

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Yeni Nesil  $\text{TiO}_2/\text{F127@MWCNT}$  Nanokompozit Parçacığının Hazırlanması,  
Karakterizasyonu ve Organik Madde Giderilmesinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ömer Faruk YEŞİLBAŞ  
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üye. Adnan YILDIZ

VAN-2022

T.C.

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Yeni Nesil  $\text{TiO}_2/\text{F127@MWCNT}$  Nanokompozit Parçacığının Hazırlanması,  
Karakterizasyonu ve Organik Madde Giderilmesinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Ömer Faruk YEŞİLBAŞ

VAN-2022

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üye. Adnan YILDIZ danışmanlığında, Ömer Faruk YEŞİLBAŞ tarafından sunulan “Yeni Nesil  $\text{TiO}_2/\text{F127@MWCNT}$  Nanokompozit Parçacığının Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Organik Madde Giderilmesinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince ...../...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üye. Adnan YILDIZ

Üye: Doç. Dr. Yaşar GENEL

Üye: Dr. Öğr. Üye. Mehmet Salih NAS

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..../...../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ömer Faruk YEŞİLBAŞ



## ÖZET

### YENİ NESİL $\text{TiO}_2/\text{F127@MWCNT}$ NANOKOMPOZİT PARÇACIĞININ HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ORGANİK MADDE GİDERİLMESİNDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YEŞİLBAŞ, Ömer Faruk  
Yüksek Lisans Tezi, Fizikokimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üye. Adnan YILDIZ  
Ağustos 2022, 51 Sayfa

Bu çalışmada, Pluronic F127 kaplı  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetik nanokatalizör, hidrotermal bir yöntemle sentezlendi. Sentezlenen nanokatalizörü daha ayrıntılı tanımlamak için bileşimi, morfolojisi ve fizikokimyasal özellikleri karakterize edildi. Sonokatalitik ve Fenton benzeri bir katalizör olarak Pluronic F127 kaplı  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetik nanoparçacığın, Metilen Mavisi (MB) bozunmasında son derece iyi bir etkiye sahip olduğu bulundu. Ayrıca hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) varlığında Fe ve Ce gibi faktörlerin valans değişikliklerinin MB'nin bozunması üzerinde önemli bir sinerjistik etkisinin olduğu belirlendi.  $\text{H}_2\text{O}_2$  taneciklerinden oluşan  $\text{OH}^\bullet$  ve  $\text{O}^\bullet$  gibi radikallerin oluşma hızının artırılmasının MB bozulma verimi üzerinde önemli bir etkililiğinin olduğu tespit edildi. Bozunma reaksiyonundan sonra, Pluronic F127 kaplı  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetik nanokatalizörü, harici bir mıknatısla reaksiyon ortamında geri kazanıldı ve ardışık beş deneme yapıldı.

Sunulan sonuçlar, Pluronic F127 kaplı  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetik nanokatalizörünün organik boyar madde bozunmasında potansiyel kullanımları için oldukça etkili bir aday olarak düşünülebileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Metilen Mavisi, Pluronic F127, Sonokatalitik, Nanokatalizörü, hidrotermal

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF THE PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND APPLICABILITY OF THE NEW GENERATION $\text{TiO}_2/\text{F127}/\text{MWCNT}$ NANOCOMPOSITE PARTICLE IN THE REMOVAL OF ORGANIC MATERIALS

YEŞİLBAŞ, Ömer Faruk

Master Thesis, Department of Physical Chemistry

Thesis Advisor: Dr. Instructor Member. Adnan YILDIZ

August 2022, ..... page

In this study, Pluronic F127 coated  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanocatalyst was synthesized by a hydrothermal method. To further define the synthesized nanocatalyst, its composition, morphology and physicochemical properties were characterized. As a sonocatalytic and Fenton-like catalyst, Pluronic F127 coated  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticle was found to have extremely good effect on Methylene Blue (MB) degradation. In addition, valence changes of factors such as Fe and Ce in the presence of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) were determined to have a significant synergistic effect on the degradation of MB. It was determined that increasing the rate of formation of radicals such as  $\text{OH}^\bullet$  and  $\text{O}^\bullet$  consisting of  $\text{H}_2\text{O}_2$  particles had a significant effect on the MB degradation efficiency. After the degradation reaction, the Pluronic F127 coated  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanocatalyst was recovered in the reaction medium with an external magnet and five consecutive trials were performed.

The presented results showed that Pluronic F127 coated  $\text{CeO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanocatalyst can be considered a highly effective candidate for their potential use in organic dyestuff degradation.

Keywords: Methylene Blue, Pluronic F127, Sonocatalytic, Nanocatalyst, hydrothermal

## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sayın Adnan YILDIZ'a teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisansımın başladığı ilk günden bu yana her türlü desteği ile yanımda olan Iğdır Üniversitesi Acil Yardım ve Afet Yönetimi Anabilim Dalında görevli Dr. Öğr. Üyesi Sayın Mehmet Salih NAS hocama, yüksek lisansa başlama ve bitirmemde beni her zaman motive eden anneme teşekkürlerimi sunarım.

2022

Ömer Faruk YEŞİLBAŞ

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| TEZ BİLDİRİMİ.....                                   | i   |
| ÖZET .....                                           | iii |
| ABSTRACT .....                                       | iv  |
| ÖN SÖZ.....                                          | v   |
| İÇİNDEKİLER.....                                     | vi  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                               | ix  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                        | x   |
| 1. GİRİŞ .....                                       | 1   |
| 2. SU KİRLİLİĞİ .....                                | 4   |
| 2.1. Su Kirliliği Türleri .....                      | 4   |
| 2.1.1. Mikrobiyolojik kirlenme .....                 | 4   |
| 2.1.2. Organik kirlenme .....                        | 4   |
| 2.1.3. İnorganik kirlenme.....                       | 5   |
| 2.1.4. Isıl kirlenme.....                            | 5   |
| 2.2. Atık Sular .....                                | 6   |
| 2.2.1. Genel özellikleri ve sınıflandırması .....    | 6   |
| 2.2.2. Tekstil endüstrisindeki atık sular .....      | 7   |
| 3. BOYA VE BOYAR MADDE.....                          | 9   |
| 3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....        | 9   |
| 3.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler.....     | 9   |
| 3.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler..... | 11  |
| 3.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler.....  | 13  |

|        |                                                                  |    |
|--------|------------------------------------------------------------------|----|
| 4.     | TEKSTİL ATIK SULARI ARITIM YÖNTEMLERİ .....                      | 16 |
| 4.1.   | Kimyasal Yöntem .....                                            | 16 |
| 1)     | Oksidasyon .....                                                 | 16 |
| 2)     | Elektrokimyasal Yöntem.....                                      | 17 |
| 3)     | Fotokimyasal yöntem.....                                         | 18 |
| 4)     | Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi.....                   | 18 |
| 5)     | Cucurbituril ile arıtım .....                                    | 18 |
| 4.2.   | Fiziksel Yöntem.....                                             | 19 |
| 1)     | Adsorpsiyon .....                                                | 19 |
| 2)     | Membran Filtrasyonu.....                                         | 19 |
| 3)     | İyon Değişimi .....                                              | 20 |
| 4.3.   | Biyolojik Yöntemler .....                                        | 20 |
| 1)     | Aerobik (Oksijenli) yöntem .....                                 | 20 |
| 2)     | Anaerobik (Oksijensiz) yöntem .....                              | 21 |
| 5.     | NANOTEKNOLOJİ .....                                              | 22 |
| 5.1.   | Üretim Yöntemleri.....                                           | 22 |
| 5.1.1. | Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı .....                                | 23 |
| 5.1.2. | Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı .....                                | 26 |
| 5.2.   | Nanoteknolojinin Kullanım Alanları .....                         | 30 |
| 6.     | MATERİAL VE METOT .....                                          | 31 |
| 6.1.   | Kullanılan Kimyasallar .....                                     | 31 |
| 6.2.   | Fonksiyonelleştirmiş MWCNT'lerin Sentezi .....                   | 31 |
| 6.3.   | TiO <sub>2</sub> /F127@f-MWCNTs Nanokatalizörün Hazırlaması..... | 31 |
| 6.4.   | Sonokatalitik Bozunma Deneyleri.....                             | 32 |
| 6.5.   | Karakterizasyon Cihazları.....                                   | 32 |
| 7.     | BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER .....                               | 33 |
| 7.1.   | Karakterizasyon Bulguları .....                                  | 33 |
| 7.2.   | TEM Analizleri.....                                              | 33 |
| 7.3.   | XRD Analizleri.....                                              | 34 |

|      |                                                                                            |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.4. | SEM Analizleri .....                                                                       | 34 |
| 8.   | MB BOZUNMA DENEY SONUÇLARI VE YORUMLARI .....                                              | 36 |
| 8.1. | Farklı pH Şartlarında Metilen Mavisi Bozunması.....                                        | 36 |
| 8.2. | Farklı Sıcaklıklarda Metilen Mavisi Bozunması.....                                         | 37 |
| 8.3. | Metilen Mavisi Konsantrasyonun Boya Bozunma Üzerinde Etkisi .....                          | 38 |
| 8.4. | TiO <sub>2</sub> /F127@f-MWCNTs Nanokatalizör Konsantrasyon Etkisi.....                    | 39 |
| 8.5. | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Konsantrasyon MB Bozunmasına Etkisinin Tespit Edilmesi ..... | 40 |
| 8.6. | Ultrasonik Güç Miktarının MB Bozunmasına Etkisi .....                                      | 41 |
| 8.7. | Farklı Ortam Şartlarında MB Bozunması .....                                                | 42 |
| 8.8. | TiO <sub>2</sub> /F127@f-MWCNTs Nanokatalizörlerin Yeniden Kullanım Aktivitesi .....       | 43 |
| 8.9. | Süpürücü Reaktiflerin Etkinliğinin Tespiti .....                                           | 44 |
| 9.   | SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                                                    | 46 |
|      | KAYNAKÇA .....                                                                             | 47 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                    | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Endüstriyel sistemdeki atıklar.....                                                                                           | 6     |
| Şekil 5.1. Nano parçacık üretiminde öne çıkan başlıca yöntemler.....                                                                     | 24    |
| Şekil 5.2. Mekanik aşındırıcı ile yapıların küçültülmesi.....                                                                            | 25    |
| Şekil 5.3. Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi.....                                                                             | 28    |
| Şekil 5.4. CVD reaktörünün şematik gösterimi.....                                                                                        | 29    |
| Şekil 5.5. RHEED sisteminin ve MBE odasının görüntüsü.....                                                                               | 30    |
| Şekil 7.1. TiO <sub>2</sub> -F127/f-MWCNT nanokatalizörüne ait değişik boyutlarıdaki<br>TEM analiz sonuçları ve partikül histogramı..... | 34    |
| Şekil 7.2. TiO <sub>2</sub> -F127/f-MWCNT nanokatalizörüne ait XRD analiz sonuçları.....                                                 | 35    |
| Şekil 7.3. TiO <sub>2</sub> -F127/f-MWCNT nanokatalizörüne ait SEM analiz sonuçları.....                                                 | 36    |
| Şekil 8.1. pH bozunmasına etkisi.....                                                                                                    | 38    |
| Şekil 8.2. pHi'nin pHf'ye karşı değişim grafiği.....                                                                                     | 38    |
| Şekil 8.3. Sıcaklığın MB bozunmasına etkisi.....                                                                                         | 39    |
| Şekil 8.4. MB konsantrasyonunun MB bozunmasına etkisi.....                                                                               | 40    |
| Şekil 8.5. Katalizör miktarının MB bozunmasına etkisi.....                                                                               | 41    |
| Şekil 8.6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunun MB bozunmasına etkisi.....                                                    | 42    |
| Şekil 8.7. Ultrasonik güç miktarının MB bozunmasına etkisi.....                                                                          | 48    |
| Şekil 8.8. Farklı ortam şartlarının MB bozunmasına etkisi.....                                                                           | 44    |
| Şekil 8.9. Tekrar kullanım sayısı.....                                                                                                   | 45    |
| Şekil 8.10 Hidroksil radikal süpürücülerin MB bozunmasına etkisi.....                                                                    | 46    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Kısaltmalar | Açıklama                                    |
|-------------|---------------------------------------------|
| MWCNT       | Çok Duvarlı Karbon Nanotüp                  |
| MB          | Metilen Mavisi                              |
| DMSO        | Dimetilsülfoksit                            |
| TBOT        | Titanium(IV)Butoxide                        |
| KHz         | Kilohertz                                   |
| UV          | Ultraviyole                                 |
| FTIR        | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| TEM         | Geçirimli Elektron Mikroskobu               |
| XRD         | X-ışınları Difraksiyonu                     |
| UV-vis      | Ultraviyole-Görünür Işık Spektroskopisi     |
| SEM         | Taramalı Elektron Mikroskobu                |
| GC-MS       | Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi     |
| XPS         | X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi         |
| DMF         | Dimetilformamid                             |
| KOİ         | Kimyasal oksijen ihtiyacı                   |
| BOİ         | Biyolojik oksijen ihtiyacı                  |

## 1. GİRİŞ

İnsanlığın var olduğu andan bugüne kadar dünyamızı olumsuz yönde etkileyen birçok etmen bulunmaktadır. Bunlardan bazıları olan çarpık kentleşme, kontrolsüz nüfus artış hızı ve sanayi devriminin gelişmesine paralel olarak artan büyük çaptaki kirlilik, beraberinde ciddi derecede olumsuz etkiler bırakmıştır. İnsanoğlu sanayi devrimi ile birlikte ilk başlarda bilim ve sanayi alanında hızlı ilerleme ve hammaddeyi hızlı işleme gibi birçok konuda zamandan tasarruf etmişse de çevreye verilecek zarar öngörülemediği için önemsenmemiştir. Bu nedenle kısa zamanda, özellikle sanayide kullanılan suların büyük kirliliklerle tekrar alıcı ortama bırakılması ile, çok ciddi zararlar ortaya çıkmıştır. Bilindiği üzere yeryüzünün %70' i sularla kaplıdır. Yer kürede bulunan suyun %97,5'i tuzlu suyu, geri kalan %2,5 tatlı suları oluştururken bu dilimin yalnızca %10'u kullanılabilir durumdadır. Genel su miktarı içerisindeki kullanılabilir tatlı su miktarına bakıldığında zaman ne kadar az olduğu anlaşılabacaktır. Hâl böyle iken sanayi devrimi ile çok hızlı bir şekilde akarsu ve göllerimizin kirlenmesi, bu kullanılabilir su miktarının gün geçtikçe daha da azalmasına sebep olmaktadır.

Günümüz dünyasında endüstriyel prosesler, doğal su kaynaklarını kirleterek zarar vermektedir. Bu kirliliğinin en büyük payı tekstil endüstrisine aittir. Tekstil sanayisinde her türlü kumaş, bin bir çeşit renkle renklendirilerek insanlığın hizmetine sunulmaktadır. Renklendirme için kullanılan kimyasallar birçok fabrika tarafından hiçbir arıtma yapılmadan çevreye bırakılarak topraklarımızı ve sularımızı ciddi oranda kirlenmiştir. Bu kirlilik sadece insan yaşamını olumsuz etkilememiş ayrıca birçok canlının yok olmasına da sebep olmuştur.

Tekstil sektörünün oluşturduğu bu kirlilikler zamanla bazı standartların ortaya çıkmasına sebep olarak atık suların arıtılması ve aynı zamanda hâli hazırda kirlenmiş olan suların temizlenmesine yönelik bazı çalışmalar başlatılmıştır. Bu bağlamda hem özel kuruluşlar hem de ülkeler, sanayi atıkları için yeni düzenlemeler getirerek kirlenmenin önüne geçmeye çalışmışlardır.

Bilim dünyasının da bu konuya önem vermesi ile birlikte kullanılacak maddelerin canlı sağlığına etkisi en az olanlardan seçilmesi, doğal kaynaklı maddelerin kullanılmasının yaygınlaştırılması ve birçok arıtma prosesinin hayata geçirilmesi ile

sanayi atıklarının çevreye verdiği zarar minimum seviyeye indirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar ile başarı elde edilmiştir.

Zhang ve ark. bildirdiklerine göre, yapılan çalışmada malahit yeşilini sulu çözeltiden ayırtmak için küf mantarı ile çürütülmüş çam ağacı kökü kullanılmıştır. Adsorbe miktarı normal çam ağacı kök tozundan %19,45 daha verimli gerçekleşmiştir. Ayrıca pH7’de maksimum adsorpsiyon değerinin %99.41 seviyesine çıktığı görülmüştür (H. Zhang vd., 2011).

Xin ve ark. bildirdiklerine göre, montmorillonite ile mikroemisyon içeren heksadesil trimetil amonyum organo-kil sentezlemişler. O-benzoik asit bulunduran sulu çözeltelerde Organo-kil, adsorban olarak kullanıldı. Adsorban miktarı, adsorpsiyon kinetiği izotermi, iyonik şiddet ve pH gibi parametreler incelendi. Sonuçlar adsorban miktarının optimum koşullarda; pH 6, 0.5 g ve denge süresi 6 saat tespit edildi. Bu sonuçlara göre kullanılan maddenin (montmorillonit heksadesiltrimetil amonyum kili) o-benzoik asidinin çözeltiden uzaklaştırmasında son derece verimli olduğu görülmüştür (Xin vd., 2011).

Lin ve Wang bildirdiklerine göre, bu çalışmada atık sudaki renk girimi için organo bentonit kullanılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki normal bentonitin organo bentonite göre çok daha az renk giderimi yapmıştır. Maximum renk giderim seviyesi (m/m 4:1) cetyltrimethylammonium bromide (katyon), sodyum dodesil sülfat (anyon) olarak gözlemlenmiştir. Renk giderim işleminden sonra oksijen ihtiyacı ve katı madde miktarı gibi parametreler ölçülmüştür. (Lina & Wang, 2011).

Sekhar ve ark. tarafından bildirildiğine göre, bu çalışmada selüloz tozu adsorban olarak kullanılarak yine sulu çözeltiden malahit yeşilini uzaklaştırma denenmiştir. Karıştırma süresi, sıcaklık, pH gibi parametreler analiz edilerek en uygun uzaklaştırmanın pH 7,2’de olduğu görülmüştür. Sonuçlar Freundlich ve Langmuir izotermi ile ortaya konulmuştur (Sekhar vd., 2009).

Lakshmi ve ark. tarafından bildirildiğine göre, bu çalışmada pirinç çeltiği külü, indigo kırmızısı boyasını sulu çözeltiden ayırtmak için kullanılmıştır. Isı absorpsiyonundaki ve entropideki olumlu sonuçlar ile indigo kırmızısını, çözeltiden ayırmak için kullanılan pirinç çeltiği külünün oldukça iyi bir adsorban olduğu ortaya konulmuştur (Lakshmi vd., 2009).

Wawrzkievicz ve ark. tarafından bildirildiğine göre, İndigo Kırmızısı, Tartrazine, Sunset Sarısı, Allura Kırmızısı, boyar maddelerinin çözeltiden ayrıştırılması

için Lewatit M 600 ve sitrin-divinilbenzin matriksi güçlü bazik anyon değiştirici olarak tercih edilmiştir. Lewatit M 600 ile 20 dakikada adsorbe kapasitesine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonu arttırıldığında adsorpsiyon miktarının da arttığı görölmüştür (Wawrzkieicz & Hubicki, 2009).

Akkaya ve ark. tarafından bildirildiğine göre, bu çalışmada toksik olan Tripan Mavisi ve İndigo Kırmızıısı boyar maddelerinin, kitin ve türevleri kullanılarak adsorbe miktarını ölçmek hedeflenmiştir. İndigo Kırmızıısı için benzen Trikarboksilik Anhidrid'li kitin, Tripan Mavisi için de Maleik Anhidrid'li kitin kullanılmış ve sonuçlara göre İndigo Kırmızıısı, Tripan Mavisine oranla daha fazla adsorplanmıştır (Akkaya vd., 2009).

Lian ve ark. tarafından bildirildiğine göre, yapılan çalışmada Kongo Kırmızıısını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için Ca-bentonit kullanılmıştır. Optimum adsorpsiyon için; pH (5–10), konsantrasyon (50–200 mg/L) ve sıcaklık (20–50 °C) gibi parametreler araştırılmıştır. 0,2 g Ca-bentonit, 100 mg/L boyadan %90'dan fazla uzaklaştırma görölmüştür. Sözde ikinci derece kinetik model en uygun model olarak tespit edilmiştir. Freundlich izotermi 20 °C'de optimum adsorpsiyon sağlanarak elde edildiği belirtilmiştir (Lian, Guo, & Guo, 2009).

Lian ve ark. tarafından bildirildiğine göre, yapılan bu çalışmada güçlendirilmiş etkili adsorban olan  $\text{CaCl}_2$ 'ü ( $\text{BCa}^{+2}$ ) sulu çözeltiden Kongo Kırmızıısını uzaklaştırmak amaçlanmıştır. pH aralığında oldukça geniş tutularak (5-10), adsorpsiyon kapasitesi etkinliği ölçölmüştür. Deneysel verilerin sonuçlarına göre korelasyon katsayısı en iyi, ikinci derece sözde kinetik modele göre ortaya çıkmıştır (Lian, Guo, & Wang, 2009).

Hameed ve Khaiary tarafından bildirildiğine göre, bu çalışmada pirinç samanı kullanılmıştır. Pirinç samanı kömür hâline getirilerek malahit yeşilini çözeltiden ayırştırmak hedeflenmiştir. En iyi adsorpsiyon miktarı 30 °C'de 148,74 mg/L olduğu kayıt altına alınmıştır (Hameed & El-Khaiary, 2008).

## 2. SU KİRLİLİĞİ

Su kirliliğinin temel sebeplerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

### 2.1. Su Kirliliği Türleri

#### 2.1.1. Mikrobiyolojik kirlenme

İnsan ve diğer canlı türlerinin sağlığını tehdit eden önemli kirlenme türlerinden biri olan mikrobiyolojik kirlenme, sularımıza hiçbir arıtım yapılmadan bırakılan ve içerisinde patojenik mikroorganizmalar bulunduran atıklardan meydana gelir. Bu tehlikeli mikroorganizmaların bulunduğu sular, tüm canlı yaşamını tehdit etmektedir (Sülkü, 2012).

#### 2.1.2. Organik kirlenme

Bu kirlenme türü, ortamdaki organik madde miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Su içerisinde bulunan organik maddeler, hayvan ve bitki artıklarının tabii bozunmasından; kentsel, endüstriyel, zirai kirlenme gibi birçok etkenden kaynaklanmaktadır. Kirliliğe sebep olan çok sayıda etken vardır. Bu etkenlerin tespitini de ayrı ayrı yapmak imkânsız hâl aldığından, etkenlerin tespitindense daha çok sebep oldukları sonuçları dolaylı yollardan verebilen parametrelere bakmanın daha uygun olacağı düşünülmüştür. Bu parametreler özellikle, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) olarak tespit edilmiştir (Sülkü, 2012).

Atık sular bir ortama bırakıldıklarında, ortamın bulunduğu özellikler de dahil edildiğinde, farklı bazı durumlar gelişir, bazıları çöker. Bazıları suyun üstünde yüzer, bazıları suyun içinde yüzer. Bazı atıklar dispersiyon ve difüzyon yardımı ile seyreler, bazı atıklar sudaki mikroorganizmalar sayesinde biyolojik bozunmaya uğrar ki bu bozunma, sudaki oksijen miktarını çok ciddi bir şekilde düşürerek canlı yaşamına çok ciddi zararlar verir. Suyu bırakılan organik madde miktarı az olursa oksijen kullanımı da az olur. Böylece tüketilen oksijen, havalandırma yoluyla atmosferden geri kazanılır. Alıcı ortama bırakılan organik maddeler fazla olduğu zaman aerobik bakteriler organik maddeleri ayrıştırırken ortamdaki tüm oksijeni kullanır ve ortam tamamen anaerobik

bakteriler tarafından kontrol edilir. Bu durumda anaerobik parçalanmadan kaynaklı metan, hidrojen sülfür ve sülfür türevleri ki bu oldukça pis bir kokudur ve karbondioksit gibi hem doğaya hem de canlı yaşamını son derece olumsuz etkiler. Bu durum daha önceleri Haliç sularında görülmüş olup Haliç civarında insanların kokudan dolayı oldukça rahatsız olduğu bilinmektedir. Aynı şekilde Van'daki arıtma tesisinin az bir kısmının veya tamamının çalışmamasından dolayı lağım sularının arıtılmadan Van Gölüne bırakılması, özellikle Tuşba ilçesinin kıyılarında biriken yüksek miktardaki organik madde, birçok yerde bataklık oluşturmuş ve çok kötü kokular yayılmasına sebep olmuştur. Organik maddelerin fazlalığının yan etkisi elbette sadece kötü koku olmamakla birlikte göl sineklerinin hızlı üremesi, göldeki canlı popülasyonunu olumsuz etkilemesi gibi çok ciddi zararlar vermiştir. Daha önce yapılan çalışmalar göstermiştir ki sulardaki oksijen miktarı 4 mg/L'nin üstünde olmalıdır, altındaki seviyeler canlı türlerinin devamlılığı açısından tehlikelidir (Sülkü, 2012).

#### 2.1.3. İnorganik kirlenme

Bazı maddeler suda, inorganik bir kirlenme meydana getirir bu maddeleri; ağır metaller, demir, klorür, mangan, fosfor, azot, kalsiyum, alüminyum, cıva, kurşun vb. daha nice inorganik maddeyi sayabiliriz. Bu ağır metallerin her biri çevreye farklı zararlar verir. Doğa bu kirleticiler ile baş etmekte zorlansa da zamanla çökme ve seyrelme ile kirlilik azalabiliyor (Sülkü, 2012).

#### 2.1.4. Isıl kirlenme

Bu kirlenme türüne diğer kirliliklere göre daha az rastlanır. Isıl kirlenmeye neden olan en büyük pay termal santrallere aittir. Bununla beraber endüstri atık sularının da soğutma suları da bulunmaktadır. Bunlar da ortama bırakıldığı zaman ortamın ısıl dengesini bozmaktadır. Nihayetinde doğal dengeyi bozacak şekilde farklı sıcaklıklardaki atık suların alıcı ortamlara bırakılması ısıl kirlenme olarak tanımlanır. Üç farklı etkiye sebep olur (Sülkü, 2012).

### Ekolojik etkiler

Sıcaklığın artışı, deniz dibi canlılarının ve planktonların yaşam şartlarını olumsuz yönde etkiler. Bu durum diğer tüm deniz canlılarının yaşam döngüsünü bozarak sudaki canlı popülasyonunu olumsuz etkiler (Sülkü, 2012).

### Su kalitesine etkileri

Gazların sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılı olduğundan sudaki oksijen miktarı sıcaklık artışı ile azalacaktır. Oksijen azlığı aynı zamanda bakteri faaliyetlerini arttırarak anaerobik koşullar oluşturacağından su kalitesi düşerek canlı yaşamını olumsuz etkileyecektir (Sülkü, 2012).

### Sedimentlere etkisi

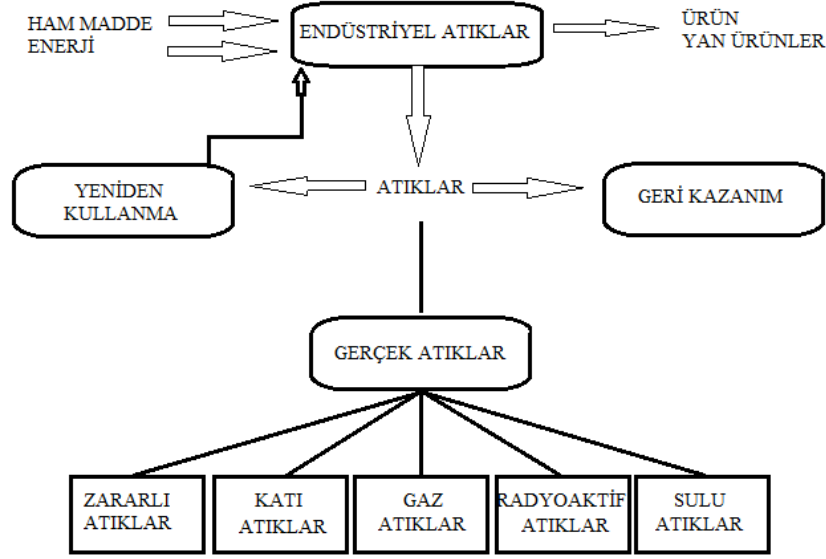
Su sıcaklığı arttığı zaman su içerisindeki katı parçacıkların çökmesi de hızlanacaktır. Bu durum su içerisindeki dip canlıları için son derece tehlikeli olur (Sülkü, 2012).

## 2.2. Atık Sular

### 2.2.1. Genel özellikleri ve sınıflandırması

Su kirliliği; suların kimyasal, fiziksel, radyoaktif, ekolojik ve bakteriyolojik özelliklerinin bozulması olarak tanımlanabilir. Doğrudan ya da dolaylı olarak biyolojik kaynakların, su kalitesinin, insan sağlığının, balıkçılığın ve daha sayamadığımız birçok suyu kullanma ve sudan yararlanma alanında suların kullanılmasında engel teşkil edecek enerji ve madde atıklarının sulara bırakılmasıyla oluşur (Dorak vd., 2019).

Atık su; endüstriyel, evsel, tarımsal ve diğer başka şekillerde kirletilmiş, özellikleri tamamen veya kısmen değiştirilmiş sular; maden ocaklarında kullanılan sular; cevher işleme tesislerinde kullanılan sular; sokaklarda, caddelerde, otoparklarda ve diğer alanlarda yağışlarla gerek yer altında gerekse yüzeyde ilerleyen sular, atık sulara örnek olarak verilebilir (Besli, 2011).



Şekil 2. 1 Endüstriyel sistemdeki atıklar (Besli, 2011).

Atık suları, kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak üç gruba ayırmak mümkündür. Fiziksel özellikler (koku, renk, bulanıklık, tat, pH, sıcaklık, vs.) olarak sıralanabilir ve bu durumların değişmesi fiziksel kirliliğe örnek olur. pH ve sıcaklık, sulardaki biyolojik dengeyi olumsuz etkileyen önemli parametrelerdendir. Yukarıda da bahsedildiği gibi yüksek sıcaklık oksijen miktarını azaltacağından canlı yaşamı olumsuz etkilenecektir (Tan, 2006).

Suda zamanla biriken ağır metaller (civa, kurşun, demir vs.), bakteriler tarafından parçalanmış organik maddeler ve inorganik madde içeren atıklar, sudaki kimyasal kirliliğin baş etmenleridir. Sanayi atık suları genelde kimyasal kirliliğe örnektir. Bazı durumlarda kirliliğe sebep olan maddeler, canlı bünyesine girerek toksik etki yaparak canlı yaşamını olumsuz etkiler (Tan, 2006).

### 2.2.2. Tekstil endüstrisindeki atık sular

Endüstride, pişirme, haşıl sökme, ağartma, boyama, nötralizasyon, yıkama ve basma işlemleri yapılırken yüksek oranlarda su kullanılır. Kullanılan su miktarı bu kadar fazla olduğundan bu suların debisi de yüksek olmaktadır. Tekstil endüstrisindeki atık sular, çok çeşitli kimyevi madde ve daha da önemlisi boyar madde barındırdıklarından dolayı bu suların arıtımı oldukça zor olmaktadır. Ağır metal,

organik madde, renk çözünmüş tuşlar, değişen pH aralığı ve bulanıklık özelliklerine sahip sular, dış ortama bırakılmadan önce arıtılması hayati öneme sahip atık sulara örnektir. Özellikle kumaşın türüne göre kullanılan boyar maddeler ve kimi zaman da bazı kimyasallar ile güçlendirilen boyar maddelerin bu sulardan arıtımını son derece zorlaştırmaktadır. Bu boyar maddeler insanoğlunun renk tercihleri düşünüldüğünde çok yüksek sayılara ulaşmıştır. Çok farklı türleri olan boyar maddelerin kalıcılık sağlaması amacıyla kimyasal yapıları da güçlendirildiğinden doğanın bu maddeleri kendiliğinden elimine etmesi çok zor ve çok uzun zaman gerektirir. Bu yüzden sularımız kanserojen maddeler ile kirlenerek insan sağlığı ve doğa sağlığı için toksik etki meydana getirir. (Tatlı, 2003).

Tekstil endüstrisinden kaynaklı atık sulardaki boyar madde, suyun rengini de ciddi oranlarda değiştirdiğinden suların ışık geçiriminde azalmaya sebep olur. Bu durum su canlılarının yaşamları için ihtiyaç duyulan fotosentetik dengeyi bozar. Bu boyar maddelerin hepsi toksik özellikte değillerdir, bazıları sadece suyun rengini değiştirdiğinden sudaki koku ve tadı bozmaktadır. Yine bu atık sular bünyelerinden ağır metal de ihtiva ettiğinden canlı yaşamını tehdit eder. Ülkemizin kirli sular yönetmeliğinde ve deşarj standartlarında boya renkleri ile alakalı parametreler olmadığından bu atık suların arıtılmasında boyar madde giderimi üzerine yoğunlaşmak yerine daha genel olan BOİ, AKM ve KOİ giderimleri üzerine yoğunlaşmıştır. Diğer devletlerin bu konuya ülkemizden daha fazla önem vermektedir. Avrupa ülkeleri ve A.B.D.'nin boyar maddeler ile alakalı kesin standartları bulunmaktadır. Bu kesin standartlar sayesinde yapılan bütün çalışmalar renk giderimi üzerine olmuştur, renk giderse ortamdaki boyar madde de gideceğinden sular daha temiz kalacaktır (Erkut, 2015).

### 3. BOYA VE BOYAR MADDE

Cisim yüzeylerine hem güzel bir dış görünüm hem de oluşabilecek her türlü dış etkiye karşı koruma sağlamak için bu yüzeyler bazı renklerle renklendirilirler. Bu işlemde kullanılan maddeye boya, yapılan işleme de boyama denir. Boyalar, çoğunlukla inorganik yapıda, karışım hâlinde ve çözünmemiş olurlar. Bu sayede boyalar yüzey ile bir bağ kurmaksızın sadece cismin üzerine yapıştırılmış gibi dururlar. Bu boyama işlemi sonrasında yüzeydeki boya kazınarak yüzeyden uzaklaştırılabilir (Yeşilkaya vd., 2010).

Elyaf ve kumaş gibi cisimlere renk vermede kullanılan maddeler ise boyar madde olarak tanımlanmaktadır. Renk veren her madde boyar madde olmamakla birlikte boya ve boyar madde kullanımı da yapılan işlemlerde farklılık göstermektedir. (Başer & İnanıcı, 1990).

Genelde çözelti veya süspansiyon halinde hazırlanır ve uygulanırlar. Boyar maddelerin tamamı organik kökenlidir. Boyaması yapılacak olan yüzey ile boyar maddeler arasında kimyasal etkileşim olur ve cismin yüzeyinin yapısal olarak değişime uğramasını sağlarlar. Bu durum boyar maddenin çok kuvvetli bir şekilde cismin yüzeyine işlemesine sebep olduğundan kazımakla veya başka fiziksel işlemlerle boyar maddeyi yüzeyden ayırmak imkânsızdır (Başer & İnanıcı, 1990).

Boyalar genelde inorganik (örneğin;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , grafit,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  v.b.) iken boyar maddelerin de tamamı organik yapılıdır. Boyar maddeler, çoğunlukla sentetik yapıda olmakla birlikte az bir kısmı da doğal yapıdadır. Doğal olan boyar maddeler hayvanların derilerinden, mikroorganizmalardan ve en çok da bitkilerden (tohum, kök, meyve v.b) birtakım basit kimyasal işlem ile elde edilmektedir (Başer & İnanıcı, 1990).

#### 3.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler kimyasal yapı, çözünürlük, kullanılış yerleri ve boyama özellikleri göz önüne alarak aşağıdaki gibi sıralanabilir (Başer & İnanıcı, 1990):

##### 3.1.1. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Bu sınıfın boyar maddelerini suda çözünen veya çözünmeyen olarak ikiye ayırmak mümkündür (Başer & İnanıcı, 1990):

### A) Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde molekülleri mutlaka bir veya birden fazla tuz oluşturan grup barındırır. Boyar madde sentezlenirken başlangıçta kullanılan maddeler, suda çözünebilen madde bulundurmuyorsa daha sonra çözündürücü etki sağlayan bir madde eklenebilir. Lakin bu durum fazladan masraf olduğundan pek tercih edilmez. Bu durumda genellikle başlangıçta kullanılan maddenin iyonik grup barındırması önem kazanır. Suda çözünebilen boyar maddeler, içinde barındırdığı tuzun yapısına göre üç kısımda incelenebilir (Başer & İnanıcı, 1990):

#### i) Anyonik suda çözünen boyar maddeler

Bu grup genelde  $\text{NaSO}_3^-$  ve az bir miktar  $\text{NaCOO}^-$  içerir. Bu sülfonik ve karboksilik sodyum tuzları içeren boyar maddelerin renkleri anyonun karakteristik özelliğinden kaynaklanır (Başer & İnanıcı, 1990).

#### ii) Katyonik suda çözünen boyar maddeler

Burada  $\text{NH}_2^+$  gibi baz karakterli bir grubun asitlerle tuz oluşumu sağlanır. Kullanılan asit ya hidroklorik asit (HCl) ya da karboksilik asit  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitlerdendir (Başer & İnanıcı, 1990).

#### iii) Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Bunların molekülünde hem bazik hem de asidik gruplar bulunmaktadır. Bu durum bir iç tuzun oluşumunu sağlar. Boyama esnasında nötral veya bazik durumunda anyonik boyar maddeleri gibi davranırlar (Başer & İnanıcı, 1990).

### B) Suda çözünmeyen boyar maddeler

Bu grubun üyelerini altı gruba ayırabiliriz:

#### i) Substratta çözünen boyar maddeler

Dispersiyon adı verilen bu boyar maddeler, sentetik elyafın üzerine uygulanırken su içerisinde süspansiyonları çok ince dağılarak çözünürlüğü arttırıcı etki yapar (Başer & İnanıcı, 1990).

ii) Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler

Solvent adı verilen bu boyar maddeler her türlü organik çözücünde çözünebilirler. Lak ya da sprey hâllerinde uygulamaları mevcuttur. Başta petrol ürünleri olmak üzere, vaks ve matbaa mürekkebi ürünlerine renk vermek amacı ile kullanılmışlardır (Başer & İnancı, 1990).

iii) Geçici çözünürlüğe sahip boyar maddeler

Suda çözünebilmesi için boyar maddelere çeşitli indirgeme metotları ile muamele edildikten sonra elyafa uygulanır. İşlemden sonra boyar madde tekrar yükseltgenerek suda çözünmesi engellenir. Kükürt ve küpe boyar maddeleri bu yöntemle örnek verilebilir (Başer & İnancı, 1990).

iv) Elyaf içerisinde oluşturulan boyar maddeler

Elyaf içerisinde kimyasal tepkime ile birleşen iki ayrı maddeden oluşan boyar maddelerdir. Ftalosiyanınlar ve azoik boyar maddeler örnek verilebilir. (Başer & İnancı, 1990).

v) Pigmentler

Bazı substratlara ve elyafa afinitesi bulunmayan boyar maddeler dışında kalan bileşiklerdir. Reçineler ve kuruyan yağlar için pigment süspansiyonları kullanılabilir (Başer & İnancı, 1990).

### 3.1.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Genelde boyacılar boyanın kimyasal yapısına bakmazlar bunun yerine elyafı nasıl boyayabiliriz diye baktıklarından aşağıdaki sınıflandırma ortaya çıkar (Başer & İnancı, 1990).

A) Direkt (substantif) boyar maddeler

Genelde sülfonik, kimi zaman da karboksilik asitlerinin sodyum ile oluşturdukları tuzlar bu gruba girer, yapı bakımından asit boyar maddelere de benzemektedirler. Sadece boyama şekilleri farklıdır. Substantif boyar maddeler

mordanlama gerektirmeden yün veya selüloza direkt olarak uygulanır. Elyaf içerisinde kimyasal bağ olmaksızın depolanırlar. Suyu karşı dayanıklılıkları azdır. Bu dayanıklılığı arttırmak için de sonrasında bir dizi işleme tabi tutulurlar (Başer & İnanıcı, 1990).

#### B) Asitli boyar maddeler

Molekül yapılarında sülfonik ( $\text{HSO}_3^-$ ) ve karboksilik ( $\text{COOH}^-$ ) grubu içeren ve genel olarak  $\text{Bm-SO}_3\text{-Na}$  (Bm: Boyar Madde) şeklinde ifade edilen maddelerdir. İpek, yün, poliamid, kâğıt, besin maddeleri ve deri boyanmasında kullanılır. Adından da anlaşılacağı üzere boya banyosunda oluşturulan çözeltiler asidik özellik taşır. Elyaf ile asidik boyar madde arasında iyonik bağ oluşur (Başer & İnanıcı, 1990).

#### C) Baz içeren boyar maddeler

Pozitif yükler S veya N atomları tarafından taşınırlar. Bazik yapılarından kaynaklı proton alan olarak tanımlanırlar ve bu sayede anyonik grup barındıran liflerle bağ yaparlar. Genelde poliakrilonitril, bazen de pamuk ve yün elyafının boyanmasında kullanılmaktadır. Boyar madde ve elyaf arasında iyonik ilişki kurulur. Boyar maddedeki kation ile elyaf içindeki anyonik grup birleşerek tuz oluşumunu sağlar. Su ve ışığa olan direnç oldukça azdır (Başer & İnanıcı, 1990).

#### D) Reaktif boyar maddeler

Bu boyar maddeler elyaf içerisinde bulunan fonksiyonel gruplar aracılığı ile kovalent bağ oluşturabilen reaktif grup içerir. Genelde Selülozik elyafın boya ve baskısında; bazen de ipek, yün ve poliamid boyamasında kullanılmıştır. Kovalent bağ sayesinde oldukça güçlü bir tutunma sağlar (Başer & İnanıcı, 1990).

#### E) Mordan boyar maddeler

Sentetik ve doğal boyar maddelerin büyük bir kısmı bu gruba girer. Bu boyar maddelerin bir kısmı bazik bir kısmı da bazik fonksiyonel grup içerir, bu gruplar hayvansal ve bitkisel elyaf ile kararsız yapılar oluşturur. Daha sonra mordan denilen bir madde önce elyafa yerleştirilir, sonra boyar madde suda çözünmeyecek şekilde elyaf ile tepkimeye sokulur. Böylece elyaf üzerine boyar maddenin tutunması sağlanır. Mordan denilen maddenin hem elyafa hem de boyar maddeye aynı kimyasal ilgiyi göstermesi

şarttır. Genelde hidroksi iyonları oluşturan Al, Fe, Cr ve Sn tuzları kullanılmıştır. Son zamanlarda krom tuzlarının da yün boyamada tercih edildiği sıklıkla görülmektedir (Başer & İnanıcı, 1990).

#### F) Pigment boyar maddeler

Elyaf anorganik ve organik pigmentlerle de boyanabilir. Günümüzde daha çok organik olanları tercih edilir. Bu pigmentler elyaf üzerinde adsorpsiyon ve kimyasal bağ yapmazlar, elyaf üzerine tutunmalarını sağlayan reçineler kullanılır. Suda çözünmezler, bu sayede suda bulunan yağ ve yağda bulunan su emülsiyonları ince şeritler hâlinde dağıtılarak kullanılırlar. Bu boyalar ile koyu renk elde edilememektedir. Reçinelerin kumaşı sert hâle getirmesi, bu boyarların olumsuz yönlerini teşkil etse de bu olumsuzlukları çözmek adına son zamanlarda çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır (Başer & İnanıcı, 1990).

#### G) İnkişaf boyar maddeler

Bu boyar maddeler diğerlerinden farklı olarak elyaf üzerinde oluşturulur. Ftalosiyanın boyar maddeleri ve azo boyar maddeleri bu sınıfa girer. Burada elyaf afinitesi bulunan madde ilk olarak elyafa işlenir, sonra da diğer bileşenle tepkimeye sokulur ve suda çözünmeyen bir madde ortaya çıkar. Bu işlemler ile çok sayıda renk üretilebilmektedir (Başer & İnanıcı, 1990).

#### H) Metal kompleks boyar maddeleri

Belli gruplar içeren bir kısım azo boyar maddeleri, metal iyonları ile kompleks oluşturarak meydana gelen boyar maddelerdir. Azo grubu kompleks oluşumunu destekler. Cr, Co, Ni ve Cu iyonları metal katyonu oluşturmak için kullanılırlar. Kromun oluşturduğu kompleksler genelde yün boyamak için kullanılırken bakırın oluşturduğu kompleksler de daha çok deri ve pamuk boyamada kullanılır. Bu durumda yıkama ve ışığa karşı direnç oldukça yüksektir (Başer & İnanıcı, 1990).

### 3.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Aşağıda boyar maddelerin pratik uygulama ve sentez özellikleri göz önüne alınarak sınıflandırmaları verilmiştir:

Buna göre boyar maddeler,

- Azo boyar maddeler
- Nitro ve nitrozo boyar maddeler
- Polimetin boyar maddeler
- Arilmetin boyar maddeler
- Aza annulen boyar maddeler
- Karbonil boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler

şeklinde gruplara ayrılırlar (Başer & İnanıcı, 1990).

#### A) Azo boyar maddeler

Organik boyar maddelerin büyük kısmını azo boyar maddeleri oluşturur. Kükürt ve küpe boyar maddelerinin dışında kalan bütün boyama tekniklerinde kullanılan boyar maddenin içeriğinde azo grubu vardır. Yapılarında bulunan kromofor ile azo grubu -N=N- şeklinde düzenlenir. Grup içerisindeki azot atomları  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak karbon atomları ile bağ yapar. Aynı zamanda molekül içerisinde mutlaka 1 veya daha fazla aril grubu bulunmalıdır. Genel formülleri  $Ar-N=N-R$  şeklindedir (R: heteroaril, aril ya da enolleşebilen alkil) (Başer & İnanıcı, 1990).

Doğal boyar maddelerde azo grubu olmaz. Tamamı sentetik olarak sentezlenir (Başer & İnanıcı, 1990).

#### B) Nitro ve nitrozo boyar maddeleri

Bu grupta nitrozo ve nitro ile birlikte elektron veren bir grup barındırır. Bu iki grup orto konumundadır. Bu konumlanma ile Orto-nitrozo bileşiği ağır metallerin tuzları ile kompleks oluşturmakla görevlidir. 1-nitrozo-2-naftol ( $C_{10}H_7NO_2$ ) 'ün  $Fe^{+3}$  ile duvar kâğıdı ve badanada kullanılmaktadır. 1-nitrozo-2-naftol-6-suflon asidin demir kompleksinin sodyum tuzu ( $C_{30}H_{15}N_3O_{15}S_3Na_3Fe$ ), ipek, kâğıt ve yün boyamalarında kullanılması uygun görülmüştür. Bu boyar maddenin donuk ve ekonomik oluşundan dolayı kamuflaj gerektiren askeri ürünlerde de sıklıkla kullanılmaktadır (Başer & İnanıcı, 1990).

### C) Polimetin boyar maddeleri

Renkli bileşiklerin büyük bir kısmı Polimetin boyar maddeleri grubuna girer. Yapısında bulunan q yükü bu boyar maddelerin sınıflandırılmasına katkı sağlar. Bu yük q(+) ise katyonik, q(-) ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyar maddeler olarak isimlendirilir (Başer & İnanıcı, 1990).

### D) Arilmetin boyar maddeleri

Arilmetin boyar maddeler genel olarak  $Ar-X=Ar$  gibi formülize edilir. Burada (X:  $-N=$ ,  $-CH=$ ) kullanılabilir. X yerine  $-CH=$  kullanıldığında di aril karbonyum,  $-C$  (Ar) kullanıldığında tri aril karbonyum olarak adlandırılırlar.  $-N=$  kullanıldığında ise aza türevi olur. Bütün arilmetin boyar maddelerinde bulunan bu X grubu adsorpsiyonun temel kısmını teşkil eder. Bu grubun sayısız reaksiyon vermesinin nedeni ise elektrofilik özelliğinden kaynaklanır (Başer & İnanıcı, 1990).

Bu boyar maddenin dayanım özelliği az olduğu için tekstil alanlarında az kullanılmaktadır, bunun yanında biyoloji ve tıp alanlarında da kullanılmıştır (Başer & İnanıcı, 1990).

### E) Karbonil boyar maddeleri

Moleküler yapıda konjuge çift bağ ve buna karşın yine konjuge durumda iki veya daha fazla karbonil grubu bulunduran bileşikler bu boyar madde türüne örnektir (Başer & İnanıcı, 1990).

### F) Kükürt boyar maddeleri

Aromatik aminler, sodyum sülfür ve kükürt ya da sodyumpolisülfür ile tepkimesinden elde edilen boyalara kükürt boyar maddeleri denilmektedir. Bu boyar madde suda çözünmeyerek makro moleküllü yapıya sahiptir.  $B_m-S-S-B_m$  şeklinde gösterilir. Kükürt boyar maddesi bazik çözeltisine  $Na_2S$  eklendiğinde oluşan yeni bileşik yardımı ile elyaf tarafından çekilebilir duruma gelmektedir. Elyaf içine çekilen boyar madde havadaki oksijen ile yükseltgenir ve suda çözünmeyen bir hâl alarak kullanılır (Başer & İnanıcı, 1990).

#### 4. TEKSTİL ATIK SULARI ARITIM YÖNTEMLERİ

Tekstil atık sularının arıtımı konusunda çok sayıda temel süreç kullanılmıştır. Bu süreçlerin belirlenmesi için birçok parametrenin analizi gerektiğinden oldukça masraflı olmaktadır. Bu atık suların bertarafı için üç temel yöntem bulunmaktadır (Yavuz, 1998):

##### 4.1. Kimyasal Yöntem

Bu yöntem ile arıtım, uzun zamandan beri en çok kullanılan yöntemlerin başında gelir. Bu kadar yaygın olmasının ana unsuru, kullanılan kimyasal maddelerin hem dozlarında yapılan değişiklikler hem de uygulama şekillerindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Genel olarak kullanılan yöntemler beş ana başlıkta incelenebilir (Kocaer & Alkan, 2002):

##### 1) Oksidasyon

Bu yöntem kimyasal yöntemler arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Temelde bunun nedeni, uygulama aşamalarının basit olmasından kaynaklanır. İşlemler sonucunda boyar maddede bulunan aromatik halkalar kırılmaya uğrar ve bu sayede boyar madde bertaraf edilir (Kocaer & Alkan, 2002).

##### Fenton Ayırıcı ( $H_2O_2$ -Fe (II) Tuzları)

Toksik atık suların giderimi için oldukça önemli bir yöntemdir, iki aşamada gerçekleşir. Sırasıyla; oksidasyon ve koagülasyondur. Yapılan çalışmalarda fenton ayırıcı ile yapılan arıtmada daha ilk basamaktan olumlu sonuçlar alınmıştır (Kang & Chang, 1997).

Bu yöntem ile hem renk giderimi sağlanmakta hem de organo-aldehitler de giderilmektedir (Kang & Chang, 1997).

Fenton ayırıcıyla yapılan arıtma sırasında yapılan işlemlerden biri de flokleştirme olduğundan dip çamuru oluşumu gibi olumsuz sonuçlar da ortaya çıkmaktadır (Robinson vd., 2001).

### Ozonlama

Ozonlama yöntemi 1970'lerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntem ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada yarım saatlik ozon muamelesi ile yüksek renk giderimi elde edilmişse bile vat boyar maddesinin giderimi üzerinde yarı yarıya bir etki ancak gösterilebilmiştir (Kocaer & Alkan, 2002).

Ozonla yapılan oksidasyon işlemlerinde fenollerin, klorlu hidrokarbonların, aromatik hidrokarbonların ve pestisitlerin parçalanmasına yüksek katkı sağlamıştır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki ozonlama ile KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı)'nin %27 ile %87 oranında düştüğü ve biyolojik parçalanmanın 11 ila 66 kat arttığı gözlemlenmiştir (Wu & Wang, 2001).

Ozonlama gaz olarak uygulandığından çamurlaşmaya sebep olmamaktadır. Ozonlamanın başarılı olabilmesi için uygun pH değerleri, sıcaklık, karıştırma, atık su içerisindeki maddelerin farklılıkları ve ozonlama miktarının iyi ayarlanması gerekmektedir (EREN & Pervin, 2006).

Ozonlama yönteminin en büyük dezavantajı kısa yarı ömrüne sahip olmasıdır, bu süre 20 dk'dır. Hâl böyle iken arıtılacak suyun sürekli ozonlamaya maruz bırakılması gerekmektedir, bu da yüksek maliyet gerektirir (Robinson vd., 2001).

### NaOCl (Sodyum hipoklorit) ile yükseltme

NaOCl'nin sulu çözeltisindeki  $Cl^+$  iyonları boyar maddedeki azo bağının kopmasına sebep olduğundan renk giderimi başarılı olur. Çözeltideki  $Cl^+$  iyonlarının artırılması ile renk gideriminde daha yüksek başarı elde edilmiştir. Tabii Sodyum hipoklorit ile her boyar maddenin giderimi gerçekleştirilememektedir. Örnek olarak dispers boyaların gideriminde NaOCl herhangi bir etki gösterememiştir (Slokar & Le Marechal, 1998). Klor, boyar madde için iyi bir iyon olsa da alıcı ortama verdiği zarar da düşünüldüğünde kullanım miktarı azaltılmıştır (Kocaer & Alkan, 2002).

## 2) Elektrokimyasal Yöntem

90'lı yılların ortalarına doğru keşfedilen bu yöntem ile boyar madde giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu sistem bir anot, elektrokimyasal bir reaktör, bir katot, bir güç kaynağı ve iletken bir elektrolitten oluşmaktadır. Bu sistem standart elektrolize benzer bir çalışma gösterir. Kimyasal madde tüketiminin az olması ve çamur oluşmaması

oldukça olumlu bir yöntem olduğunu gösterir. Yapılan bir çalışmada, anot olarak altın veya platin kaplama titanyum kullanılarak BOİ, KOİ ve renk giderimi %80 ve üzeri olarak tespit edilmiş ve bu elektroliz sadece 18 dakika sürdürülmüştür (Vlyssides vd., 2000).

### 3) Fotokimyasal yöntem

Bu yöntemle boyar maddeler  $H_2O_2$  yardımıyla UV ile  $H_2O$  ve  $CO_2$  'ye parçalanır. Buradaki parçalanma yüksek konsantrasyondaki  $OH^\cdot$  radikalleri sayesinde gerçekleşir. Yani temelde UV hidrojen peroksiti radikallerine dönüştürür. Bu radikaller, boyar maddenin kimyasal oksidasyonu ile boyar madde giderimi sağlamış olur. Bu çalışmada UV kaynağı cıva, ark lambaları kullanılarak üretilmiştir (Kocaer & Alkan, 2002).

Unkroth vd. (1997) tarafından yapılan bir çalışmada cıva ark lambaları yerine lazer destekli fotokimyasal arıtım kullanılarak sonuç alınmaya çalışılmışsa da verimlilik çok düşük olduğundan daha yüksek enerjili bir radyasyon kaynağı kullanmanın daha iyi sonuçlar verebileceği söylenmiştir (Unkroth vd., 1997).

UV radyasyon şiddeti arttırıldığında, pH seviyesi 7 olarak ayarlandığında ve optimum miktarda  $H_2O_2$  kullanıldığında çok daha iyi bir renk giderici olabileceği öngörülmektedir (Slokar & Le Marechal, 1998).

### 4) Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde kullanılan kimyasallar; kireç,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4$  ve  $FeCl_3$  olarak sıralanır. Floklaşmış maddeler ve kolloidler bu kimyasalların atık suya eklenmesi ile giderilmiştir (Kocaer & Alkan, 2002).

Kimyasal çöktürme deneylerinde yukarıda saydığımız kimyasallardan en etkilisinin  $Al_2(SO_4)_3$  olduğu tespit edilmiştir. Oldukça basit olan bu yöntemin dezavantajı, yüksek miktarlarda çamur oluşmasına sebep olmasıdır. Bu çamurun da ortadan kaldırılması, büyük masraflara neden olacaktır (Kocaer & Alkan, 2002).

### 5) Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril, formaldehit ve glikolurilden oluşan bir polimerdir. Şeklinin balkabağına benzetilmesinden dolayı Latince bu isim verilmiştir. İsimde bulunan uril

eki bu yapının üre içermesinden dolayıdır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bazı boyar maddelerin gideriminde yüksek adsorpsiyon değerleri gözlemlenmiştir (Robinson vd., 2001).

Cucurbiturilin bozunmasını engellemek, en büyük sorunlardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durumu düzeltmek için çeşitli yöntemler denenmiştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda kimyasal mekanizma incelenerek sıcaklığın, pH ve hidrolizin etkileri araştırılmıştır (Karcher vd., 1999).

#### 4.2. Fiziksel Yöntem

##### 1) Adsorpsiyon

Son yıllarda en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerin başında adsorpsiyon gelmektedir. Bunun başlıca nedeni oldukça kararlı olan kirleticilerin gideriminde etkili bir giderim sağlamasıdır. Fazlasıyla ekonomik olan bu proseste yüzey alanı, boya/sorbent etkileşimi, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, temas süresi ve pH gibi çok sayıda parametrenin etkisi bulunmaktadır (Kocaer & Alkan, 2002).

Aktif karbon en çok kullanılan adsorbe yöntemlerinden biridir. Bu yöntemle özellikle asit boyar maddeler, mordant boyar maddeler ve katyonik boyar maddelerin gideriminin etkili olduğu görülmüştür. Bunun dışında direkt boyar maddeler, pigment boyar maddeler, dispers boyar maddeler ve reaktif boyar maddelerin renk giderimi istenen düzeyde olmamıştır. Adsorpsiyonun etkili olmasında kullanılan karbonun miktarı, tipi ve atık suyun özelliğine bağlıdır. Kullanılan karbonun miktarı direkt olarak yüksek etkiye sahip olduğu için maliyeti artırmaktadır (Kocaer & Alkan, 2002).

Adsorben olarak sadece aktif karbon kullanılmamıştır, birçok maddenin adsorplama özelliğine bakılarak boya giderimi çalışmalarında kullanılmıştır. Bataklık kömürü, silika jeller, mısır koçanı, killeri, ağaç kırıntıları, kül-kömür karışımı da boyar madde gideriminde kullanılmış ve verim alınmıştır. Ayrıca aktif karbona göre çok daha ucuz oldukları için kullanımları ekonomiktir (Seydioğlu, 2016).

##### 2) Membran Filtrasyonu

Bu yöntemle boya, devamlı arıtılabilmekte, değiştirilebilmekte ve atık sulardan ayrılabilir. Diğer prosedürlere kıyasla bu sistem; sürpriz bir kimyasala, sıcaklık

değişimlerine, bakteri aktivitelerine ve çevre koşullarına dayanıklılık göstermektedir. Bu yöntem sayesinde çözeltideki boya ve diğer kimyasallar bir basamakta giderilebilir. Membranlar arasında ters ozmoz birçok iyonik madde için %90'lık bir verim sağlar. Fakat ozmotik basıncın yüksek olması ters ozmozun etkinliğini düşürmektedir. Nano yapıli membranların da yüzeyleri negatif yük barındırdığından iyon seçici olarak davranırlar. Bu yüzden tek değerkli anyonlar diğerlerine göre daha az tutulurlar. Bu yöntemin dezavantajı ise çözeltideki çözünen katı maddelerin miktarını azaltamamasıdır. Bunun yanında membranların sürekli tıkanması ve bakım gerektirmesi gibi maliyetli sınırlılıkları da mevcuttur (Kocaer & Alkan, 2002).

### 3) İyon Değişimi

Reaktif boyar maddeler liflere kovalent bağlar ile bağlandıkları için bu boyaların uzaklaştırılması kolay olmamaktadır. Bu türdeki boyaların uzaklaştırılmasında iyon değıştirici reçineler kullanılmıştır. Bu yöntem ile atık sulardaki boyar maddeler reçineler yardımı ile hem anyonik hem de katyonik olarak uzaklaştırılabilmektedir. Bu sistemde kullanılan çözücülerin maliyetinin yüksek olması ve iyon değışiminin işe yaramadığı dispers boyalar için etkin olmaması gibi iki önemli dezavantajı bulunmaktadır. Adsorban miktarının azalmaması, tekrar tekrar kullanıma imkân vermesi ve yüksek adsorplama sağlaması da bu sistemin değerkli avantajlarındandır (Erkut, 2015; Üstün, 2006).

## 4.3. Biyolojik Yöntemler

### 1) Aerobik (Oksijenli) yöntem

Bu yöntemde atık suların temizlenmesi için mikrobiyolojiden yararlanılarak bakterilerin suları temizlenmesi hedeflenir. Aerobik şartlarda aktif olan bakterilerin yardımı ile bazı boyar maddelerin ayrıştırılması gerçekleştirilmiştir. Azo sınıfı boyar maddelerin bakteriler tarafından parçalanması oldukça zordur. Bu duruma sebep olan durum, azo boyar maddelerinin soluk renkler ile sudaki oksijen seviyesini düşürmesi ile birlikte aerobik bakterilerin çalışmasını durdurması olarak görülebilir. Bakterilerin suları temizlemesi, dip çamurlarını ayrıştırarak ortadan kaldırması gibi önemli etkileri de bulunmaktadır. Sadece boyar maddelerin sulardan uzaklaştırılması değil başka

kirliliklerle de kirlenen sularımızı temizlemek adına bakteriler çok defa kullanılmıştır. Mikroorganizmaların verimliliğinin düşmesinin en büyük nedenlerinden biri de boyar maddelerinin molekül ağırlıklarının fazla olmasıdır (Willmott vd., 1998).

## 2) Anaerobik (Oksijensiz) yöntem

Burada da bakteriler daha çok oksijensiz ortamlarda boya bozunmalarına katkı sağlamışlardır. Yapılan bir çalışmaya göre; CH<sub>4</sub> (metan) ve CO<sub>2</sub> (karbondioksit) içeren biyogaz aerobik parçalanma aşamalarında, parçalanma miktarını ölçmede kullanılmışlardır (Robinson vd., 2001).

## 5. NANOTEKNOLOJİ

Sanayi devrimi 1800’lerde insanoğlunun bilimi kullanarak ne kadar ilerleyebileceğini gösterdiği zaman, insanlar bilim daha ne kadar ilerleyebilir demiştir. Çünkü bilimsel gelişmeler o yıllarda çok hızlıydı her gün yeni icatlar ve yeni terimler ortaya çıkıyordu. Tabii bu durum 1900’lerde çok daha farklı bir boyut kazandı. Artık makinelerden ziyade insanların hayatına daha küçük yapılar girmeye başlamıştı. Artık milimetrik yapıların yerini makro metrik yapılar almaya başlamıştı ve hâlâ bilim hızla ilerlemekteydi. 1940’lara gelindiğinde artık iş tamamen atomik boyutlara inmiş neredeyse bütün bilim dünyası atom ve atom altı parçacıklara merak kesilmişti. Tam bu yıllarda atomun parçalanabildiği kanıtlanmış ve ne derece büyük bir enerji açığa çıkardığı ispat edilmişti. Bilim her geçen gün gelişmeye devam ederek bilgisayarlar ve çiplerin geliştirilmesi ile dünya çok farklı bir yola girmişti. Her şey makro boyuta inmiş ve gerek fizik gerekse kimya yasaları bu kurallara göre belirlenmişti. Tarihler 1959’u gösterdiğinde Amerikalı fizikçi Richard Feynman malzemelerin çok daha küçük boyutlarda üretimi fikrini ortaya atarak atomik seviyede üretimi önermiştir. Feynman’ın 29 Aralık 1959’da Kaliforniya’daki Caltech enstitüsündeki toplantıda “Temelde yeterince boş yer var” adlı konuşmasında yaptığı açıklamalar; günümüzde moleküler biyoloji, moleküler elektronik, mekanik mühendisliği ve bilgisayar mühendisliğindeki gelişmelerin temelini atmıştır (Kut & Güneşoğlu, 2005).

Nanoteknoloji alanındaki en önemli gelişme, maddelerin atomik düzeyde inceleme ve düzenlemeye yarayan cihazın geliştirilmesi ile başlamıştır. Bu cihaz 1981 yılında icat edildi ve ismi taramalı tünelleme mikroskobu (TTM) olarak tarihe geçti. 5 yıl sonra bilim dünyası, cihazı geliştiren Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer’i bilime sundukları bu eşsiz katkıdan dolayı Nobel ödülüne layık gördü. Daha sonra da kısa zamanda TİM (tarayıcı iğne mikroskobu), AKM (atomik kuvvet mikroskobu) ve TEM (taramalı elektron mikroskobu) gibi cihazlar ile nano boyuttaki malzemelerin üretimi hız kazanmıştır (Sharifzadeh, 2006).

### 5.1. Üretim Yöntemleri

Nano parçacık üretiminde kullanılan iki temel yöntem vardır. Bunlardan biri aşağıdan yukarıya diğeri ise yukarıdan aşağıya olandır (Menceloğlu & Kırca, 2008; Plan, 2007; Yazıcı, 2009).

Yukardan aşağıya olarak tanımlanan ilk yaklaşımda bütün hâldeki malzeme ile işleme başlanarak küçük parçalara ayrılır. Bu yaklaşımda özel bir işleme ve kimyasal aşındırma tekniği ile litografi, kusursuz yüzey şekillendirmesi ile elementlerin yapısal büyüklükleri nanometre boyutuna indirilir. Aşağıdan-yukarıya üretim tekniğinde ise malzeme ve atomlar kimyasal reaksiyonlar sonucu boyutları büyütülerek sentezlenir. Bu işlemler kontrollü yapılarak çok moleküllü yapılar ve organik örgüler sentezlenebilmiştir (Jon, 2006; Menceloğlu & Kırca, 2008; Yazici, 2009).



Şekil 5.1. Nano parçacık üretiminde öne çıkan başlıca yöntemler (Hakan & Bahçeci, 2015).

Son yıllarda yapılan çalışmalar bu üretim metotlarını sürekli arttırmaktadır. Tahmin edilemeyen bir ilerleme ile geniş alanlara yayılan bu teknolojinin öne çıkan metotları aşağıda verilmiştir.

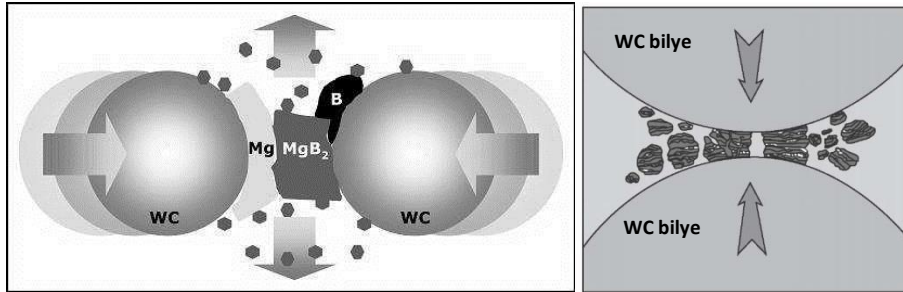
#### 5.1.1. Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı

Makineler, asitler, benzeri mekanik sistemler ve kimyasal metotlar kullanılarak nano malzemelerin üretim yöntemlerini ifade eder. Bu yöntemler elektro patlatma, dağlama, dönen soğuk yüzeyde katılaştırma, gaz atomizasyonu ve yüksek enerji gibi yöntemler kullanılmaktadır (Koch, 2003).

Bu yöntemlerle kütle malzeme alınarak şekillendirme işlemi uygulanır ve istenilen ürün, özelliklerine göre yeniden düzenlenerek kullanıma sunulur. Gelişen teknolojinin daha da küçük yapıları talep etmesi ile özellikle bilgisayar işlemcilerinin daha da hızlı hâle getirilmesi, nanoteknolojinin önünü açan en büyük etmenlerden biridir. Nanoteknolojinin bu kadar ilerlemesindeki diğer etmenlerin başında bilgisayarlı teknolojilerin yüksek kâr oranı ile satılması gelir. Nano teknoloji bilimine ayrılan ar-ge bütçeleri sınır tanımaksızın arttırılmıştır. Özellikle optik alanındaki gelişmeler nanoteknolojinin daha da iyi anlaşılması ile uzay teknolojisinde büyük bir ilerleme kaydedilmiştir (Luther, 2006; Menceloğlu & Kırca, 2008).

a) Mekanik aşındırma

Mekanik parçalama ile boyut küçültme işleminde temel prensip, parçalanma esnasında enerji uygulamaktır. Temelinde numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu enerji uygulamasına dayanır. Şekil 5.2' de sistem ve işleyişi verilmiştir. (Claudio & Mitchell, 2002).



Şekil 5.2. Mekanik aşındırıcı ile yapıların küçültülmesi (Suryanarayana, 2001).

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi malzemeler ilk olarak şiddetli bir parçalanmaya uğrar, bu durumda ortamda toz bulutu oluşur. Bu oluşan toz bulutları bir dizi işlem basamaklarının gerçekleşmesine sebep olarak sistem üzerinde soğuk kaynama diye tabir edilen olayı gerçekleştirir ve böylece parçacıklar yüksek deformasyona uğrayarak çok daha küçük boyutlarda kırılmalar gözlemlenir (Claudio & Mitchell, 2002; Yazıcı, 2009).

Hakan ve Ark. (2015) tarafından bildirildiğine göre, yapılan bu öğütme işleminden sonra nano boyuttaki malzemelerin ayrılması gerekmektedir. Bu yöntem ile elde edilen parçacık boyutu ortalama 20 nm olmaktadır (Hakan & Bahçeci, 2015).

b) Elektro patlama

Bu yöntemin temel prensibi, reaktif ya da soy gaz ortamında, ultra yüksek sıcaklık ve oldukça kısa bir zaman diliminde ince bir metal telin içinden yüksek miktarlarda akım oluşturmaları ile gerçekleştirilir. Bu durumda tel plazma hâline geçince tel levha içine çökmeye başlar ve yüksek akım, telin sıcaklığını 20.000-30.000°C' ye çıkarır. Bu sıcaklık değerleri maddeye neredeyse sonsuz bir direnç kazandırır, bu direnç akımın sıfır değerine düşmesi ile elektromanyetik alanın yok olmasına sebep olur. Aşırı ısınan plazma, çok yüksek hızlarda genişlerken etrafındaki gaz ortamında şok dalgaları oluşturur. Saniyede ortalama 107°C'lik bir soğuma hızına ulaşır. Bu durum sonucunda 100 nm boyutunda yapılar elde edilebilir (Sen, 2005; Yazici, 2009).

c) Dağlama

Genellikle mikro elektromekanikte kullanılan bir yoldur. Fotoelektrokimyasal ve elektrokimyasal dağlama yöntemlerinde koruyucu ekipmanlara gerek duyulmaksızın çok küçük boyutlarda yapılar elde edilebilir. Bu yöntemde güçlü asitler kullanılır (HF, HCl, HNO<sub>3</sub> ...). Birçok nano boyutu 1 nm ile 3 nm arasında farklı boyutlarda nano malzeme sentezlenmesi ve kütle silikon dağıtılması yöntemleri, Nayfeh tarafından geliştirilmiş ve bu işlemlerle oluşturulan nano parçacıklar; nano tıp, elektronik ve optoelektronik gibi alanlarda kullanıma sunulmuş, diğer bilim dallarında da kullanımı giderek artmıştır (Mantey vd., 2010).

Elektrokimyasal dağlama yöntemi Si nano-tel üretiminde de kullanılabilir. Fakat nano teller kendiliğinden oluşamaz. Si elementinin erimesi ve nano parçacıktan dışarı doğru büyümesi, nano parçacıkların erime veya yumuşama işlemleriyle meydana gelir. Bu işlemleri gerçekleştirmek için bir Si (silisyum) tabaka üzerine yerleştirilen Au (altın) nano parçacıklara Silane gazı göndermek yeterli olacaktır. Bu yöntemle çapları 200 nm'ye, boyları ise onlarca mikrometreye kadar ulaşan nano teller elde edilebilir (Mantey vd., 2010).

d) Dönen soğuk yüzeyde katılaştırma yöntemi

Sıvı hâldeki malzeme bir spreyleme başlığıyla, dönen ve sıcaklığı çok düşük bir yüzeye gönderilir. Gönderilen sıvı malzeme spreylemeden dolayı oldukça küçük

boyutlara iner ve yüzeyin soğukluğundan dolayı hızlı bir şekilde katılaşır. Hâl değişimine uğrayan bu madde nano boyuttadır (Ateş, 2015).

e) Gaz atomizasyonu

Hakan ve Ark. (2015) tarafından bildirildiğine göre; bu işlemde metal-ergiyik yüzeye gönderilen hızlı asal gazlar, çarpışmanın etkisiyle küçük boyutlardaki metal parçacıkları oluşturur ve bu işlem sonunda küçük boyutlarda toz elde edilir (Hakan & Bahçeci, 2015).

f) Yüksek enerji yöntemi

Hakan ve Ark. (2015) tarafından bildirildiğine göre; lazer, yüksek akım arkı ve güneş enerjisi yardımı ile buharlaştırmada sırasıyla elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş enerjisini katı bir plakaya göndererek nano parçacık elde edilmiştir. Karbon nanotüplerin üretimi deneysel olarak bu yolla üretilmiştir (Hakan & Bahçeci, 2015).

### 5.1.2. Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı

Evrende doğal nano boyutlardaki tüm işleyişler aşağıdan yukarıya imalat yolu ile ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı aşağıdan yukarıya üretim işlemleri genellikle doğal ürünlerde görülmektedir. Genel özelliklere bakıldığında kendini yenileme, iyi üretim ortamlarında oluşma gibi durumlar aşağıdan yukarıya yöntemlerinde de görülür. Aşağıdan yukarıya yöntemi özellikle biyo-nano alanını ilgilendiriyor olsa da genel anlamda nano malzeme üretiminde de rol oynamaktadır. Burada maddenin fiziksel hâli de önem arz eder. Nano parçacıkların meydana gelmesi kimyasal bir olay olup başlangıç için çözeltilerden yararlanılabilir (Yazici, 2009).

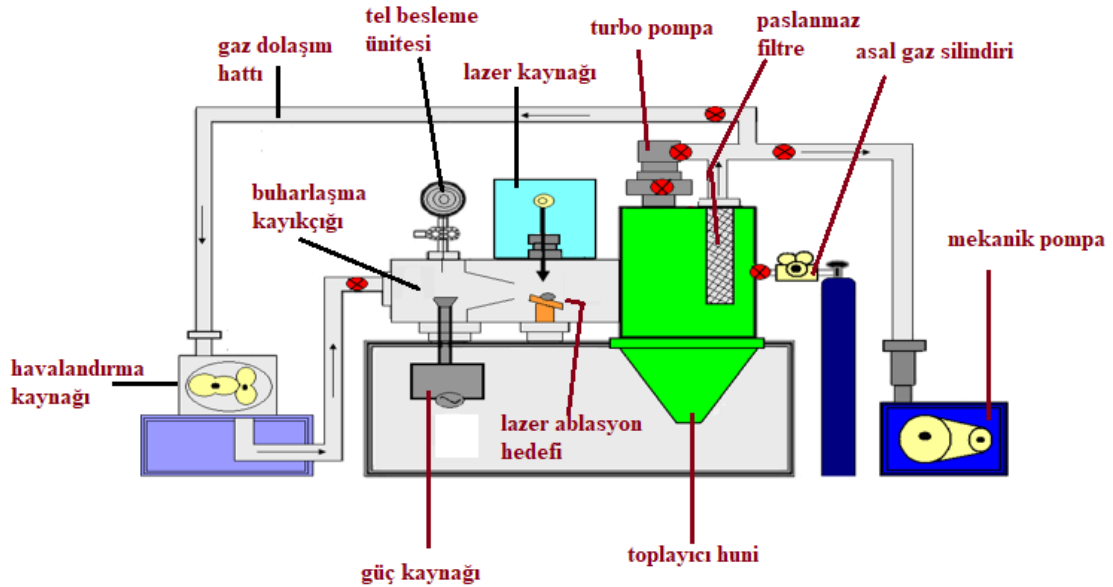
Bu yöntem, KDTK (Kendiliğinden-Düzenlenmiş Tekli-Katmanlar), Gaz Fazda ya da Vakumda Biriktirme ve yaş kimyasal sentez tekniklerinin gelişmesine olanak sağlamıştır (Goddard III vd., 2002).

Yine bu teknik ile kimyasal buhar depolama, sol-jel, plazma ya da alev sentezi, atomik ya da moleküler yoğunlaşma, lazer piroliz gibi teknikler de kullanılmaya başlanmıştır (Bhushan, 2010; Yazici, 2009).

a) Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Kontrollü ve esnek bir şekilde nano parçacık üretilbildiği için bu yöntem yaygın kullanılır. Bu yöntemin temeli helyum atmosferinde buharlaştırılan malzemenin bu atmosferde soğutulmasına dayalıdır. Bu basamaktan sonra atomların nano parçacıklara dönüşmesi gelir ve nano parçacıklar toplayıcıda toplanır. Üretilen bu parçacıkların boyutu maksimum 100 nm boyutundadır ve bu gaz basıncıyla oluşan nano büyüklükler kontrol altına alınır (Hakan & Bahçeci, 2015).

Sistemin ve ürünün karakteristik özelliklerini etkileyen önemli parametreler asal gazın tipi, gaz basıncı, gaz akışı, sıcaklıktır (Ward vd., 2006; Yazici, 2009).

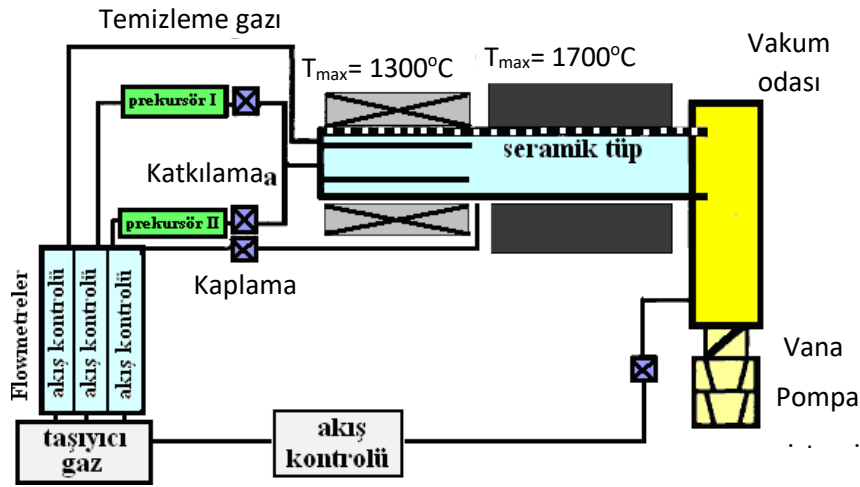


Şekil 5.3. Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi (Ceylan vd., 2007; Yazici, 2009).

Şeklin çalışma prensibinde; ilk aşama olarak buharlaşma sıcaklığı kaynaktan karşılanır. Tel hâlinde bulunan malzeme ısıtma kayıkçığına doğru yönlendirilir. Kayıkçığa ulaşan tel formundaki malzeme önce erir sonra da buharlaşır. Buharlaşan malzeme, havalandırmadan gönderilen taşıyıcı gaz (He) ile ortamdan uzaklaştırılır. Buharlaşmanın gerçekleşmesi ile sıcak buharlaştırıcı üzerinde büyüme başlar. Daha sonra oluşan parçacıklar bir araya gelerek daha büyük parçacıkları oluşturur (Türker, 2002; Ward vd., 2006; Yazici, 2009).

b) Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Bu yöntemin bilim dünyası tarafında çok tercih edilmesinin sebebi uygulama alanının çok geniş olmasıdır. Başlangıç malzemeleri ekonomik ve kolay ulaşılabilir malzemelerdir. Başka bir avantajı ise oluşan malzemelerin bütün hâlde değil de parçacıklı olmasıdır. Oluşan parçacıkların karakteristik özellikleri, taşıyıcı gazın akış hızı ve ayrışma sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Bu yöntemin çalışma prensibinde yüksek sıcaklık ile gaz fazına geçen malzemeler bir plaka üzerinde nano yapıları malzemelere dönüşür (Ateş, 2015).



Şekil 5.4. CVD reaktörünün şematik gösterimi (Hahn, 1997; Yazici, 2009).

Sistemde parçacıkların taşınmasını sağlamak amacıyla sisteme taşıyıcı gaz verilir ve başlangıç malzemesinden ürün elde edilmesine kadar sürekli bir işlem söz konusudur (Lee vd., 2004; Yazici, 2009).

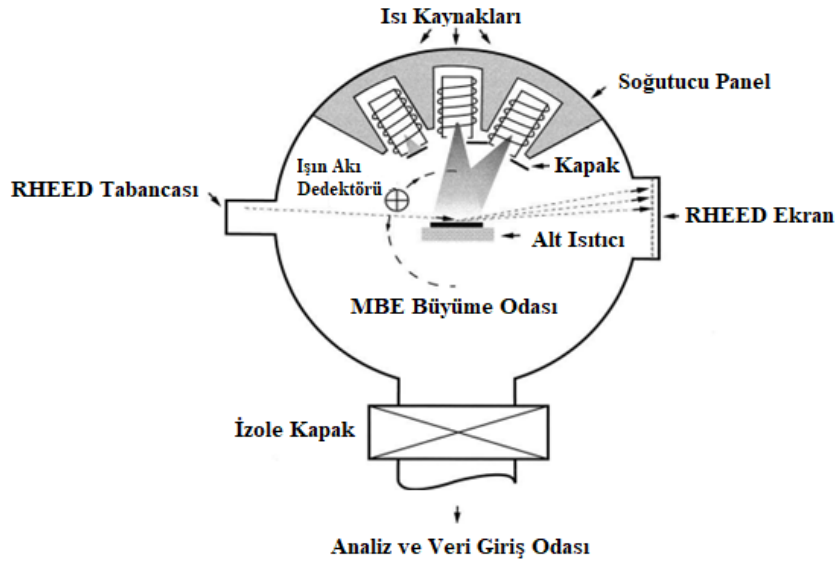
CVD yöntemi nano parçacık elde edilmesinde başlangıç malzemesinden yararlanır. Bu yöntem 4 aşamadan oluşur: ilk aşama buharlaşma, ikinci aşama piroliz/homojen çekirdekleşme, daha sonra sırası ile kristalleşme ve toplama olarak tanımlanmıştır (Hahn, 1997; Yazici, 2009).

c) Moleküler huzme (ışın) epitaksi

Bu metot oksitler, metaller ve yarı iletken gibi geniş aralıklardaki epitaksiyel filmlerin büyüme sürecidir. Bu yöntem ilk kez yarı iletkenlerin büyüme sürecinde kullanılmıştır. Günümüzde de halen oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Bu

yöntemle önceden işlenmiş ve ısınmış yapıya atomik boyutta pürüzsüz bir yüzey üretmek için ışınlar gönderilir. Bu tabaka epitaksiyel filme benzer. Böylece geniş bir üretim aralığı oluşturulabilir (Cho & Arthur, 1975).

Çökeltilecek malzemenin buharı, yüksek vakum altında, ısıtılmış bir tabakaya gönderilir. Şekil 5.5’ de tabakaya çöken atom veya moleküller, kendi aralarında bağ yaparak film oluştururlar. Birbirleri ile bağ yaparak nano boyutlarda film oluşmasını sağlarlar (Schlom vd., 2001).



Şekil 5.5. RHEED sisteminin ve MBE odasının görüntüsü (Ceylan vd., 2007).

#### d) Yaş Kimyasal Sentez

Bu yöntemle nano parçacıklar, jel işleme veya çöktürme yöntemleri gibi prosesler kullanılır. Malzemelerin çözeltilerde veya kolloidlerde birkaç işlemten geçirilmesiyle elde edilir. Elde edilen bu nano yapılar istenildiği gibi ayrıştırılabilir veya işlenebilir (Luther, 2006; Menceloğlu & Kırca, 2008).

#### e) Elektro-Patlama

Bu yöntem pek tercih edilmez. Bilim dünyası tarafından tercih edilmemesinin sebebi pahalı ve yavaş olmasıdır (Menceloğlu & Kırca, 2008).

## 5.2. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknoloji, bilimsel bir disiplin değilken de bilgisayar teknolojisinin devamlı küçülen çiplerinde kendini göstermiştir. Hâlihazırda, mikro düzeyde tam fonksiyonel pompalar, motorlar, duyargalar vb. elektromekanik sistemler kullanılabilmekte, posta pulundan daha küçük boyuttaki bio çiplerin üretimi mümkün olabilmektedir. Nanoteknoloji birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır. Kimya, biyoloji, fizik, malzeme bilimi, elektronik gibi bilim dallarında araştırmacılar, nanoteknoloji çalışmaları yapmaktadır. Nanoteknoloji, maddeyi atomik veya moleküler seviyede anlamaya ve kontrol etmeye çalışır. Nanoteknolojik materyaller küçük ölçekli boyutlarından dolayı aynı maddelerin büyük ölçekli olanlarına nazaran eşsiz davranışlar ve özellikler sergiler (gümüş, bakır, demir gibi) (U.S. EPA 2008c; Davies 2009). Nanoboyut yaklaşık olarak 1-100nm arasındadır, metrenin milyarda birine eşittir. Somutlaştıracak olursak ortalama bir bakteri hücresinin çapı 1000nm'dir, santimetrede 10 milyon nanometre vardır ve bir inç 25.4 milyon nanometredir (Davies vd., 2009; W. Zhang, 2003).

Endüstriyel alanda nanomateryalin tanımı için henüz bir karara varılmamıştır. Ancak İngiliz Standartları Enstitüsü, Amerikan Cemiyeti malzeme testi ve acil durum ile yeni tanımlanmış sağlık riskleri için çalışan Bilimsel Komite 100nm'nin altındaki büyüklüğe sahip tek boyutlu maddeler için nano boyuttaki maddeler tanımını kullanmışlardır (Klaine ve ark., 2008). Buna ek olarak, Uluslararası Standartlar Örgütü 1-100nm arasındaki en az üç boyutlu maddeler için nano tanımını kullanmıştır (ISO/TS 27687:2008).

Nanopartikülleri tanımlamak için değişebilen bazı ifadeler kullanılmaktadır. Bunlar nanomateryaller, nanoboyutlu parçacıklar, nanoölçekli maddeler, nanomalzemeler, nano-nesneler, nanoyapılı partiküller şeklinde sıralanabilir (Watlington, 2005).

Üç tip nano partikül bulunur: doğal, rastlantısal ve mühendislik. Kil, ayrılmış mineraller, organik maddeler ve metal oksitler gibi çok fazla doğal oluşumlu nano partikül vardı (Watlington, 2005).

## 6. MATERIAL VE METOT

### 6.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarımızda Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), DMSO, hidrojen peroksit (ağırlıkça%30  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), tetrabutyl titanat Ti ( $\text{OC}_4\text{H}_9$ )<sub>4</sub> ve MWCNT'ler Merck'ten tedarik edildi. Tüm kullanılan kimyasallar analitik derecede saflığa sahiptir ve herhangi bir saflaştırma muamelesi uygulanmamıştır. Metilen mavisi (MB) ve ilgili diğer reaktifler ve cam malzemeler ticari olarak Sigma-Aldrich'ten elde edildi ve daha fazla saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı. Deneysel işlem sırasında ultra saf su kullanılmıştır.

### 6.2. Fonksiyonelleştirmiş MWCNT'lerin Sentezi

MWCNT'ler literatürde belirtilen yöntem kullanılarak sentezlendi (Rashidi vd., 2007). Tipik bir prosedürde, 400 mL sülfürik asit ve nitrik asit (3:1 v/v) solüsyonuna 1 g MWCNT ilave edildi. Daha sonra karışım, 25°C'de 3 saat boyunca ultrasonik koşul altına yerleştirildi. Reaksiyon karışımının ardından asit karışımı bir buz banyosu kullanılarak söndürüldü. Daha sonra ortam sıcaklığına ulaştıktan sonra bir Whatman Grade No. 42 filtre kâğıdından süzüldü. Daha sonra, herhangi bir olağanüstü asidi ortadan kaldırmak için bir ekstraksiyon çözücüsü olarak deiyonize su (800 mL) kullanıldı. Ürün, bir vakumlu fırında 3 saat boyunca 80°C'de kurutuldu.

### 6.3. $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$ Nanokatalizörün Hazırlaması

Esnek gözenekli  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanopartikül bir dizi fizikokimyasal proses izlenerek hazırlandı. Kısaca, yukarıda elde edilen 20 mg oksitlenmiş CNT, 0.18 g Pluronic F127, 30 ml etanol/DMF karışık çözücü (2/1; v/v) içeren karışık bir çözelti içinde dağıtıldı. Yarım saat sonra çözelti ortamına 0.07 ml konsantre amonyak sulu çözeltisi (ağırlıkça %28) katılarak homojen bir karışım elde edilmesi hedeflendi. Oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra, sürekli karıştırma ile dispersiyona damla damla 0.1 g TBOT ilave edildi. 6 saat reaksiyondan sonra ürün santrifüj edilerek toplandı. Elde edilen ürün sırasıyla üç kez etanol ve su ile yıkandı. Son olarak 12 saat boyunca 70°C vakumlu etüv fırında bırakıldı (Liu vd., 2016).

#### 6.4. Sonokatalitik Bozunma Deneyleri

MB bozulması için tipik bir prosedür uygulandı. Reaksiyonlar, sonokatalizör, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH, sonokatalitik frekans ve boya çözeltisi içeren belirlenen parametre koşullar altında bir Pyrex cam kap içinde gerçekleştirildi. Boya ve katalizör arasındaki adsorpsiyon-desorpsiyon dengesini sağlamak için süspansiyonların manyetik olarak karıştırılması 20 dakika boyunca gerçekleştirildi. Deneyler daha sonra ultrasonik ışınlama altında gerçekleştirildi. Tüm testler, 37 kHz altında ultrasonik jeneratörler kullanılarak atmosfer basıncında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında numuneler alındı ve boya konsantrasyonları UV-vis spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Dönüşüm,  $(C_0 - C_1)/C_0$  ile hesaplanmıştır. Burada C, sonokatalitik proses sonrası reaktan konsantrasyonudur; C<sub>0</sub> adsorpsiyon dengesinden sonra reaktan konsantrasyonudur. Numuneden istenen miktarda alınarak 665 nm’lik değerler arasında UV cihazında absorbans değeri ölçüldü. Bozulma miktarı aşağıdaki eşitliğe göre yapıldı. Eşitlik sırası ile C<sub>0</sub> ve C<sub>1</sub> ilk ve belirli bir zamandaki boya miktarını vermektedir.

$$T (\%) = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100$$

#### 6.5. Karakterizasyon Cihazları

Numunelerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri, bir D5005 X-ışını kırınım ölçerinde (Bruker Siemens), X-ışını kaynağı olarak Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak çalıştırıldı. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri, Al-monokromatik kaynaktan (1486.6 eV) X-ışını radyasyonu ile bir numune yüzeyinin uyarılmasıyla PHI-TFA XPS spektrometresi üzerinde gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizleri, Iğdır Üniversitesi ALUM laboratuvarında bulunan Agilent markalı GC-MS cihaz ile gerçekleştirildi. TEM analiz cihazı Hitachi HT7800 markalı ve 120 Kv akselerasyon voltajda çalışmaktadır. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, Carl Zeiss FE-SEM SUPRA 35 VP alan emisyonlu elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı.

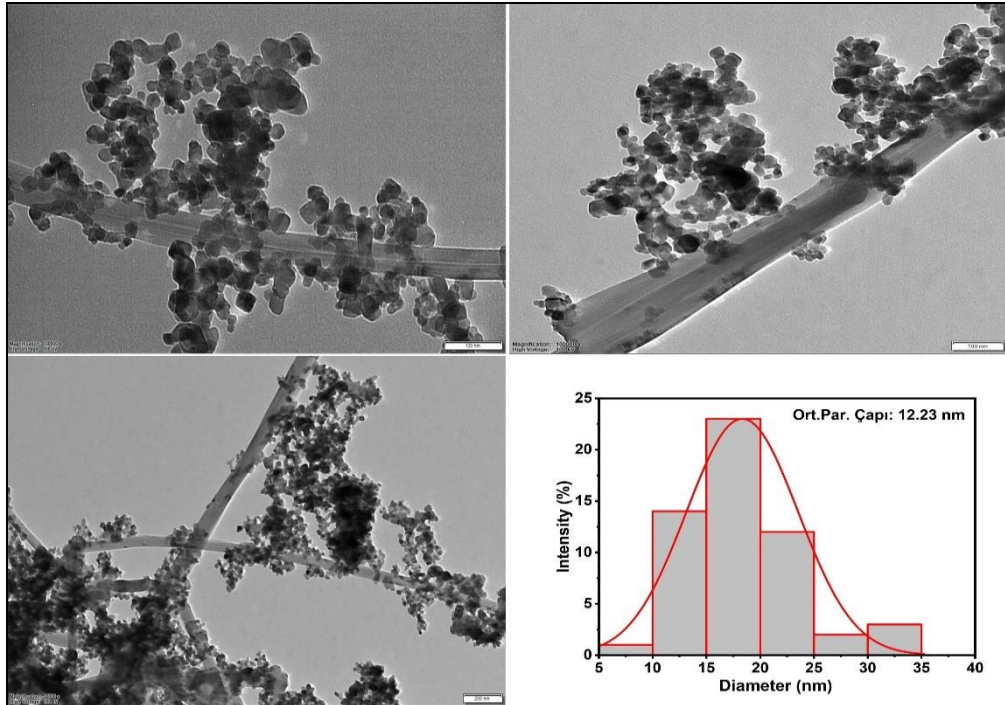
## 7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER

### 7.1. Karakterizasyon Bulguları

Sentezlenen  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörünün kristal yapısı, faz saflığı, morfolojik, bileşimsel ve optik özelliklerini; FTIR, TEM, XRD, UV-vis spektrofotometre ve SEM-EDS gibi farklı analitik karakterizasyon araçları kullanılarak dikkatlice analiz edildi.

### 7.2. TEM Analizleri

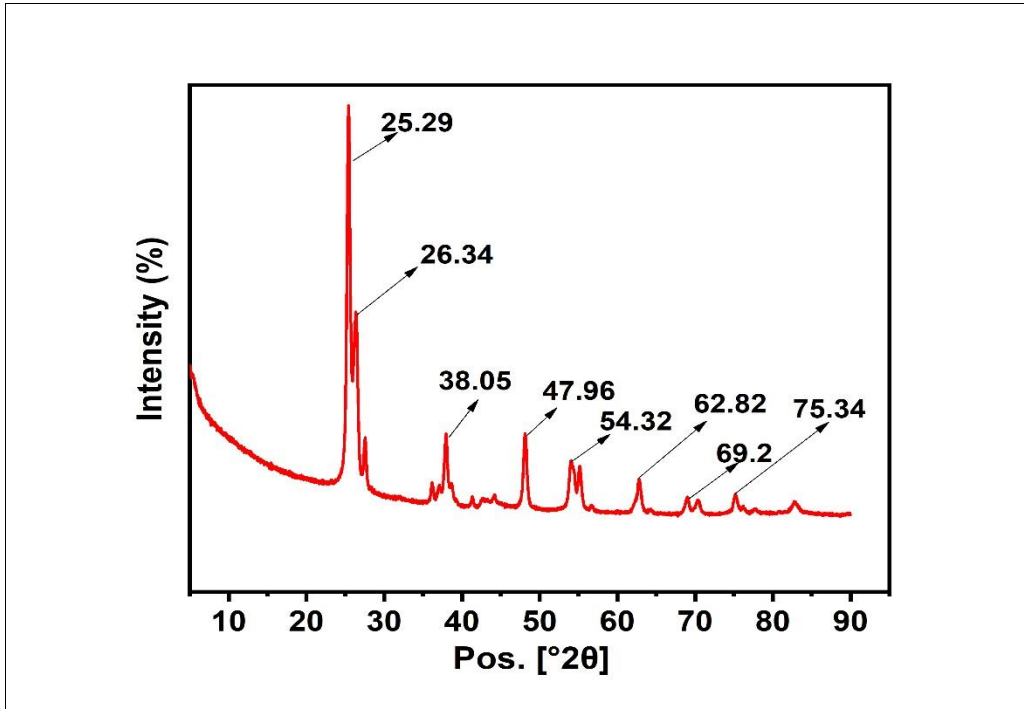
TEM analizinde  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörünün dağılışı ve nanopartikül boyutunu belirlemek için uygulanmıştır. Yapılmış olunan TEM analizler Şekil 7.1 'de verilmiştir. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi  $\text{TiO}_2$  metal oksit taneciklerinin f-MWCNT kümелendiği görülmektedir.  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  partiküllerinin, yaklaşık .... nm çapında, nispeten düzgün ve oval şekilli olduğu görülebilir. Ayrıca  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanopartiküllerin ortalama partikül büyüklüğü 12.23 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil. 7.1.  $\text{TiO}_2\text{-F127/f-MWCNT}$  nanokatalizörüne ait değişik boyutlarıdaki TEM analiz sonuçları ve partikül histogramı.

### 7.3. XRD Analizleri

Şekil 7.2’ de sentezlenen saf TiO<sub>2</sub>, f-MWCNT, TiO<sub>2</sub>/F127@f-MWCNTs nanoparçacıklarının kristal yapı analizi için X-ışını kırınım (XRD) modellerini göstermektedir. Beklendiği gibi hem TiO<sub>2</sub>/F127@f-MWCNTs nanoparçacığının numuneleri hem de TiO<sub>2</sub> kırınım pikleri sergiler. TiO<sub>2</sub> ile ilgili pikler (...), (...), (...), (...), (...) şeklindedir ve... °, ...°, ...°, ...° ve ...° olarak konumlandırılmıştır. TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının XRD’si karşılaştırıldığında katkılı ve kompozit numuneler, TiO<sub>2</sub> bölgelerine F127 eklendiği için daha düşük yoğunlukta pikler sergilediği görülmektedir. TiO<sub>2</sub>/F127@f-MWCNTs nanopartiküllerine ait kristal partikül büyüklüğü Sherrer denklemi kullanılarak bulunuldu. Sherrer eşitliği  $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$  şeklindedir. Eşitlikte  $\lambda$  dalgaboyu, k Sherre sabiti, D kristallik boyut,  $\theta$  pik açısını göstermektedir. Bu eşitlikten kullanılan nanokatalizörünün ortalama kristal boyutu .... nm olarak hesaplandı.

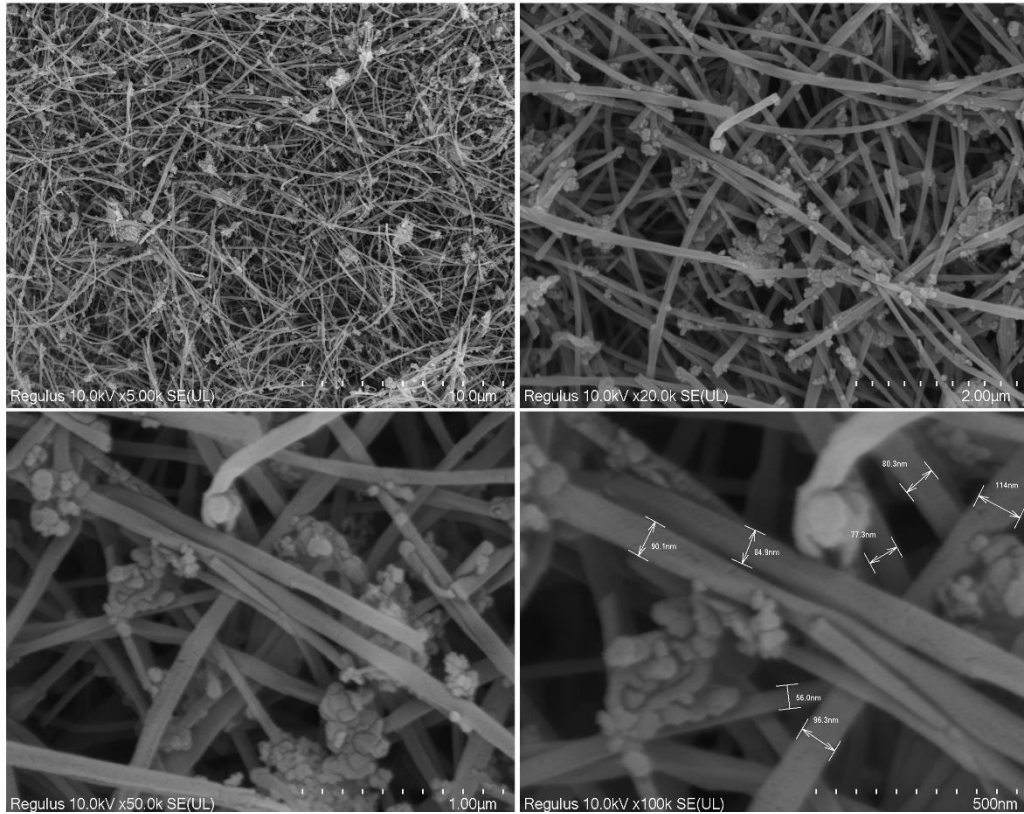


Şekil. 7.2. TiO<sub>2</sub>-F127/f-MWCNT nanokatalizörüne ait XRD analiz sonuçları.

### 7.4. SEM Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, hazırlanan TiO<sub>2</sub>/F127@f-MWCNT nanokompozitinin morfolojisi ve mikro yapısı incelendi. Şekil 7.3’ten, nanoparçacıkların düzensiz bir düzenleme gösterdiği ve her yerde düzgün dağılıma

sahip olduğu görülebilir. Nanoparçacık agregasyonu, kompozitteki karbon nanotüpleri artırarak artır, bu da bozunma verimliliğinin düşmesine neden olur. F127 katkılı  $\text{TiO}_2$  matrisindeki gömülü f-MWCNT'ler, yarı iletken ( $\text{TiO}_2$ ) ve elektron tutucu (f-MWCNT'ler) ile güçlü bir bağlantı gösterdi. Bu, elektron deliği çiftlerinin rekombinasyonunu engelleyen sinerjik etkinin kullanılmasına izin verir ve hızlı bozunma ile sonuçlanmasına katkıda bulunur.



Şekil. 7.3.  $\text{TiO}_2$ -F127/f-MWCNT nanokatalizörüne ait SEM analiz sonuçları.

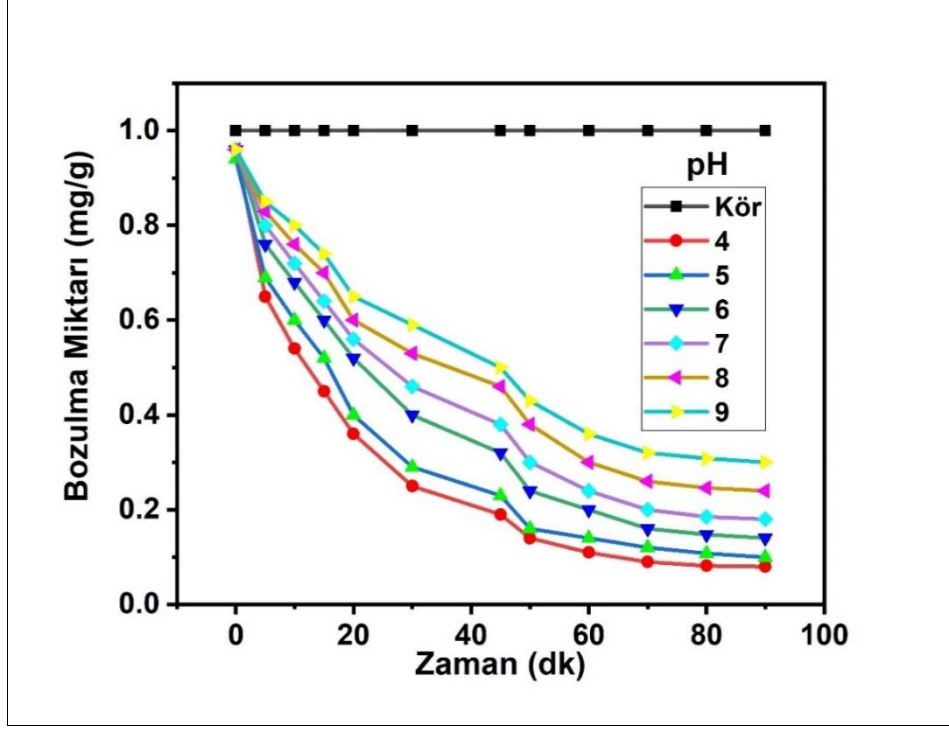
## 8. MB BOZUNMA DENEY SONUÇLARI VE YORUMLARI

Metilen mavisinin ultrasonik koşullar altında bozulma etkinliğini belirlemek için bir dizi deneme yapıldı. Bu denemeler pH, sıcaklık, MB konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu,  $H_2O_2$  konsantrasyonu, ultrasonik güç miktarı, farklı reaksiyon ortam şartları gibi parametrelerinde yapıldı. Ortak parametre olarak en etkin değerler alındı. Aşağıda sırası ile yapılan çalışmalara ait detaylar açıklanmıştır:

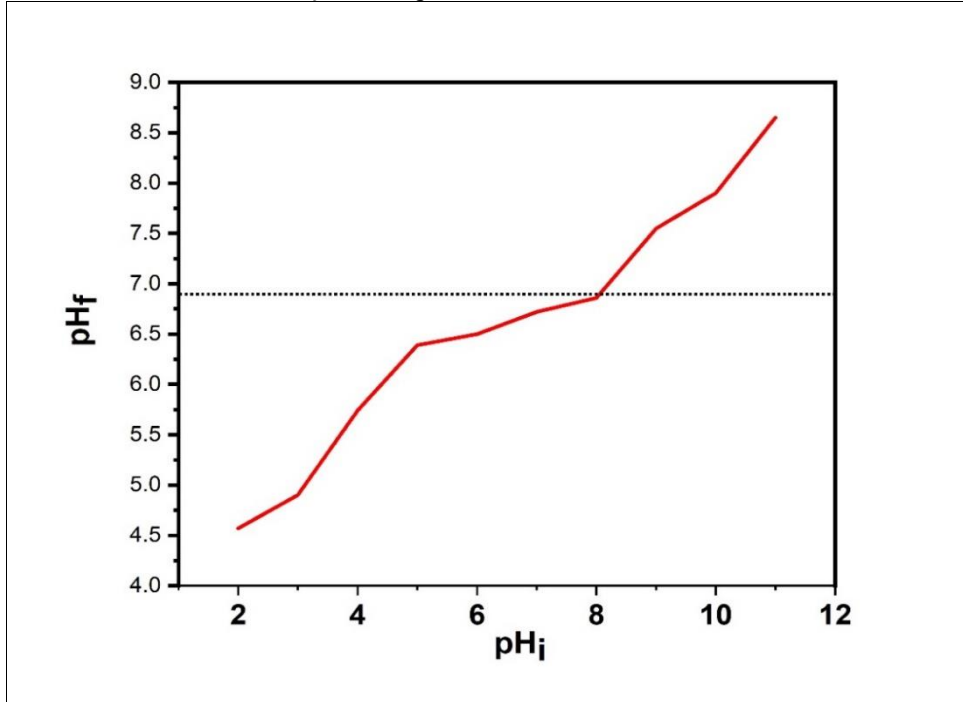
### 8.1. Farklı pH Şartlarında Metilen Mavisi Bozunması

Sonokatalitik proses çalışmasında pH değeri, sonokatalizör ve boya molekülleri üzerinde bulunan yüzey yükünü belirlediğinden, boyaların bozunma etkinliğini önemli ölçüde etkiler. Çözelti pH'ını 4-9'dan değiştirirken titanyum nanoparçacıklarının yüzeyindeki yükler de sonokatalitik reaksiyon davranışını değiştirir. MB çözeltisinin  $TiO_2/F127@f-MWCNTs$  nanokompozit ile son bozunmasında pH 4 ile 9 aralığında incelenmiştir. MB çözeltisinin çeşitli pH değerlerinde bozunma tepkisi, pH 4'te 90 dakikada  $TiO_2/F127@f-MWCNTs$ 'ler (%92) için en yüksek bozunma oranını gösteren Şekil 8.1'de gösterilmektedir. Ayrıca, pH etkisi sıfır noktası yükü ( $Z_{pc}$ ) ile iyi açıklanabilir. (Şekil 8.2'de).  $TiO_2$  için  $Z_{pc}$  6.72 olarak belirlendi; bu,  $TiO_2$  üzerindeki yükün asidik formda pozitif ve alkali formda negatif olduğunu gösterir (Sakthivel vd., 2003, s. 2).

Böylece asidik bir ortamda (pH 4),  $TiO_2$ 'nin pozitif yüklü yüzeyi, bozunma sürecine yardımcı olan, negatif yüklü bir yüzeye sahip bir katyonik boya olan MB'yi adsorbe etmek için kullanılabilir. Genel olarak, MB'nin sonodegradasyon verimliliği pH değerini düşürerek artar, bu da elektronları tutan  $TiO_2$  yüzeyindeki hidroksil radikallerinin ( $\bullet OH$ ) sayısını artırır, böylece deliklerle yeniden birleşmezler ve sonokatalitik aktiviteyi arttırırlar (Sakthivel vd., 2003, s. 2).



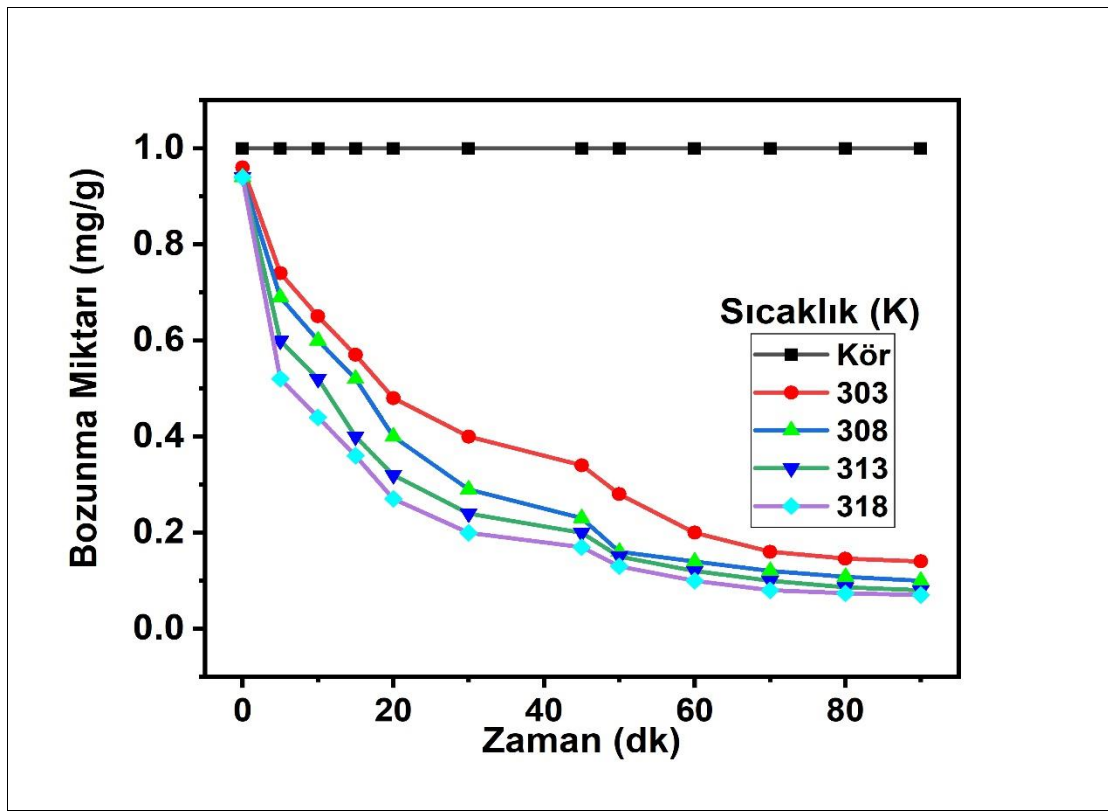
Şekil 8.1. pH bozunmasına etkisi.

Şekil 8.2. pH<sub>i</sub>'nin pH<sub>f</sub>'ye karşı değişim grafiği.

## 8.2. Farklı Sıcaklıklarda Metilen Mavisi Bozunması

Şekil 8.3'de MB = 25 mg/L, catalyst = 24mg/L olmak üzere 60 kHz'lik ultrasonik ışınlama altında farklı sıcaklıklarda zamana (t) karşı MB'nin sonokatalitik

bozunmasını göstermektedir. MB'nin sonokatalitik bozunması, çözelti sıcaklığına güçlü bir şekilde bağlıdır ve çözelti sıcaklığının 30'dan 40°C'ye çıkmasıyla artar. Bu sonuçlar, organik kirleticileri sonokatalitik olarak bozundurmak amacıyla çoğu katalizör için optimum bir sıcaklığın mevcut olduğunu göstermiştir. Literatürde, boyaların sıcaklığa bağlı sonokatalitik bozunması hakkında benzer raporlar vardır (Wang vd., 2009). Mevcut sonokataliz deneylerinde, 40°C'lik optimum sıcaklıkta, 90 dakikalık sonokatalizden sonra MB'nin bozunma yüzdesi, 60 kHz'lik işletim ultrasonik frekansında %90,4'dır.

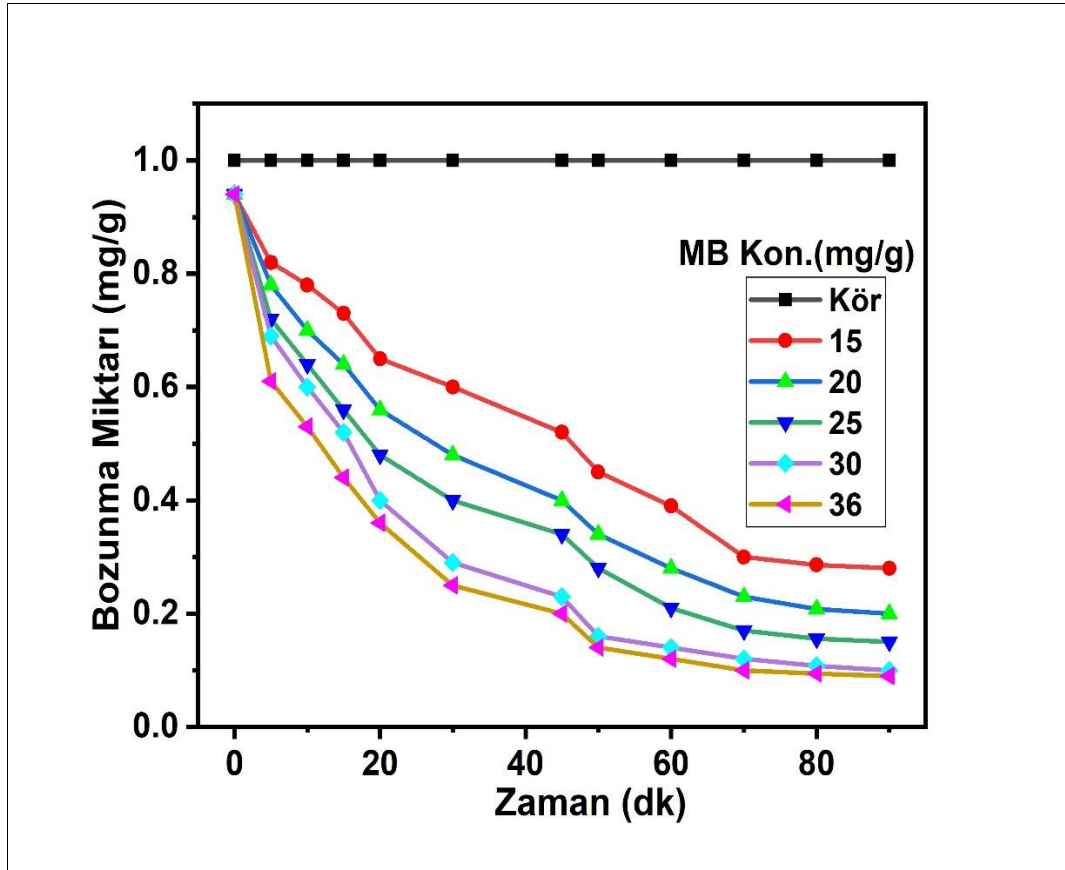


Şekil 8.3. Sıcaklığın MB bozunmasına etkisi.

### 8.3. Metilen Mavisi Konsantrasyonunun Boya Bozunma Üzerinde Etkisi

Boya konsantrasyonunun etkisi, 16mg/L, 20mg/L, 24mg/L, 30mg/L ve 36mg/L olarak belirlenen farklı MB solüsyon konsantrasyonları değiştirilerek incelenmiştir. TiO<sub>2</sub>/F127@f-MWCNTs nanokompozit sonokatalizörleri için optimum dozaj, pH 4'te 30mg/L olarak tespit edildi. Şekil 8.4.'te, nanokompozit sonokatalizör yüzeyinde çok sayıda organik boya birikmesi nedeniyle, konsantrasyonu 30mg/L'den 36mg/L'ye

çıkarak çeşitli MB çözelti konsantrasyonları için bozunma yüzdesinin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Sonokatalizörün yüzeyine ulaşmak için daha az sayıda photon ulaştığı söylenebilir. Sonuç olarak, hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^\bullet$ ) ve süperoksit radikallerinin ( $\text{O}_2^\bullet$ ) oluşumu azalır ve sonokatalitik reaksiyon hızını azaltan boya partikülleri tarafından absorbe edilebilir. Bu nedenle giderim yüzdesinde engele neden olur (Song vd., 2012).

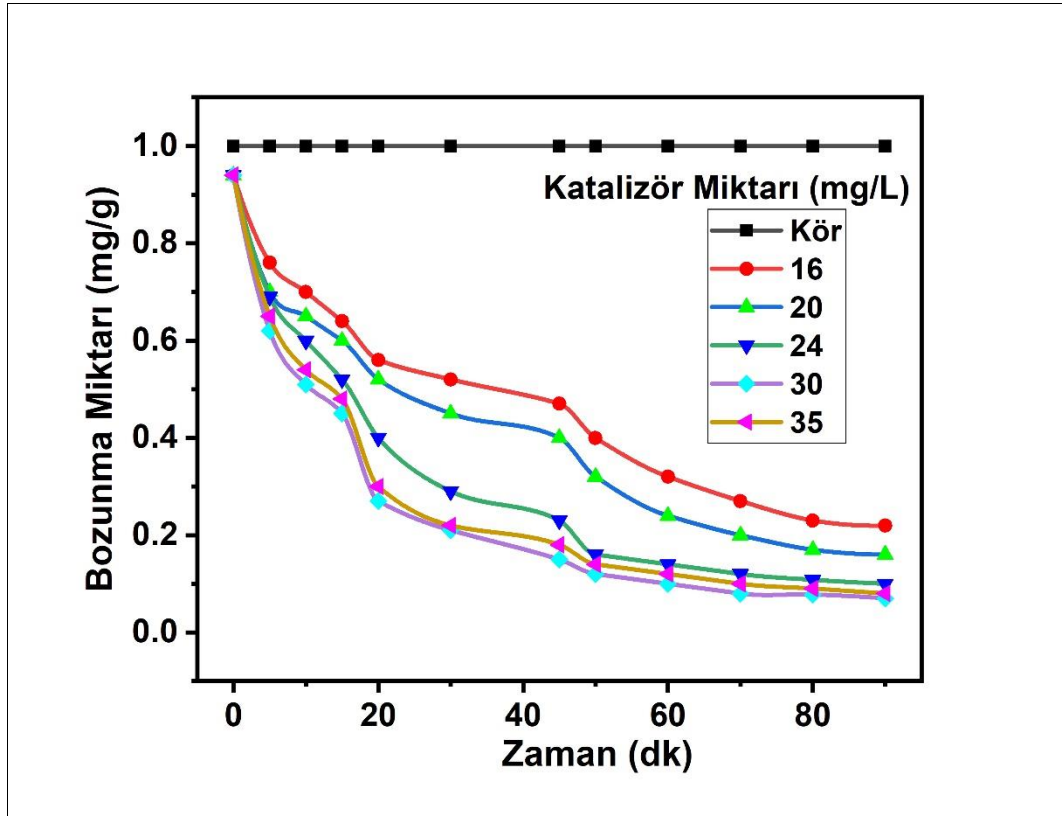


Şekil 8.4. MB konsantrasyonunun MB bozunmasına etkisi.

#### 8.4. $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$ Nanokatalizör Konsantrasyon Etkisi

Şekil 8.5.'te MB = 25mg/L, T = 35 C olan 60 kHz'lik ultrasonik frekansında MB'nin sonokatalitik bozunması üzerindeki  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  konsantrasyonunun etkisini gösterir. Sonokataliz verimliliği, katalizör konsantrasyonunun 30mg/L'ye kadar çıkmasıyla artar ancak daha fazla artışla azalır.  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  partiküllerinin optimum yüklemesi, 60 kHz ultrasonik frekans,

pH 5 ve 90 dakika boyunca sonokatalizden sonra MB'nin degradasyon yüzdesi %93 olarak elde edilmiştir. Genel olarak, katalizör dozajında uygun bir artış, sonokataliz için daha aktif bölgeler sunabilir ve bu, bozunmada bir artışa yol açabilir. Bununla birlikte, optimum katalizör konsantrasyonundan sonra, agregasyon fenomeni nedeniyle aktif bölge sayısı azalır. Ayrıca aşırı dozda katalist, muhtemelen katalizör yüzeyinin yakınında ultrason dalgalarının ve ışıkların iletimini azaltacaktır (Wang vd., 2006).



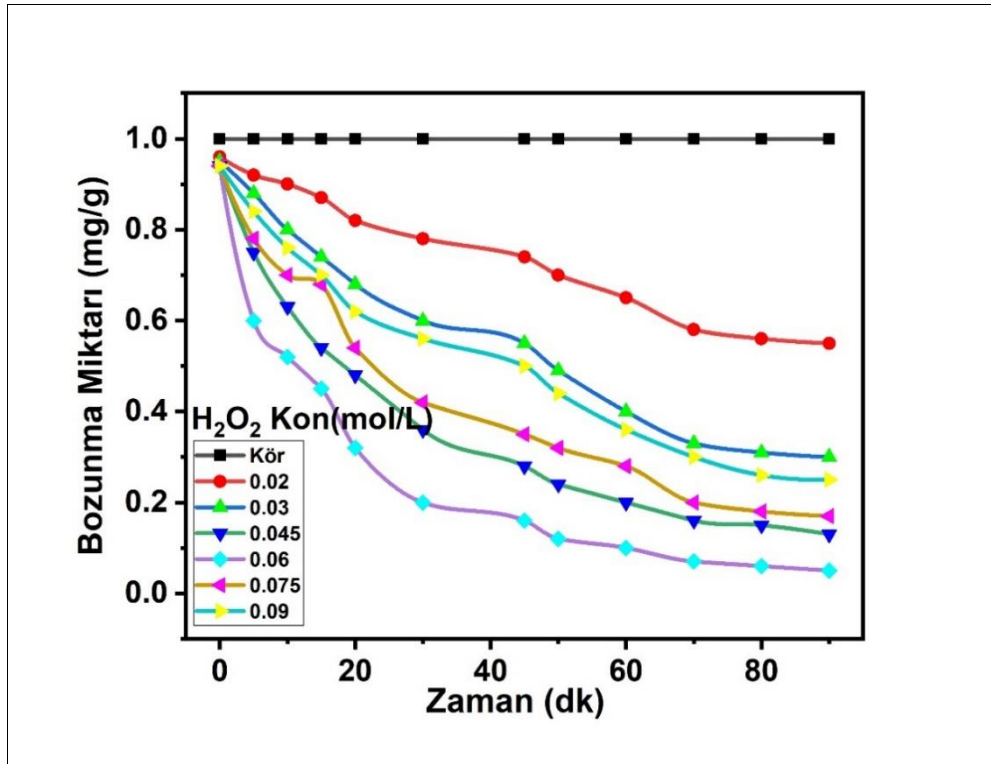
Şekil 8.5. Katalizör miktarının MB bozunmasına etkisi.

#### 8.5. $H_2O_2$ Konsantrasyon MB Bozunmasına Etkisinin Tespit Edilmesi

Yüksek  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ve sonokatalitik varlığında,  $H_2O_2$ 'nin etkileşiminden çok sayıda % OH radikali üretilir ve MB'nin oksidasyonu için çok sayıda % OH radikali mevcuttur. Bununla birlikte  $H_2O_2$ 'nin fazlası bir süpürücü olarak hareket edebilir, böylece giderme verimini söndürür. Bu nedenle optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu, sono-katalitik reaksiyonunda MB'nin bozunması için çok önemli

parametrelerden biridir. Şekil 8.6.'da  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının MB'nin uzaklaştırılması üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Düşük  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında,  $H_2O_2$  yeterli sayıda OH radikali oluşturamadığından MB'nin uzaklaştırılması düşük olmuştur (Song vd., 2012).

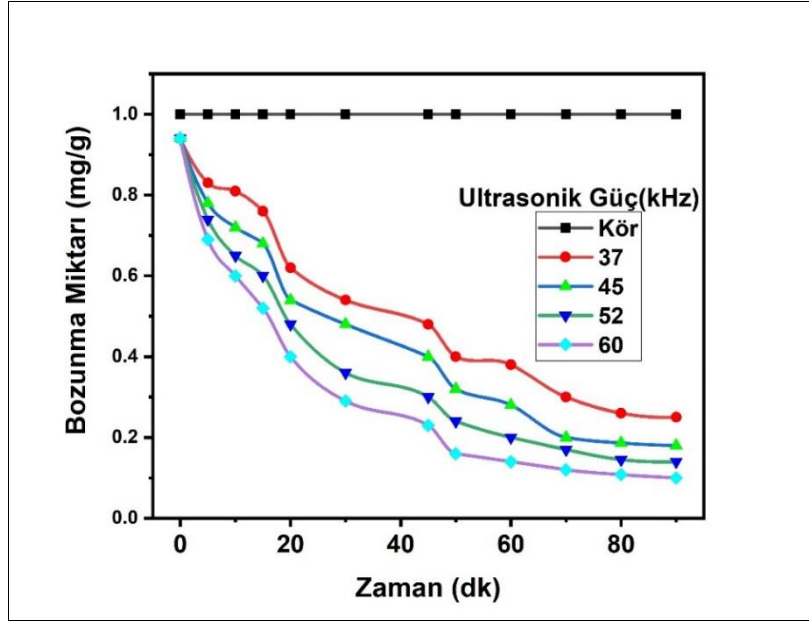
Bununla birlikte, artan  $H_2O_2$  konsantrasyonları ile MB'nin giderim verimleri arttı ve 0.06ml'lik bir  $H_2O_2$  konsantrasyonunda MB'nin optimum şekilde giderilmesini sağladığı belirlendi.



Şekil 8.6.  $H_2O_2$  konsantrasyonunun MB bozunmasına etkisi

#### 8.6. Ultrasonik Güç Miktarının MB Bozunmasına Etkisi

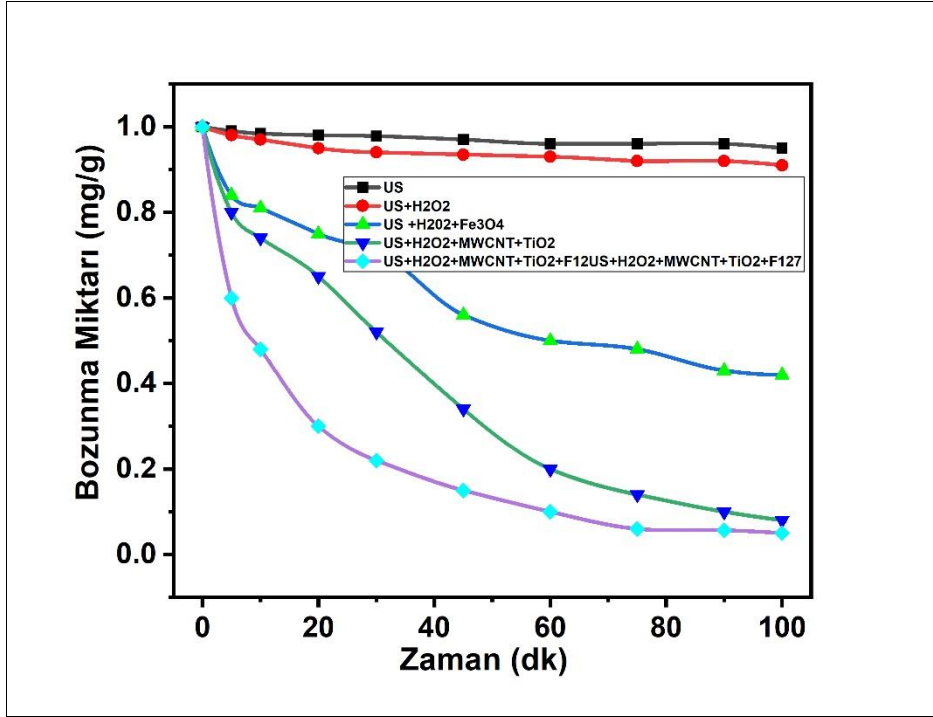
Şekil 8.7'de, Ultrasonik güç miktarının MB'nin  $TiO_2/F127@f-MWCNTs$  ([MB] = 30 mg/L, pH 5 ve  $[TiO_2/F127@f-MWCNTs]$  = 24mg/L) tarafından bozulması üzerindeki etkisi test edildi. Ultrasonik banyo gücünün 37'den 60 kHz ye yükseltilmesi, MB'nin bozunma verim %'sini 90 dakikalık reaksiyon süresi içinde sırasıyla %75'ten %90'a yükseltti. Ultrasonik güç miktarının yükseltilmesiyle buruşma kabarcıklarının miktarı arttı, böylece MB'nin % OH ve ardından % bozunma verimi iyileştirildi.



Şekil 8.7. Ultrasonik güç miktarının MB bozunmasına etkisi.

#### 8.7. Farklı Ortam Şartlarında MB Bozunması

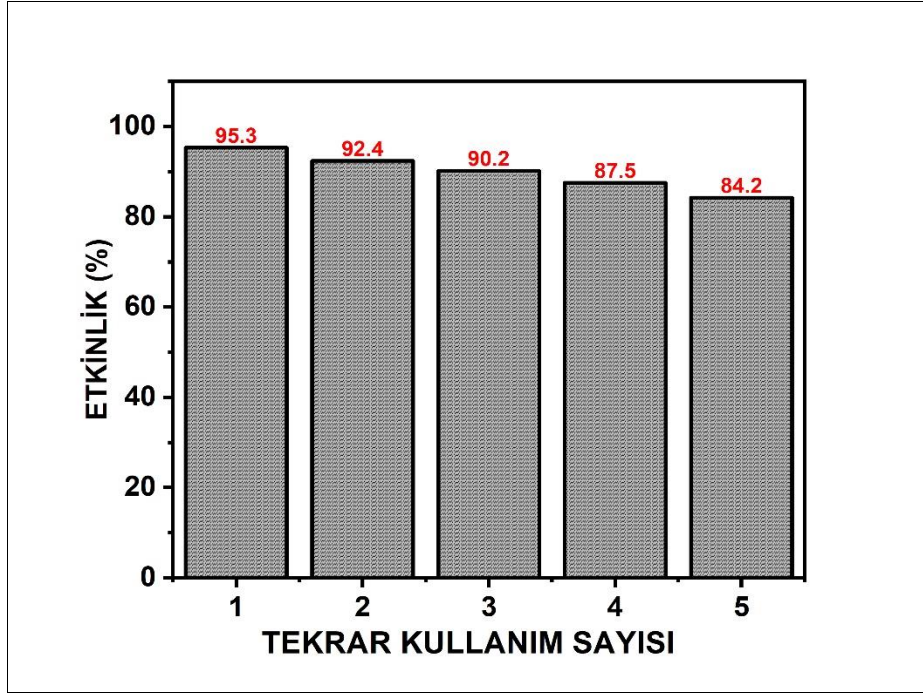
Farklı ortam şartlarının MB bozunması üzerindeki etkinliği sırasıyla US, US+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, US+TiO<sub>2</sub>, US+TiO<sub>2</sub>+f-MWCNT ve US+TiO<sub>2</sub>+f-MWCNT+F127 olarak farklı koşullarda araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.8’de verilmiştir. MB bozunması üzerinde optimum etkinliği US+TiO<sub>2</sub>+f-MWCNT+F127 olarak kullanıldığı koşullarda elde edilmiştir. Bu durum, ultrasonik frekans gücünün varlığında kullanılan katalizör ile iletkenlik bandına Valens banttan geçişi olan elektron sayısını arttırmasıyla ifade edilmelidir. Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> taneciklerinden oluşan OH<sup>•</sup> ve O<sup>•</sup> gibi radikallerin oluşma hızını arttırması, MB bozunma verimi üzerindeki etkinliği tetiklemektedir. Dolayısıyla farklı unsurların (US+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) katalizör etkinliği ile beraber MB bozunma etkinliğini arttırması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 8.8. Farklı ortam şartlarının MB bozunmasına etkisi.

#### 8.8. $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$ Nanokatalizörlerin Yeniden Kullanım Aktivitesi

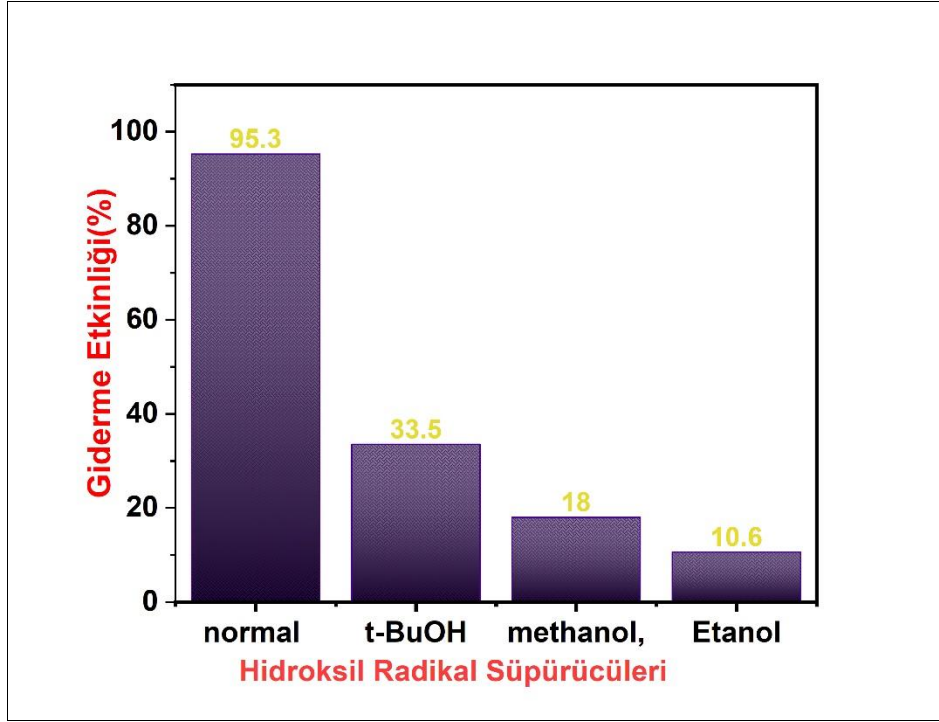
$\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörün aktivite kararlılığı beş tekrarlı çalışma için denendi ( $[\text{MB}] = 30 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Katalizör}] = 24 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ , güç =  $60 \text{ kHz}$ ). Şekil 8.9’da belirtildiği gibi bozunma verim etkinliği  $15,8 \%$ ’sindeki azalması,  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörünün yüksek aktivite stabilitesine sahip olduğunu ve sonokatalitik aktivitesinde önemli bir azalma olmaksızın beş defadan fazla geri dönüştürülebileceğini göstermiştir.



Şekil 8.9. Tekrar kullanım sayısı

#### 8.9. Süpürücü Reaktiflerin Etkinliğinin Tespiti

MB bozunma üzerinde süpürücü reaktiflerin etkinliğini test etmek için metanol, etanol, tersiyer ve bütanol olmak üzere dört farklı çözücü kullanıldı. Bu çözücülerin etkinliği, belirlenen sabit parametrelerde araştırıldı. Sonuçlar, MB'nin bozunma üzerinde %'sinin, incelenen tüm temizleyicilerin katılımında azaldığını gösterdi. Radikal türleri, organik bileşiklerin sonokatalitik bozunmasında yaygın mekanizma olarak kabul edebiliriz. Şekil 8.10'da gösterildiği gibi MB bozunması üzerinde en fazla süpürücü etkinin etanol olduğu belirlendi.



Şekil 8.10. Hidroksil radikal süpürücölerin MB bozunmasına etkisi

## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Özetle, bu çalışmada  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  hidrotermal teknik kullanılarak sentezlendi. Hazırlanan  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörleri; SEM, EDX, XRD, F-TIR ve TEM analizi ile karakterize edildi.  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörleri, MB'nin sulu çözeltide sonokatalitik bozunmasında etkin olarak kullanıldı. Sonuçlar, sonokatalizin tek başına sonolize kıyasla daha yüksek bozunma etkinlik %'sine sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve Etanol maddelerin bozunma verimi üzerinde etkin olduğu belirlendi. Farklı radikal süpürücüler bozunma etkinlik %'sini azalttı, bu da MB'nin sonokatalitik bozunmasının ana ajanının serbest radikaller olduğunu gösterir. En yüksek sonokatalitik bozunma etkinliği,  $\text{pH} = 4$  olarak tespit edildi. Ultrasonik güçteki artış, MB'nin % bozunma etkinliğinde bir artışa neden oldu. Sonuç olarak, sonokatalitik proses ortamda  $\text{TiO}_2/\text{F127}@f\text{-MWCNTs}$  nanokatalizörlerin MB bozunmasındaki etkinliğinin son derece yüksek olduğu belirlendi. Hazırlanan nanokatalizörün, organik kirleticilerin yüksek verimli bir şekilde bozunmasını sağlamak için umut verici bir yol olduğu ve çevresel arıtma alanında olumlu bir beklentiye sahip olacağı öngörülmektedir.

## KAYNAKÇA

- Akkaya, G., Uzun, İ., & Güzel, F. (2009). Adsorption of some highly toxic dyestuffs from aqueous solution by chitin and its synthesized derivatives. *Desalination*, 249(3), 1115-1123.
- Ateş, H. (2015). Nano parçacıklar ve nano teller. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri dergisi Part C*, 3(1).
- Başer, İ., & İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde kimyası*. Marmara Üniversitesi.
- Besli, Ö. (2011). *Alüminyum sektöründe atık suların incelenmesi ve arıtılması* [Master's Thesis]. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bhushan, B. (2010). Gecko feet: Natural hairy attachment systems for smart adhesion. İçinde *Springer Handbook of Nanotechnology* (ss. 1553-1597). Springer.
- Ceylan, A., Rumaiz, A. K., & Ismat Shah, S. (2007). Inert gas condensation of evaporated Ni and laser ablated CoO. *Journal of applied physics*, 101(9), 094302.
- Cho, A. Y., & Arthur, J. R. (1975). Molecular beam epitaxy. *Progress in solid state chemistry*, 10, 157-191.
- Claudio, L., & Mitchell, B. (2002). Nanoparticles from Mechanical Attrition. Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, Chapter 1. *American Scientific Publishers*, 26650, 91381-051.
- Davies, S., Macnaghten, M., & Kearnes, M. (2009). *Reconfiguring responsibility: Deepening debate on nanotechnology: a research report from the DEEPEN Project*.
- Dolgaev, S. I., Simakin, A. V., Voronov, V. V., Shafeev, G. A., & Bozon-Verduraz, F. (2002). Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Applied surface science*, 186(1-4), 546-551.
- Dorak, S., Aşık, B. B., & Özsoy, G. (2019). Tarımda su kalitesi ve su kirliliğinin önemi: Bursa Nilüfer çayı örneği. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 33(1), 155-166.
- EREN, H. A., & Pervin, A. (2006). Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 11(1).
- Erkut, E. (2015). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi* [PhD Thesis]. Anadolu University (Turkey).
- Goddard III, W. A., Brenner, D., Lyshevski, S. E., & Iafrate, G. J. (2002). *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*. CRC press.
- Gürmen, S., Stopić, S., & Friedrich, B. (2006). Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin*, 41(10), 1882-1890.
- Hahn, H. (1997). Gas phase synthesis of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 9(1-8), 3-12.
- Hakan, A., & Bahçeci, E. (2015). Nano malzemeler için üretim yöntemleri. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 3(2), 483-499.

- Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 701-708.
- Jon, J. K. (2006). Functional Fillers and Nanoscale Minerals. 9780873352475, 33.
- Kang, S.-F., & Chang, H.-M. (1997). Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent. *Water science and technology*, 36(12), 215-222.
- Karcher, S., Kornmüller, A., & Jekel, M. (1999). Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Water science and technology*, 40(4-5), 425-433.
- Kocaer, F. O., & Alkan, U. (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- Koch, C. C. (2003). Top-Down Synthesis Of Nanostructured Materials: Mechanical And Thermal Processing Methods. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(2), 91-99.
- Kut, D., & Güneşoğlu, C. (2005). Nanoteknoloji ve tekstil sektöründeki uygulamaları. *Tekstil&Teknik Dergisi, İstanbul*, 224-230.
- Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Lataye, D. H. (2009). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 710-720.
- Lee, J.-S., Im, S.-S., Lee, C.-W., Yu, J.-H., Choa, Y.-H., & Oh, S.-T. (2004). Hollow nanoparticles of  $\beta$ -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(6), 627-631.
- Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of hazardous materials*, 161(1), 126-131.
- Lian, L., Guo, L., & Wang, A. (2009). Use of  $\text{CaCl}_2$  modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions. *Desalination*, 249(2), 797-801.
- Lina, J. X., & Wang, L. (2011). Treatment of textile wastewater using organically modified bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 25(1-3), 25-30.
- Liu, Y., Elzatahry, A. A., Luo, W., Lan, K., Zhang, P., Fan, J., Wei, Y., Wang, C., Deng, Y., & Zheng, G. (2016). Surfactant-templating strategy for ultrathin mesoporous  $\text{TiO}_2$  coating on flexible graphitized carbon supports for high-performance lithium-ion battery. *Nano Energy*, 25, 80-90.
- Luther, W. (2006). *International strategy and foresight report on nanoscience and nanotechnology*.
- Mantey, K., Shams, S., Nayfeh, M. H., Nayfeh, O., Alhoshan, M., & Alrokayan, S. (2010). Synthesis of wirelike silicon nanostructures by dispersion of silicon on insulator using electroless etching. *Journal of applied physics*, 108(12), 124321.
- Menceloğlu, Y. Z., & Kırca, M. B. (2008). *Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD, Yayın No-T*.
- Plan, S. (2007). *THE NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE*.
- Rashidi, A. M., Akbarnejad, M. M., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., & Ahmadpour, A. (2007). Single-wall carbon nanotubes synthesized using organic additives to Co-Mo catalysts supported on nanoporous  $\text{MgO}$ . *Nanotechnology*, 18(31), 315605.

- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar energy materials and solar cells*, 77(1), 65-82.
- Schlom, D. G., Haeni, J. H., Lettieri, J., Theis, C. D., Tian, W., Jiang, J. C., & Pan, X. Q. (2001). Oxide nano-engineering using MBE. *Materials Science and Engineering: B*, 87(3), 282-291.
- Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2009). Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*, 77(6), 842-847.
- Sen, P. (2005). Nanometre scale surface modification in a needle-plate exploding system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(35), 5327.
- Seydioğlu, G. (2016). *Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi* [PhD Thesis]. Anadolu University (Turkey).
- Sharifzadeh, M. (2006). Nanotechnology Sector Report. *Cronus Capital Markets*, 1st Quarter, s 5.
- Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and pigments*, 37(4), 335-356.
- Song, C., Chen, P., Wang, C., & Zhu, L. (2012). Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO<sub>2</sub>-MWCNT composites under 365 nm UV irradiation. *Chemosphere*, 86(8), 853-859.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, 46(1-2), 1-184.
- Sülkü, A. S. (2012). *Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi*.
- Tan, A. (2006). *Atık sularda bazı kirlilik parametrelerinin incelenmesi* [Master's Thesis]. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tatlı, İ. (2003). Çeşitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- Türker, M. (2002). Asal gaz yoğunlaştırma metodu ile nanoboyutlu Ag tozlarının üretimi ve özelliklerinin değerlendirilmesi. *Turkish J. Eng. Env. Sci*, 26, 147-154.
- Unkroth, A., Wagner, V., & Sauerbrey, R. (1997). Laser-assisted photochemical wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 35(4), 181-188.
- Üstün, G. E. (2006). *Bursa Organize Sanayi Bölgesi (Bosb) Atık Su Arıtma Tesisi Çıkış Sularının Geri Kazanılabilirliğinin Araştırılması* [PhD Thesis]. Bursa Uludağ University (Turkey).
- Vlyssides, A. G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. K., & Zorpas, A. A. (2000). Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste management*, 20(7), 569-574.

- Wang, J., Jiang, Z., Zhang, Z., Xie, Y., Lv, Y., Li, J., Deng, Y., & Zhang, X. (2009). Study on inorganic oxidants assisted sonocatalytic degradation of Acid Red B in presence of nano-sized ZnO powder. *Separation and purification technology*, 67(1), 38-43.
- Wang, J., Ma, T., Zhang, Z., Zhang, X., Jiang, Y., Dong, D., Zhang, P., & Li, Y. (2006). Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) catalyst. *Journal of hazardous materials*, 137(2), 972-980.
- Ward, M. B., Brydson, R., & Cochrane, R. F. (2006). Mn nanoparticles produced by inert gas condensation. *Journal of Physics: Conference Series*, 26(1), 071.
- Watlington, K. (2005). *Emerging nanotechnologies for site remediation and wastewater treatment*. Environmental Protection Agency Washington DC.
- Wawrzkievicz, M., & Hubicki, Z. (2009). Kinetic studies of dyes sorption from aqueous solutions onto the strongly basic anion-exchanger Lewatit MonoPlus M-600. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 509-515.
- Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 114(2), 38-41.
- Wu, J., & Wang, T. (2001). Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water research*, 35(4), 1093-1099.
- Xin, X.-D., Wang, J., Yu, H.-Q., Du, B., Wei, Q., & Yan, L.-G. (2011). Removal of o-nitrobenzoic acid by adsorption on to a new organoclay: Montmorillonite modified with HDTMA microemulsion. *Environmental technology*, 32(4), 447-454.
- Yavuz, Y. (1998). Tekstil atık sularından boyar maddelerin elektro adsorpsiyonla giderimi. Anadolu üniversitesi. *Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi*.
- Yazici, E. (2009). *Ultrasonik sprey piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-partiküllerinin üretimi* [Master's Thesis]. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yeşilkaya, L., ÇELİK, M. Y., ERSOY, M., & Adnan, Ş. (2010). Ebru Sanatının Mermer Yüzeyine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6(2), 82-90.
- Zhang, H., Tang, Y., Liu, X., Ke, Z., Su, X., Cai, D., Wang, X., Liu, Y., Huang, Q., & Yu, Z. (2011). Improved adsorptive capacity of pine wood decayed by fungi *Poria cocos* for removal of malachite green from aqueous solutions. *Desalination*, 274(1-3), 97-104.
- Zhang, W. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of nanoparticle Research*, 5(3), 323-332.