

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLARI DEKORE EDİLMİŞ BENTONİTİN
FOTOKATALİTİK VE ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTESİ,
YAPISAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU**

Kübra KELEŞ

Danışman: Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN
2018
Her Hakkı Saklıdır.**

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR danışmanlığında, Kübra KELEŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 26.10.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Saim TOPÇU

İmza:

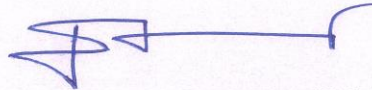
Üye : Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Burcu Meryem BEŞER

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 30 / 11 / 2018 tarih ve 43 / 10 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. M. Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

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

Bilimsel Etięe Uygunluk Sayfası

“Fe₃O₄ nanoparçacıkları dekore edilmiş bentonitin fotokatalitik ve elektokatalitik aktivitesi, yapısal ve morfolojik karakterizasyonu” isimli “Yüksek Lisans” tezim tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 26/10/2018

(İmza)

Kübra KELEŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fe₃O₄ NANOPARÇACIKLARI DEKORE EDİLMİŞ BENTONİTİN FOTOKATALİTİK VE ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTESİ, YAPISAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU

Kübra KELEŞ

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Manyetit nanoparçacıklarıyla dekore edilmiş bentonit nanokompozit çöktürme yöntemiyle hazırlandı ve bu nanokompozit hem mor ötesi A ışınları altında sulu çözeltiden rodamin B boyar maddesinin parçalanmasında fotokatalizör hem de karbon pasta elektrotu üzerinde klorit iyonunun yükseltgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanıldı. Ham bentonit, saf manyetit ve sentezlenen bu nanokompozitin yapıları X-ışını toz kırınımı, Fourier dönüşümlü kızılötesi, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını analizi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, titreşimli numune manyetometresi, elektroforetik mobilite, termal analiz ve yüzey alanı ölçüm teknikleri kullanılarak detaylı olarak aydınlatıldı. Elde edilen sonuçlar, manyetit nanoparçacıklarının, farklı bir demir fazı oluşturmadan bentonit yüzeyi üzerine elektrostatik etkileşimlerle yaklaşık 7 nm'lik küresel çapa sahip taneciklerle homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Numunelerin katalitik aktiviteleri heterojen foto-fenton reaksiyonu kullanılarak sulu çözeltiden rodamin B boyar maddesinin parçalanması vasıtasıyla araştırıldı ve reaksiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden tepkime izlediği tespit edildi. Manyetit-bentonit nanokompozit, mükemmel manyetik ayrılabilirlik, iyi süperparamanyetik davranış ve hem ham bentonit hem de saf manyetite nispeten daha iyi bir fotokatalitik aktivite gösterdi. Bunlara ilaveten, geliştirilen nanokompozit, klorit iyonu yükseltgemesine karşı iyi bir katalitik aktivite sergilediğinden ötürü sulu ortamda klorit iyonunun voltametrik tayininde kullanıldı. Ölçüm parametrelerinin optimizasyonundan sonra, geliştirilen elektrot için tespit ve tayin limiti sırasıyla 3,0 ve 10,0 µM olarak hesaplandı.

2018, 64 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Fotokataliz, Nanomalzeme, Rodamin B, Voltametri

ABSTRACT

Master Thesis

PHOTOCATALYTIC AND ELECTROCATALYTIC ACTIVITY, CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL OF Fe₃O₄ NANOPARTICLES DECORATED BENTONITE

Kübra KELEŞ

Erzincan Binali Yıldırım University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Magnetite nanoparticles-decorated bentonite nanocomposite was prepared by precipitation method and the obtained nanocomposite was used as both photocatalyst for degradation of rhodamine B from wastewater under Ultraviolet A irradiation and electrocatalyst for the electrooxidation of chlorite ion on the carbon paste electrode. The raw bentonite, bare magnetite and the synthesized nanocomposite were characterized by using X-ray diffraction, Fourier transform infrared, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, vibrating-sample magnetometer, electrophoretic mobility, thermal analysis and surface area measurement techniques in detail. The obtained results indicated that the magnetite nanoparticles were uniformly distributed on the surface of bentonite with a diameter of about 7 nm by electrostatic interactions without formation of another ferric phase species. The catalytic activities of all samples were investigated by using the degradation of aqueous rhodamine B solutions in the heterogeneous photo-like-Fenton process which is well defined by the pseudo-first-order equation in kinetics. The magnetite-bentonite nanocomposite showed excellent magnetic separability, well superparamagnetic behaviour and much better photocatalytic activity compared to the bare magnetite and bentonite. Furthermore, the developed nanocomposite exhibited enhanced catalytic activity towards to chlorite ion oxidation it was applied for the voltammetric quantification of chlorite ion in aqueous medium. After the optimization of the measurement parameters, the limit of detection and quantification of the method were calculated as 3,0 and 10,0 µM, respectively.

2018,64 Pages

Keywords: Bentonite, Nanomaterial, Photocatalysis, Rhodamine B, Voltammetry

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübeleri ile beni cesaretlendiren ve destekleyen, hoşgörü ve fedakarlığını hiçbir zaman esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a, çalışmalarımın teorik ve deneysel aşamalarında desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK'a, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sibel MORKOÇ KARADENİZ'e ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Cihan TOPÇU'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince bana destek veren Sayın Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR'a, Sayın Doç. Dr. Osman ÇUBUK'a ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Kemal Volkan ÖZDOKUR'a teşekkür ederim.

Tezimin hazırlanmasında ve yazılmasında yardım eden Sayın Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım süresince bilgi, anlayış ve destekleriyle yanımda olan Kimya Bölümünün çalışanlarına desteklerinden ve ilgilerinden dolayı yürekten teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda maddi manevi destekleyen aileme ve eşim Sayın İsmail KELEŞ'e sonsuz minnetlerimi sunarım.

Kübra KELEŞ

Eylül, 2018

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
3. KURAMSAL TEMELLER.....	11
3.1. Nanoteknoloji	11
3.2. Manyetik Nanopartiküller.....	13
3.2.1. Magnetit	16
3.2.2. Maghemit	16
3.3. Killer	17
3.4. Boyar Maddeler	20
3.5. Katalizörler	21
3.5.1. Homojen katalizörler.....	22
3.5.2. Heterojen katalizörler.....	22
3.5.3. Fotokatalizörler	24
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
4.1. Materyal	25
4.1.1. Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ -B nanokompozitinin hazırlanması	25
4.2. Yöntem.....	26
4.2.1. Karakterizasyon teknikleri	26
4.2.2. Fotokatalitik bozunma çalışması.....	27
4.2.3. Elektrokimyasal ölçümler	28
4.2.4. Elektrotların üretimi	28
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	29
5.1. Örneklerin FTIR Spektrumları.....	29
5.2. Numunelerin XRD Verileri.....	31
5.3. SEM, EDX ve XPS Analizleri.....	33

5.4. Manyetik Özellikler	37
5.5. Örneklerin Termal Analiz Verileri.....	38
5.6. BET Analizi	42
5.7. Elektroforetik Mobilite	43
5.8. UVA Işınlaması Altında RhB'nin Fotokatalitik Bozunması.....	44
5.9. Elektriksel Aktivite Çalışmaları	49
5.9.1 Voltametri	49
6. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	54
7. ÖNERİLER (Seçimlik)	55
KAYNAKLAR	56
EKLER.....	63
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	64
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. 1-100 nm aralığındaki boyutlara sahip inorganik nanomalzemeler.....	4
Şekil 3.2. Disiplinlerarası etkileşimi örnekleyen şematik gösterim	5
Şekil 3.3. Nano ölçekli yapıların sentezine yaklaşımlar	6
Şekil 3.4. Demir atomlarının manyetik momentinin hizalanması.....	7
Şekil 3.5. Magnetitin ters spinel kristal yapısı	9
Şekil 3.6. Silikat minerallerinin sınıflandırılması	11
Şekil 3.7. Tetrahedral ve oktahedral birim hücreleri.....	12
Şekil 3.8. Bentonit kil minerallerin yapısı	13
Şekil 3.9. Bazı sentetik boyar maddelerin kimyasal yapıları	14
Şekil 3.10. Rodamine B'nin yapısı	14
Şekil 5.1. Numunelerin FTIR spektrumları (a) Ham B, (b) saf Fe ₃ O ₄ , (c) Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit.....	29
Şekil 5.2. Numunelerin XRD spektrumları (a) Ham B, (b) saf Fe ₃ O ₄ , (c) Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit.....	32
Şekil 5.3. Numunelerin SEM görüntüleri (a) Ham B, (b) saf Fe ₃ O ₄ , (c) Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit.....	33
Şekil 5.4. Fe ₃ O ₄ -B nanokompozitinin XPS spektrumu.....	35
Şekil 5.5. Saf Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit için manyetizasyon eğrileri.....	36
Şekil 5.6. Numunelerin TG / DTG-DTA eğrileri (a) Ham B, (b) saf Fe ₃ O ₄ , (c) Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit.....	38
Şekil 5.7. Numunelerin DSC eğrileri (a) Ham B, (b) saf Fe ₃ O ₄ , (c) Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit	46
Şekil 5.8. RhB'nin fotodegradasyonu (a) UVA, (b) UV + H ₂ O ₂ , üzerinde (c) Ham B, (d) saf Fe ₃ O ₄ , (e) Fe ₃ O ₄ -B nanokompoziti (pH 3.6, başlangıçtaki H ₂ O ₂ miktarı: 24 mmolL ⁻¹ , katalizör miktarı: 1gL ⁻¹).....	39
Şekil 5.9. Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonunun RhB'nin bozunması üzerindeki etkisi (pH 3.6, katalizör miktarı 1gL ⁻¹)	43
Şekil 5.10. pH'ın RhB'nin foto-parçalanması üzerindeki etkisi (Başlangıç miktarı H ₂ O ₂ : 24 mmolL ⁻¹ , katalizör miktarı: 1gL ⁻¹)	46
Şekil 5.11. Katalizör miktarının RhB'nin foto-parçalanması üzerindeki etkisi (pH 3.6, başlangıçtaki H ₂ O ₂ : 24 mmolL ⁻¹ miktarı).....	47
Şekil 5.12. Numuneler üzerinde RhB'nin parçalanması için yalancı-birinci dereceden kinetik grafiği.....	48
Şekil 5.13. Elektrotların üretiminde kullanılan modifiyer miktarının pik akımına etkisi.....	49
Şekil 5.14. a) Saf, b) Ham B, c) saf Fe ₃ O ₄ ve d) Fe ₃ O ₄ -B nanokompozit modifiye CPE'nin pH: 8.0'de 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen 1.0 mM kloritin karşılaştırma voltamogramları.....	50

Şekil 5.15. Puls Potansiyeli, Puls Süresi ve Örnekleme Dönemi'ne 1.0 mM klorit iyonu sinyalinin bağımlılığı	51
Şekil 5.16. pH 8.0 BR tamponunda 0.01 ila 0.5 mM klorit iyonu içeren DPV voltamogramları.....	52



TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri.....	8
Tablo 3.2. Magnetit ve maghemitin fiziksel özellikleri	10
Tablo 3.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması	16
Tablo 5.1. Örneklerin EDX elementel analizi ve Fe ₃ O ₄ -B nanokompozitin XPS analizi	34
Tablo 5.2. Numunelerin yüzey alanı ölçüm parametreleri.....	41
Tablo 5.3. Farklı pH değerlerinde numunelerin elektroforetik hareketlilik değerleri.....	42
Tablo 5.4. Optimize edilmiş koşullar altında elde edilen 0.05 ve 0.75 mM klorit çivili numuneler için geri kazanımlar.....	53

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
°C	Santigrat derece

Kısaltmalar

B	Bentonit
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CV	Dönüşümlü Voltametri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Türevsel Termogravimetri
EDX	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MNP	Manyetik Nanopartiküller
RhB	Rodamin B
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetri
UV	Mor Ötesi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Toz Kırınımı

1. GİRİŞ

Küresel ısınma nedeniyle günümüzde dünyadaki su kaynakları önemli ölçüde azalma göstererek canlılar için ciddi problem oluşturmaktadır. Buna ilaveten, tekstil, boya, plastik, deri boyama, gıda, kağıt, baskı, ilaç ve kozmetik gibi birçok endüstri dallarında oluşan toksik ve hayli kanserojen boya kirleticilerinin doğaya atılması da su kirliliğinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bu sebeple suyun etkin kullanımı, geri kazanımı ve arıtımı acilen çözüme kavuşturulması gereken bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu sorunu gidermek ve atık boyaların sudan uzaklaştırılması için adsorpsiyon, ozonlama, çöktürme, koagülasyon, klorlama, oksidasyon, ultrasonikasyon, ve mikro/nanofiltrasyon gibi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Fenton ve Fenton-benzeri homojen reaksiyonlar, yüksek verim, kolay ve geniş pH uygulanabilirliği ve düşük maliyetli olmaları sebebiyle sudaki kirletici maddelerin parçalanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, demir iyonlarının homojen ortamlardan zor ayrılması ve kısmi katalizör kayıpları, Fenton reaksiyonlarının atık su arıtımındaki pratik uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Bu sebeple, birçok araştırma grubu, katı katalizörlerin kullanıldığı heterojen fotokatalitik Fenton gibi daha avantajlı proseslere odaklanmıştır (Zhou, 2014; Soon, 2013). Bilhassa manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (Fe_2O_3) bileşikleri heterojen Fenton reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan demir esaslı nanoparçacıklardır (Akhundi, 2016; Nagarjuna, 2017). Düşük maliyeti, kayıp olmadan geri kazanımı ve katalizörün yeniden kullanılabilirliği bu materyalleri sanayi ve çevre uygulamalarında cazip hale getirmiştir. Buna karşın manyetit nanoparçacıklarının suda kümeleşmesi ise katalitik yeteneklerini azaltan ve dolayısıyla istenmeyen bir durumdur (Li, 2016; Wan, 2015). Bu kısıtlamanın üstesinden gelmek ve manyetit nanoparçacıkların katalitik aktivitesini arttırmak için hem adsorpsiyon kabiliyetine hem de katalitik aktivite özelliğine sahip karbon nanotüp, aktif karbon, silika, grafen, grafen oksit, zeolit ve kil gibi malzemeler katı destek olarak kullanılır. (Cleveland, 2014; Yu, 2016). Bu malzemelerin destek olarak kullanılması demir esaslı manyetik nanoparçacıkların dispersiyonu kolaylaştırarak yüzey alanlarının artmasını sağlar. Aynı zamanda bu destek malzemeleri üzerine yerleşen nanomanyetik parçacıklar, destek malzemesi olmayanlara nispeten daha küçük parçacık büyüklüğüne, daha az yığılmaya ve daha yüksek termik ve kimyasal kararlılığa sahip olurlar (Yan, 2016; Yuan, 2009; Munoz, 2015). 2:1 tip tabakalı kil minerallerinin en popüler üyesi olan bentonitler, büyük yüzey alanı, yüksek katyon

değişim kapasitesi, mükemmel şişme özelliği, yüksek termik kararlık, güçlü adsorpsiyon yeteneği, mikrogözeneklilik, tabakalı silikat yapıları, harika mekanik özellikleri, çevre dostu, düşük maliyet ve kolay bulunabilirliği gibi elverişli özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında, iyon değiştirici, kontrol ajanı ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Pandey 2017; Murray 2006; Bergaya 2006). Bu üstün özelliklerinden ötürü magnetit nanoparçacıkları dekore edilmiş nanokompozitlerin hazırlanması için de en uygun katalizör destek malzemesi olarak tercih edilebilir. Bentonitler, sinerjistik etkiyle sadece manyetit nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesini geliştirmekle kalmaz aynı zamanda yığılmayı ve katalizör kaybını da önlemek suretiyle katalitik geri dönüşüm performansını da artırır (Abazari, 2016; Anandan, 2015). Yaptığımız literatür araştırmasında, sudaki boyar maddelerin fotokataliz parçalanmasında kullanılan heterojen katalizörlerde destek malzemesi olarak Al ve Fe sütunlu bentonit killerin kullanımı ile ilgili birkaç çalışma olmasına rağmen işlenmemiş ham bentonit destekli manyetit nanokompozit katalizörü kullanarak boyaların fotokatalitik Fenton parçalanmasını içeren herhangi bir çalışma bulunmamaktadır (Li, 2016; Wan, 2015; De León,2013; Wan, 2017).

Son yıllarda su arıtımında dezenfektan maddelerin kullanımının artması içme sularında bu ürünlerin kontrol edilmesini gerektirmektedir. Klor ve onun dioksit türleri etkili, kolay kullanımı ve uygun maliyetli olma avantajlarından ötürü su temizlemesinde hayli tercih edilen dezenfektanlardır. Bununla birlikte, klor ve türevleri sulu ortamda klorit iyonlarına dönüşebilir ve bu iyonlar da canlılar için zararlıdır (Myers, 2012). Sulu çözeltilerdeki klorit iyonlarını belirlemek için kromatografik yöntemler (Teh, 2015), akış enjeksiyon yöntemleri (Alonso-Mateos, 2008), kılcal elektroforez (Praus, 2004) ve elektrokimyasal yöntemler (Al-Zahrani, 2016) kullanılmaktadır. Nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmeler elektronik, katalitik ve analitik uygulamalar için muazzam bir potansiyel oluşturarak elektrokimyasal yöntemlerin kullanımı için yeni sahalara açmış ve özellikle elektrot yüzeyinin nanoparçacıklarla modifiye edilmesi, elektro analizde çok önemli olan daha hassas, daha seçici sinyallerin elde edilmesini sağlamıştır. Elektrot yüzey modifikasyonunda başlıca zeolitler, silika bazlı hibrit materyaller ve killer gibi inorganik maddeler kullanılmıştır (Mousty, 2004). Literatürde kil modifiye elektrotların elektrokimyasal uygulamalarıyla ilgili birkaç çalışma olmasına rağmen manyetit-bentonit nanokompozit ile modifiye edilmiş karbon macun elektrodu kullanılarak dönüşümlü voltametri de klorit iyonunun elektrokimyasal oksidasyonu ile ilgili bir çalışma

bulunmamaktadır. Bu sebeple, bu çalışmanın bir diğler amacı da sulu çözeltideki klorit iyonlarının elektrokimyasal oksidasyonuna yönelik bir elektrokatalizör üretimi olmuştur.

Bu çalışmada, saf bentonit, saf nanomanyetit (Fe_3O_4) ve nanomanyetit partikülleri dekore edilmiş bentonit kompozitleri (Fe_3O_4 -B) sentezlendi ve bu kompozitlerin yapısal özellikleri karşılaştırmalı olarak X-ışınları toz kırınımı (XRD), termik analiz (TG/DTA/DTG/DSC), kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), yüzey alanı ölçümleri (BET), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX), titreşimli numune manyetometresi (VSM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Daha sonra, elde edilen nanokompozitlerin manyetik heterojen bir katalizör olarak katalitik aktivitesi, heterojen Fenton reaksiyonunda UV ışınları ve peroksit ortamında rodamin B'nin (RhB) boyar maddesinin bozunması vasıtasıyla incelendi. Çalışmanın diğler kısmında ise, bu nanokompozitlerle modifiye edilen karbon pasta elektrotların klorit iyonu oksidasyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri karşılaştırılmalı olarak araştırıldı.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Stoia vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada; amonyak, benzilamin ve sodyum hidroksit gibi farklı çöktürme ajanları kullanarak Fe (II) hidroksidin çökeltilmesinde su içinde çözülmüş oksijen ile oksidasyon metoduyla manyetik demir oksitler hazırlanmış. Termik analiz ve FTIR spektroskopisi teknikleriyle, hazırlanan numunelerin benzilamin ile sentezlenmesi durumunda daha yüksek bir manyetit içeriğine sahip manyetit ve maghemit karışımının oluştuğunu belirtmişlerdir. Manyetitin oksidasyon kararlılığı X-ışını kırınım spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve TG/DSC eşzamanlı termik analiz metotları vasıtasıyla, oda sıcaklığında ve 60 °C'de hava depolamada araştırılmıştır. Termik analiz yöntemlerinde, manyetit oksidasyon işlemine karşılık gelen 100-190°C sıcaklık aralığında kütle artışı ekzotermik bir işlemi gösterdiği, ancak diğer süreçlerin üst üste yerleşmesi nedeniyle niceliksel bilgi sunulamayacağı ifade edilmiştir. Çalışmada, farklı karakteristik bantlarından dolayı, manyetitin maghemite dönüşümüyle ilgili veriler özellikle FTIR spektrumlarının birinci ve ikinci türevleri teknikleriyle ispatlanmıştır. X-ışını kırınım tekniğiyle de, manyetitin maghemite dönüşümündeki daha yüksek 2-teta değerlerindeki ana kırınım piklerinde hafif bir kayma olduğu gösterilmiştir. Elde edilen bütün toz numunelerin çapları 25 nm'ye kadar olan manyetik özelliğe sahip maghemit nanoparçacıklardan oluştuğu ortaya konulmuştur (Stoia, 2016).

Yapılan bir diğer çalışmada; Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının sulu sistemlerden uzaklaştırılması için Fe_3O_4 /montmorillonit nanokompozit (Fe_3O_4 /MMTNC) sentezlenmiş. Elde edilen nanoadsorbent, X-ışını kırınımı ve geçirimli elektron mikroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiş ve manyetik nanopartiküllerin ortalama çapları yaklaşık 8,24 nm olarak ölçülmüş. Adsorbent dozajı, adsorpsiyon parametreleri, uzaklaştırma zamanı ve başlangıçtaki ağır metal iyonu konsantrasyonu bağımsız değişkenler olarak kullanılmış ve ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine etkileri araştırılmış. Varyans analizi, seçilen modellerin yeterliliğini değerlendirmek için kullanılmış. Başlangıçtaki ağır metal iyonu konsantrasyonu 510,16, 182,94 ve 111,90 mg/L, 120 s uzaklaştırma süresi ve 0,06g/0,025L, 0,08g/0,025L ve 0,08g/0,025L adsorbent miktarı ile hazırlanan optimum koşullarda sırasıyla % 89,72, % 94,89 ve % 76,15 oranında Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının uzaklaştığı tespit edilmiş. Modellerin tahmini deney sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğu ve Fe_3O_4 /MMTNC ağır metallerin

sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında başarılı bir adsorbent olduğu belirtilmiştir (Kalantari, 2015).

Durdureanu-Angheluta vd (2012), biri toluen (polar olmayan çözücü) ve oleik asit ile kaplı manyetit nanoparçacıkları, diğerinde su (polar çözücü) ve 3-amino propil trietoksi silan ile kaplı manyetit nanopartiküller olmak üzere iki tip kararlı manyetik ferro malzemeler hazırlamışlar. Hidrofobik çekirdek kabuklu manyetik nanopartiküller (çekirdek: manyetit, kabuk: oleik asit (MP-OA), yüzey aktif madde olarak katı NaOH ve oleik asidin varlığında bire üç mol oranında Fe^{2+}/Fe^{3+} iyonlarıyla sentezlenmiş, manyetit nanoparçacıklarının ortalama çapının, Fe^{2+}/Fe^{3+} mol oranı düşmesiyle azaldığını tespit etmişler. Fe^{2+}/Fe^{3+} mol oranı 0,15 olduğunda, ortalama MP-OA parçacıklarının yaklaşık 9 nm çapa sahip olduğunu belirlemişler. Hidrofilik çekirdek-kabuk manyetik parçacıkları (çekirdek: manyetit, kabuk: 3-aminopropiltrietsilanol) (MP-APTES) ise, MP-OA parçacıklarının hidrofobik 3-aminopropiltrietsilanol ile değişimi ile ortalama çapı 33-34 nm olan parçacıklar elde etmişler. Sudaki manyetik dağılım kararlı nötr pH'ta (zetapotansiyeli= 58,17mV) olarak tespit etmişler ve bunun biyotıpta çeşitli uygulamalar için önemli bir potansiyel malzeme olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, FTIR ve XPS ölçümleriyle parçacıkların yapısı gösterilerek parçacık yüzeyinde amino silanın birikimini doğrulamışlardır (Durdureanu-Angheluta, 2012).

Ma v.d. (2003) tarafından yapılan çalışmada; NH_4OH ile Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'ün birlikte çökeltmesi ve daha sonra, amino silan, manyetit nanoparçacıklarının yüzeyine kaplanması ile manyetit nanoparçacıklar hazırlanmış. TEM sonuçlarıyla numunenin ortalama çapının 7,5 nm olduğu gösterilmiş. Toz X-ışını, elektronik kırınım ve FT/IR spektroskopisi ölçümleriyle manyetit nanoparçacıklarının spinel yapıda olduğu ve amino silan moleküllerinin manyetit nanopartiküllerinin yüzeyine Fe/O/Si kimyasal bağlarla bağlandığı belirtilmiştir. SEM / EDS sonuçları Fe: Si için atomik oranı 96,75: 3,25 olduğu, manyetit parçacık yüzeyine kabaca bir hesaplamayla hemen hemen tek katmanlı amino silan kaplaması anlamına geldiği ifade edilmiştir. Yapılan bu çalışmada bir enzime bağlı deneyle, amino silan kaplı manyetit nanoparçacıklarının protein immobilizasyonunda önemli bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır (Ma,2003).

Kalska-Szostko vd. (2014), SiO_2 'li ve SiO_2 olmadan sulu çözeltide demir (II) ve (III) klorürlerin birlikte çöktürülmesinden, ayrıca sulu olmayan çözeltilerde demir (III) asetilasetonatin termal bozunmasıyla hazırlanan manyetit nanopartiküllerin farklı

türlerini hazırlamışlardır. Nanoparçacıkları kızılötesi spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu, X ışını kırınımı ve diferansiyel taramalı kalorimetre yöntemleriyle incelemişler. Manyetik özellikleri de Mössbauer spektroskopisiyle ölçmüşlerdir. AAS sonuçları, test edilen çözeltilerde SiO₂ varlığının nanopartikül kabuğu üzerinde belirgin bir artışa neden olduğunu tespit etmişler. XRD ve Mössbauer çalışmalarıyla, nanopartikül ve test edilen çözeltinin türüne bakılmaksızın çekirdek kristal yapısında herhangi bir değişiklik göstermediğini görmüşlerdir. Tanımlanan tüm analizler, üç tür manyetit nanopartikülün asit veya alkol gibi agresif ortamda dahi uzun süreli ıslanmanın ardından iyi bir kararlılığa sahip olduğunu gözlemlemişler. Elde edilen nanoparçacıklar 400°C'ye kadar iyi termal kararlılığa sahip olduğunu belirtmişlerdir (Kalska-Szostko, 2014).

Alekseeva (2016), demir oksit Fe₃O₄ ile bentonit arası etkileşimle bentonit-manyetit kompozit hazırlamıştır. Kompozitin çoğunlukla mezo-gözenekli ve az miktarda mikro gözenekli yapıda olduğunu tespit etmiştir. Bentonit matrisinde bulunan manyetit kristallerinin boyutunun iki katına çıktığı gösterilmiş ve bentonit-manyetit kompozitinin metilen mavisi boyar maddesine karşı yüksek bir sorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu belirlemiştir. Çalışmada, kompozit ile boyar madde arasındaki etkileşimin bir verici-alıcı mekanizmasına göre meydana geldiği ileri sürülmüştür. Elde edilen verilerle çalışmanın atık su arıtımında organik kirleticilerin uzaklaştırılması için etkili ve manyetik olarak kontrol edilen bu tür sorbentlerin geliştirilmesine ışık tutacağı öne sürülmüştür.

Yan vd. (2016), doğal bentonit ve demir klorür kullanarak kolay ve tek aşamalı solvotermal yöntemle (200°C, 8 saat) nano boyutlu Fe₃O₄/bentonit nanokompozit sentezlemişlerdir. XRD, FTIR, TEM, SEM, BET ve VSM teknikleriyle sentezlenen materyalin yapısal özelliklerini araştırmışlar ve Fe₃O₄/bentonitin, bentonit yüzeyinde nano boyutlu ve küresel şekilli manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıklarının olduğunu tespit etmişlerdir. Fe₃O₄/bentonitin daha yüksek miktatsızlanma doygunluğu ve düşük miktatsızlanma değerlerinden ötürü süperparamanyetizma özelliğine sahip olduğunu ve Fe₃O₄/bentonitin yüzey alanı ve toplam gözenek hacminin doğal bentonit ve saf Fe₃O₄'den daha büyük olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, sentezlenen Fe₃O₄/bentonit nanokompozitini sulu ortamda ağır metallerin (Pb²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺) uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanmışlardır. Kinetik ve izotermal verilerin sırasıyla yalancı ikinci dereceden denklemleriyle ve Langmuir modeliyle uyumlu olduğunu tespit etmişlerdir.

Adsorpsiyonun 30 dakika içinde dengeye ulaştığını ve Fe₃O₄/bentonitin Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin Pb²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺ için sırasıyla 81,5, 21,7 ve 19,6 mg/g olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, manyetik Fe₃O₄/bentonitlerin, adsorpsiyon işleminden önce ve sonra bir mıknatıs kullanarak hızlı ve kolay bir şekilde ayrılabilirdiğini belirmişlerdir.

Hashemian vd (2015) tarafından yapılan çalışmada, kimyasal çöktürme yöntemiyle hazırlanan saf Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/bentonit kompozitleri XRD, FTIR ve TEM ile karakterize edilmiş ve bu numuneler üzerine Kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Metal oksitlerin çoğunlukla Fe₃O₄ spinel yapısı şeklinde olduğu ve Fe₃O₄ varlığının bentonitin yüzey alanını ve gözenek yapısını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Bentonit, Fe₃O₄ ve Fe₃O₄/bentonitin spesifik yüzey alanlarının sırasıyla 34,44, 98,44 ve 140,5 m²g⁻¹ olduğu ve Fe₃O₄/bentonitin TEM görüntüsünde manyetit parçacık çapınının yaklaşık 10 nm'de boyutunda olduğu tespit edilmiştir. Kobalt (II) iyonlarının tutunmasına ait çalışmada Fe₃O₄/bentonit nanokompozitinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 18,76 mg.g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin termodinamik çalışması ise Co (II) iyonlarının Fe₃O₄/bentonit üzerine adsorpsiyonunun istemli olduğunu göstermiştir.

Lulu vd (2016) yapılan çalışmada, kok destekli Fe₃O₄ manyetik nanopartiküller ile hazırlanan kompozit malzeme (Fe₃O₄/Kok) SEM, XRD, Raman ve FTIR ile karakterize edilmiş. Fe₃O₄ nanopartiküllerin kok yüzeyinde daha küçük partikül boyutu ve daha homojen dağıldığını gösterilmiştir. Sentezlenen Fe₃O₄/Kok kompozitinin katalitik yeteneği p-nitrofenolünün (P-NP) indirgenmesi tepkimesiyle araştırılmış. Sonuçlar, P-NP için görünen hız sabitinin en iyi Kok/ Fe₃O₄ oranı olan 0,6 için, 1,0 g.L⁻¹ katalizör eşliğinde, 30 mmol.L⁻¹ H₂O₂ varlığında, pH=3,0'te ve 30 °C' de 0,027 dak⁻¹ olarak belirtilmiştir. Saf Fe₃O₄ ile karşılaştırıldığında H₂O₂ varlığında Fe₃O₄/Kokun katalitik yeteneğinin büyük ölçüde arttığı ve Fe₃O₄/Kok'un iyi bir kimyasal kararlılığa, yüksek katalitik aktiviteye ve yeniden kullanılabilirliği yüksek çevre dostu bir katalizör olduğu vurgulanmıştır.

Yuan vd (2009), birlikte çöktürme ve hidrosol yöntemiyle montmorillonit destekli manyetit nanoparçacıkları hazırlamışlar. Elde edilen malzemeyi X-ışını difraksiyonu, azot adsorpsiyonu, element analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre, geçirimli elektron mikroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisiyle aydınlatmışlardır. Montmorillonit destekli ve desteği olmayan manyetit nanoparçacıklarının ortalama ebatları sırasıyla

yaklaşık 15 ve 25 nm ölçülmüştür. Montmorillonit destekli manyetit nanoparçacıkların montmorillonit desteği olmayanlara nispeten daha az yığılmayla kil yüzeyine dağıldığını tespit etmişlerdir. Aynı şekilde montmorillonit destekli manyetit nanopartiküllerinin kil desteksiz partiküllere göre daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ve termik kararlılığa sahip olduklarını belirlemişlerdir. Bunlara ilaveten montmorillonit destekli manyetit nanopartiküller kolaylıkla hazırlandığını ve sulu çözeltiden Cr (VI) 'nın uzaklaştırılmasında umut verici uygulamalar sağladığını belirtmişlerdir.

Zubir vd. (2014), grafen oksit tabakalarıyla desteklenen ve iyi dağılım gösteren demir oksit nanopartiküller (GO-Fe₃O₄ nanokompozit) sentezlemişler ve bu kompoziti Acid Orange 7 boyasının (AO7) bozunması heterojen Fenton benzeri reaksiyonda katalizör olarak kullanmışlardır. Nanokompozit miktarı, pH, sıcaklık, yükseltgeyici ve boya konsantrasyonları gibi deneysel koşulların tepkime üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Belirlenen en uygun parametreler altında, 180 dakikalık reaksiyon zamanında AO7 boyar maddesinin yaklaşık % 98'i bozulurken, 20 dakikada ise % 80'inin bozulma gösterdiği belirlenmiştir. AO7'nin bozunma kinetiğinin en çok pH ve sıcaklıktan etkilendiği gözlenmiş olup ve tepkimenin Langmuir-Hinshelwood mekanizmasından türetilen yalancı birinci dereceden reaksiyona uyduğu tespit edilmiştir.

Hassani (2018) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltideki siprofloksasinin (CIP) heterojen Fenton oksidasyonu öğütme işlemiyle elde edilen nano boyutlu manyetit (Fe₃O₄) katalizörlüğü eşliğinde incelenmiştir. Manyetitin katalitik özellikleri, öğütme işleminden kaynaklanan fiziksel özelliklerindeki artış sebebiyle önemli ölçüde geliştirilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'sı, H₂O₂ başlangıç konsantrasyonu, katalizör dozajı, öğütme süresi ve CIP başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen veriler, 6 saatte öğütülen manyetitin, 12 mM H₂O₂, 1,75 gL⁻¹ Fe₃O₄, 10 mg L⁻¹ CIP ve pH 3,0 optimum koşullarda 120 dakika reaksiyon süresini takiben yaklaşık % 89 CIP'nin giderildiği gösterilmiştir.

Hassani (2018) tarafından yapılan çalışmada; sulu çözeltiden katyonik boya olan bazik violet 10 (BV10) 'un uzaklaştırılmasını yüksek enerjili küresel bilyalı öğütme işleminin kullanılmasıyla hazırlanan nano boyutlu manyetit (Fe₃O₄) heterojen katalizörü varlığında sono-Fenton işlemi kullanarak incelemiştir. 6 saatlik bilyalı öğütmeyle hazırlanan nano manyetit türlerinin 120 dakika içerisinde boyarmaddenin % 48,00'ini ve 160 dakika içerisinde ise % 66,12'sini parçaladığı belirlenmiştir. pH çözeltisinin, katalizör dozajının,

başlangıçtaki H₂O₂ konsantrasyonunun, ultrasonik gücün ve ilk BV10 konsantrasyonu gibi parametrelerin BV10'un giderim verimi (%RE) üzerindeki etkisi araştırılmıştır. % RE BV10 için optimum koşullar: pH:3, 1,5 gL⁻¹ katalizör miktarı, 36 mM başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu, 450WL⁻¹ ultrasonik gücü ve 30 mgL⁻¹ başlangıç BV10 konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda ise % RE, 120 dakikalık reaksiyon süresinden % 75,94 olarak tespit edilmiştir. Manyetit nanopartiküllerin tekrar kullanılabilirliği araştırıldığında, ardışık beş çalışma sonrasında yaklaşık % 28'lik bir azalma gösterdiği belirlenmiştir.

Chen (2015), TiO₂ yüklü manyetik kil kompozit malzemesini basit bir iyon eş çökeltme ve sol-jel yöntemi ile sentezlemiş ve ksenon lambası ışığı altında metilen mavinin giderilmesi için etkili bir katalizör olduğunu ispat etmiştir. Metilen mavisinin kompozit malzeme üzerindeki giderimi 0,0324 dak⁻¹'lik bir adsorpsiyon hız sabitine sahip yalancı birinci derecen kinetik izlediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, 298K ve pH 7,0'da 90 dakika sonrasında 30 mg/L metilen mavisini çözeltisinin yaklaşık % 90'ının parçalandığı belirlenmiştir. Bunlara ilaveten, kompozitin altıncı kullanımından sonra sadece % 20'lik parçalama kaybı meydana getirdiği ve bununla da iyi bir yeniden kullanılabilirlik özelliği sergilediği belirtilmiştir. Bu sebeple, bu katalizörün azo boya arıtma endüstrisinde büyük bir potansiyele sahip olacağı ve üzerinde daha fazla çalışmalar yapılmasına değer bulunmuştur.

Wan (2015) tarafından yapılan çalışmada, manyetik bentonit malzemesi (Fe₃O₄/Al-B), Fe₃O₄ nanopartiküllerinin Al-sütunlu bentonit yüzeyinde bir çöktürme oksidasyonu işlemiyle büyütülmesi yoluyla başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Fe₃O₄/Al-B ve saf Fe₃O₄ üzerinde RhB'nin adsorpsiyon izotermeleri incelenmiş ve Fe₃O₄/Al-B'nin sulu çözeltide RhB'nin adsorpsiyonu için yüksek bir kabiliyete sahip olduğu belirlenmiştir. Buna ilaveten, Fe₃O₄/Al-B kompozitinin, sulu çözelti içinde RhB'nin H₂O₂ ile peroksidaz benzeri katalitik reaksiyon vasıtasıyla indirgenmesi için etkin bir heterojen katalizör olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Bütün bozulma süreci, yalancı birinci dereceden reaksiyon hız eşitliğine uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, heterojen katalitik sistemde Fe₃O₄/Al-B'nin geliştirilmiş katalitik aktivitesine, Al-B'nin boya moleküllerinin adsorpsiyonu kolaylaştırması vasıtasıyla pozitif katkı sağladığı belirlenmiştir.

Abazari (2016), emülsiyon nanoreaktörler kullanarak, Fe₃O₄-ZnO çekirdek/kabuk nanokompozitler (NCPs) hazırlamışlar. UV-görünür ışık ışınları altında, ZnO'nun 85:15

ve 80:20 M oranlarına sahip Fe₃O₄-ZnO nanokompozitlerinin saf Fe₃O₄'e göre metilen mavisinin (kationik boya modeli olarak) ve Procion Red MX-5B (PR, bir anyonik boya modeli olarak) bozunması için üstün fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Buna ilaveten, Fe₃O₄-ZnO NCPs miktarının MB ve PR boya bozunması üzerindeki etkisi ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Fe₃O₄-ZnO NCP'lerin varlığında pH 9.5'da ve optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında, 60 dakikadan sonra MB boyasının yaklaşık % 100'ünün, pH = 3,5'de ve 60 dakika sonrasında ise PR boyasının % 91,7'sinin parçalandığı tespit edilmiştir. Ticari bir miktarda kullanarak elde edilen Fe₃O₄-ZnO NCP'lerin kolayca ayrılabilirdiği ve altı kez tekrar kullanımdan sonra dahi fotokatalitik veriminde önemli bir azalma olmadığı belirlenmiştir.

Chang (2016) tarafından yapılan çalışmada, eş-çökeltme yöntemi ile bir Fe₃O₄/aktive montmorillonit (Fe₃O₄/Mt) nanokompoziti hazırlanmıştır. Metilen mavisini için Fe₃O₄/Mt adsorpsiyon kapasitesi değerlendirilmiştir. 0,5 g Fe₃O₄/Mt nanokompozitin 293 K, 7,37 pH değerinde 120 mg L⁻¹MB çözeltisinden 25 dakika içerisinde MB'nin % 99,47'sini adsorpladığı belirlenmiştir. Deneysel adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve yalancı ikinci derece kinetik izlediği tespit edilmiştir. Fe₃O₄/Mt 'nin yeniden kullanılabilirliği test edilmiş ve beş çevrimden sonra MB'nin % 83,73'ünün uzaklaştığı görülmüştür.

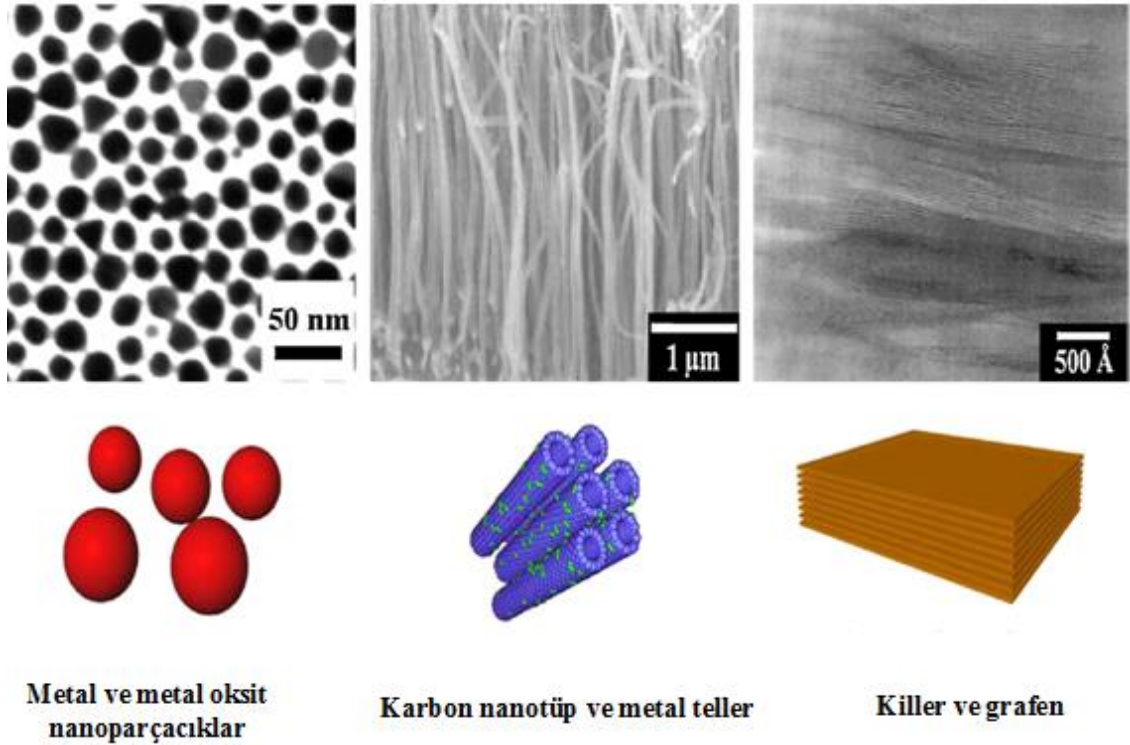
3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, nano boyutta fiziksel, kimyasal ve biyolojik vakaların anlaşılması için yeni materyallerin, yöntemlerin ve aygıtların sentezlenmesi ve geliştirilmesi biçiminde tanımlanabilir.

Nanopartikül temelli polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında tipik katkı maddeleri olarak genellikle metal ve metal oksit nano parçacıklar, karbon nanotüpler, nano metal teller, grafen ve killer kullanılmaktadır.

Bu inorganik nanomateryaller, nanoteknolojinin temel yapı taşları olarak kabul edilir. İnorganik nanomalzemeler 1-100 nm aralığında sahip oldukları boyutlara ve geometrik şekillerine göre küresel, lifli (telli) ve tabakamsı olarak sınıflandırıldığı Şekil 3.1'de görülmektedir.

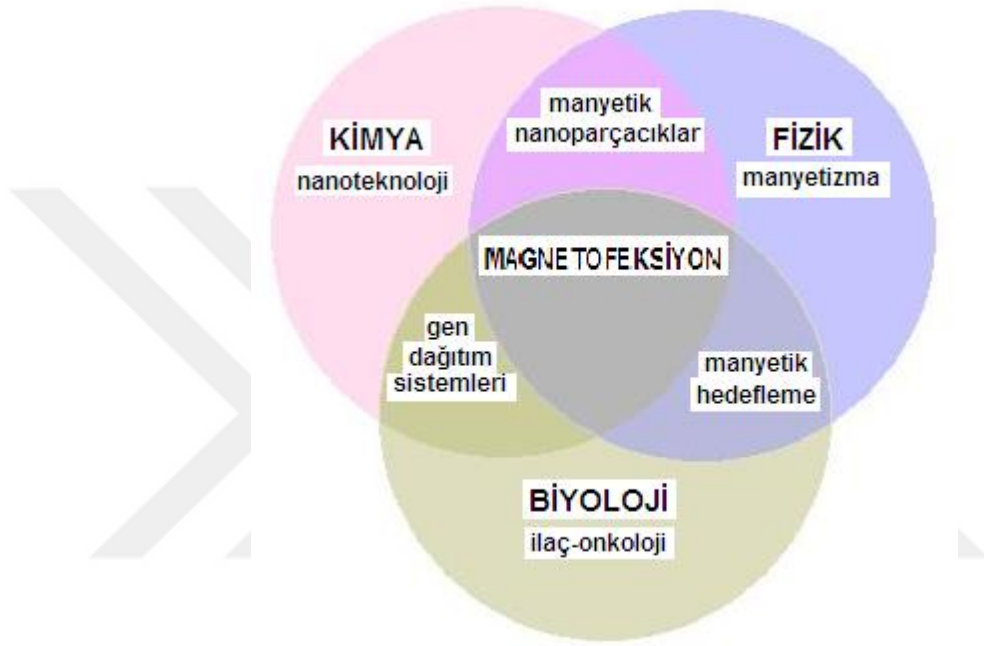


Şekil 3.1. 1-100 nm aralığındaki boyutlara sahip inorganik nanomalzemeler

Kullanım alanlarının artmasıyla birlikte nano boyutta malzemelere olan ilgi her geçen gün artış göstermektedir. Son zamanlardaki çalışmalar metal nanopartiküllerinin

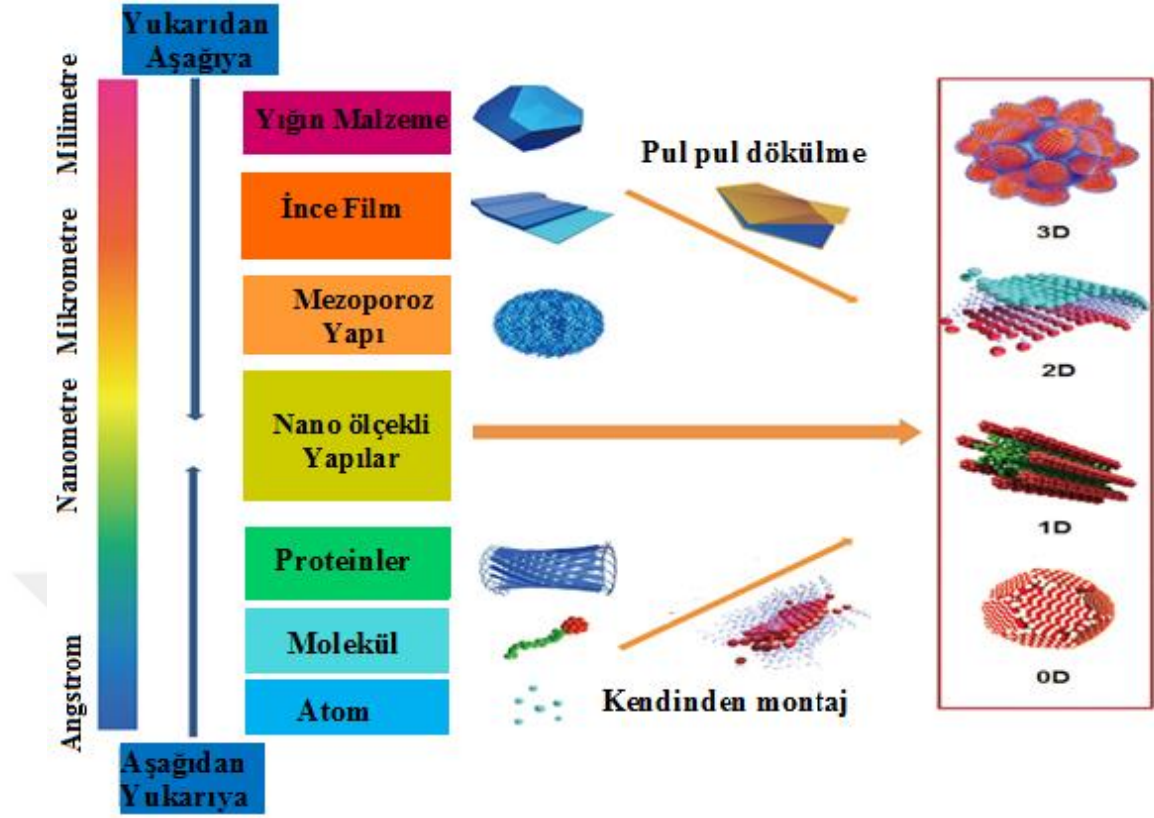
şekillerine, boyutlarına, yüzeydeki atomik düzenlenmelerine ve yüzey bileşenleri ile ilişkili olarak üstün kimyasal, elektronik, optik, manyetik ve katalitik niteliklere sahip olduğunu belirtmektedir (Gençer, 2009).

Nanoteknolojideki gelişim farklı disiplinlerin birlikte çalışması ile son yıllarda daha etkin olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 3.2’de verilen şemada görüldüğü gibi disiplinler arası etkileşim ile yeni alanlar ortaya çıkmakta ve gelişmektedir.



Şekil 3.2. Disiplinlerarası etkileşimi örnekleyen şematik gösterim

Nanopartiküller, malzemenin türüne göre metalik, yarı iletken ve polimerik nanopartiküller halinde sınıflandırılabilir. Metalik nanopartikülden elde edilen manyetik nanopartiküller mıknatısa karşı duyarlıdır. Bu malzemeler arasında demir, nikel, kobalt, ve manyetik metallerin karışımından hazırlanan alaşımlar vardır (Liu, 2006). Nano ölçekli yapıların sentezine yaklaşımlar Şekil 3.3’de verilmektedir.

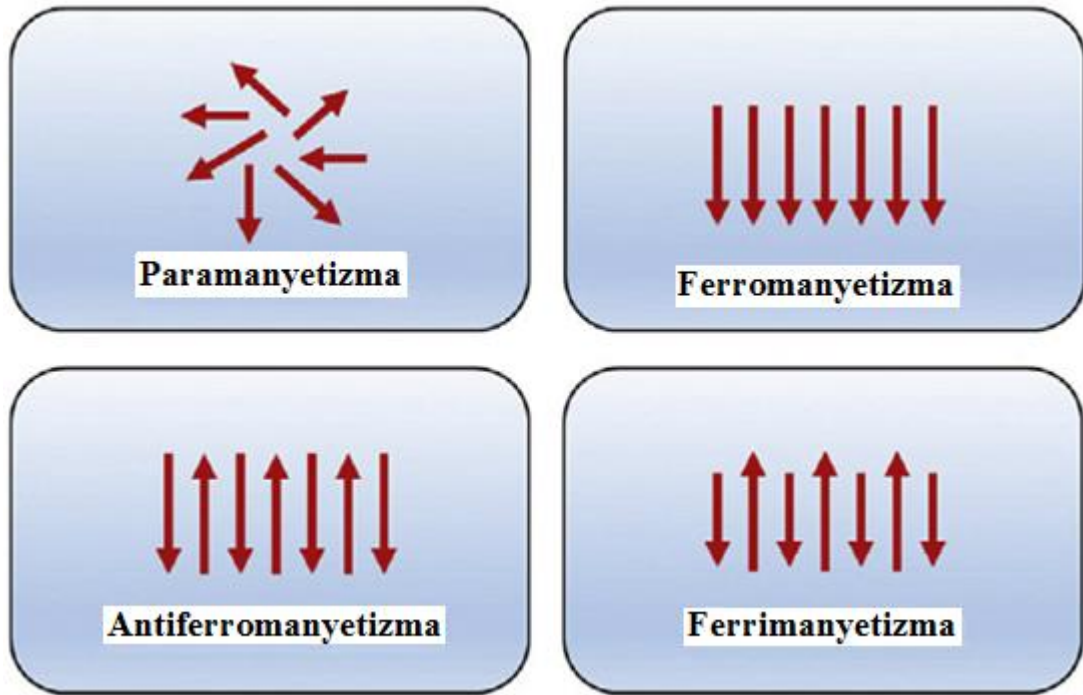


Şekil 3.3. Nano ölçekli yapıların sentezine yaklaşımlar

3.2. Manyetik Nanopartiküller

Son yıllarda, nanoteknolojiye ve nanometre boyutundaki malzemelere, özellikle manyetik nanopartiküllere (MNP'ler) ilgi gitgide artmaktadır ve uygulamaları kimya, çevre ve medikal gibi sektörlerde hem araştırmacıların hem de endüstriyel toplulukların dikkatini çekmiştir. Manyetik parçacık boyutları nanometreden mikrometreye sadece manyetik kayıt alanında değil aynı zamanda biyolojik ve tıbbi uygulamalar alanında da geçerli olan cazip malzemelerdir. Örneğin, MNP'ler kirletici uzaklaştırmada veya toksisite hafifletmede umut verici bir performans sergilemiştir. Benzer şekilde, membran ayırma ve saflaştırma işlemleri etkili uygulamalar göstermiştir. Tıbbi alanlarda, özellikle ilaç dağıtım alanlarında ilacın hastalık bölgesine yönlendirilmesi amacı ile minimal yan etkileri olan ve daha lokalize ve etkili hedefleme yoluyla dozajın azaltılması nano teknolojiyi bütünleştirmek için ilham kaynağı olarak genişlemektedir. Bu, manyetik ilaç hedeflemeyi, burada harici bir manyetik alan gradyanı uygulanarak ilacın aktif hedefleme yoluyla verilmesi için hedef dokuda yüksek afiniteli ligand bağlanması yanı sıra tedavi stratejileri kullanılmaktadır.

Doğada demirin pek çok saf fazı olmasına rağmen, en popüler MNP'ler, nanoboyutlu sıfır değerli magnetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)'tir. Bunlar demir oksidasyon durumlarındaki farktan ve kirleticilerin uzaklaştırılma kapasitelerinden dolayı farklı fizikokimyasal özelliklere sahiptirler. Bunların arasında, hem Fe (II) hem de Fe (III) 'ün ferromanyetik siyah renkli bir demir oksidi olan magnetit (Fe_3O_4) en yoğun çalışılanıdır. Magnetit, bir elektron donörü olarak hareket etme potansiyeli olan Fe^{2+} 'nın varlığı nedeniyle tercih edilen tiptir. Şekil 3.4 demirin kristalleştirilmesi sırasında oluşan farklı manyetik durumları göstermektedir. Paramanyetik kristal, rasgele hizalanmış manyetik momentler ve genel yapıda sıfır net mıknatıslanma içerir. Bir paramanyetik durum harici bir manyetik alana tabi tutulduğunda, hareketler küçük bir net kristal mıknatıslanma üretmek için hizalanır. Ferromanyetik ve antiferromanyetik hallerde, bireysel hareketler harici bir manyetik alan olmadan rastgele hizalanır. Yığın ferromagnetlerde, muntazam manyetize bölgeleri bulunan birkaç manyetik alan bulunur. Her alan, farklı mıknatıslanma vektörleri ile eşit olmayan mıknatıslanma dağılımları (alan duvarı) ile ayrılmıştır. Her bir alanın vektörleri hizalanmadığından, net manyetizasyon düşüktür (Mohammed, 2017).



Şekil 3.4. Demir atomlarının manyetik momentinin hizalanması

Bu uygulamaların çoğunda nanopartiküllerin şekli bir çözücüde iyi dağıtılmış halde olması gerekir. Homojen yapıdaki parçacık boyutu, birçok ilginç özelliği etkileyen temel faktördür. Örneğin, nanometre aralığında bir boyut parçacığı bir protein veya DNA ile bağlanmak için kılcal damar içinden geçebilir, bununla birlikte, bir mikrometre parçacık yalnızca hücrelerle reaksiyona girer. Ayrıca kritik büyüklük tek alanlı parçacıkları ve süperparamanyetik davranışı elde etmek için 30-50 nm aralığında olmalıdır.

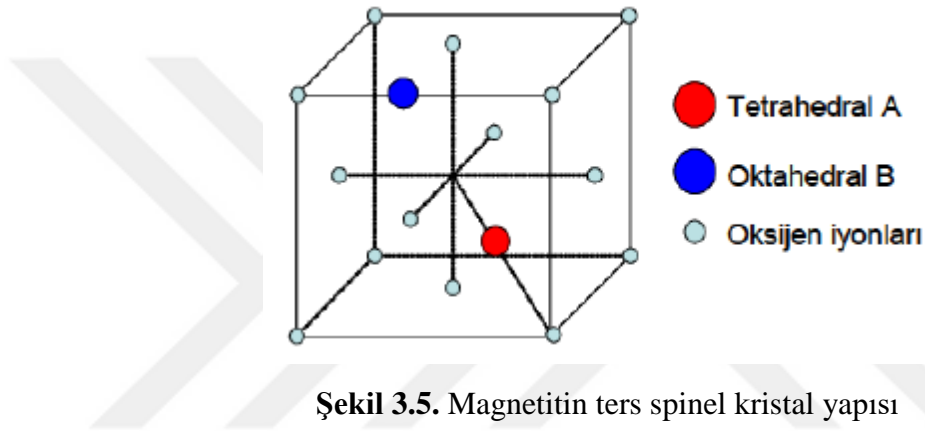
Manyetik parçacıklarının boyutu ve şekli genel olarak sentez yöntemi ile kontrol edilir. Manyetik nanopartiküllerin sentezi üzerine, literatürde çeşitli yöntemler bildirilmiştir; kimyasal çöktürme, hidroliz, termal bozunma ve sol-jel tekniğidir. Mesela, kimyasal çöktürme 25 nm'nin altındaki parçacık boyutlarına sahip küresel bir şekle sahiptir. Aksine, hidroliz yöntemi partikül boyutu 50 nm'den daha büyük kübik-oktahedral morfolojileri ile elde edilmiştir. Ayrıca, manyetit nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonu hem çözücüdeki kararlılığı artırabilir hem de arayüzey özelliklerini etkiler ve parçacıklar arasındaki birleşmeyi önler. Bu nedenle, nanoparçacıkların yüzey kaplaması özellikle biyoteknoloji ve nanoteknoloji uygulamaları için hayli önemlidir (Petcharoen, 2012). Demir nanoparçacıkları, karbon-karbon bağlarının oluşumu ve parçalanmasında da etkindir. Ferrimanyetizma gösteren değişik kimyasal bileşenlerden oluşan farklı manyetik özellikteki γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, MO.Fe₂O₃ (M= Cu, Mn, Ni veya Co) gibi demir oksitler Tablo 3.1'de görülmektedir (Gündoğdu, 2009).

Tablo 3.1. Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri

Mineral	Formül	Manyetik Özellik
Magnetit	Fe ₃ O ₄	Ferrimanyetik
Maghemit	γ -Fe ₂ O ₃	Ferrimanyetik
Hematit	α -Fe ₂ O ₃	Zayıf ferrimanyetik
Goethit	α -FeOOH	Antiferromanyetik
Akaganeit	β -FeOOH	Antiferromanyetik
Lepidokrosit	γ -FeOOH	Antiferromanyetik
Feroksait	δ -FeOOH	Ferrimanyetik
Ferrihidrit	Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	Antiferromanyetik

3.2.1. Magnetit

Kimyasal formülü Fe_3O_4 olan manyetit doğal yollarla oluşan bir mineraldir ve tespit edilen ilk manyetik malzemedir. Manyetit, oksijen atomlarının bütün eksenler boyunca herbiri diğerine karşı pozisyonlarda olan bir küp içerisinde düzenli yer aldığı kübik birim hücre merkezli şekil ile bir ters spinel kristal yapıdan oluşmaktadır. Birim hücre, 32 O^{2-} anyonu 16 Fe^{3+} katyonu ve 8 Fe^{2+} katyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır. Şekil 3.5’de manyetitin ters spinel kristal yapısının şematik gösterimi verilmiştir (Saribuğa,2014).



Küçük boyutları ve süpermanyetik davranışları nedeniyle manyetik sıvılar yaygın olarak birçok teknolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu sıvılardaki manyetik taneciklerin yüksek manyetik doygunlukları ve duyarlılıkları nedeniyle daha çok demir oksit (genellikle magnetit ve maghemit) tanecikleri kullanılır. Ancak yüksek manyetik doygunlukları nedeniyle magnetit tanecikleri (Fe_3O_4) tercih edilmektedir (Atalay, 2011).

3.2.2. Maghemit

Her ikisi de ferrimanyetik özellik gösteren magnetit ve maghemit aynı fiziksel özelliklere ve kristal yapısına sahiptir (Tablo3.2). Fakat maghemit daha düşük doygunluk mıknatıslığına sahiptir. Bunların manyetik cevapları alt örgü etkileşimleri nedeniyle değişmektedir (Saribuğa,2014).

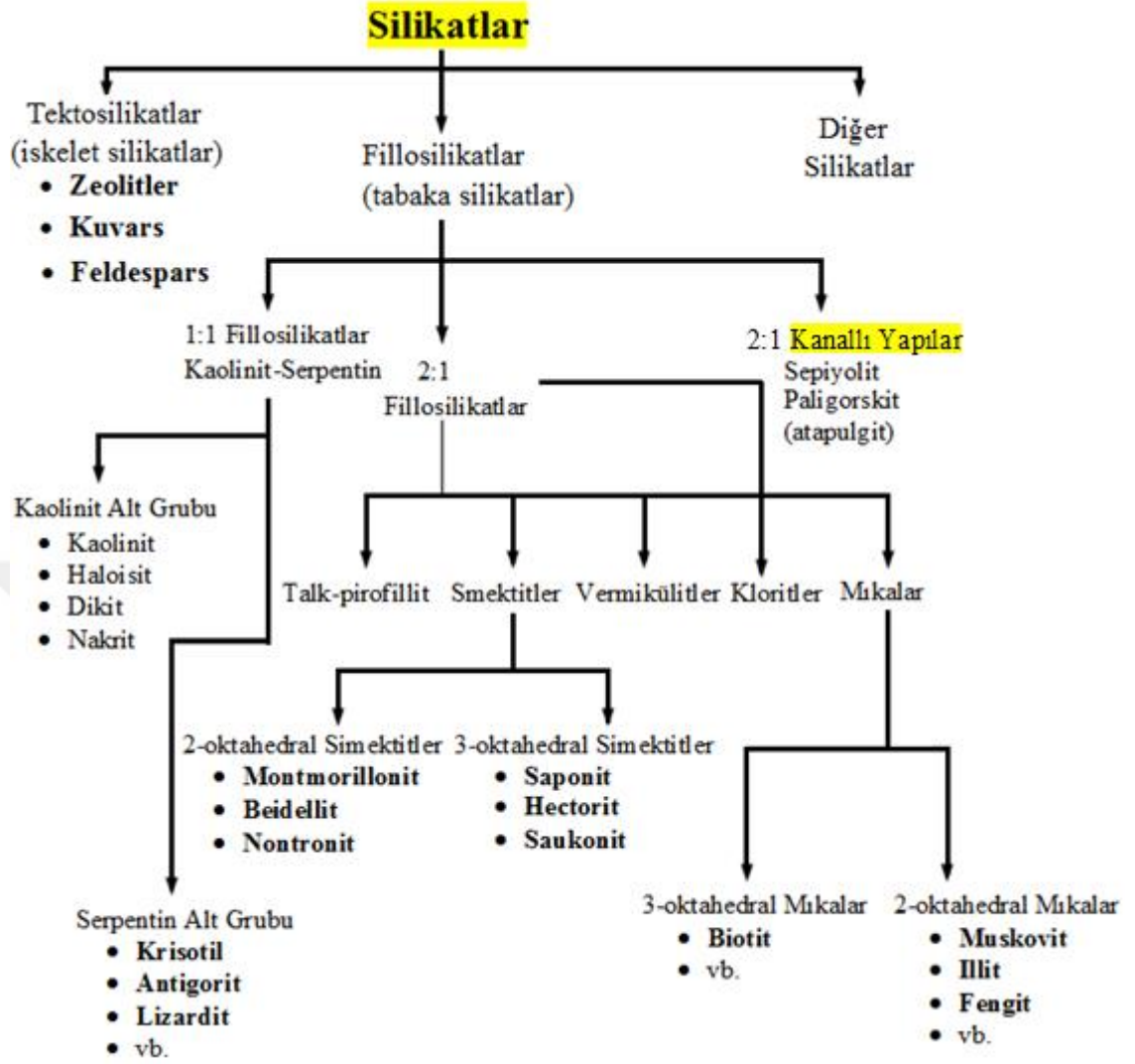
Tablo 3.2. Magnetit ve maghemitin fiziksel özellikleri

Demir Oksit	Kristal Yapısı	Hücre boyutu (mm)	Renk	Doygunluk miktatılığı (emu/g)	Curie Sıcaklığı (K)
Magnetit	Kübik	$a_0=0,839$	Siyah	90-98	850
Maghemit	Kübik tetragonal	$a_0=0,834$	Kırmızı kahve	76-81	820-986

Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sadece Fe^{3+} iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral düzenlenmiştir. Magnetit ise ($\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$), 1:2 molar oranında Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarından oluşmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe^{2+} iyonlarının hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir (Sarıbuğa,2014).

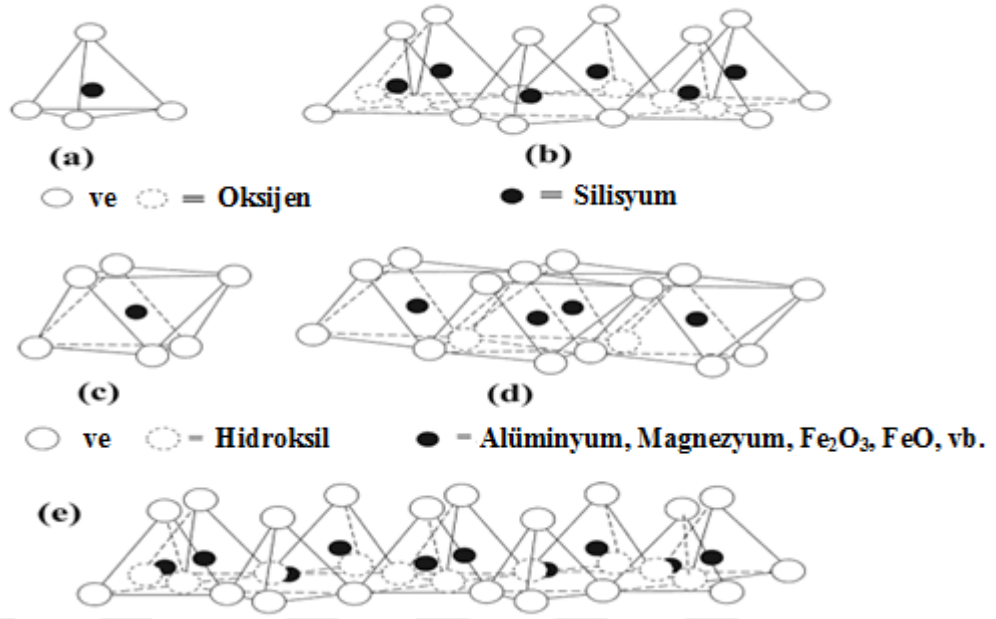
3.3. Killer

Killer doğada kolaylıkla bulunabilen önemli malzeme sınıfıdır. Kil mineralleri yüksek spesifik yüzey alanları ve uygun yüzey özelliklerinden ötürü çok iyi bir adsorbent, renk giderme maddeleri, iyon değiştiriciler, moleküler elekler ve katalizörler olarak kullanılır. Şekil 3.6’da görüldüğü gibi en çok kullanılan killer nano adsorbentler olarak kullanılan simektit grubu ve kaolinit grubu killeridir.



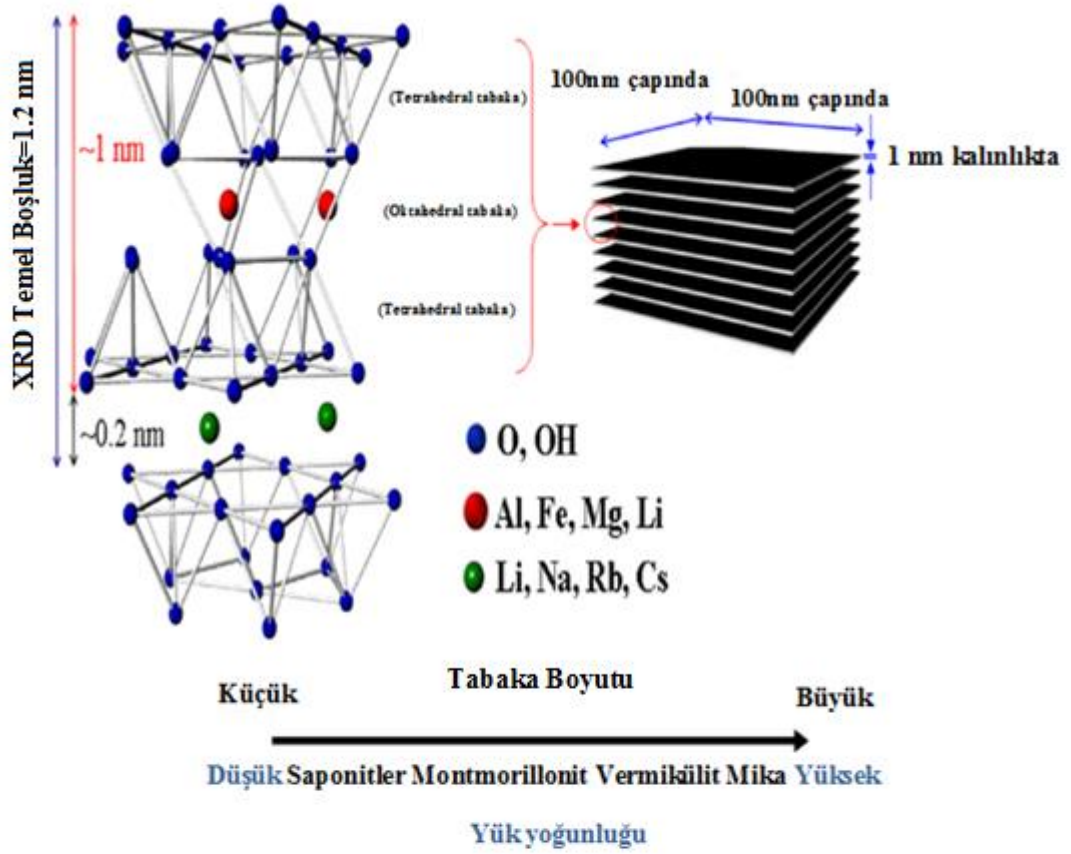
Şekil 3.6. Silikat minerallerinin sınıflandırılması (WHO, 2005).

Smektit grubunun en önemli bileşeni olan Montmorillonittir. Çoğunlukla Montmorillonit içeren kil mineraline da bentonit denir ve smektit grubu killere aittir. Her birimi iki silika tetrahedral ve bir merkezi alümina oktahedral tabakadan oluşan ve dünyada en çok bulunan kil minerallerinden biridir. Tetrahedral ve oktahedral birim hücreleri Şekil 3.7’de verilmektedir.



Şekil 3.7. Tetrahedral ve oktahedral birim hücreleri

Kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral olmak üzere iki farklı tip tabakanın düzenlenmesiyle oluşan alüminosilikatlardır ve 0,002 mm'den daha küçük tanecikli yapıya sahip malzemelerdir. Tetrahedral tabakayı oluşturan tetrahedral birim hücrede; merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomuna eşit uzaklıkta oksijen atomları yer alır (Şekil 3.8). Tetrahedral tabaka üç komşu tetrahedral birim hücrenin üç oksijen atomu ortaklaşa kullanılarak SiO₄ tetrahedral yapının sürekli tekrarlanmasıyla oluşan bir düzlemsel tabakadır. Oktahedral bir tabaka ise oktahedral birim hücrelerinden meydana gelir (Çağlar, 2008).

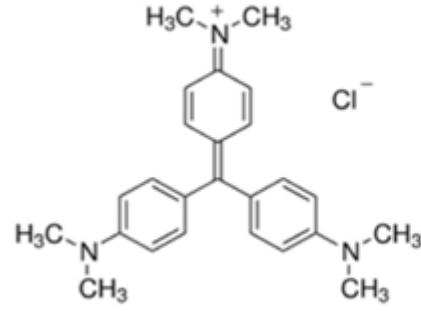


Genel Formül:	Katyonik Killer	Anyonik Killer
	Na ⁺ -MMT	LDH
	$M^+_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^-)_{x/n} \cdot mH_2O$
	M ⁺ : Li ⁺ , Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , vd.	M ²⁺ : Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , vd.
	Sentetik Flor Mika	M ³⁺ : Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , vd.
	Na _{0.66} Mg _{2.68} (Si _{3.98} Al _{10.02})O _{10.02} F _{1.96}	A ⁿ⁻ : CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , OH ⁻ , vd.

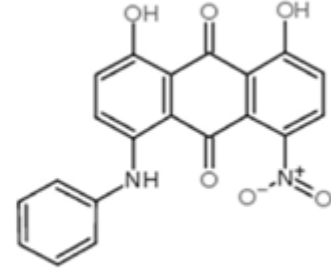
Şekil 3.8. Bentonit kil minerallerin yapısı (Chen, 2016).

3.4. Boyar Maddeler

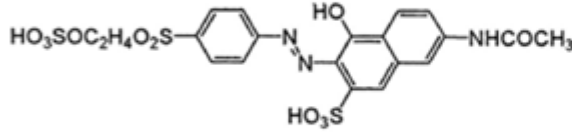
Çoğu boyar madde doğada sentetiktir ve genellikle aromatik halkalardan oluşur (Şekil 3.9). Boyar maddelerin tekstil, plastik, deri, kozmetik sanayinde önemli bir yeri vardır. Bu nedenle önemli miktarda kullanılan boyar maddelerin atık sulara karışması çevre açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Ayrıca kullanılan bu boyar maddelerin toksik ve zararlı olması insan sağlığını da ciddi yönde etkilemekte ve temiz su kaynaklarının azalmasına sebep olmaktadır (Ngulube, 2017).



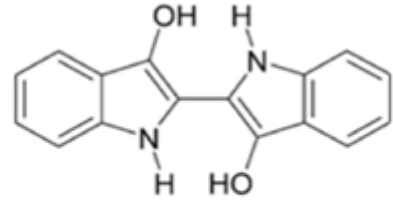
Kristal Viyole



Dispers Mavi 18



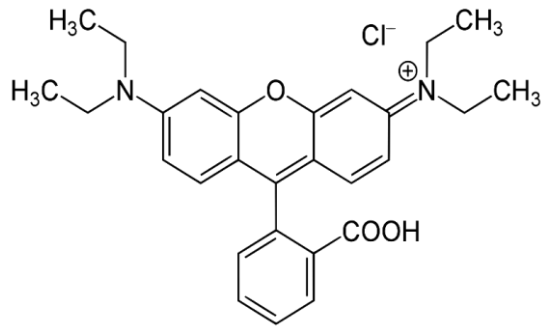
Reaktif Oranj 15



Sentetik İndigo

Şekil 3.9. Bazı Sentetik Boyar Maddelerin Kimyasal Yapıları

Rodamin B (RhB), boyamalarda floresan boyası olarak ve kozmetik ürünler olarak biyoteknolojide yaygın olarak kullanılan ve suda çözünürlüğü yüksek ksanten sınıfının temel boyar maddesidir (Wang, 2017). Rodamin B'nin yapısı Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10. Rodamin B'nin Yapısı

3.5. Katalizörler

Kimyasal bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi daha düşük farklı bir basamak üzerinden yürümesini sağlayan, kimyasal bir tepkimenin hızını değiştiren, tepkime sonunda

herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen ve çoğu zaman fiziksel yapısı değiştiiği halde kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmeyen maddelere “Katalizör” adı verilir.

3.5.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler reaktif ve ürünler ile aynı fazdadır. Bu nedenle her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir. Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etken bulunmamaktadır.

3.5.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler reaktif ve ürünlerle farklı fazda olabilir ve genellikle katıdırlar. Bu farklılık reaksiyon hızını sınırlandırabilir ve reaktiflerin birbiri ile etkileşme sayısına ve bu sayı, etkileşmesinin gerçekleştiği temas yüzeyine bağlıdır (Bağcı, 2013). Heterojen katalizörler olarak zeolit, asitliği artırılmış kaolin, sülfatlanmış SnO₂ vb. gibi katı asitler kullanıldığı gibi bazik katı oksit ve hidroksitler de kullanılmaktadır.

Heterojen katalizin en önemli avantajı; katalizörün genel olarak katı olmasından dolayı çözültiden kolaylıkla ayrılabilmesi ve yeniden kullanılabilmesidir.

Homojen ve heterojen katalizörlerin birbirine göre farklılıkları Tablo 3.3’de ayrıntılı olarak verilmektedir.

Tablo 3.3. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
VERİMLİLİK		
<ul style="list-style-type: none">• Aktif merkezler• Derişim• Seçicilik• Difüzyon problemleri	Bütün atomlar Düşük Yüksek Pratik olarak yok	Yalnızca yüzey atomları Yüksek Daha düşük Var (kütle-transfer-kontrollü-tepkimeler)
<ul style="list-style-type: none">• Tepkime koşulları• Uygulanabilme• Aktivite kaybı	50-200 °C Sınırlı Ürünler ile tersinmez Tepkimeler (grup oluşumu); zehirlenme	Genellikle >250°C Geniş Metal kristallerin sinterlenmesi; Zehirlenme
KATALİZÖR ÖZELLİKLERİ		
<ul style="list-style-type: none">• Yapı/ Stokiyometri• Modifikasyon olanakları• Termal kararlılık	Tanımlı Yüksek	Tanımlı değil
KATALİZÖR AYRIMI	Düşük	Düşük Yüksek
<ul style="list-style-type: none">• Katalizör dönüşümü• Katalizör maliyeti	geri (kimyasal bozunma, distilasyon, ekstraksiyon) Mümkün Yüksek	Sabit-yatak olması durumunda; Gereksiz Süspansiyon olması durumunda; filtreleme ile Gereksiz (sabit-yatak) ya da kolay (süspansiyon) Düşük değerli metal katalizörlerinde yüksek

Dolayısıyla, homojen ve heterojen katalizörler, kendilerine özgü özelliklerinden dolayı rakip olarak değil birbirlerini tamamlamak için kullanılmaları gerekmektedir.

3.5.3. Fotokatalizörler

Son yıllarda en etkin alternatif yöntemlerden biri “fotokataliz” olduğu belirlenmiştir. Fotokatalizör, fotoreaksiyonu hızlandıran bir katalizördür. Fotooksidasyon ise UV ışınlarının etkisiyle aktif hale gelen reaksiyonuna verilen genel isimdir. UV ışınlarıyla birlikte fotokatalizörler zararlı organik kimyasal maddeleri daha küçük bileşenlere (genellikle karbondioksit ve su) parçalar.

Geçiş metalleri Organik bileşiklerin bozunmasında serbest radikaller üretmek için oksidantı aktive etmekte kullanılırlar. Fenton işlemi, ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) çeşitli kirleticilerin bozunması için başarıyla kullanılan (Eşitlik 2.1) klasik bir reaktiftir (Ramirez, 2010).



Fenton veya Fenton benzeri oksidasyon reaksiyonu, tekstil boyalarının etkin renk gidermesi ve bozunması için umut verici ve gelecek vaat eden bir yöntem olarak kanıtlanmıştır. Bu, Fenton reaksiyonunun basitliği, boyaları verimli bir şekilde oksitleyen ve seçici olmayan yüksek reaktif hidroksil radikalleri (OH^{\cdot}) üreten çevreye zararsız bir süreçtir. Bununla birlikte, homojen Fenton veya Fenton benzeri reaksiyon işlemi kullanımını birkaç önemli dezavantaja sahiptir; boşaltma işleminden önce işlem sonrası gereksinimleri gibi demir hidroksit çamuru oluşumunun bir sonucu olarak, dar pH işletme aralığı ve elde edilemeyen katalizör yenilenmesi gibi. Bu da bu sürecin ekonomik fizibilitesini engeller. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, katalizör desteği yapısı içinde demir iyonlarının veya demir oksitlerin dahil edilmesi gibi heterojen katalizörleri geliştirmek için çok sayıda girişim yapılmaktadır. Katalitik yerlerde aktivitenin modülasyonunda desteğin niteliği ve özellikleri önemli bir rol oynamaktadır.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

Manyetit dekore edilmiş bentonit (Fe_3O_4 -B) hazırlanmasında kullanılan bentonit (B) Ordu Ünye'den temin edilerek geleneksel sedimentasyon yöntemiyle ezilmiş, öğütülmüş ve saflaştırılmıştır. Daha sonra 200 mesh elekten geçirilerek saklanmıştır. Demir (III) klorür heksahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), demir (II) klorür tetrahidrat $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, amonyak çözeltisi (ağırlıkça % 32) ve Rodamin B (% 97 saflıkta) Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca, deiyonize su kullanılmıştır.

4.1.1. Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -B nanokompozitinin hazırlanması

Saf manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri birlikte çökeltme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sırasıyla, 2:1 mol oranında $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (9,1 mmol) ve $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (4,55 mmol), N_2 atmosferi altında $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 30 dakika sürekli karıştırma ile 70 mL su içinde çözülmüştür. Daha sonra çözeltiliye damla damla 5 mL amonyak çözeltisi ilave edilerek, karıştırmaya 120 dakika süreyle $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de karanlıkta devam edilmiştir (Sinniah, 2015; Juybaria, 2017). Koyu kahverengi çökeltiler elde edilmiştir, daha sonra harici manyetik alan kullanarak deiyonize su-etanol ile iyice yıkanarak, ardından vakum fırınında 2 gün $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutularak bu manyetik parçacıklar çözeltiden ayrılmıştır.

Bentonit nanokompozit üzerine dekore edilmiş manyetit nanopartiküller $Fe(III)/Fe(II)$ molar oranının 2:1 olduğu yukarıdaki prosedüre göre benzer olarak üretilmiştir. 50 mL bentonit (2g) süspansiyonu ayrıca hazırlanmış ve $Fe(III)/Fe(II)$ çözeltisi ile karıştırılmıştır. Sonra, 5 mL amonyak çözeltisi bu karışıma yavaş yavaş damla damla ilave edilmiş ve karıştırma karanlıkta $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 120 dakika sürdürülmüştür. Katı ürün deiyonize su-etanol ile iyice yıkanıp, ardından vakum fırınında 2 gün $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutularak harici manyetik alanla ayrılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Karakterizasyon teknikleri

Örneklerin ATR-FTIR spektrumları Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile 4 cm^{-1} çözünürlükte $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ölçülmüştür.

XRD profilleri ortam sıcaklıklarında PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrelenmiş CuK_α radyasyonunu kullanarak ($\lambda = 1,54050\text{ \AA}$; 45 kV ve 40 mA) alınmıştır.

Numunelerin SEM / EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak yapılmıştır.

Termal analiz eğrileri (TG / DTG, DTA ve DSC) EXSTAR TG / DTA ve EXSTAR DSC 7020 cihazı kullanılarak dinamik hava atmosferinde (ısıtma oranı: $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, platin krozelerde, kütle $\sim 10\text{ mg}$ ve kalsine α -alümina referans alınarak) aynı anda taranmıştır.

İki numunenin manyetik özellikleri titreşimli örnek magnetometre (VSM, LakeShore 7407) kullanılarak ölçülmüştür. Tüm manyetizasyon ölçümleri oda sıcaklığında, 6 kOe maksimum alan altında gerçekleştirilmiştir.

Nano-ZSP (Malvern, İngiltere) zeta potansiyel analizörü örneklerin elektroforetik hareketliliğini ölçmek için oda sıcaklığında ve çeşitli pH'larda (2-12) kullanılmıştır.

Azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermi 77 K'da ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) $0,05 < P/P_0 < 1,00$ kısmi basınç aralığında Quantachrome Autosorb-IQ-2 analizörü ile (Florida, ABD) alınmıştır. Örneklerin ölçümlerden önce 3 saat 100°C 'de vakumda gazı desorbe edilmiştir.

Spesifik BET yüzey alanları (S^{BET}), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve 0,05-0,35 aralığında kısmi basınçta (P/P_0) Langmuir adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Mikrogözenek yüzey alanı (tS^{MP}) ve mikrogözenek hacmi (tV^{MP}) Harkins ve Jura denklemi kullanılarak t -plot analizi ile hesaplanmıştır.

Mezogözenek yüzey alanları ($_{\text{BJH}}S^{\text{MP}}$) ve hacimleri ($_{\text{BJH}}V^{\text{MP}}$) BJH yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. APW^{DFT} ortalama gözenek genişliğidir.

4.2.2. Fotokatalitik bozunma çalışması

Sentezlenmiş nanokompozit katalizörün fotokatalitik aktivitesi RhB fotodegradasyonunun foto-fenton prosesi ile değerlendirilmiştir. Numunelerin fotokatalitik aktivite testleri fotoreaktör cihazında (Luzchem, LZC-4X) 350 nm dalga boyunda UVA lambası altında yapılmıştır.

Bütün testler sabit sıcaklıkta (25 °C) gerçekleştirilmiştir ve tüm çözeltiler iyi dağıtılmış katalizör elde etmek için sabit hızda karıştırılmıştır. Nanokompozit katalizör miktarı, RhB ve H₂O₂ miktarları sırasıyla 0,5-2 gL⁻¹, 100 mgL⁻¹ ve 12-48 mmolL⁻¹ olarak alınmıştır.

Başlangıç çözelti pH'sı NaOH (0,1 M) ve/veya H₂SO₄ (0,1 M) ile ayarlanmıştır ve tüm parçalanma çalışmaları üç kez tekrarlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyon çözeltileri, katalizör yüzeyi üzerinde RhB moleküllerinin adsorpsiyon / desorpsiyon dengesini elde etmek için 60 dakika karanlıkta karıştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon / desorpsiyon dengesi tamamlandıktan sonra çözeltiden 1 mL alınıp absorbansı ölçülerek belirlenmiştir, ardından UVA lambası açılmış ve foto-Fenton reaksiyonunun başlatılması için çözeltilere H₂O₂ eklenmiştir. Daha sonra RB'nin fotobozulması değerlendirilmesi için UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak belirlenen zaman aralıklarında 1 mL'lik kısımlar reaksiyon çözeltilerinden alınarak ve 554 nm dalga boyunda absorbansları ölçülmüş ve Lambert-Beer eşitliğiyle konsantrasyonları belirlenmiştir.

RhB'nin bozulması, Eşitlik (1)'e göre değerlendirilmiştir:

$$\text{Bozulma (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

burada C₀ ve C_t, sırasıyla başlangıç ve tanımlanan zaman aralığında RhB'nin konsantrasyonlarıdır.

4.2.3. Elektrokimyasal ölçümler

Geleneksel üçlü elektrot sistemli Gamry referans 3000 potansiyostat/galvanostat voltametrik ölçümlerde kullanılmıştır. Bu sistemde, karbon pasta elektrodu (CPE), platin tel (çap 1 mm) ve doymuş gümüş-gümüş klorür elektrot sırasıyla çalışma, karşıt ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Her ölçümden önce, çözelti, 5 dakika azot gazıyla muamele edilmiş ve elektrot yüzeyi bir kâğıt parçasıyla parlatılmıştır. 0,04 M asetik asit, 0,04 M fosforik asit ve 0,04 M borik asit içeren Britton - Robinson tamponları, 3 M NaOH çözeltisi ile hedef pH'ye ayarlanarak hazırlanmıştır. Bu çözeltilerler tüm voltammetrik ölçümlerde destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

4.2.4. Elektrotların üretimi

CP elektrotların yapımı için uygun miktarda grafit tozu (% 70) parafin yağı (% 30) ve 5 mL THF bir behere aktarılarak, 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırmadan sonra, karbon pasta bir etüvde 70 °C'de kurutulmuştur. Uygun oranlarda modifiyer içeren karbon pasta elektrot hazırlanması için; B, Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-B, karbon pasta ile karıştırılmıştır. Elektrot, modifiye karbon pasta cam tüpe doldurmak suretiyle (i.d. 3 mm) bir ucu bakır telin içine gömülerek üretilmiştir.

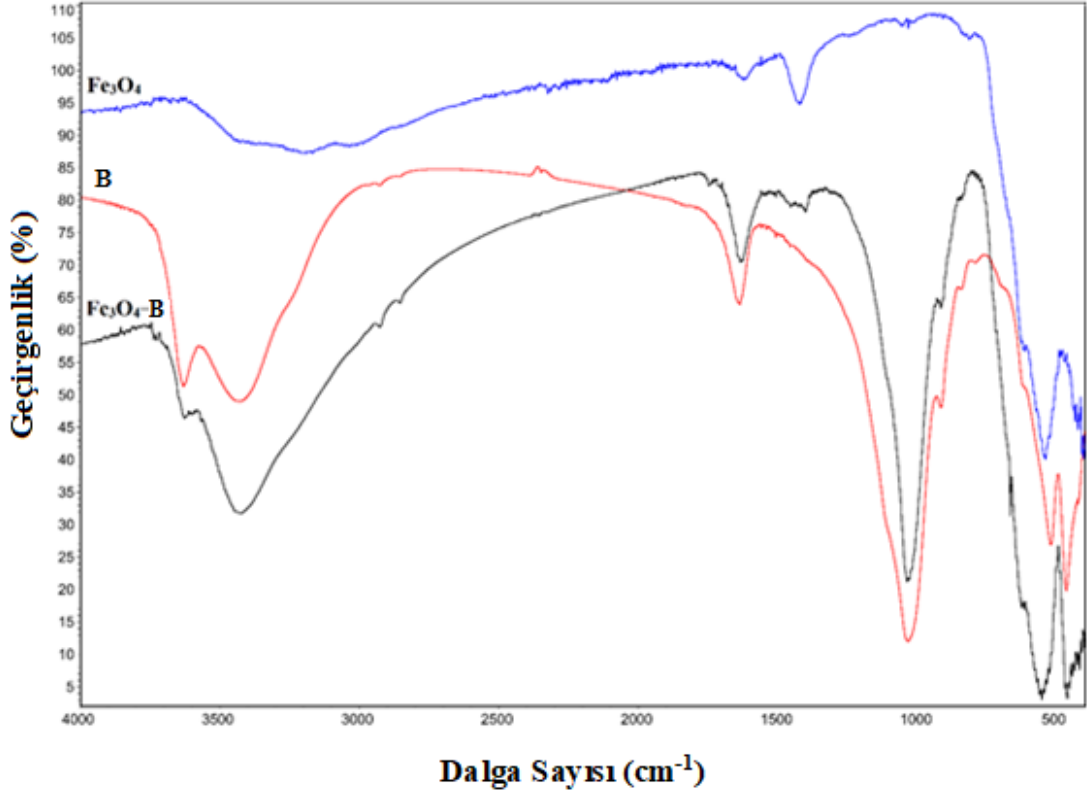
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Numunelerin FTIR Analizleri

Çok fonksiyonlu kompozit malzemelerin karakterizasyonunda FTIR spektroskopisi önemli bir rol oynamaktadır (Çağlar, 2009; Çağlar, 2015). Ham B, saf Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-B nanokompozit numunelerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları ve bazı titreşim modu frekansları Şekil 5.1 (a-c) 'de verilmiştir. Bentonitin yapısal hidroksillerinin gerilme ve eğilme titreşimlerine ait pikler sırasıyla 3629 ve 917 cm⁻¹'de gözlenirken, su moleküllerinin hidroksil gerilme ve eğilme titreşimleri ise sırasıyla 3424 ve 1636 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bunlara ilaveten, 1035 cm⁻¹'deki şiddetli IR bandı tetrahedral yapıdaki Si-O-Si gerilmesine, 522 ve 468 cm⁻¹'deki IR bantları ise sırasıyla Al-O-Si ve Si-O-Si eğilmelerine karşılık gelmektedir (Çağlar, 2013; Çağlar, 2015). Bu IR bandlarına ilaveten 789 cm⁻¹ deki IR bandı ise tridimit ve kuvars kil dışı mineraline aittir.

Saf Fe₃O₄'ün FTIR spektrumu, manyetit kristalin kafesindeki tetrahedral ve oktahedral bölgelerin Fe-O/ Fe-O-Fe gerilme titreşimlerine karşılık gelen 543 ve 405 cm⁻¹'de belirgin IR bandları göstermiş ve bu literatürle iyi bir uyum içindedir (Stoia, 2016; Ma 2003). 543 cm⁻¹'deki bant, hem tetrahedral hem de oktahedral alanların Fe-O gerilmesine atfedilirken, 405 cm⁻¹'deki bant sadece manyetit kristalin kafesinde oktahedral sitelerin Fe-O gerilmesiyle ilişkilidir (Gotić, 2009; Can, 2010). Bu grupların pozisyonları literatürde çeşitli çalışmalarda farklı pozisyonlarda gözlemlenen kafesteki katyon boşlukları veya manyetit parçacık büyüklüğünden genellikle etkilenmektedir (Gotić, 2009- Márquez, 2011). Literatürde bu pikler sırasıyla 590 cm⁻¹ ve 450 cm⁻¹ civarında gözlenirken parçacık boyutuna ve safsızlığa (örgü kusurlarına) bağlı olarak hem pozisyonları hem de yayvanlık ve keskinlikleri değişmektedir (Gotić, 2009- Márquez, 2011). Parçacık boyutu azaldıkça daha düşük frekansa kayarken IR bandlarının keskinlikleri ise örgü kusurlarının azalmasıyla artmaktadır. Bilhassa parçacık boyutu ve örgü kusurları arttıkça yaklaşık 600cm⁻¹'de (700-400cm⁻¹'de) yayvan bir IR bandına dönüşmektedir. Bizim çalışmamızda hem düşük frekansta hem de keskin olarak bu bandların gözlenmesi parçacık boyutlarının ve örgü kusurlarının az olduğunu ispatlamaktadır ve bu durum SEM ve XRD verileriyle de desteklenmektedir.

Bunlara ilaveten, geniş bant 3450-3100 cm^{-1} bölgesi, 1620, 1424, 1054 ve 817 cm^{-1} deki IR piklerinin manyetit yüzeyine bağlı su moleküllerinin hidroksillerinin düzlem içi ve düzlem dışı eğilmelerinden ve/veya yüzeyde kalan amonyak türlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.1. Numunelerin FTIR spektrumları (a) Ham B, (b) saf Fe_3O_4 , (c) Fe_3O_4 -B nanokompozit

Fe_3O_4 -B nanokompozitinin IR spektrumunda hem bentonit hem de manyetite ait karakteristik IR bandları ortaya çıkmaktadır. Fe_3O_4 -B spektrumunda, 555 cm^{-1} 'deki geniş bant manyetit içinde tetrahedral ve oktahedral alanların gerilme modu Fe-O/Fe-O-Fe gruplarından kaynaklanmaktadır. Manyetitlerdeki tetrahedral alanların Fe-O bağlarının diğer karakteristik absorpsiyon bandı 464 cm^{-1} 'de bentonitin Si-O-Si gerilmeleri ile çakışmaktadır (Li, 2016; Wan, 2015; León, 2013). Bu durum kil ve Fe_3O_4 tanecikleri arasında herhangi bir kimyasal etkileşimin (H bağı gibi) olmadığını ve nanomanyetit parçacıklarının bentonit yüzeylerine dekore olduğunu göstermektedir. Bu sonuç SEM ve XRD verileriyle de desteklenmektedir.

Manyetit nanopartikülleri ile bentonit yüzeyinin dekorasyonu 3629 ve 917 cm^{-1} 'deki bentonitin yapısal hidroksillerinin yoğunluklarının önemli ölçüde azalmasıyla

sonuçlanırken 1035 cm^{-1} 'de Si-O-Si'nin gerilmesini gösteren IR bandı dekorasyon sürecinden etkilenmediği görülmektedir. Bununla birlikte, O-H gerilme ve emilen su moleküllerinin titreşimlerinin yoğunluğu, saf manyetit içinde 3424 cm^{-1} 'de ortaya çıkmış ve artmıştır; bu durumda kil yüzeylerindeki suya maruz kalması ve neticesinde muhtemelen Fe-OH türlerinin oluşmasına neden olmaktadır (Fatimah, 2011; Motshekga, 2013).

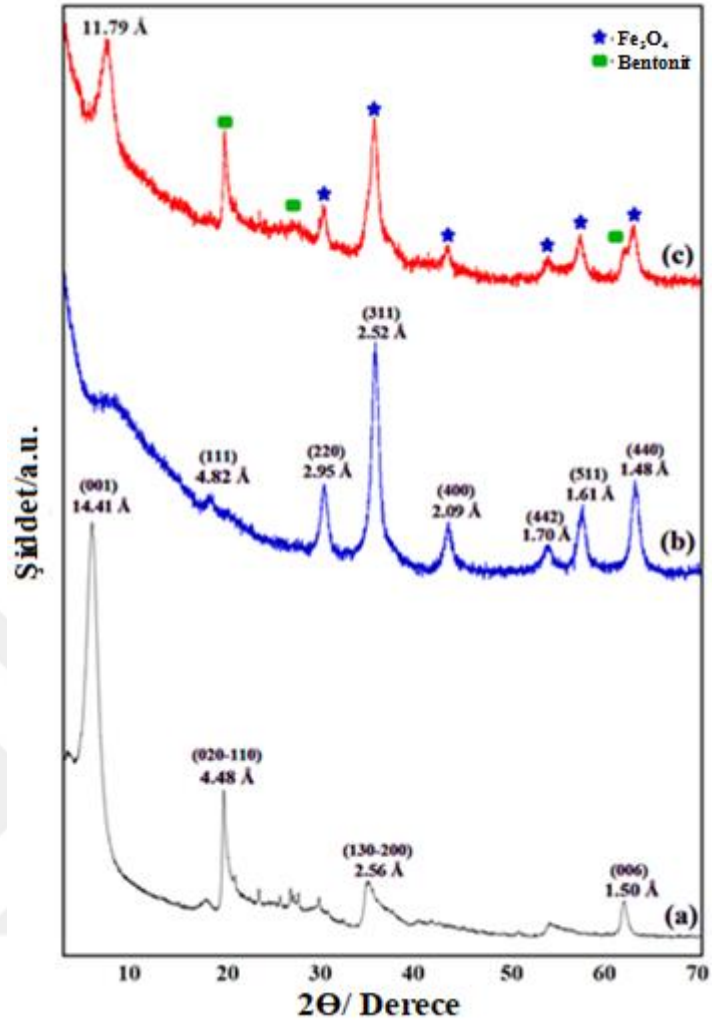
5.2. Numunelerin XRD Verileri

Ham B, saf Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -B'nin X-ışınları kırınım desenleri Şekil 5.2'de (a-c) aralığında verilmiştir. Ham B'nin toz X-ışınları kırınım desenlerinde başlıca bentonit bileşeninden kaynaklı karakteristik kırınım pikleri ve az miktarda kuvars kil dışı mineraline ait pikler gözlenmiştir (Çağlar, 2013). Bentonit bileşenine ait d_{001} , $d_{020-100}$, $d_{130-200}$ ve d_{060} kırınımları 6,13, 19,82, 35,09 ve 61,90 (2θ)'da sırasıyla 14,41, 4,48, 2,56 ve $1,50\text{Å}$ 'a karşılık gelen mesafelerde izlenmiştir (Şekil 5.2a). Bentonitin $14,41\text{ Å}$ 'lük temel boşluk (d_{001}) değeri, bentonitin başlıca Ca- ve K-montmorillonit içerdiğini, $1,50\text{ Å}$ değerindeki d_{060} kırınım piki ise bentonitin Al-zengin dioktahedral montmorillonit olduğunu göstermektedir (Çubuk, 2015; Çağlar, 2009).

Saf Fe_3O_4 'ün XRD spektrumunda 18,40, 30,29, 35,65, 43,33, 53,73, 57,30 ve 62,93(2θ) değerlerinde 4,82, 2,95, 2,52, 2,09, 1,70, 1,61 ve $1,48\text{ Å}$ 'lük mesafelere sahip sırasıyla (111), (220), (311), (400), (422), (511) ve (440) kristal düzlemlerine karşılık gelen pikler tespit edilmiştir. Bu pik pozisyonları ve kısmi şiddetleri yüzey merkezli kübik yapıya sahip olan Fe_3O_4 'ün kristal yapısı ile iyi uyumaktadır (JCPDS kartları No 89-0691, 88-0866 ve 75-0033). Manyetit ve maghemitin aynı kübik yapıya ve neredeyse aynı XRD kırınım piklerine sahip olmasından dolayı, bu iki fazın ayırt edilmesi çok zordur. Bu sebeple, öncelikle bu iki fazı ayırt etmek için maghemit fazında bulunan (210) ve (211) piklerinin varlığı kullanılır. Saf Fe_3O_4 'ün XRD spektrumunda maghemitin (210) ve (211) yansımalarına karşılık gelen 23,84 ve 26,11'deki (2θ) ayırt edici piklerin yokluğu (Şekil 5.2b) sentezlenen demir oksitin saf manyetit fazının oluştuğunu göstermektedir. Bunlara ilaveten, manyetit (JCPDS 19-629) ve maghemit (JCPDS 39-1346) standart kırınım desenlerinin dikkatli incelenmesi sonucunda manyetit fazındaki 440 ile 220 kırınımlarının şiddet oranının maghemitinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sebeple, çalışmamızda bu piklerin kısmi pik şiddet oranları dikkate alındığında elde

edilen demir oksidin neredeyse saf manyetit faza sahip olduğunu doğrulamıştır. Sentezlenen saf manyetit nanopartiküllerin (311) yönü boyunca ortalama kristalin alan büyüklüğü, Scherrer Eşitliği kullanılarak 9,4 nm olarak hesaplanmıştır ve bu sonucun SEM analizi ile belirlenen değer ile tutarlı olduğu gözlenmiştir (Patterson, 1939).

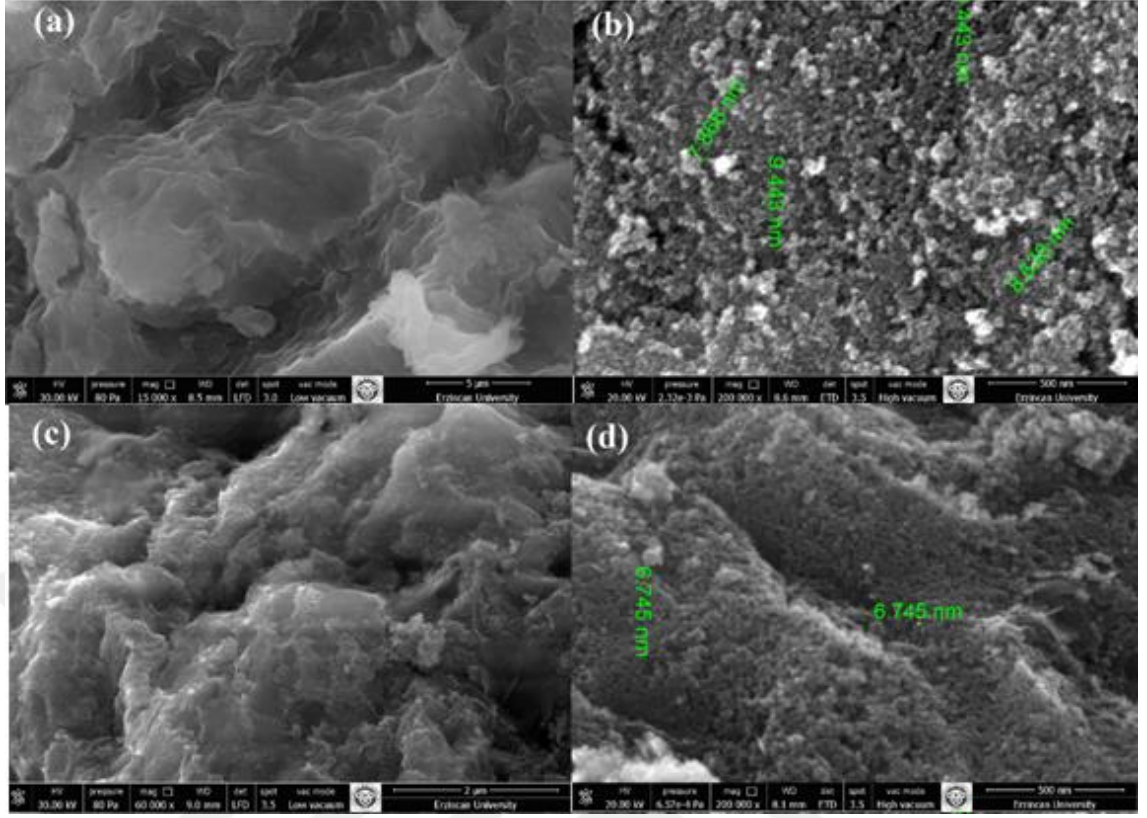
Manyetit nano-parçacıklarıyla bentonit yüzeyinin dekorasyonu işlemi sırasında Fe^{2+} ve Fe^{3+} katyonlarının bentonitin tabakalar arasındaki Ca^{2+} ve K^+ katyonlarıyla yer değiştirmesinden dolayı d_{001} pikinin 14,41 Å'den 11,79 Å değerine kaydığı tespit edilmiştir (Çağlar, 2018). Ayrıca, hem bentonitin hem de manyetit türlerinin karakteristik kırınım pikleri de gözlenmiş ve her iki türe ait kırınım piklerinin konumları dekorasyon işleminden sonra önemli ölçüde değişmemiştir. Bu durumda, orijinal manyetit kristal yapıda deformasyon olmadığını göstermektedir. Buna ilaveten, eğer manyetit nanoparçacıkları bentonit tabakalara arasına girseydi, bentonitin temel boşluk mesafesinde bir artış olacaktı. Ancak, bentonitin temel boşluk mesafesinde bir artış olmaması ve aksine azalma tespit edilmesi; manyetit nanoparçacıkların katyon değiştirme mekanizması yoluyla bentonitin arasına sızmadığını işaret etmektedir. Sonuç olarak, bu veriler ışığında manyetit nanopartiküllerin, bentonit yüzeyine ve/veya bentonit gözenekleri arasına yerleştiği anlaşılmaktadır (Yuan, 2009). Bu sonuçlar ayrıca SEM-EDX ölçümleriyle de doğrulanmıştır.



Şekil 5.2. Numunelerin XRD spektrumları (a) Ham B, (b) saf Fe_3O_4 , (c) Fe_3O_4 -B nanokompozit

5.3. SEM, EDX ve XPS Analizleri

SEM analizi, numunelerin yüzey morfolojilerini, parçacık boyutlarını ve nano yapılarını araştırmak için kullanılmıştır. Şekil 5.3'te ham B, saf Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -B'nin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.3a'da gösterildiği gibi, bentonit mısır yapısına benzer kabarık bir görünüm morfolojisi olan gözenekli yüzeylere sahip kümelenmiş tabakalı bir plaka yapısı ortaya koymaktadır (Çubuk, 2015).



Şekil 5.3.Numunelerin SEM görüntüleri (a) Ham B, (b) saf Fe_3O_4 , (c,d) Fe_3O_4 -B nanokompozit

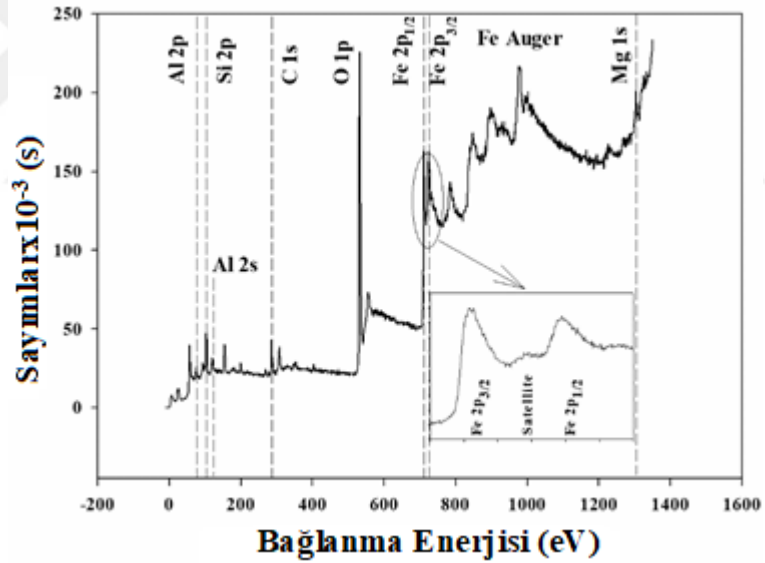
Şekil 5.3b'de, manyetit nanopartiküllerinin, Scherrer Eşitliği 'den hesaplanan değerle iyi bir uyum içinde olacak şekilde 7 ile 10 nm arasında değişen çaplara sahip küresel bir yapıda olduğu görülmektedir (Patterson, 1939). Manyetit nanoparçacıkları hem kendi yapısının morfolojik görünümünde hem de bentonit yapısının morfolojik görünümünde bir değişim göstermeksizin kil yüzeyi üzerine dağılmıştır (Şekil 5.3c). Fe_3O_4 nanoparçacıklarının bentonit yüzeyleri üzerindeki görünümü saf manyetit parçacıklarında olduğu gibi küresel şekillidir. Buna karşın, kil yüzeyindeki bu nanopartiküller topaklaşma göstermeden saf manyetite göre daha küçük küresel çaplı (yaklaşık 7nm) olarak dağılmıştır. Alınan SEM görüntüleri önceki çalışmalarla belirtildiği gibi manyetit nanoparçacıkları kil yüzeyine dekore edildiğinde daha iyi bir dağılım ve daha küçük ortalama çap büyüklüğüne sahip olduğunu göstermektedir (Yan, 2016; Yuan, 2009; Munoz, 2015). Numunelerin kimyasal bileşimleri (%atomik olarak) enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizi kullanılarak belirlenmiştir ve elde edilen veriler Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

Tablo 5.1.Numunelerin EDX elementel analizi (% atomik) ve Fe₃O₄-B nanokompozitin XPS analizi

Örnek	O	Si	Al	Mg	Fe	K	Ca	N	Cl
Saf B	66,40	19,65	10,28	2,29	0,18	0,45	0,75	---	---
Saf Fe ₃ O ₄	55,00	---	---	---	42,06	---	---	1,71	1,23
Fe ₃ O ₄ -B (EDX)	61,91	16,53	9,38	2,13	7,29	---	---	1,34	1,42
Fe ₃ O ₄ -B (XPS)	58,42	13,64	9,24	3,20	12,36	---	---	1,47	1,67

Ham bentonitin EDX analiz verileri bentonitin karakteristik kil minerallerinin bileşenleri olan Si, Al ve O elementlerini çok miktarda ve Mg, Fe, K, Ca'ları ise küçük miktarda içerdiğini göstermektedir. Ayrıca numunelerdeki Si/Al'in stokiyometrik oranının 2/1 civarında olması bu kilin de 2:1 fillosilikat minerali içeren bir bentonit olduğunu desteklemektedir (Batista, 2018). Manyetit- bentonit nanokompozitinin EDX analizinde Ca²⁺ ve K⁺ iyonlarının tespit edilmemesi bentonitin tabakaları arasındaki değiştirilebilir katyonların Ca²⁺ ve K⁺ olduğunu göstermektedir. Çünkü XRD verilerinde belirtildiği gibi tabakalar arasındaki Ca²⁺ ve K⁺ değiştirilebilir katyonları nanokompozitin sentezi sırasında Fe²⁺ ve Fe³⁺ katyonlarıyla yer değiştirerek bentonitin tabakaları arasına yerleşmiştir. Saf Fe₃O₄'ün EDX verilerinden hesaplanan Fe: O molar oranı (1,31), teorik molar oranı olan (1,33) değerine çok yakındır ve bu değer saf manyetit başka bir ferrik faz türü oluşmaksızın başarıyla hazırlandığını doğrulamıştır (Juybaria, 2017). Ayrıca, Manyetit-bentonit nanokompozitinin elementel analizinde Fe miktarındaki önemli artış nano-manyetit parçacıklarının bentonit yüzeyleri üzerine başarılı bir şekilde dekore edildiğinin diğer bir ispatıdır. Fe₃O₄-B'nin EDX analizini doğrulamak ve ayrıca bu nanokompozit yüzeylerinin atomik bileşiminin belirlenmesi için çok önemli bir teknik olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) de kullanılmıştır. Tam aralıklı XPS spektrumu ve nanokompozitin atomik bileşimleri sırasıyla Şekil 5.4 ve Tablo 5.1'de gösterilmiş ve başlıca bileşimlerinin hem bentonit hem de manyetit türlerine ait olduğu görülmüştür. Elementlerin 78,2, 103,3, 120,2, 531,7 ve 1303,1 eV'deki bağlanma enerjileri, sırasıyla, bentonitin karakteristik özellikleri olan Al_{2p}, Si_{2p}, Al_{2s}, O_{1s} ve Mg_{1s}'lere karşılık gelmektedir. Ayrıca XPS analizi, XRD ve EDX sonuçlarından elde edilen bentonitin ara katmanındaki Fe^{2+,3+} iyonları ile bu iyonların değişimi nedeniyle

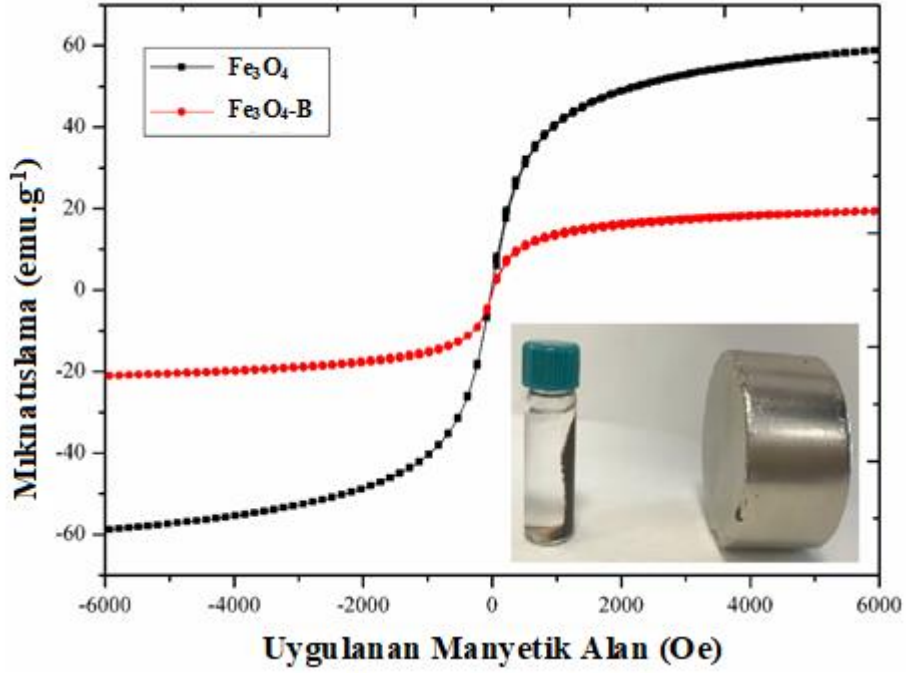
manyetit- bentonit nanokompozit yapısında Ca^{2+} ve K^+ iyonlarının olmadığını göstermiştir. Diğer taraftan, hazırlanma aşamasındaki NH_3 kalıntıları gösteren, Cl_{2p} ve N_{1s} 'den gelen pikler 199,2 ve 402,9 eV'de tespit edilirken, 285,41 eV'deki pik ise numune hazırlamada kullanılan karbon bandının C_{1s} pikine karşılık gelmektedir. Bunlara ilaveten, demir bazlı manyetik nanokompozitin türü hakkında daha fazla bilgi edinmek için numune Fe_{2p} bölgesinde de incelenmiştir. Nanokompozitin Fe_{2p} bölgesi XPS spektrumu Şekil 5.4 içerisinde detaylı olarak gösterilmiştir. Fe ($2p_{3/2}$) ve Fe ($2p_{1/2}$)'nin baskın pikleri sırasıyla Fe_3O_4 formunda karışık Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonik durumlarının varlığını doğrulayan 710,7 ve 724,3 eV'de yer almaktadır (Nagarjuna, 2017; Yamashita, 2008). Bu bulgu manyetit literatür sonuçları ile iyi bir uyum içinde olan dekorasyon sürecinde beklenen manyetit türlerinin büyümesinin göstergesidir. Ek olarak, manyetit yüzeyi üzerindeki bazı Fe (II) 'nin hava ile Fe (III)' e oksidasyonunu gösteren zayıf bir pik 718,2 eV'de görülmüştür (Ren, 2017).



Şekil 5.4. Fe_3O_4 -B nanokompozitinin XPS spektrumu

5.4. Manyetik Özellikler

Saf Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ nanokompozitinin manyetik davranışı oda sıcaklığında harici bir manyetik alandaki kuvvetler -6 ve 6 kOe aralığında titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Saf Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ nanokompozit için manyetizasyon eğrileri

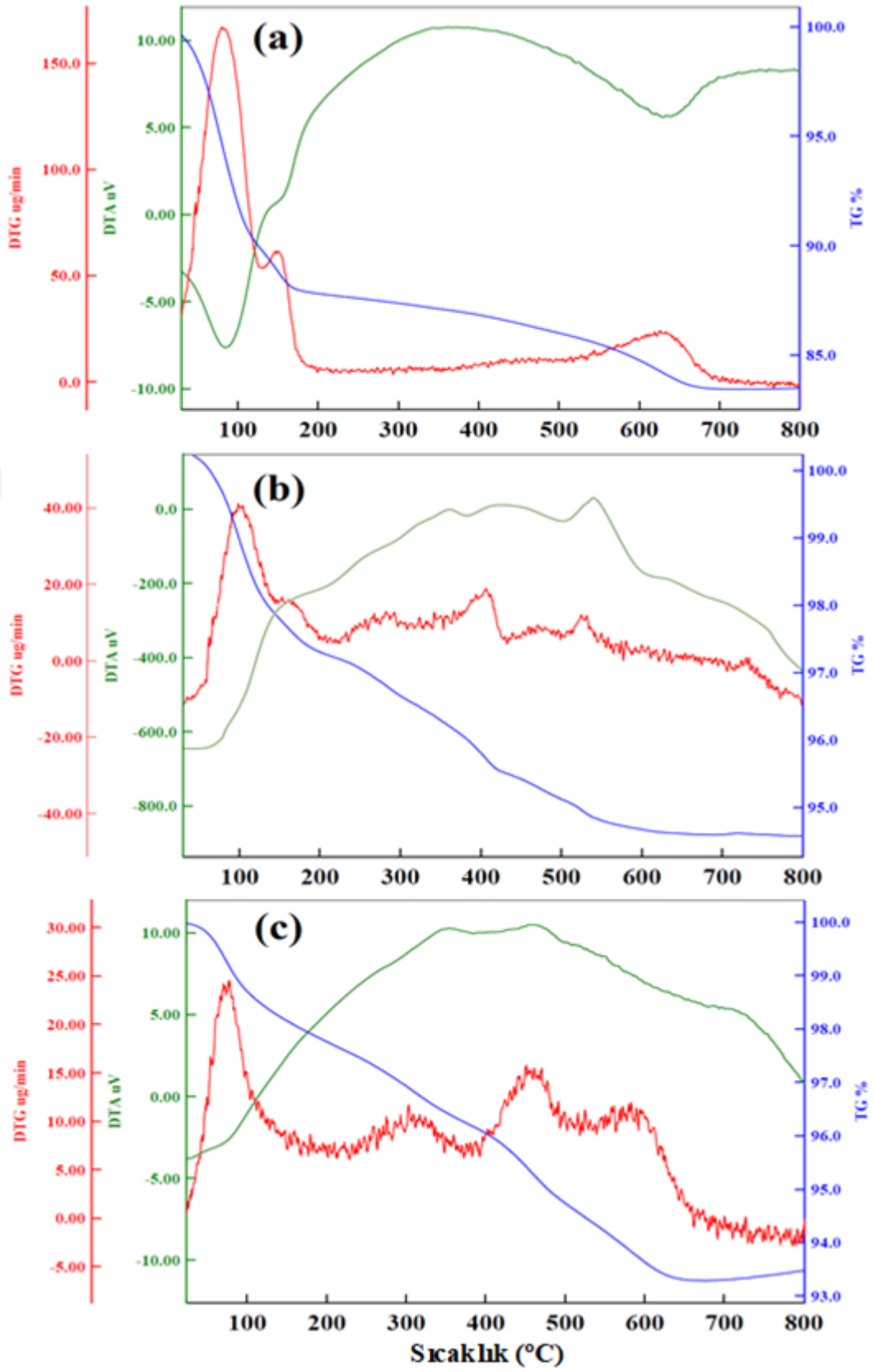
Doygunluk manyetizasyonunun (M_s) değerleri, kalıcı manyetiklik (M_r), M_r/M_s oranı ve saf Fe_3O_4 'ün zorlayıcı alan (H_c) sırasıyla $58,45 \text{ emug}^{-1}$, $0,4442 \text{ emug}^{-1}$, $0,0076$ ve $4,69 \text{ Oe}$ olarak belirlenirken $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ nanokompozit için elde edilen bu değerler, sırasıyla $20,24 \text{ emug}^{-1}$, $0,0874 \text{ emug}^{-1}$, $0,0043$ ve $1,85 \text{ Oe}$ olarak belirlenmiştir. Saf Fe_3O_4 'ün manyetizması, manyetik olmayan bentonit katı ile desteklendikten sonra azalmıştır, bununla birlikte, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ nanokompozitinin manyetizasyonu, Şekil 5'te gösterildiği gibi bir harici manyetik alan kullanılarak kolayca çözelti karışımından ayırtılmak için çok uygundur. Bu nedenle, bu durum kirletici maddelerin atık sudan arındırılmasında ve düşük maliyetli fotokatalitik süreçlerde kullanılan fotokatalizör ve adsorban materyallerinin ayrılması, geri kazanımı ve yeniden kullanılması için uygulanabilir avantajdır (Shekofteh-Gohari, 2016; Wan, 2015; Ma, 2005). Ayrıca, ihmal edilebilir H_c ve M_r değerleri ile saf Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ 'nin histerezis döngüleri, her iki numunenin de

kuvvetli süperparamanyetik materyal olduğunu göstermektedir (Saksornchai, 2018; Taghizadeh, 2015). Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -B'nin Mr / Ms'si sırasıyla 0,0076 ve 0,0043'tür ve hiçbir karesellik göstermemiştir (Chen, 2014). Bir materyalin süperparamanyetik özelliği, oda sıcaklığında yaklaşık 20 nm'den daha küçük olan nanopartiküllerin büyüklüğü olduğunda ortaya çıkmaktadır (Sena, 1997). Bu çalışmadaki SEM ve XRD verilerinde 20nm'den küçük boyutlu manyetit nanoparçacıklarının olduğu bulunmuştu ki bu durum mıknatıslanma verileriyle de iyi bir uyum içindedir.

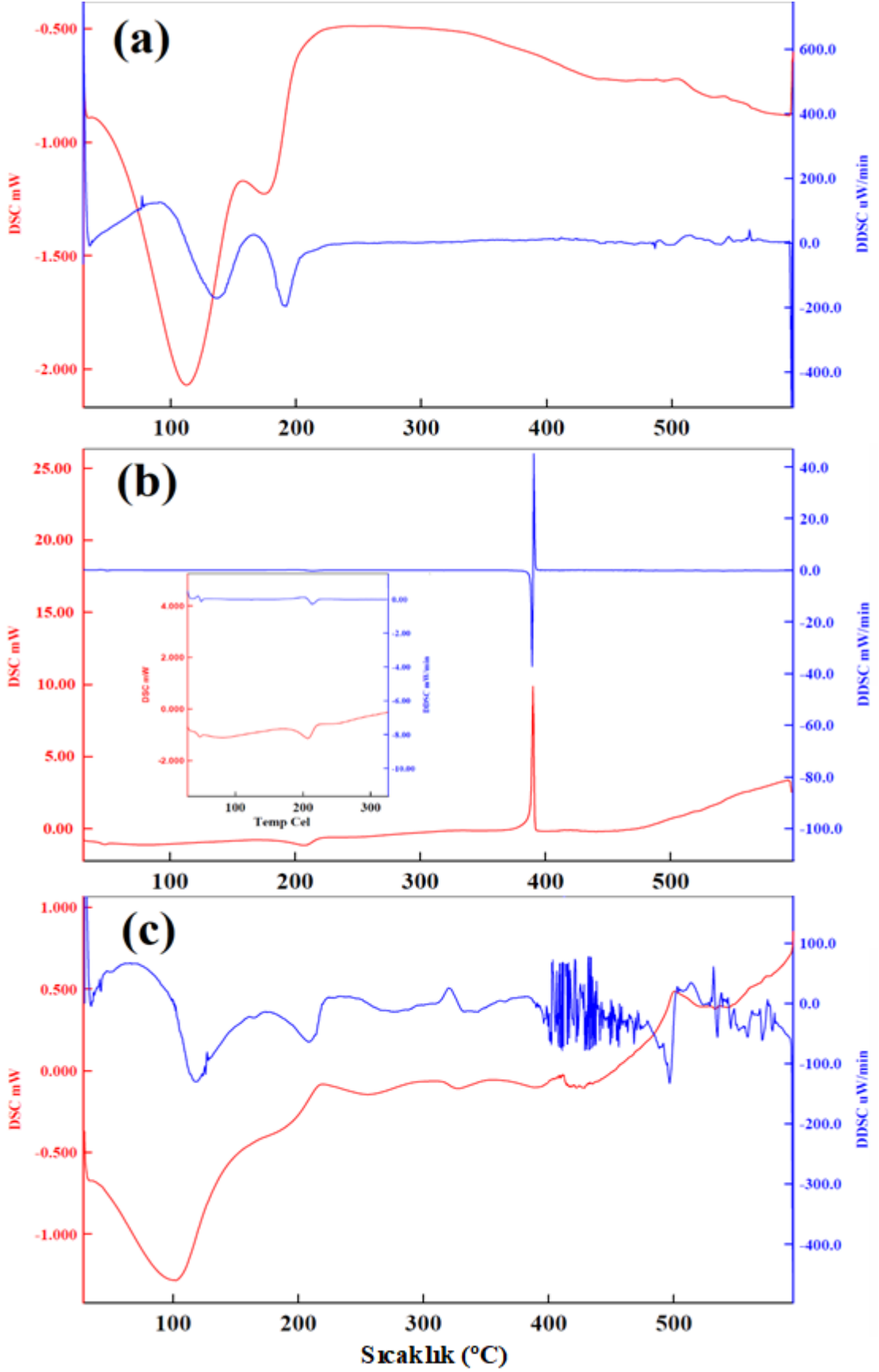
5.5. Numunelerin Termik Analiz Verileri

Bu çalışmada, TG/DTG/DTA ve DSC teknikleri, kütle kayıplarını, bozunma sıcaklıklarını tespit etmek ve numunelerin termik davranışlarıyla ilgili süreçleri yorumlamak için kullanılmıştır (Şekil 5.6a-c ve 5.7a-c). Ham bentonitin termik analiz eğrilerinde, yüzeye adsorbe edilen suyun ve tabakalar arasındaki katyonlara koordine olmuş su türlerinin uzaklaşmasından kaynaklanan sırasıyla % 9,9 ve % 2,1 kütle kayıpları 30-130 ve 130-210 °C sıcaklık aralığında sırasıyla 83 ve 150 °C'deki endotermik DTA piki gözlenmiştir (Şekil 6a). Bentonitin dehidroksilasyon sürecinden kaynaklanan 400-725 °C sıcaklık aralığındaki % 3,52'lük kütle kaybı ise 628 °C'de başka bir endotermik pik şeklinde belirlenmiştir (Çağlar, 2009; Çağlar, 2015). Ham bentonitin DSC eğrisinde, adsorbe ve katyon-koordine su türlerinin desorpsiyonundan kaynaklanan DSC_{max} pikleri sırasıyla için 124,0 ve 17,8 Jg⁻¹ enerji olarak 111 ve 175 °C'de belirlenmiştir (Şekil 5.7a).

Saf Fe_3O_4 'ün termik analiz eğrilerinde, 30-309 °C sıcaklık aralığındaki manyetit numunesinde adsorbe edilmiş suların, Fe-OH hidrosillerinin ve geri kalan NH_3 türlerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanan toplam % 3,1'lik kütle kayıpları DTA eğrisinde 99 ve 282 °C'de iki endotermik piki şeklinde tespit edilmiştir (Şekil 5.6b). Bu termik bozunmalar DSC eğrisinde 47 ve 207 °C merkezli ve sırasıyla 1,76 ve 29,1 Jg⁻¹ enerjili iki endotermik DSC_{max} piki olarak gözlenmiştir (Şekil 5.7b).



Şekil 5.6. Numunelerin TG / DTG-DTA eğrileri (a) Ham B, (b) saf Fe₃O₄, (c) Fe₃O₄-B nanokompozit



Şekil 5.7. Numunelerin DSC eğrileri (a) Ham B, (b) saf Fe₃O₄, (c) Fe₃O₄-B nanokompozit

Saf manyetit DSC eğrisinden 309-560 °C sıcaklık aralığında 390, 418 ve 518 °C DSC maksimumlu ve sırasıyla -83,5, -3,44 ve -1,03 Jg⁻¹ enerjili hesaplanan üç ekzotermik pik sırasıyla manyetitin (Fe₃O₄) maghemite (γ-Fe₂O₃) dönüşümü, oluşan γ-Fe₂O₃'ün α-Fe₂O₃'e dönüşümü ve maghemitin hematite dönüşümüne karşılık gelmektedir. Özellikle, 390 °C'deki keskin ve çok güçlü ekzotermik DSC maksimumlu pik manyetitin varlığını ispatlar ve bu sıcaklık değeri ayrıca manyetitin maghemite dönüşme sıcaklığına ilişkin yayınlanmış çalışmalarla da iyi bir uyum içindedir (Stoia, 2016; Liu, 2016).

Fe₃O₄-B nanokompozitinin termik analiz eğrilerinde, hem ham bentonitten hem de saf Fe₃O₄'e ait termik analiz piklerinin varlığı Fe₃O₄-B nanokompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır (Şekil 5.6c ve 5.7c). Bentonit yapısındaki suların giderilmesinde ve manyetit üzerinde kalan amonyak türlerinin uzaklaşmasından kaynaklanan 30–220 °C sıcaklık aralığında toplam % 2,2'lik kütle kaybı DSC eğrisinde 100 ve 191 °C'de ortalama 96,60 ve 4,26 Jg⁻¹enerjili iki endotermik pik olarak gözlenmiştir. Fe₃O₄-B nanokompozitinin DSC eğrisinde saf manyetitte olduğu gibi 220-550 °C °C sıcaklık aralığında 354, 410 ve 500 °C DSC maksimumlu ve sırasıyla -4,13, -1,92 ve -6,64 Jg⁻¹ enerjili olarak hesaplanan üç ekzotermik pik sırasıyla manyetitin (Fe₃O₄) maghemite (γ-Fe₂O₃) dönüşümü, oluşan γ-Fe₂O₃'ün α-Fe₂O₃'e dönüşümü ve maghemitin hematite dönüşümü göstermektedir. Fe₃O₄-B nanokompozitindeki hem adsorbe su türlerinin miktarları hem de uzaklaşma sıcaklığı ham bentonite göre azdır. Buna ilaveten, yine Fe₃O₄-B nanokompozitindeki tabakalar arasındaki katyonlara koordine su miktarıda çok azalmıştır. Bu durum daha önce FTIR, XRD ve elementel analiz sonuçlarında belirtildiği gibi bentonitin tabakaları arasında bulunan Ca²⁺ ve K⁺ değiştirilebilir katyonlarının Fe²⁺ ve Fe³⁺ katyonları ile yer değiştirmesinden ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, Fe₃O₄-B nanokompozitin termik analiz eğrilerinde manyetit ve manyetitten oluşan diğer fazların dönüşüm sıcaklıkları saf manyetitteki aynı dönüşümlere göre daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Bu durum, bentonit yüzeyine dekore olduğunda tanecik boyutları azalan manyetit nanoparçacıklarının termik olarak da daha kolay bozunmalara uğradığını göstermektedir.

5.6. BET Analizi

Tablo 5.2'de özetlendiği gibi, ham bentonitin $43,63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik BET özgül yüzey alanı $12,09 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik mikrogözenek alanı ve $31,54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'lik mezogözenek alanından meydana gelmektedir. Bentonit yüzeyinin dekorasyonundan sonra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ nanokompozitinin BET özgül yüzey alanı $63,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e yükselmiş, mikrogözenek yüzey alanı $3,70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ değerine düşerken, mezogözenek yüzey alanı ise $57,43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ değerine yükselmiştir. Bu bulgular manyetit nanoparçacıkların bentonit yüzeyine dekore edildiğinde çoğunlukla mezogözenekli dağılım oluşturduğunu göstermektedir (Martínez, 2009). Buna ek olarak, dekorasyon işleminden sonra ham bentonitin mikro gözenekli yüzey alanlarının azalması ise, bentonit yüzeyine homojen olarak dağılmış manyetit nanoparçacıkların kilin mikro gözenek açıklıklarının girişini kapatmasıyla açıklanabilir (Çubuk, 2015).

Tablo 5.2. Numunelerin yüzey alanı ölçüm parametreleri

Örnek	S^{BET} (m^2g^{-1})	$tS^{\mu\text{p}}$ (m^2g^{-1})	BJHS^{mp} (m^2g^{-1})	$tV^{\mu\text{p}}$ (cm^3g^{-1})	BJHV^{mp} (cm^3g^{-1})	V^{Total} (cm^3g^{-1})	APW_{DFT} (nm)
Ham B	43,63	12,09	31,54	0,006	0,136	0,144	3,969
Fe_3O_4	93,28	----	93,18	---	0,265	0,265	7,452
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$	63,13	3,70	57,43	0,002	0,463	0,467	6,225

Ham B'nin toplam gözenek hacmi (V^{Total}) ve ortalama gözenek genişliği (APW) sırasıyla $0,144 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve $3,969 \text{ nm}$ olarak ölçülürken, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-B}$ nanopartiküllerin bu değerleri sırasıyla $0,467 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ve $6,225 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Manyetit nanoparçacıkların kil üzerine dekorasyonu sonucu yüzey alanındaki bu artış ve daha çok sayıda etkili gözenek merkezlerinin oluşumu, sentezlenen nanokompozitin, ham bentonite nispeten daha iyi bir fotokatalitik ve elektrokimyasal aktivite göstermesini sağlamıştır (Mishra, 2010). Çünkü, dekorasyon işlemiyle oluşturulan çok sayıda etkili mezo gözenekler ve büyük yüzey alanı, reaksiyona giren boya türlerinin daha iyi adsorpsiyonuna izin verir ve daha sonra demir türlerinden üretilen hidroksil radikallerinin de bu boya maddelerine kolayca ulaşımını sağlayarak kataliz etkisini artırır.

5.7. Elektroforetik Mobilite

Ham bentonit, saf Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-B nanokompozitinin farklı pH'lardaki elektroforetik hareketlilik değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir.

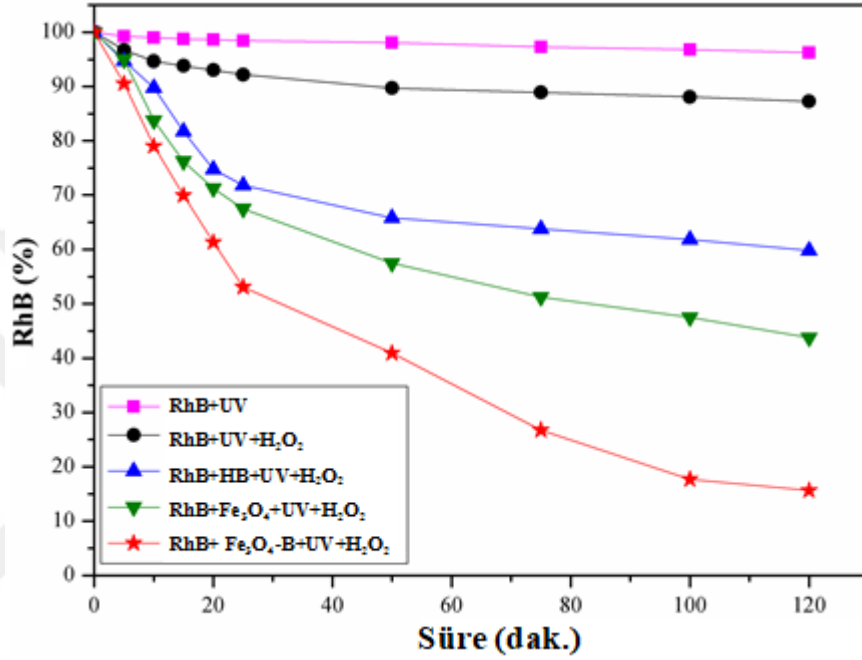
Tablo 5.3. Farklı pH değerlerinde numunelerin elektroforetik mobilite değerleri

Örnek	Elektroforetik Hareketlenme($\mu\text{m cm/Vs}$)					
	pH = 2.00	pH = 4.00	pH = 6.00	pH = 8.00	pH = 10.00	pH = 12.00
Ham B	-1,98±0,03	-2,12±0,02	-2,18±0,04	-2,23±0,08	-2,37±0,06	-2,56±0,09
Fe ₃ O ₄	2,32±0,04	2,45±0,05	2,64±0,07	0,37±0,03	-1,15±0,09	-2,25±0,08
Fe ₃ O ₄ -B	-2,04±0,07	-1,88±0,06	-2,02±0,05	-2,20±0,10	-2,43±0,11	-2,79±0,13

Bentonitin elektroforetik mobilitesi hem kilin tabaka yüzündeki kalıcı negatif yükten hem de kenar yüzeylerdeki pH'a bağlı yüklerden ortaya çıkar (Çubuk, 2015; Delgado, 2007). Tabloda görüldüğü üzere ham bentonit tüm pH'larda negatif elektroforetik mobilite değerlerine sahiptir. Ancak, saf manyetitin sıfır yük noktası 7,8 olduğu için bu pH'nın altındaki değerlerde pozitif yüzey yüküne sahipken, bu pH'ın üzerinde negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu nedenle, mevcut deney koşulları altında, pozitif yüklü manyetit nanopartikülleri, güçlü elektrostatik etkileşim nedeniyle, bentonitin negatif yüklü yüzeyi üzerine kolaylıkla dekore edilebilir (Fu, 2015). Dekorasyon işleminden sonra, elde edilen Fe₃O₄-B nanokompoziti, tüm pH'larda, daha iyi dispersiyon (nano-kompozitin agregasyonunu önleyerek) sağladığından ötürü negatif elektroforetik mobilite değerlerine sahiptir. Bu durumda da pozitif yüklü RhB boyar maddesinin adsorpsiyonunu artırarak nanokompozitin daha iyi bir katalitik aktivite sergilemesini sağlar.

5.8.UVA Işınları Altında RhB'nin Fotokatalitik Parçalanması

UVA ışınları altında ve H₂O₂ varlığında ham bentonit, saf Fe₃O₄ ve Fe₃O₄-B nanokompozit numuneleri üzerinde RhB boya çözeltilerinin foto-parçalanması zamanın bir fonksiyonları olarak incelenmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. RhB'nin foto-parçalanması (a) UVA, (b) UV + H₂O₂, (c) Ham B, (d) saf Fe₃O₄, (e) Fe₃O₄-B nanokompoziti üzerinde (pH 3,6 başlangıçtaki H₂O₂ miktarı: 24 mmolL⁻¹, katalizör miktarı: 1gL⁻¹)

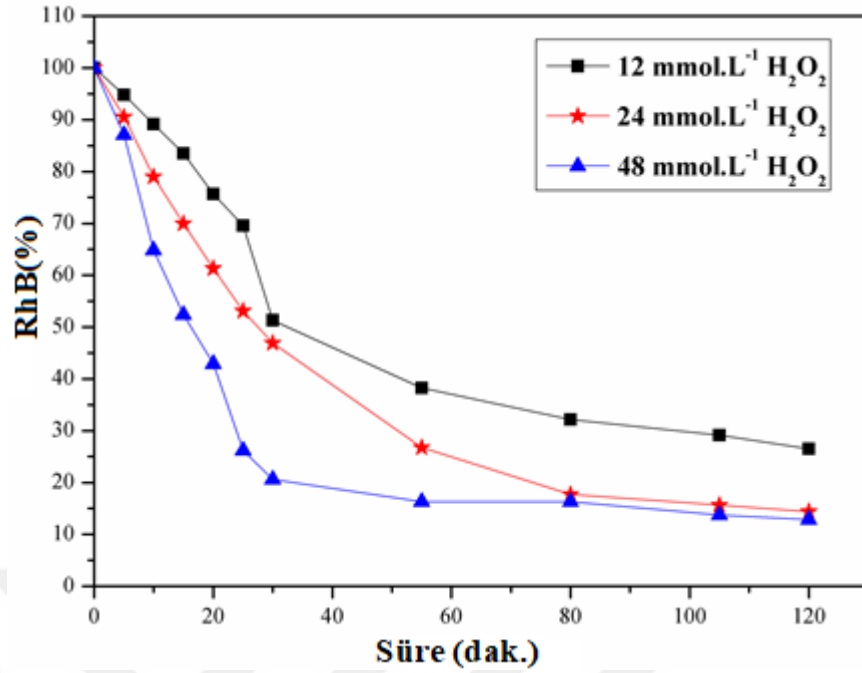
Fotokatalizör olmadan sadece UV ışını altında ve yine fotokatalizör olmadan hem H₂O₂ hem de UV ışını varlığında RhB boya çözeltilerinin foto-parçalanması diğer deneylerle karşılaştırmak için incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.8'de gösterilmiştir. RhB boyar maddesinin foto-parçalanması her iki durumda da neredeyse ihmal edilebilir miktardadır ve bu durumda uygulanan bu iki prosedürün RhB boya maddesinin bozulmasına tek başına yeterli olmadığını göstermektedir.

UV-A ışınları altında, H₂O₂ varlığında fotokatalizör olarak ham bentonit kullanıldığında RhB'nin parçalanması 120 dakika sonra kil yapısında demir türlerinin varlığından ötürü yaklaşık % 40'luk bir bozulma sergilerken, aynı deney koşulları altında fotokatalizör olarak saf Fe₃O₄ kullanıldığında ise RhB'nin yaklaşık % 56'sının foto-parçalanmaya uğradığı tespit edilmiştir. Sentezlenen Fe₃O₄-B nanokompoziti üzerinde RhB boya çözeltilerinin foto-parçalanması aynı deney koşullarında önemli ölçüde artmış ve 120

dakika içinde RhB'nin % 85,6'sı parçalanmıştır. Sentezlenen Fe₃O₄-B nanokompozit hem saf Fe₃O₄ hem de ham bentonite nispeten çok daha fotokatalitik aktivite göstermiştir. Bu sonuç, bentonit ve bentonit üzerinde dekore edilmiş Fe₃O₄ nanopartiküller arasındaki sinerjik etkinin, H₂O₂'in daha kolay katalitik ayrışmasını sağlayarak RhB'nin fotokatalitik parçalanmasından sorumlu daha çok sayıda reaktif hidroksil radikalleri (.OH) oluşturduğunu göstermektedir. Nanokompozit içindeki bentonit desteği, reaktif boya türleri için daha aktif merkezler ve daha etkili yüzeyler sağlar. Bu durumda, Fe₃O₄-B nanokompoziti üzerinde daha fazla boya adsorplanmasına sebep olur. Çünkü tüm pH'larda negatif elektroforetik hareketliliğe ve dolayısıyla negatif yüzeye sahip bentonit katyonik boya olan RhB'yi daha kolay adsorpsiyon yeteneğine sahiptir. Buna ilaveten, kil yüzeyinde daha etkin bir şekilde dekore olmuş Fe₃O₄ nanopartikülleri (Fenton benzeri bir katalizör görevi görür) ve H₂O₂ arasındaki etkileşimlerde (UV ışınları altında) daha yüksek miktarda hidroksil radikalleri (.OH) oluşmasını sağlar. Böylece, Fe₃O₄-B nanokompozit yüzeyine tutunan RhB molekülleri geleneksel foto-Fenton reaksiyonunda (Eşitlik 5,1-5,4) üretilen yüksek reaktif hidroksil radikalleri (.OH) tarafından kolayca parçalanır. Fe³⁺ türleri, asidik çözelti içinde Fe(OH)²⁺ türlerini üretmek için su molekülleri ile reaksiyona girer ve daha sonra UV ışınlaması altındaki bu türler, Fe²⁺ ve hidroksil radikallerini oluşturmak için foto-indüklenmiş bir elektron transferinden geçerler. Daha sonra, Fe²⁺ iyonları H₂O₂ ile etkileşime girerek hidroksil radikalleri ve Fe³⁺ iyonları oluştururlar (Navalon, 2010; Nadtochenko, 1998).



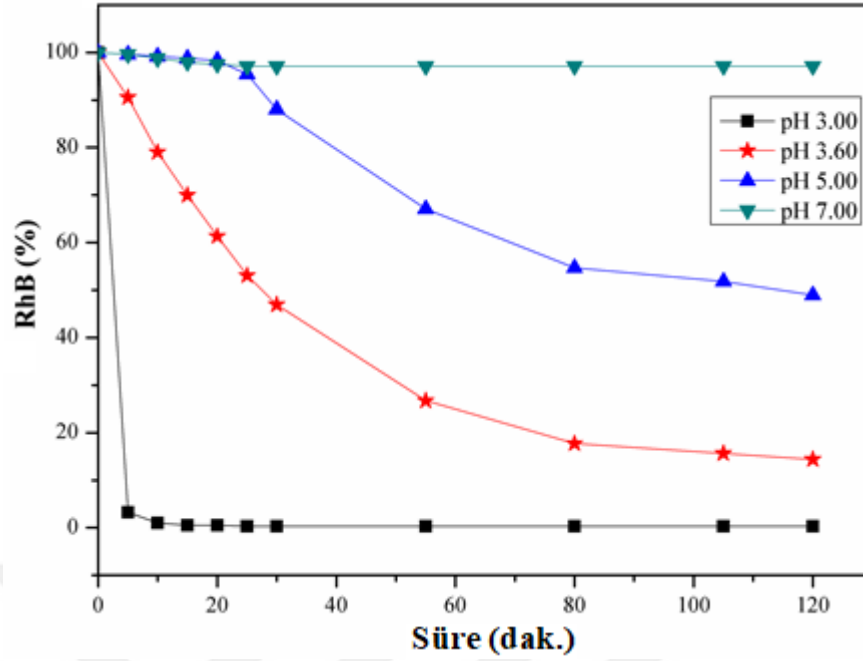
Heterojen Fenton proseslerinde hidrojen peroksitin başlangıç konsantrasyonu önemli bir etkiye sahiptir. Bu sebeple, hidrojen peroksitin başlangıç konsantrasyonunun RhB'nin foto-parçalanmasındaki etkisini incelemek için, pH 3,6'da ve Fe₃O₄-B fotokatalizör varlığında 12, 24 ve 48 mmolL⁻¹ H₂O₂ başlangıç konsantrasyonlarında fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 5.9. Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun RhB'nin foto-parçalanması üzerindeki etkisi (pH 3.6, katalizör miktarı 1g.L⁻¹)

Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi RhB'nin foto-parçalanması, hidrojen peroksitin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde artış göstermektedir. Bu durum, demir iyonların (Fe²⁺) ve hidrojen peroksidin UV ışınları varlığında reaksiyonuyla daha yüksek miktarda hidroksil radikalinin oluşmasına bağlıdır (Navalon, 2010; Zubir, 2014; An, 2018).

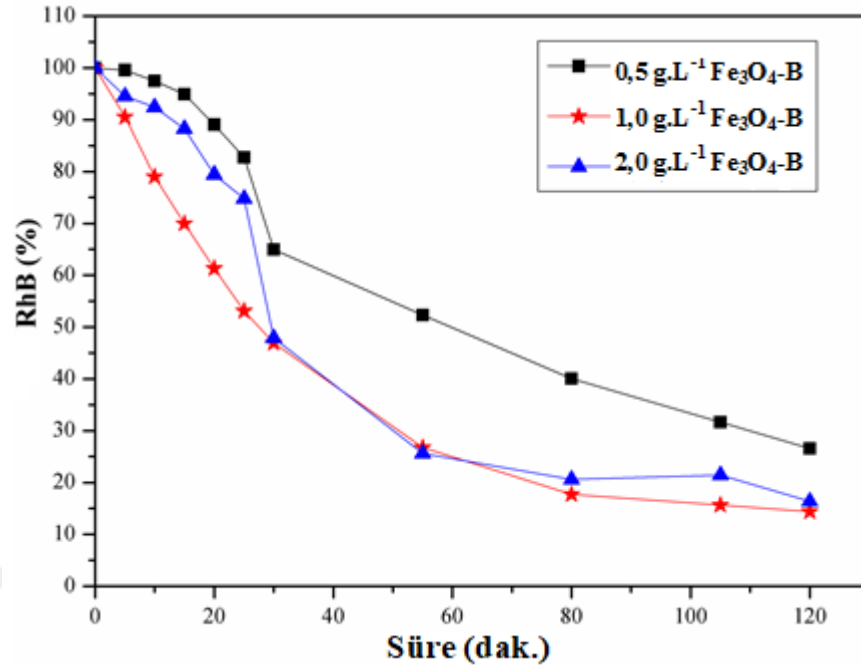
Boya çözeltilisinin başlangıç pH'sı da boyarmadde türlerinin hidroksil radikalleri tarafından Fenton benzeri reaksiyonda parçalanmasında önemli etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Zubir, 2014; An, 2018). Bu sebeple, 3,0, 3,6, 5,0 ve 7,0 başlangıç pH'larındaki RhB'nin foto-parçalanması araştırılmıştır. Şekil 5.10'dan görülebileceği gibi, RhB'nin Fe₃O₄-B nanokompozit üzerine bozunması, artan pH değeriyle azalmaktadır. RhB'nin bozunma hızı, pH 3,0'de çok hızlı bir şekilde gerçekleşerek; RhB'nin yaklaşık % 99'u 25 dakika içinde parçalanmıştır (An, 2018). Çünkü RhB boyar maddesi pH 4'ün altında katyonik ve monomerik bir forma sahiptir ve negatif yüklü bentonit yüzeylerinde tutunması ve dolayısıyla da parçalanması daha kolaydır (Gan, 2013).



Şekil 5.10. pH'ın RhB'nin foto-parçalanması üzerindeki etkisi (Başlangıç miktarı H_2O_2 : 24 mmolL^{-1} , katalizör miktarı: 1 gL^{-1}).

RhB'nin bozunma miktarları pH 3,6 ve 5,0 değerlerinde sırasıyla % 85,6 ve % 51,0'dır ve bozunma hızı ise yüksek pH'larda pH 3'ten çok daha yavaştır. Fakat, RhB'nin pH 7'de hidrojen peroksit ile önemli ölçüde parçalanması olmamaktadır. Yüksek pH değerlerinde bozunma oranları ve reaksiyon aktivitesindeki azalma, hidroksil radikallerinin miktarındaki azalma ile ilişkili olabilir, çünkü fazla hidroksit iyonları ferrik iyonlarla (Fe^{3+}) reaksiyona girer ve foto-inaktif $Fe(OH)_3$ türleri üretir (Devi, 2011; An, 2011; Akhi, 2016). Ayrıca, RhB, 4'ten daha yüksek pH'larda RhB zwitteriyonik formdadır ve bu form dimerlerin oluşması vasıtasıyla agregasyon miktarını artırır, böylece RhB'nin katalizör yüzeyine adsorpsiyon miktarını azaltır (Gan, 2013).

Fotokatalitik boya parçalanmasında bir başka önemli faktör de foto katalizör miktarıdır ve 0,5, 1,0 ve $2,0 \text{ gL}^{-1}$ foto katalizör miktarı kullanılarak boya parçalanması incelenmiş ve elde edilen verileri Şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Katalizör miktarının RhB'nin foto-parçalanması üzerine etkisi (pH 3,6, başlangıçtaki H₂O₂: 24 mmolL⁻¹ miktarı)

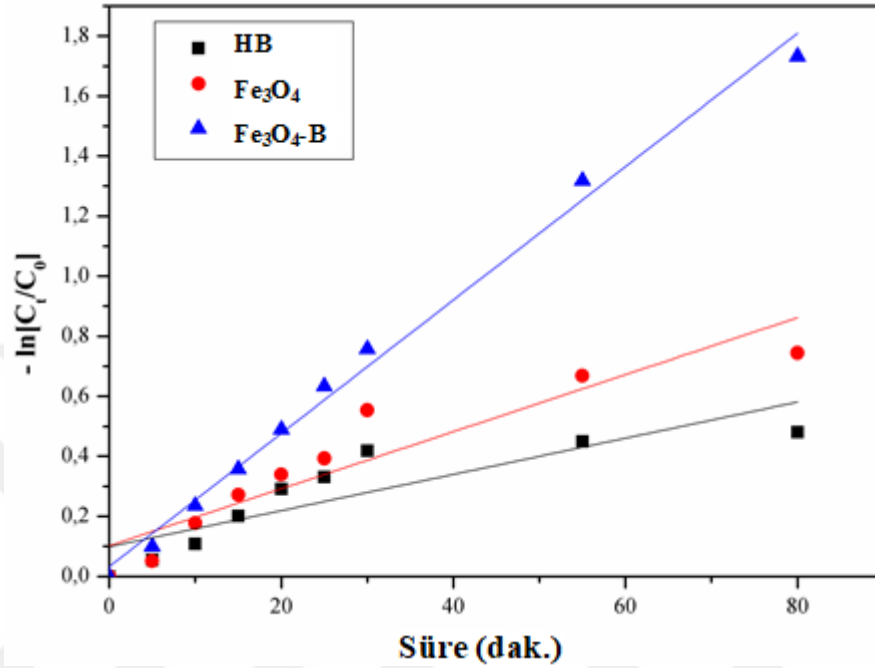
Şekil 5.11'de gösterildiği gibi, katalizör miktarı 0,5'den 1,0 gL⁻¹e yükseltildiğinde artan sayıda aktif merkezlere bağlı olarak boya moleküllerinin fazla adsorpsiyonuna ve daha fazla hidroksil radikalinin oluşmasını sağlamaktadır (Li, 2016; Abazari,2016). Böylelikle üretilen yüksek miktardaki hidroksil radikalleri daha fazla boya molekülleriyle kolayca reaksiyona girmektedir. Katalizör miktarı 1,0 gL⁻¹den 2,0 gL⁻¹e yükseltildiğinde, katalizör nanopartiküllerinin yığılması arttırarak UV ışınlarının girginliğini azaltmaktadır. Buna ilaveten, hidroksil radikali ve mevcut demir türleri arasındaki istenmeyen etkileşimlerle bozunma miktarı da azalmıştır (Li, 2016; Abazari, 2016). RhB boya maddesinin sulu çözeltideki parçalanma kinetiğini tanımlamak için yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetik modeli kullanılmış ve deneysel veriler bu kinetik model ile incelenmiştir.

Bu kinetik model aşağıdaki Eşitlik 5.5 ile ifade edilebilir:

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app} \times t \quad (5.5)$$

Burada; C₀, adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinden hemen sonra ve UV ışınları verilmeden önceki RhB'nin başlangıçtaki konsantrasyonu, C_t, t ışınlama zamanındaki RhB konsantrasyonu, k_{app} görünen yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk⁻¹) ve t ışınlama

süresidir (dak). Bütün numunelerin üzerinde RhB moleküllerinin parçalanmasının kinetik parametrelerini hesaplamak için deneysel veriler pH 3,6'da yalancı birinci dereceden kinetik modele uygulanmıştır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Numuneler üzerinde RhB'nin parçalanması için yalancı-birinci dereceden kinetik grafiği

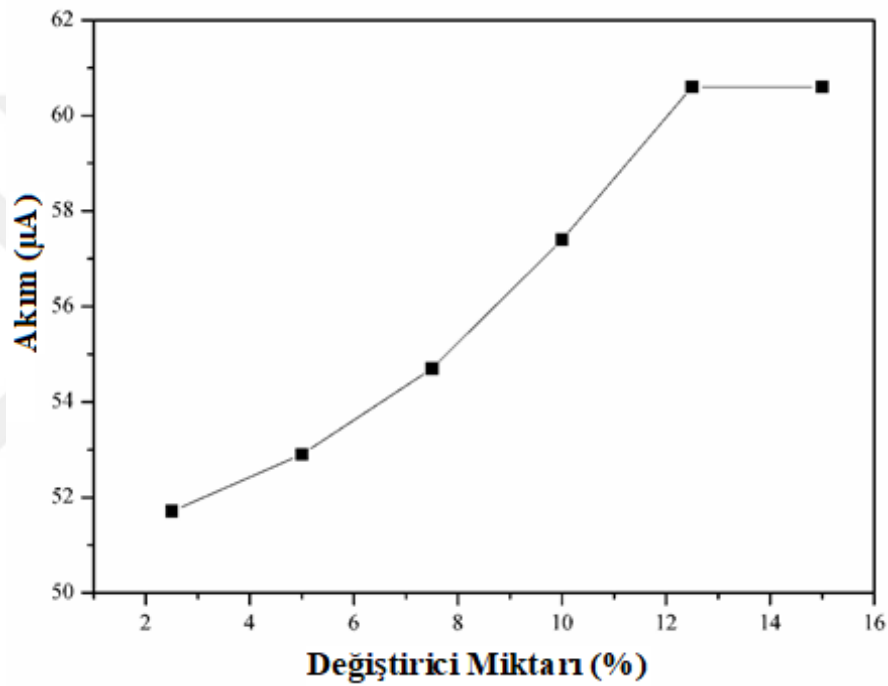
K_{app} sabitleri $\ln(C_0/C_t)$ -zaman grafiğinden elde edilen eğimden hesaplanmıştır. Görünür birinci derece hız sabitleri ve karşılık gelen korelasyon katsayıları ham bentonit, saf Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 -B nanokompozit için sırasıyla 0,0081 ($R^2=0,607$), 0,0116 ($R^2=0,795$) ve 0,0229 ($R^2=0,991$) olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre, RhB'nin Fe_3O_4 -B nanokompoziti ile fotokatalitik bozunumu yalancı birinci derece kinetik izlenmiştir ve daha önce yayınlanan sonuçlarla iyi bir uyum içindedir (Fida, 2017).

5.9. Elektrokatalitik Aktivite Çalışmaları

5.9.1. Voltametri

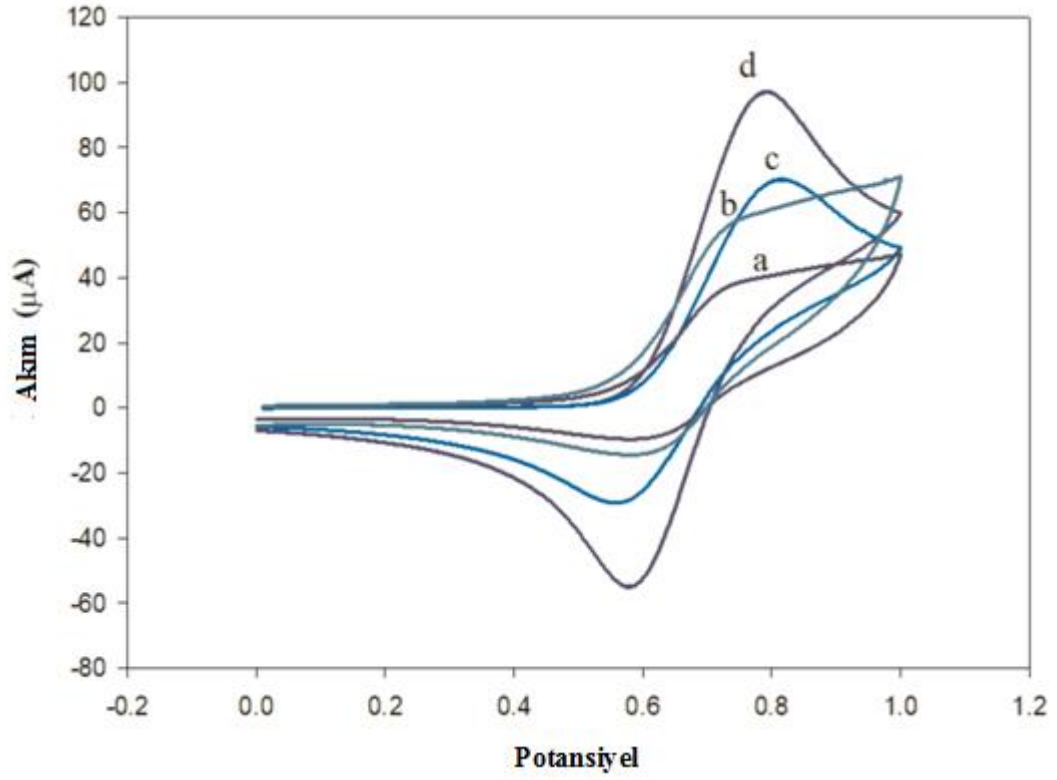
Fe_3O_4 -B nanokompozit modifiye karbon pasta elektrotlarında klorit iyonunun voltammetrik davranışı döngüsel voltametri (CV) yardımıyla araştırılmıştır. Modifiye elektrotta klorit iyonu sinyalinin tanımlanmasından sonra, elektrot üretiminde kullanılan modifiyer miktarı ve ölçüm ortamının pH'ı (destek elektrolit), döngüsel voltametrenin yardımı ile optimize edilmiştir. Destek elektrolit pH'ının etkisi, Britton Robinson

tamponu kullanılarak 5,0 –12,0 aralığında araştırılmıştır. Klorit iyonlarının pik akımları, pH 8,0'e kadar artmıştır. Bu pH'ın üzerinde (veriler gösterilmemiştir). pik akımı, muhtemelen klorit iyonlarının parçalanmasına bağlı olarak azalmıştır ve bu gözlem, daha önceki bir çalışma ile iyi bir uyum içindedir (Al-Zahrani, 2016). pH 8,0 optimum olarak bulunup, daha sonraki deneyler için kullanılmıştır. Modifiye CPE'deki nanokompozit miktarın pik akımı üzerindeki etkisi, modifiyer miktarının yüzdelerinin 2,5'ten 15,0'e kadar değiştirilmesiyle araştırılmıştır. Klorit oksidasyonu piki %10,0'a kadar artmış bu değerden sonra neredeyse sabit kalmıştır (Şekil 5.13).



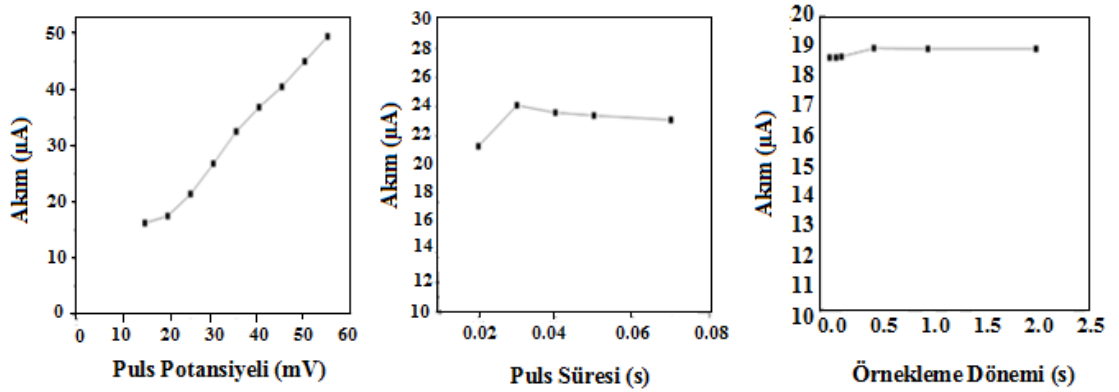
Şekil 5.13. Elektrotların üretiminde kullanılan modifiyer miktarının pik akımına etkisi

Modifiye elektrotun katalitik etkisini vurgulamak için, yalnız CPE, ham bentonit modifiye CPE ve saf manyetit modifiye CPE performansları Fe₃O₄-B nanokompozit modifiye elektrot ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.14'te gösterilen döngüsel voltamogramlara göre, 0.9 V civarında pik, yalnız CPE'de pH 8,0 ortamında klorit iyonunun oksidasyonuna karşılık gelmektedir. CPE elektrodunun nanokompozitle modifikasyonu, 100 mV katodik yöne doğru bir kayma ile sonuçlanırken, pik akımı elektrotlara göre ikiye katlanmıştır.



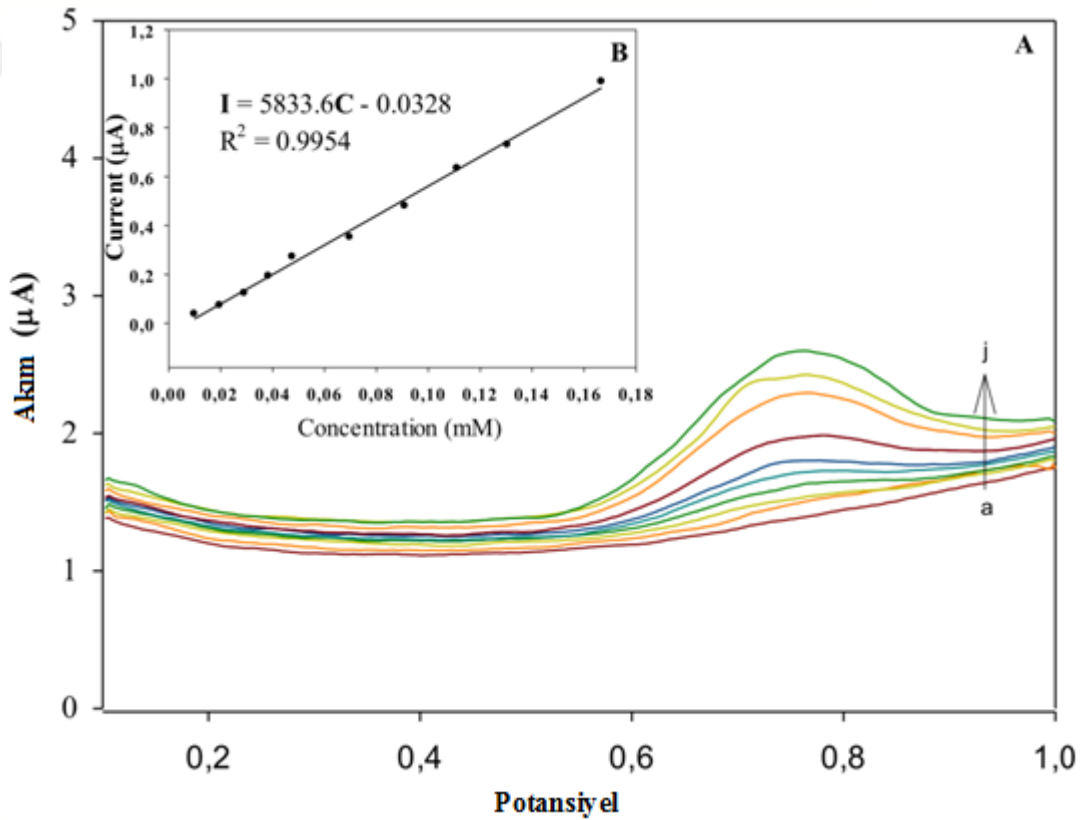
Şekil 5.14. a) Saf, b) Ham B, c) Saf Fe_3O_4 ve d) Fe_3O_4 -B nanokompozit modifiye CPE'nin pH: 8,0'de 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen 1,0 mM kloritin karşılaştırma voltammogramları

Karşılaştırma için B ve Fe_3O_4 modifiye edilmiş elektrotlar ayrı ayrı hazırlanmış ve klorit oksidasyonuna karşı tepkileri yalın CPE elektrodu ile benzer bulunmuştur. Diferansiyel puls voltametri kantitatif analiz için çok pratik ve duyarlı bir tekniktir ve bu teknik klorit iyonu sulu ortamının hassas analizi için kullanılmıştır. Örnekleme periyodu, puls zamanı ve potansiyeli gibi ölçüm parametreleri optimize edilmiş ve sonuçlar Şekil 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.15. Puls Potansiyeli, Puls Süresi ve Örnekleme Dönemi'ne 1,0 mM klorit iyonu sinyalinin bağımlılığı

Şekil 5.15'e göre, örnekleme zamanı ve puls potansiyelinin etkisi pik akımı üzerine etkisi ihmal edilebilirken, artan puls potansiyeli pik akımını arttırmıştır. Bununla birlikte, 0,05 V'den daha yüksek puls potansiyelleri daha geniş piklere neden olmuştur. Elektrotun seçiciliğini ve hassasiyetini arttırmak için, optimum puls potansiyeli olarak 0,045 V seçilerek çalışmanın geri kalanında kullanılmıştır. Optimizasyon çalışmalarından sonra, yöntemin analitik parametreleri araştırılmıştır. Optimize edilmiş koşullar altında, modifiye CPE elektrotu $1,0 \times 10^{-5}$ ila $5,0 \times 10^{-4}$ M klorit aralığında lineer bir tepki göstermiş ve doğrusal denklem ve korelasyon katsayısı sırasıyla $i = 3945C + 0.13$ ve 0.9938 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. pH 8,0 Britton-Robinson tamponunda 0,01 ila 0,5 mM klorit iyonu içeren DPV voltamogramları

Sinyal-gürültü oranına göre tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) 3,0 ve 10,0 μM olarak hesaplanmıştır. Elektrodun 100 μM klorit konsantrasyonu için tekrarlanabilirliği % 10,2 (% RSD) olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, 100 μM klorit iyonu içeren standart çözelti analiz edilerek test edilmiştir. Bu durumdaki gerikazanım değeri % 104 ± 8 olarak hesaplanmıştır. Sonrasında, ticari içme suyu örneklerinde klorit tayini için geliştirilen elektrot kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.4'te özetlenmiştir.

Tablo 5.4. Optimize edilmiş koşullar altında elde edilen 0,05 ve 0,75 mM klorit çivili numuneler için geri kazanımlar

Örnek	Ölçülen (mM)	Katılan (mM)	Bulunan (mM)	Gerikazanım (%)
İçme suyu	< LOD	0,050	0,049	99,7
İçme suyu	< LOD	0,75	0,77	102,6

Tablo 5.4'ten görülebileceği gibi, klorit konsantrasyonu LOD'un altındadır, su numunelerine 0,05 ve 0,75 mM klorit içerecek şekilde katımlar yapılmıştır. Ardından bu örnekler standart katma metodu kullanılarak analiz edilmiş ve her iki konsantrasyon seviyesi için tatmin edici geri kazanım değerleri bulunmuştur. Genel olarak, elde edilen sonuçlar, geliştirilmiş yöntemin, sulu ortamda klorit iyonunun doğru, hassas ve kesin olarak belirlenmesi için kullanılabileceğini göstermiştir.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bentonit yüzeyine dekore edilmiş yaklaşık 7 nm partikül büyüklüğüne sahip iyi dağılmış manyetit nanoparçacıklar, eş çökeltme yöntemi ile başarıyla hazırlanmış ve çeşitli analiz teknikleriyle kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. Elde edilen nanokompozit, süperparamanyetik özellik göstermiş ve dış manyetik alan kullanılarak çözelti karışımından kolaylıkla ayrılmıştır. Bu nanokompozit katalizör, UVA ışınması altında RhB'nin Fenton benzeri parçalanması için mükemmel fotokatalitik aktivite göstermiştir. Parçalanma işlemi pH, H₂O₂ ve katalizör miktarlarından etkilenmiştir. En iyi bozunma işlemi (neredeyse% 100) 25 dakikada pH 3'te gerçekleştirilirken, RhB'nin % 85,6'sı, 120 dakika içinde, pH 3,6'da başarıyla gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, bir katalizör olarak nanokompozit malzeme, klorit iyonun yükseltgenmesinde yüksek bir elektrokimyasal aktivite gösterdiğinden, klorite duyarlı bir sensör geliştirilmesinde modifiyer olarak başarıyla kullanılmıştır.

7. ÖNERİLER

Gelecek çalışmalarda, yüksek önem taşıyan bazı hedef türlerin tespiti için potansiyometrik, voltammetrik ve amperometrik gibi kolay ayrıştırma, düşük maliyetli, çevre dostu kullanım, yüksek kararlılık ve katalitik aktivite için boya kirleticili suları saflaştırmak için heterojen Fenton benzeri sistem için manyetik bir katı katalizör olarak ve ayrıca elektrokimyasal sensörlerde elektroaktif malzemeler olarak bu tür nanokompozit malzemeler büyük potansiyel uygulamalar sahip olabilir.



KAYNAKLAR

- Abazari R., Mahjoub A.R. and Sanati S. (2016) “Magnetically recoverable Fe₃O₄-ZnO/AOT nanocomposites: Synthesis of a core-shell structure via a novel and mild route for photocatalytic degradation of toxic dyes”, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 1133–1142.
- Akhi Y., Irani M. and Olya M.E. (2016) “Simultaneous degradation of phenol and paracetamol using carbon/MWCNT/Fe₃O₄ composite nanofibers during photo-like-Fenton process”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 327–335.
- Akhundi A. and Habibi-Yangjeh A. (2016) “Codeposition of AgI and Ag₂CrO₄ on g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposite: Novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts with enhanced activity”, *Advanced Powder Technology*, 27, 2496–2506.
- Al-Zahrani E., Soomro M.T., Bashami R.M., Rehman A.U., Danish E., Ismail I.M.I., Aslam M. and Hameed A. (2016) “Fabrication and performance of magnetite (Fe₃O₄) modified carbon paste electrode for the electrochemical detection of chlorite ions in aqueous medium”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 4330–4341.
- Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Bagrovskaya N.A. and Agafonov A.V. (2016) “Synthesis, Structure, and Properties of a Bentonite-Magnetite Composite” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 52(5), 819–82.
- Alonso-Mateos A., Almendral-Parra M.J. and Fuentes-Prieto M.S. (2008) “Sequential and simultaneous determination of bromate and chlorite (DBPs) by flow techniques. Kinetic differentiation”, *Talanta*, 76, 892–898.
- An S., Choi N., Choi J. and Lee S. (2018) “Photodegradation of Bisphenol A with ZnO and TiO₂: Influence of Metal Ions and Fenton Process”, *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 43.
- Anandan K., Rajendran V. (2015) “Effects of Mn on the magnetic and optical properties and photocatalytic activities of NiO nanoparticles synthesized via the simple precipitation process”, *Materials Science and Engineering B Solid-State Materials Advanced Technology* 199, 48–56.
- Atalay E. (2011) “Bentonit-Magnetit Kompozitlerinin Kurşun (II) ve Bakır (II) Adsorpsiyonunda Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Bağcı F. (2013) “Katı Heterojen Katalizör Sisteminde Transesterleşme Tepkimesinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Batista A.H., Melo V.F., Rate A.W., Gilkes R.J., Saunders M. and Dodd A. (2018) “Scanning and transmission analytical electron microscopy (STEM-EDX) can identify structural forms of lead by mapping of clay crystals”, *Geoderma*, 310, 191–200.
- Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., (2006) “Chapter 7 Modified Clays and Clay Minerals”, *Developments in Clay Science*, 1, 261.

- Can M.M., Ozcan S., Ceylan A., and Firat T. (2010) “Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling”, *Materials Science & Engineering. B, Solid-state Materials for Advanced Technology*, 172, 72–75.
- Caglar, B. (2008) “Asit aktifleştirilmiş-, metal- ve karışık metal-işli bentonitlerin Bronsted ve Lewis asitliklerinin çeşitli yüzey analiz teknikleriyle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun. 14-15.
- Caglar, B., Afsin B., Tabak A. and Eren E., (2009) “Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement”, *Chemical Engineering Journal*, 149, 242–248.
- Caglar B., Afsin B., Koksal E., Tabak A. and Eren E. (2013) “Characterization of unye bentonite after treatment with sulfuric acid”, *Química Nova*, 36, 955–959.
- Caglar B., Cubuk O., Demir E., Coldur F., Catir M., Topcu C. and Tabak A. (2015) “Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property”, *Journal of Molecular Structure*, 1089, 59–65.
- Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D., Qiao N., Hu M. and Ma H. (2016) “Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite”, *Applied Clay Science*, 119, 132–140.
- Chen Y., Guo X., Tse W.H., Sham T.-K. and Zhang J. (2014) “Magnetic anisotropy induced in NiCo granular nanostructures by ZnO nanorods deposited on a polymer substrate”, *RSC Advances*, 4, 47987–47991.
- Chen W., Xiao H., Xu H., Ding T. and Gu Y. (2015) “Research Article Photodegradation of Methylene Blue by TiO₂-Fe₃O₄-Bentonite Magnetic Nanocomposite”, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy*, 1-7.
- Chen L., Zhou C.H., Fiore S., Tong D.S., Zhang H., Li C.S., Ji S. and Yu W.H. (2016) “Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: preparation, magnetism and versatile applications”, *Applied Clay Science*, 127-128, 143-163.
- Cleveland V., Bingham J.P., Kan E. (2014) “Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄”, *Separation and Purification Technology* 133, 388–395.
- Cubuk O., Caglar B., Topcu C., Coldur F., Sarp G., Tabak A. and Sahin E. (2015) “Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications”, *Applied Surface Science*, 338, 99–112.
- De León M.A., Sergio M. and Bussi J. (2013) “Iron-pillared clays as catalysts for dye removal by the heterogeneous photo-Fenton technique”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 110, 101–117.
- Delgado A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K. and Lyklema J. (2007) “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 194–224.
- Devi, L.G. Raju K.S.A., Kumar S.G. and Rajashekhar K.E. (2011) “Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 341–349.

- Durdureanu-Angheluta A., Dascalu A., Ifere A., Coroaba A., Pricop L., Chiriac H., Tura V., Pinteala M. and Simionescu B.C. (2012) “Progress in the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with amino groups on the surface” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 1679–1689.
- Fatimah I., Wang S. and Wulandari D. (2011) “ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue”, *Applied Clay Science*, 53, 553–560.
- Fida H., Zhang G., Guo S. and Naeem A. (2017) “Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst” *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 859–868.
- Fu Q., Zhou X., Xu L. and Hu B. (2015) “Fulvic acid decorated Fe₃O₄ magnetic nanocomposites for the highly efficient sequestration of Ni(II) from an aqueous solution”, *Journal of Molecular Liquids*, 208, 92–98.
- Gan P.P. and Li S.F.Y. (2013) “Efficient removal of Rhodamine B using a rice hull-based silica supported iron catalyst by Fenton-like process”, *Chemical Engineering Journal*, 229, 351–363.
- Gençer, Ö. (2009) “Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (Usp) Yöntemi İle Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Gotić M., Koščec, G. and Musić S. (2009) “Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite”, *Journal of Molecular Structure*, 924–926, 347–354.
- Gündoğdu Y. (2009) “Manyetik ve Optik Özelliklere Sahip Nanopartikül Sentezi ve Analitik Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Juybaria F.E., Kamran-Pirzaman A. and Ghorbani M. (2017) “Chemical modification of magnetite with polythiophene and characterization of formed core-shell nanocomposite”, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47, 121–126.
- Hashemian S., Saffari H. and Ragabion S., (2015), “Adsorption of Cobalt(II) from Aqueous Solutions by Fe₃O₄/ Bentonite Nanocomposite”, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 2212-2218.
- Hassania, A., Karaca C., Karaca S., Khataeac A., Açışlı Ö. and Yılmaz B. (2018) “Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles”, *Ultrasonics - Sonochemistry* 42, 390-402.
- Hassania, A., Karaca M., Karaca S., Khataeac A., Açışlı Ö. and Yılmaz B. (2018) “Research article Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process”, *Journal of Environmental Management*, 211, 53-62.
- Hifumi H., Ewing A.V. and Kazarian S.G. (2016) “ATR-FTIR spectroscopic imaging to study the drying and dissolution of pharmaceutical polymer-based films”, *International Journal of Pharmaceutics*, 515, 57–68.
- Kalantari K., Ahmad M.B., Masoumi H.R.F., Shameli, K., Basri M. and Khandanlou R., (2015) “Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology:

- Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 49, 192–198.
- Kalska-Szostko B., Wykowska U., Satuła D. And Zambrzyck E. (2014) “Stability of core–shell magnetite nanoparticles” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 295–301.
- Kim W., Suh C.Y., Cho S.W., Roh K.M., Kwon H., Song K. and Shon I.J. (2012) “A new method for the identification and quantification of magnetite-maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique”, *Talanta*, 94, 348–352.
- Li W., Wan D., Wang G., Chen K., Hu Q. and Lu L. (2016) “Heterogeneous Fenton degradation of Orange II by immobilization of Fe₃O₄ nanoparticles onto Al-Fe pillared bentonite”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 1557–1564.
- Liu W.T. (2006) “Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102(1), 1–7.
- Liu Y., Chen L., Yang Y., Li M., Li Y. and Dong Y. (2016) “The efficient removal of Cu(II) from aqueous solutions by Fe₃O₄@hexadecyl trimethoxysilane@chitosan composites”, *Journal of Molecular Liquids*, 219, 341–349.
- Lulu L., Wenbing L., Guanghua W., Zheng Z., Dong W., Lijun L., Nianru L., Biao C. and Shiyun J., (2016), “Synthesis and Characterization of Biomimetic Fe₃O₄/Coke Magnetic Nanoparticles Composite Material” *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 31 (2), 1361–1365.
- Ma M., Zhang Y., Yu W., Shen H.Y., Zhang H.Q. and Gu N. (2003) “Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 212, 219–226.
- Ma Z., Guan Y. and Liu H. (2005) “Synthesis and characterization of micron-sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 3433–3439.
- Márquez F., Campo T., Cotto M., Polanco R., Roque R., Fierro P., Sanz J.M., Elizalde E. and Morant C. (2011) “Synthesis and Characterization of Monodisperse Magnetite Hollow Microspheres”, *Soft Nanoscience Letters*, 1, 25–32.
- Martínez L.M.T, Domínguez M.I., Sanabria N., Hernández W.Y., Moreno S., Molina R., Odriozola J.A. and Centeno M.A. (2009) “Deposition of Al-Fe pillared bentonites and gold supported Al-Fe pillared bentonites on metallic monoliths for catalytic oxidation reactions”, *Applied Catalysis A: General*, 364, 166–173.
- Mishra A.K. and Ramaprabhu S. (2010) “Magnetite decorated multiwalled carbon nanotube based supercapacitor for arsenic removal and desalination of seawater”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2583–2590.
- Mohammed L., Gomaa H.G., Ragab D. and Zhu J. (2017) “Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review”, *Particuology*, 30, 1–14.
- Motshekga S.C., Ray S.S., Onyango M.S. and Momba M.N.B., (2013) “Microwave-assisted synthesis, characterization and antibacterial activity of Ag/ZnO nanoparticles supported bentonite clay”, *Journal of Hazardous Materials*, 262,

439–446.

- Mousty C. (2004) “Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes - New trends”, *Applied Clay Science*, 27, 159–177.
- Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A. and Rodriguez J.J., (2015) “Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 249–265.
- Murray H.H. (2006) *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*.
- Myers J.N., Steinecker W.H., Sandlin Z.D., Cox J.A., Gordon G. and Pacey G.E. (2012) “Development of an automated on-line electrochemical chlorite ion sensor”, *Talanta*, 94, 227–231.
- Nadtochenko V.a. and Kiwi J. (1998) “Photolysis of FeOH^{2+} and FeCl^{2+} in Aqueous Solution. Photodissociation Kinetics and Quantum Yields”, *Inorganic Chemistry*, 37, 5233–5238.
- Nagarjuna R., Challagulla S., Ganesan R. and Roy S. (2017) “High rates of Cr(VI) photoreduction with magnetically recoverable nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst under visible light”, *Chemical Engineering Journal*, 308, 59–66.
- Navalon S., Alvaro M. and Garcia H. (2010) “Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 1–26.
- Ngulube T., Gumbo J. R., Masindi V., Maity A. (2017) “An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review”, *Journal of Environmental Management*, 191, 35-57.
- Pandey S. (2017) “A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment”, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091–1113.
- Patterson A.L. (1939) “The scherrer formula for X-ray particle size determination”, *Physical Review*, 56, 978–982.
- Petcharoena K. And Sirivat A. (2012) “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method”, *Materials Science and Engineering B*, 177, 421–427.
- Praus P. (2004) “Determination of chlorite in drinking water by on-line coupling of capillary isotachopheresis and capillary zone electrophoresis”, *Talanta*, 62, 977–982.
- Ramirez J.H., Vicente M.A. and Madeira L.M. (2010) “Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A Review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 10-26.
- Ren G., Yang L., Zhang Z., Zhong B., Yang X. and Wang X. (2017) “A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction”, *Journal of Alloys and Compounds*, 710, 875–879.
- Saksornchai E., Kavinchan J., Thongtem S. and Thongtem T., (2018) “Simple wet-chemical synthesis of superparamagnetic CTAB-modified magnetite nanoparticles

- using as adsorbents for anionic dye Congo red removal”, *Materials Letters*, 213, 138–142.
- Saribuğa S. (2014) “Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Sena S.P.P., Lindley R.a.A., Blythe H.J.J., Sauer C., Al-Kafarji M. and Gehring G.a.A. (1997) “Investigation of magnetite thin films produced by pulsed laser deposition”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 176, 111–126.
- Shekofteh-Gohari M. and Habibi-Yangjeh A. (2016) “Fabrication of novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts through photosensitization of Fe₃O₄/ZnO with CuWO₄”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 174–184.
- Sinniah S., Mohamad S. and Manan N.S.A. (2015) “Magnetite nanoparticles coated with β-cyclodextrin functionalized-ionic liquid: Synthesis and its preliminary investigation as a new sensing material”, *Applied Surface Science*, 357, 543–550.
- Soon A.N. and Hameed B.H. (2013) “Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, 450, 96–105.
- Stoia M., Istrate R. and Păcurariu C. (2016) “Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 1185–1198.
- Taghizadeh M.T. and Seifi-Aghjeko P. (2015) “Sonocatalytic degradation of 2-hydroxyethyl cellulose in the presence of some nanoparticles”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 265–272.
- Teh H.B. and Li S.F.Y. (2015) “Simultaneous determination of bromate, chlorite and haloacetic acids by two-dimensional matrix elimination ion chromatography with coupled conventional and capillary columns”, *Journal of Chromatography A*, 1383, 112–120.
- Wan D., Li W., Wang G., Chen K., Lu L. and Hu Q. (2015) “Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material”, *Applied Surface Science*, 349, 988–996.
- Wan D., Wang G., Li W. and Wei X. (2017) “Investigation into the morphology and structure of magnetic bentonite nanocomposites with their catalytic activity”, *Applied Surface Science*, 413, 398–407.
- Wang G., Qia J., Wang S., Wei Z., Lia S., Cui J., and Wei W. (2017) “Surface-bound humic acid increased rhodamine B adsorption on nanosized hydroxyapatite”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(5), 632–641.
- WHO, World Health Organization, (2005) “Bentonite, kaolin and selected clay minerals”, *Environmental Health Criteria*, 231, 1-158.
- Yamashita T. and Hayes, P. (2008) “Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials”, *Applied Surface Science*, 254, 2441–2449.

- Yan L., Li, S. Yu H., Shan R., Du B. and Liu T., (2016) “Facile solvothermal synthesis of Fe₃O₄/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution”, *Powder Technology*, 301, 632–640.
- Yu L., Chen J., Liang Z., Xu W., Chen L., Ye D. (2016) “Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst”, *Separation and Purification Technology*, 171, 80–87.
- Yuan P., Fan M., Yang D., He H., Liu D., Yuan A., Zhu J.X. and T.H. Chen, (2009) “Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 821–829.
- Zhou T., Wu X., Mao J., Zhang Y. and Lim T.T. (2014) “Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotochemical magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/Fe₃O₄/oxalate) system”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161, 325–334.
- Zubir N.A., Yacou C., Zhang X. and Diniz Da Costa J.C. (2014) “Optimisation of graphene oxide-iron oxide nanocomposite in heterogeneous Fenton-like oxidation of Acid Orange 7”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1881–1888.



EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

SCI, SSCI, AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayınlanan Makaleler

Çağlar B., Keleş Güner E., **Keleş K.**, Özdokur K.V., Çubuk O., Çoldur F. et al. (2018) "Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities", *Solid State Sciences*, 83, 122-136.

Topcu C., Çağlar S., Çağlar B., Çoldur F., Çubuk O., Sarp G., **Gedik K.**, Bozkurt Çırak B. and Tabak A.(2016) "Characterization of a hybrid-smectite nanomaterial formed by immobilizing of N-pyridin-2-ylmethylsuccinamic acid onto (3-aminopropyl)triethoxysilane modified smectite and its potentiometric sensor application", *Advances in Natural Sciences-Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 1-11.

Hakemli Kongre / Sempozyumların Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar

Çağlar B., Topcu C., Çağlar S., **Gedik K.**, Bozkurt Çırak B., Kavaklı E. et al., "Structural, Thermal and Morphological Properties of Magnetic Fe₃O₄/Smectite Nanoparticles", *1st International Physics Conference at the Anatolian Peak (IPCAP)*, ERZURUM, TÜRKİYE, 25-27 Şubat 2016, 184.

Topcu C., Çağlar B., Bozkurt Çırak B, Çırak Ç., Kavaklı E., **Gedik K.**, Çağlar S. "Characterization of TiO₂-decorated Bentonite Clay" *International Physics Conference at the Anatolian Peak (IPCAP)*, ERZURUM, TÜRKİYE, 25-27 Şubat 2016

Keleş K., Özdokur K.V., Keleş Güner E., Çağlar S., Çubuk O., Çolak I., et al., "Characterization of Magnetite Decorated Bentonite and Its Voltammetric Application for Chlorite Determination", *8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC)*, 9-11 May, 2018 Istanbul/Turkey.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Erzincan'da doğdu. İlk ve orta eğitimini Erzurum'da, lise eğitimini ise Erzincan'da bitirdi. 2010 yılında girdiği Erzincan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2014 yılında mezun oldu. Eylül 2015 yılında Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

