.E.S., 2005. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. Bioresource Technology, 96, 1578-1583.
- Rahman, N. Abedin, Z. Hossain M.A., 2014. Rapid degradation of azo dyes using nano-scale zero valent iron. American Journal of Environmental Science, 10(2), 157-163
- Rahman, O. U., Mohapatra, S.C., Ahmad, S. 2012. Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. Materials Chemistry and Physics. 132, 196-202.
- Rajkumar, D. and Kim, J.G., 2006. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry waste water treatment. Journal Hazardous Materials B, 136, 203-212.
- Ramakrishna, K.R. and Viraraghavan, T., 1997. Use of slag for dye removal. Waste Management, 17, 483-488.
- Ramesh, M., Anbuvaran, M., Viruthagiri, G. 2015. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136, B, 864–870.
- Rasool, K., Lee, D.S. 2016. Effect of ZnO nanoparticles on biodegradation and biotransformation of co-substrate and sulphonated azo dye in anaerobic biological sulfate reduction processes. International Biodeterioration & Biodegradation, 109, 150–156.
- Rauf, M.A. Shehadi, I.A. Hassan, W.W., 2007. Studies on the removal of neutral red on sand from aqueous solution and its kinetic behaviour. Dyes Pigments, 75, 723-726.
- Rechcigl, J.E. Miyittah, M.K. Stanley, C.D. Mackowiak, C. Rhue, D.R., 2011. Developing a remediation strategy for phosphorus immobilization: Effect of Co-blending, Al-residual and Ca-Mg amendments in a manure impacted spodosol. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 20, 4, 337-352.

- Ren, X. Chen, C. Nagatsu, M. Wang, X., 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *The Chemical Engineering Journal*, 170(2-3), 395-410.
- Ritchie, S.M.C. Kissick, K.E. Bachas, L.G. Sikdar, S.K. Parikh, C. Bhattacharyya, D., 2001. Polycysteine and other polyamino acid functionalized microfiltration membranes for heavy metal capture. *Environmental Science and Technology*, 35, 3252-3258.
- Robichaud, C.O. Uyar, A.E. Darby, M.R. Zucker, L.G. Wiesner, M.R. 2009. Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO₂ production as a basis for exposure assessment. *Environmental Science and Technology*, 43, 4227-4233.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Roble, N.D. Ogbonna, J.C. Tanaka, H., 2003a. A novel circulating loop bioreactor with cells immobilized in loofa (*Luffa cylindrica*) sponge for the bioconversion of raw cassava starch to ethanol. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60, 671-678.
- Roble, N.D. Ogbonna, J.C. Tanaka, H. 2003b. L-Lactic acid production from raw cassava starch in a circulating loop bioreactor with cells immobilized in loofa (*Luffa cylindrica*). *Biotechnology Letters*, 25, 1093-1098.
- Romanos, G.E. Athanasekou, C.P. Katsaros, F.K. Kanellopoulos, N.K. Dionysiou, D.D. Likodimos, V. Falaras, P. 2011. Double-side active TiO₂-modified nanofiltration membranes in continuous flow photocatalytic reactors for effective water purification. *Journal Hazardous Materials*, 211, 304-316.
- Roth I. *Fruits of Angiosperms*. Germany, Berlin: Gebruder Borntraeger; 1977.
- Roy, D. Wang, G.T. Adrain, D.D., 1993. A simplified solution technique for carbon adsorption model. *Water Research*, 27, 1033-1040.
- Rudrappa, T., Lakshmanan, V., Kaunain, R., Singara, N.M., Neelwarne, B. 2007. Purification and characterization of intracellular peroxidase from genetically transformed roots of red beet (*Beta vulgaris* L.). *Food Chem.*, 105, 1312-1320.
- Saeed, A. and Iqbal, M., 2013. *Loofa (Luffa cylindrica)* sponge: Review of development of the biomatrix as a tool for biotechnological applications. *Biotechnology Progress*, 29, 573-600.
- Sanghi, R. Bhattacharya, B. Singh, V., 2006a. Use of *Cassia javahikai* seed gum and gum-g-polyacrylamide as coagulant aid for the decolorization of textile dye solutions. *Bioresource Technology*, 97, 1259-1264.
- Sanghi, R. Bhattacharya, B. Dixit, A. Singh, V., 2006b. *Ipomoea dasysperma* seed gum: An effective natural coagulant for the decolorization of textile dye solutions. *Journal of Environmental Management*, 81(1), 36-41.
- Santhy, K. and Selvapathy, P., 2006. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*, 97, 1329-1336.
- Saudagar, P.S. Shaligram, N.S. Singhal, R.S., 2008. Immobilization of *Streptomyces clavuligerus* on loofah sponge for the production of clavulanic acid. *Bioresource Technology*, 99, 2250-2253.

- Senthil, M., Ramesh, C. 2012. Biogenic synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles using *Tridax procumbens* leaf extract and its antibacterial activity on *pseudomonas aeruginosa*. Dig J Nanomater Biostruct, 7(4):1655–1659.
- Sepur, S. 2008. Nanotechnology: Technical Basics and Applications, Hannover: Vincentz Network, Hannover, Germany ISBN: 978-3-86630-841-1
- Shahwan, T. Sirriah, S.A. Nairat, M. Boyaci, E. Eroglu, A.E. Scott, T.B. Hallam, K.R., 2011. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. Chemical Engineering Journal, 172, 258-266.
- Sharma, A.C.D., Sun, Q., Li, J., Wang, Y., Suanon, F., Yang, J., Yu, C.P. 2016. Decolorization of azo dye methyl red by suspended and co-immobilized bacterial cells with mediators anthraquinone-2,6-disulfonate and Fe₃O₄ nanoparticles. International Biodeterioration & Biodegradation, 112, 88–97.
- Sharma, P., Sreenivas, K., Rao, K.V. 2003. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering. Journal of Applied Physics, 93, 3963-3970.
- Sharma, Y.C. Srivastava, V. Singh, V.K. Kaul, S.N. Weng, C.H., 2009. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. Environmental Technology, 30(6), 583-609.
- Shi, X. Xiao, S. Shen, M. Guo, R. Wang, S., 2009. Immobilization of zerovalent iron nanoparticles into electrospun polymer nanofibers: synthesis, characterization, and potential environmental applications. The Journal of Physical Chemistry C, 113 (42), 18062-18068.
- Shrivastava, S. Bera, T. Roy, A. Singh, G. Ramachandrarao, P. Dash, D., 2007. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. Nanotechnology, 18, 225-230.
- Silbey, R.J. Alberty, R.A. Bawendy, M.G., “Physical Chemistry”, 4th ed., Wiley, New York, 2005 (Chapter 24).
- Singh, K. and Arora, S., 2011. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 41 (9) 807-878.
- Singh, R., Nadhe, S., Wadhvani, S., Shedbalkar, U., Chopade, B.A. 2016. Nanoparticles for Control of Biofilms of Acinetobacter Species. Materials, 9, 383-400.
- Siquera, G., Bras, J., Follain, N., Belbekhouche, S., Marais, S., Dufresne, A. 2013. Thermal and mechanical properties of bionanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals. Carbohydrate Polymers, 91, 711-717.
- Slman, A.A. 2012. Antibacterial activity of zno nanoparticle on some gram-positive and gram-negative bacteria. Iraqi Journal of Physics, 10, 18, 5-10.
- Song, W. Grassian, V.H. Larsen, S.C., 2005a. High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis. Chemical Communications, 20, 2951-2953.
- Song, W. Li, G. Grassian, V.H. Larsen, S.C., 2005b. Development of improved materials for environmental applications: nanocrystalline NaY zeolites. Environmental Science & Technology, 39, 1214-1220.
- Sponza, D. Işık, M. Atalay, H., 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik artılabilirliklerinin incelenmesi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2(3),23-34.

- Stephenson, R.J. and Sheldon, J.B., 1996. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent. By: I removal of carbon color and turbidity. *Water Research*, 30(4), 781-792.
- Su, C.H., Liu, D.Z., Jiang, P.L., Chien, M.Y., Sheu, M.T., Huang, Y.Y., Chen, M.H. 2014. Dried fruit of the *Luffa sponge* as a source of chitin for applications as skin substitutes. Hindawi Publishing Corporation. *BioMed Research International*, article ID 458287, 9 pages.
- Sun, J.H., Shi, S.H., Lee, Y.F., Sun, S.P. 2009. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 155 (3), 680–683.
- Suresh, D., Shobharani, R.M., Nethravathi, P.C., Pavan Kumar, M.A., Nagabhushana, H., Sharma, S.C. 2015. *Artocarpus gomezianus* aided green synthesis of ZnO nanoparticles: Luminescence, photocatalytic and antioxidant properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 141, 128–134.
- Suzuki, T., Honda, Y., Mukasa, Y., Kim, S.J. 2006. Characterization of peroxidase in buckwheat seed. *Phytochemistry*, 67, 219–224.
- Şen, S. and Demirel, G.N., 2003. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research*, 37, 1868-1878.
- Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temal İşlemler ve Süreçler. DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi, İzmir, 211s
- Talam, S., Karumuri, S.R., Gunnam, N. 2012. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *ISRN Nanotechnology*, ID 372505, 6.
- Talarposhti, A.M. Donnelly T. Anderson G.K., 2001. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, 35, 425-432.
- Tanobe, V.O.A. Sydenstricker, T.H.D. Munaro, M. Amico, S.C., 2005. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge gourds. *Polymer Testing*, 24, 474-482.
- Taşçı, Ç., 2010. Boyar Maddeler. Bitirme Tezi. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer Yaraşır.
- Tavares, J. Israel, N. Rui, O. Wilton, S. Valderi, D., 2008. Nitrification in a submerged attached growth bioreactor using *Luffa cylindrica* as solid substrate. *African Journal of Biotechnology*, 7, 2702-2706.
- Telefoncu, A., 1997. Enzimoloji. Yüksek Lisans Yazokulu. 21-27 Eylül 1997. Kuşadası, Aydın, Türkiye. 446 s.
- Thakkar, K.N. Mhatre, S.S., Parikh, R.Y., 2010. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6, 257-262.
- Thema, F.T., Manikandan, E., Dhlamini, M.S., Maaza, M. 2015. Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. *Materials Letters*, 161,124–127.
- Tong, Y., Zhao, S., Ma, J., Wang, L., Zhang, Y., Gao, Y., Xie, Y.M. 2014. Improving cracking and drying shrinkage properties of cement mortar by adding chemically treated luffa fibres. *Construction and Building Materials*, 71, 327–333.

- Treybal, R.E., "Mass-Transfer Operations", McGraw-Hill Inc., Singapore, 1981.
- Tünay, O. Kabdaşlı, I. Fiziksel Kimya, 1. baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 1996, 168.
- Uygur, A., 1997. An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile wastewaters. *JSDC*, 113, 211-217.
- Van der Bruggen, B. and Vandecasteele, C., 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122(3), 435-445.
- Van der Zee, F.P. Lettinga, G. Field, J.A., 2001. Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, 44(5), 1169-1176.
- Vandevivere, P.C. Bianchi, R. Verstrete, W., 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
- Venkateswarlu, S., Rao, Y.S., Balaji, T., Prathima, B., Jyothi, N.V.V. 2013. Biogenic synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using plantain peel extract. *Mater Lett.* 100, 241–244.
- Verma, O.P., Ojha, P.K., Bailey, S.B., Singh, P., Dubey, R., Mishra, B.N. 2011. Isolation, partial purification and characterization of phospholipid hydroperoxide glutathioneperoxidase (Phgpx) enzyme from *Oryza sativa* seedlings. *J.Chem. Eng. Process. Technol.* 2, 120–124.
- Vidhu, V.K. and Philip, D., 2014. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron Technology*, 56, 54-62.
- Vignoli, J.A. Celligoi, M.A.P.C. Silva, R.S.F., 2006. Development of a statistical model for sorbitol production by free and immobilized *Zymomonas mobilis* in loofa sponge *Luffa cylindrica*. *Process Biochemistry*, 41, 240-243.
- Vijayakumar, S., Vaseeharan, B., Malaikozhundan, B., Shobiya, M. 2016. *Laurus nobilis* leaf extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: Characterization and biomedical applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 84, 1213–1222.
- Visca, P., Seifert, H., Towner, K.J. 2011 Acinetobacter infection- an emerging threat to human health. *IUBMB Life*, 63, 1048–1054.
- Vishnu, G. and Joseph, K., 2007. Nanofiltration and ozonation for decolorisation and salt recovery from reactive dyebath. *Coloration Technology*, 123, 260-266.
- Wang, J.Q. Liu, Y.H. Chen, M.W. Louzguine-Luzgin, D.V. Inoue, A. Perepezko, J.H., 2012. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders. *Scientific Reports*, 2, 418-423.
- Wang H, Yang L, Yu H, Peng F. 2011. A highly efficient and stable visible-light plasmonic photocatalyst Ag–AgCl/CeO₂. *WJNSE* 1, 129–136
- Wang, X.B. Cai, W.P. Lin, Y.X. Wang, G.Z. Liang, C.H., 2010. Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 8582-8590.
- Wang, C.T., 2007. Photocatalytic activity of nanoparticle gold/iron oxide aerogels for azo dye degradation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 1126-1133.
- Wang, S. Boyjoo, Y. Choueib, A. Zhu, Z.H., 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39, 129-138.
- Warner, C.L. Addleman, R.S. Cinson, A.D. Droubay, T.C. Engelhard, M.H. Nash, M.A. Yantasee, W. Warner, M.G., 2010. High-performance, superparamagnetic,

- nanoparticle- based heavy metal sorbents for removal of contaminants from natural waters. *ChemSusChem*, 3, 749-757.
- Weixing, S. Xiangjing, X. Gang, S., 1998. Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1841-1850.
- Weng, C.H., Lin, Y.T., Chang, C.K., Liu, N. 2013. Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (3), 970–977.
- Xu, X.R. Li, H.B. Wang, W.H. Gu, J.D., 2005. Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere*, 59(6), 893-898.
- Yang, G.C.C. and Li C.J., 2008. Tubular TiO₂/Al₂O₃ composite membrane preparation, characterization and performance in electrofiltration of oxide-CMP wastewater. *Desalination*, 234, 354-361.
- Yang, R.T., *Adsorbents: Fundamental and Applications*, Wiley, Newyork, 2003
- Yavuz, C.T. Mayo, J.T. Yu, W.W. Prakash, A. Falkner, J.C. Yean, S. Cong, L. Shipley, H.J. Kan, A. Tomson, M. Natelson, D. Colvin, V.L., 2006. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science*, 314, 964-967.
- Yew, Y.P., Shameli, K., Miyake, M., Kuwano, N., Bahiyah, N., Khairudin, A., Mohamad, E.S., Lee, K.X. 2016. Green synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) extract. *Nanoscale Research Letters*, 11, 276.
- Yilmaz, M. Arslan, M. Sayin, S., 2013. Removal of carcinogenic azo dyes from water by new cyclodextrin-immobilized iron oxide magnetic nanoparticles. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1527.
- Yoo, E.S. Libra, J. Wiesmann, U., 2000. Reduction of azo dyes by *desulfovibrio desulfuricans*. *Water Science and Technology*, 41(12), 15-22.
- Yoshida, H. and Takemori, T., 1997. Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan. *Water Science and Technology*, 35, 29-37.
- Yousef, A. Brooks, R.M. El-Halwany, M.M. Barakat, N.A.M. El-Newehye, M.H. Kim, H.Y., 2015. Cu⁰-decorated, carbon-doped rutile TiO₂ nanofibers via one step electrospinning: Effective photocatalyst for azo dyes degradation under solar light. *Chemical Engineering and Processing*, 95, 202-207.
- Yu, L. Li, W.W. Lam, M.H.W. Yu, H.Q. Wu, C., 2012. Isolation and characterization of a *Klebsiella oxytoca* strain for simultaneous azo-dye anaerobic reduction and bio-hydrogen production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 95, 255-262.
- Zampieri, A. Mabande, G.T.P. Selvam, T. Schwieger, W. Rudolph, A. Hermann, R. Sieber, H. Greil, P., 2006. Biotemplating of *Luffa cylindrica* sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors. *Materials Science and Engineering C*, 26, 130-135.
- Zayed, M.F. Eisa, W.H., Shabaka, A.A., 2012. Malvaparvi flora extract assisted green synthesis of silver nanoparticles. *Spectrochim Acta Part A* 98, 423-428.
- Zeng, H.B. Cai, W.P. Liu, P.S. Xu, X.X. Zhou, H.J. Klingshirn, C. Kalt, H., 2008. ZnO-based hollow nanoparticles by selective etching: Elimination and reconstruction of metal–semiconductor interface, improvement of blue emission and photocatalysis. *ACS Nano*, 2, 1661-1670.

- Zhan, Y., Zhou, X., Fu, B., Chen, Y. 2011. Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Direct Blue 15) using solvothermally synthesized copper hydroxide nitrate as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 187 (1–3), 348–354.
- Zhang, H. Quan, X. Chen, S. Zhao, H. Zhao, Y., 2006. Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water. *Separation and Purification Technology*, 50, 147-155.
- Zhang, Z. Zhang, Y. Gao, H., 2011. On optimal hierarchy of load- bearing biological materials. *Proceedings of the Royal Society B*, 278, 519-525.
- Zhong, L.S. Hu, J.S. Liang, H.P. Cao, A.M. Song, W.G. Wan, L.J., 2006. Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment. *Advanced Materials*, 18(18), 2426-2431.
- Zhu, M.X. Lee, L. Wang, H.H. Wang, Z., 2007. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal Hazardous Material*, 149, 735-741.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar 1986 yılında Malatya'da doğmuştur. İlk, orta ve lise öğretimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 2004-2006 yıllarında Dumlupınar Üniversitesi, Altıntaş MYO'da Gıda Teknolojileri Bölümü'nü, 2006-2009 yılları arasında İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nü bitirdikten sonra 2009-2011 yılları arasında Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansını tamamlamıştır. 2013-2016 yılları arasında Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Hayvansal Biyoteknoloji Bilim Dalı'nda doktora yapmıştır. Yazar aynı zamanda 2014-2015 döneminde Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nanobiyoteknoloji Bölümü'nde yüksek lisans yapmaya başlamıştır. Ayrıca 2016-2017 döneminde Atatürk Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi İlahiyat Bölümü önlisans eğitimine başlamıştır.

Email: elhamra.387@gmail.com