

**FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ MANYETİK  
NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE BOYAR MADDE  
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**Saliha Bűşra AVŐAR KARAKELLE**



T.C.  
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN  
SENTEZİ VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE**

ORCID ID: 0000-0001-9471-4634

Doç. Dr. Beyhan ERDEM

ORCID ID: 0000-0002-1803-9400  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

## TEZ ONAYI

Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE tarafından hazırlanan “FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Beyhan ERDEM

**Başkan:** Doç. Dr. Beyhan ERDEM  
ORCID ID: 0000-0002-1803-9400  
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

İmza

**Üye** : Prof. Dr. Asım OLGUN  
ORCID ID: 0000-0002-0657-334X  
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı

İmza

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

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN  
Enstitü Müdürü  
18 / 10 / 2019

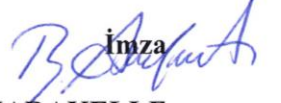
## BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

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

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

**beyan ederim.**

18/10/2019

 imza

**Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI

**Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE**

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Doç. Dr. Beyhan ERDEM

Bu çalışmada, ilk olarak birlikte çöktürme yöntemiyle süperparamanyetik  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri hazırlanmıştır. İkinci olarak bu nanopartiküller havayla oksitlenmeyi önlemek ve ileri fonksiyonelleştirmeye hazır hale getirmek için silika ( $SiO_2$ ) ile kaplanmıştır. Son olarak, amino grupları silanizasyon reaksiyonu aracılığıyla aminopropil trietoksisilan (APTES) kullanarak silika kaplı  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerine kovalent olarak aşılanmıştır. Sonuç malzeme,  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ , X-Işını Kırınımı (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (SEM/EDX), Zeta Potansiyeli ve Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) teknikleriyle karakterize edildikten sonra biri triarilmetan boya (Light Green, LG) diğeri azo boya (Brilliant Yellow, BY) olan iki anyonik boyanın etkin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorban dozu, temas süresi, pH, sıcaklık ve boyaların moleküler yapılarının adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Asidik pH hem LG hem de BY için daha uygundur. Adsorpsiyon, BY ile karşılaştırıldığında elektrostatik çekime ilaveten birikme etkileri nedeniyle LG ile bir dereceye kadar daha iyidir. Her iki sistemde de kinetik veriler adsorpsiyon sürecinde yürütücü kuvvetin yalancı ikinci merteye ile açıklanabileceğini göstermiştir. Denge verileri Langmuir izotermi ile Freundlich izotermine göre daha uyumludur ve 30 °C' de, doğal çözelti pH' larında LG ve BY için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 40,2 ve 35,5 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalar adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Ayrıca  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ , her iki boya için en az üç döngüde iyi bir giderim etkinliği göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** : Adsorpsiyon, brilliant yellow, light green, manyetit

**2019, x + 92 sayfa.**

## ABSTRACT

MSc Thesis

### SYNTHESIS OF FUNTIONALIZED MAGNETIC NANOPARTICLES AND USAGE IN DYESTUFF ADSORPTION

**Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE**

Bursa Uludag University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

**Supervisor:** Assoc. Prof. Dr. Beyhan ERDEM

In this study, firstly superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were prepared by co-precipitation method. Secondly, these nanoparticles were covered with silica (SiO<sub>2</sub>) layer to protect them from oxidation by air and to prepare them ready for further functionalization. Finally, the amino groups were covalently grafted to the silica coated superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by using aminopropyl triethoxysilane (APTES) through silanization reaction. After being characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersed X-Ray (SEM/EDX), Vibrational Sample Magnetometer (VSM), Zeta Potential and Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FT-IR) techniques, the resultant material, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub>, was used for highly effective adsorption of two anionic dyes one of which is triarylmethane dye (Light Green, LG) and the other is azo dye (Brilliant Yellow, BY). The effects of adsorbent dosage, contact time, pH, temperature, and dye molecular structure on the adsorption were investigated. Acidic pH was better for both LG and BY. Adsorption was more favorable to some extent for LG in comparison with BY due to the contribution of stacking effect in addition to electrostatic attraction. Kinetic data demonstrated that the driving force for adsorption process could be explained by pseudo-second order mechanism in both systems. The equilibrium data were more compatible with Langmuir isotherm than those of Freundlich isotherm and the maximum adsorption capacities calculated for LG and BY at 30 °C and natural pH of the solution were 40,2 and 35,5mg/g, respectively. Thermodynamic calculations demonstrated that the adsorption process was spontaneous and exothermic. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> also showed good removal efficiency for both dyes at least over three cycles.

**Key words:** Adsorption, brilliant yellow, light green, magnetite

**2019, x + 92 pages.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında desteğini, yardımlarını ve hoşgörüsünü esirgemeyen, tecrübeleri ve bilgi birikimiyle daima yol gösterici olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Beyhan ERDEM' e,

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sezer ERDEM' e,

XRD ve VSM ölçümlerinin alınmasında ve karakterizasyonunun yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU' na,

Tez çalışmamda yararlandığım, danışman hocam Doç. Dr. Beyhan ERDEM' in yürütücüsü olduğu OUAP(F)-2015/21 nolu 'Metal Katkılı Mezo Gözenekli Nanopartiküllerin Sentezi, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu' adlı proje imkanlarından yararlandığımdan dolayı Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu Araştırma Projeleri birimine,

Tez çalışmam süresince eğitim desteğini ve yardımlarını esirgemeyen Bursalı Tekstil San. ve Tic. A.Ş.' ye,

Tüm eğitim hayatım süresince sabır, ilgi ve desteklerini bir an olsun esirgemeyen canım annem Birgül AVŞAR' a, canım babam Mehmet Akif AVŞAR' a ve her an yanımda olan biricik kardeşim Betül AVŞAR' a,

Tez çalışmam süresince sabır, sevgi ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda ve destekçim olan sevgili eşim Yusuf KARAKELLE' ye, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE

18/10/2019

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2. 1. Manyetizma.....	3
2.1.1. Manyetik maddelerin sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Manyetik domainler.....	7
2.1.3. Histeresis.....	9
2.2. Manyetik Nanopartiküller.....	10
2.2.1. Tekli-domain partikülleri.....	11
2.2.2. Süperparamanyetizma.....	12
2.3. Demir Oksit Nanopartiküller.....	13
2.3.1. Demir oksit nanopartiküllerin manyetik özellikleri.....	15
2.3.2. Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri.....	15
2.3.3. Demir oksit nanopartiküllerin kullanım alanları.....	18
2.3.4. Demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu.....	18
2.3.5. Demir oksit nanopartiküllerin fonksiyonelleştirilmesi.....	20
2.3.6. Demir oksit nanopartiküllerin karakterizasyon yöntemleri.....	22
2.4. Adsorpsiyon.....	31
2.4.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	31
2.4.2. Adsorpsiyonun modellenmesi (İzoterm eğrileri).....	34
2.4.3. Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi.....	37
2.4.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi ve termodinamik parametreler.....	39
2.5. Boyar Madde ve Özellikleri.....	42
2.5.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	43
2.5.2. Anyonik azo boyar madde brilliant yellow.....	44
2.5.3. Anyonik triarilmetan boyar madde light green.....	45
2.6. Literatür Özeti.....	46
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
3.1. Materyal.....	48
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	48
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	49
3.2. Yöntem.....	49
3.2.1. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sentezi.....	50
3.2.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ' ün SiO <sub>2</sub> ile kaplanması.....	51
3.2.3. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> nanopartiküllerinin amino fonksiyonelleştirilmesi.....	53
3.2.4. Adsorban karakterizasyonu.....	54
3.2.5. Boya adsorpsiyonu.....	55
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	57
4.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	57
4.2. Adsorpsiyon Sonuçları.....	63
4.2.1. Light green ve brilliant yellow çözeltilerinin hazırlanması.....	63



4.2.2. Adsorban dozajının etkisi.....	64
4.2.3. Adsorbat derişiminin etkisi .....	67
4.2.4. pH etkisi .....	68
4.2.5. Adsorpsiyon kinetiği .....	71
4.2.6. Adsorpsiyon izotermeleri.....	75
4.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği.....	79
4.2.8. Desorpsiyon alışması.....	82
5. SONUÇ.....	84
KAYNAKLAR .....	86
ÖZGEÇMİŞ .....	92

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

### Açıklama

$k_a$	Adsorpsiyon hız sabiti
$\chi$	Alınanlık
Å	Angstrom
$K_U$	Anizotropi sabiti
$k_B T$	Termal Enerji
N	Avogadro sayısı
$T_B$	Bloklama sıcaklığı
$k_B$	Boltzmann sabiti
$T_c$	Curie sıcaklığı
$\lambda$	Dalga boyu
$Fe_3O_4$	Manyetit
$k_d$	Desorpsiyon hız sabiti
$M_s$	Doyum mıknatıslanması
$M_r$	Artık (kalıcı) mıknatıslanma
K	Kelvin
$H_c$	Koersivite
$D_c$	Kritik büyüklük
H	Manyetik alan şiddeti
$\mu$	Manyetik geçirgenlik
$\mu_0$	Boşluğun manyetik geçirgenliği
B	Manyetik indüksiyon
m	Manyetik moment
M	Mıknatıslanma
$T_N$	Neel sıcaklığı
V	Partikül hacmi
$SiO_2$	Silika
$Fe_3O_4@SiO_2$	Silika kaplı manyetit
$Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$	Silika kaplı manyetik nanokompozit
$-SO_3$	Sülfonil grubu

### Kısaltmalar

### Açıklama

APTES	Aminopropil trietoksisilan
FT-IR	Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
mV	Milivolt
ppm	Milyonda Bir
nm	Nanometre
NP	Nanopartikül
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat

D-SO <sub>3</sub> Na	Sülfonat Grupları
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetoksisilan
TMOS	Tetrametoksisilan
VSM	Titreşimli Örnek Magnetometresi
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
XRD	X-Işını Kırınımı
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Uygulanan manyetik alanın manyetik domainlerin hizalanmasına etkisi.....	8
Şekil 2.2. (a) Tek domainli ferromanyetik nanopartiküllerin, (b) Süperparamanyetik nanopartiküllerin tipik histeresis döngüleri.....	10
Şekil 2.3. Süperparamanyetizmadan (tekli-domain) ferromanyetizmaya (çoklu-domain) koersivitenin ( $H_c$ ) partikül büyüklüğüne ( $D$ ) bağlı değişimi .....	11
Şekil 2.4. Büyük partiküllerde ferromanyetizma (üst kısım), küçük nanopartiküllerde süperparamanyetizma (alt kısım) gösteren farklı manyetik spin yönelimli manyetik nanopartiküllerin enerji diyagramı .....	13
Şekil 2.5. (a) Hematit, (b) manyetit ve (c) maghemitin kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top $Fe^{2+}$ , yeşil top $Fe^{3+}$ ve kırmızı top $O^{2-}$ ) .....	14
Şekil 2.6. Manyetik nanopartiküllerin üç farklı yüzey modifikasyonu (MNP: manyetik nanopartikül) .....	19
Şekil 2.7. a) Elektrostatik itmeyle, b) sterik itmeyle stabilizasyon .....	20
Şekil 2.8. Nanopartikülleri fonksiyonelleştirmek için iki metot .....	21
Şekil 2.9. $Fe_3O_4$ yüzeyinin modifikasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu için bir katalizörün aşılması .....	22
Şekil 2.10. X-Işınlarının oluşumu .....	23
Şekil 2.11. Bremsstrahlung ışınması .....	23
Şekil 2.12. X-Işınlarının oluşumuna katkıda bulunan süreçler .....	24
Şekil 2.13. Bragg yasasının şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.14. FT-IR cihazının şematik gösterimi .....	26
Şekil 2.15. SEM sisteminin basit geometrisi .....	27
Şekil 2.16. Bir EDX ölçümünün örneği (Ge emisyonunun çok sayıda çizgileri farklı elektron geçişlerine karşılık gelir).....	28
Şekil 2.17. TEM sisteminin basit geometrisi .....	29
Şekil 2.18. Bir VSM cihazının fotoğrafı .....	30
Şekil 2.19. Ekzotermik bir işlem için Gibbs serbest enerji değişimine ( $\Delta G^0$ ) karşı sıcaklık grafiği.....	41
Şekil 2.20. Endotermik bir işlem için Gibbs serbest enerji değişimine ( $\Delta G^0$ ) karşı sıcaklık grafiği.....	41
Şekil 2.21. Brilliant Yellow boyar madde yapısı .....	45
Şekil 2.22. Light Green boyar madde yapısı.....	46
Şekil 3.1. Süperparamanyetik $Fe_3O_4$ nanopartiküllerinin sentezi, $SiO_2$ ile kaplanması, $-NH_2$ grubu ile fonksiyonelleştirilmesi ve boyar madde adsorpsiyonu .....	50
Şekil 3.2. $Fe_3O_4$ nanopartiküllerinin sentez aşamaları .....	51
Şekil 3.3. $Fe_3O_4$ ' ün silika ile kaplanma süreci .....	51
Şekil 3.4. Si-O-Si oluşumu .....	52
Şekil 3.5. Manyetit yüzeyinde Fe-O-Si oluşumu .....	53
Şekil 3.6. $Fe_3O_4@SiO_2$ ' nin amino grubu ( $-NH_2$ ) ile fonksiyonelleştirilmesi .....	53
Şekil 3.7. Amino ( $-NH_2$ ) grubunun silika kaplı manyetit üzerine bağlanması .....	54
Şekil 3.8. $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ adsorbantı ile LG ve BY boya adsorpsiyonu .....	55
Şekil 4.1. a) $Fe_3O_4$ nanopartiküllerinin, b) $Fe_3O_4@SiO_2$ nanopartiküllerinin ve c) $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ nanokompozitinin TEM mikrografları .....	58
Şekil 4.2. $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin SEM/EDX analizi .....	59
Şekil 4.3. $Fe_3O_4$ , $Fe_3O_4@SiO_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin FT-IR spektrumları .....	60
Şekil 4.4. $Fe_3O_4$ , $Fe_3O_4@SiO_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin XRD spektrumları .....	61

Şekil 4.5. $Fe_3O_4$ , $Fe_3O_4@SiO_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ nanopartiküllerinin - 20000 ile + 20000 Oe arasındaki VSM grafikleri.....	62
Şekil 4.6. $Fe_3O_4$ , $Fe_3O_4@SiO_2$ ve $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ nanopartiküllerinin - 100 ile + 100 Oe arasındaki VSM grafikleri.....	62
Şekil 4.7. $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ nanokompozitinin zeta potansiyeli.....	63
Şekil 4.8. LG boyar maddesi için kalibrasyon grafiği .....	64
Şekil 4.9. BY boyar maddesi için kalibrasyon grafiği .....	64
Şekil 4.10. LG için farklı adsorban miktarlarında zamana karşı yüzde giderim değişimi .....	65
Şekil 4.11. BY için farklı adsorban miktarlarında zamana karşı yüzde giderim değişimi .....	65
Şekil 4.12. LG için adsorban dozajının yüzde giderim üzerindeki etkisinin gösterimi ..	66
Şekil 4.13. BY için adsorban dozajının yüzde giderim üzerindeki etkisinin gösterimi ..	67
Şekil 4.14. Farklı derişimlerdeki LG için zamana karşı yüzde giderim değişimi.....	68
Şekil 4.15. Farklı derişimlerdeki BY için zamana karşı yüzde giderim değişimi.....	68
Şekil 4.16. Farklı pH değerlerinde LG için zamana karşı yüzde giderim değişimi .....	69
Şekil 4.17. Farklı pH değerlerinde BY için zamana karşı yüzde giderim değişimi.....	70
Şekil 4.18. LG için pH' ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi.....	71
Şekil 4.19. BY için pH' ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi.....	71
Şekil 4.20. LG' nin adsorpsiyon kinetiği .....	72
Şekil 4.21. BY' nin adsorpsiyon kinetiği .....	73
Şekil 4.22. LG' nin yalancı-birinci-mertebe hız grafiği.....	73
Şekil 4.23. BY' nin yalancı-birinci-mertebe hız grafiği .....	74
Şekil 4.24. LG' nin yalancı-ikinci-mertebe hız grafiği.....	74
Şekil 4.25. BY' nin yalancı-ikinci-mertebe hız grafiği.....	75
Şekil 4.26. LG ve BY için çizilen $C_e$ ile $q_e$ ilişkisi .....	76
Şekil 4.27. LG için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği .....	77
Şekil 4.28. BY için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği .....	77
Şekil 4.29. LG için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği.....	78
Şekil 4.30. BY için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği .....	78
Şekil 4.31. LG ve BY' nin $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	81
Şekil 4.32. LG için van't Hoff denkleminin uygulanması .....	81
Şekil 4.33. BY için van't Hoff denkleminin uygulanması.....	82
Şekil 4.34. LG ve BY boyar maddelerinin adsorpsiyonu için kullanılan $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin tekrar kullanılabilirliğine ilişkin yüzde giderim grafikleri.....	83

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Demir oksit nanopartiküllerin fiziksel ve manyetik özellikleri .....	14
Çizelge 2.2. Renk verici kromofor gruplar .....	43
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri .....	48
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri .....	49
Çizelge 4.1. LG ve BY'nin $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler (303 K) .....	75
Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin LG ve BY'nin $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ üzerine adsorpsiyonu için parametreleri (303 K) .....	78
Çizelge 4.3. $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ile LG ve BY uzaklaştırması için kullanılan farklı çözelti sıcaklıkları için adsorpsiyonun termodinamik değerleri .....	82

## 1. GİRİŞ

Nüfus artışının kaçınılmaz yükselişi, sanayinin gelişmesi ve bunun sonucunda meydana gelen uzun vadeli kuraklık su kirleticilerinin giderilmesini zorunlu hale getirmektedir. Boyalar da bu kirleticiler arasında önemli bir yer teşkil etmektedir, çünkü dünyada yıllık 1,6 milyon ton boya üretilmekte ve daha da kötüsü bu hacmin %10-15' i atık su olarak tahliye edilmektedir. Bu tahliye işlemi mikrobiyal nüfus için toksik etkilere neden olur ve memeliler için zararlı ve kanserojen olabilir. Bu nedenle boyaların tahliyesi ve kirletmesiyle ilgili teknolojik önlemlerin geliştirilmesi çok önem arz etmektedir. Bu amaçla koagülasyon, membran filtrasyonu, adsorpsiyon, foto-kataliz ve oksidasyon gibi çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında adsorpsiyon, basit ve ekonomik uygulama koşulları ve yüksek verim nedeniyle dikkat çekmektedir. Mikron altı – mikron arasında boyutlara sahip adsorbanlar geniş yüzey alanına dolayısıyla yeterli adsorpsiyon hızı ve kapasitesine sahiptirler. Ayrıca doğal ve sentetik pek çok adsorbanın işlem görmüş çözümlerden ayrılmasında zorluklar yaşanmaktadır. Manyetik nano-boyutlu adsorbanlar, iç difüzyonel direncin olmadığı yüksek yüzey alanı ve manyetik özellikleri nedeniyle bu dezavantajların üstesinden gelmektedir.

Süperparamanyetik manyetit ( $Fe_3O_4$ ) nanopartikülleri düşük üretim maliyeti, kolay hazırlama prosedürü, iyi biyoyumluluk gibi ikinci bir kirliliğe neden olmayan ve kolay ayrılabilen endüstriyel olarak önemli özellikleri nedeniyle manyetik adsorpsiyon için adeta biçilmiş kaftan niteliğindedirler. Oksit fazda dağıtılmış metalik nanopartiküllerden oluşan nanokompozitler spesifik manyetik özellikler gösterirler. Örneğin manyetik nanopartiküller boyuta bağlı olarak süperparamanyetizma sergilerler. Bir nanokristalin manyetik davranışıyla yalıtıcı bir faz içine gömülmüş nanopartiküllerin manyetik davranışı arasındaki temel ayırım parçacıklar arasındaki etkileşimdir. Süperparamanyetik malzemelerin koersivite ve kalıcı mıknatıslanmaları yoktur, bunun anlamı demanyetize olmaksızın dış bir manyetik alana karşı ferromanyetik malzemenin yeteneğine sahiptirler. Bunun sonucunda süperparamanyetik nanopartiküller arasında agrege olmalarına neden olacak manyetik etkileşimler yoktur, ancak yüzey serbest enerjilerini azaltmak için aglomere olmaya ve havada oksitlenmeye eğilimlidirler. Silika ( $SiO_2$ ) ile kaplama manyetitin yalnızca aglomerasyonunu önlemez aynı zamanda da yüzeyi üzerinde bolca bulunan hidroksil grupları nedeniyle adsorbanın

etkileşimini de artırır. Ayrıca organik grupların ve inorganik manyetik silika kaplı manyetik nanopartiküllerinin kombinasyonu ile elde edilen nanokompozitler spesifik boyalar için seçicilik sağlar. Çalışmamızda, aminopropil trietoksisilan (APTES) ile modifiye edilmiş silika kaplı manyetik nanokompozit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ) hazırlanmış ve sülfonil ( $-\text{SO}_3^-$ ) gruplarını içeren anyonik boya kirleticilerini etkin bir şekilde adsorplaması tasarlanmıştır. APTES' ten kaynaklanan  $-\text{NH}_2$  grupları asidik ortamda kolayca protonlanmış ve iyonik etkileşimler aracılığıyla anyonik boya anyonlarına kolayca bağlanmıştır.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ , küçük boyutları, toksik olmaması ve manyetik olarak ayrılabilirliği gibi avantajlı özellikleri nedeniyle özellikle çevresel iyileştirmelerde son yıllarda tercih edilen ve literatürde de yoğun bir şekilde araştırılan nanokompozitler arasında yer almaktadır.

Çalışmamız kapsamında öncelikle birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak süperparamanyetik  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri sentezlendi. İkinci olarak literatürde sıkça kullanılan Stöber metodundan farklı olarak, asidik ortamda sodyum silikat ekleyerek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartikülleri etrafında  $\text{SiO}_2$  kabuğu oluşturuldu. Stöber metodunda, tetraetoksisilan (TEOS) başlatıcısı kullanılır ve silika jel oluşumunda hidroliz ve kondenzasyon basamakları içerilmek zorundadır. TEOS' tan farklı olarak sodyum silikatın kullanılması hidroliz prosesinin zorunluluğunu ortadan kaldırır. Düşük pH ortamında silikat anyonları silikat asitlerini oluşturmak üzere protonlanır ve bu da siloksan oluşturmak üzere diğer silikat anyonlarıyla bağlanmaya teşvik eder. Böylece oligomerizasyon reaksiyonu siloksan bağı oluşumuna eşlik eder. Silikat anyonu ve asit kondenze oldukça jel oluşumu da gerçekleşir. Son olarak silika ile kaplı  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanopartiküllerinin üzerine APTES kullanılarak silanizasyon reaksiyonu aracılığıyla amino propil grupları grafting (aşılama) metoduyla monte edilmiştir. Sonuç malzeme  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanokompoziti olup, söz konusu malzeme XRD, TEM, SEM/EDX, VSM, Zeta Potansiyeli ve FT-IR teknikleriyle yapısal, morfolojik ve manyetik özellikleri açısından karakterize edilmiştir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanokompoziti yapısal özellikleri farklı biri azo grubuna ait diğeri triarilmetan grubuna ait iki farklı anyonik boyanın adsorpsiyonunda kullanılmış ve adsorpsiyon verimlilikleri açısından karşılaştırılmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2. 1. Manyetizma

Bir atomun manyetik özellikleri başlıca onun elektronlarının manyetik momentleriyle belirlenir. Manyetik malzemelerde, atomlarla ilgili manyetik momentlerin üç kaynağı vardır. Bunlar; elektronların spin hareketi, yörüngesel hareketi ve dış manyetik alanın neden olduğu elektronların yörüngesel hareketindeki değişimdir (Jiles 1991). Tek izole bir atomun elektron kabuğu dolu değilse, atom sıfırdan farklı bir manyetik momente sahiptir. Moleküllerde ise, atomlar arasındaki etkileşimler sonucu oluşan bölgesel manyetik momentler arasındaki etkileşimler manyetik düzenlenmeye neden olabilir (Gubin 2009).

Manyetizmadaki en temel düşüncelerden biri manyetik alan kavramıdır. Uzaydaki bir hacimde bir manyetik alan üretildiğinde, bu o hacmin enerjisinde bir değişim olacağı anlamına gelir. Bu enerji değişimi, manyetik alanda hareket eden elektrik yükünün ivmelenmesi, akım taşıyan bir iletkendeki kuvvet ve belirli tipteki atomlardaki elektron spinlerinin yeniden yönelimi gibi etkilere neden olur. Bir pusula iğnesi üzerindeki tork (döndürme momenti), manyetik alanın en bilinen özelliğidir. Manyetik alan, elektrik yükleri hareket halindeyken olduğu gibi sabit bir mıknatıs tarafından da oluşturulabilir. Sabit bir mıknatıs tarafından oluşturulan manyetik alanın kaynağı, elektronların yörüngesel ve spin hareketleridir.

Manyetik alan şiddeti ( $\vec{H}$ ), sadece onu oluşturan akımın büyüklüğü ve dağılımıyla belirlenir ve madde ortamından bağımsızdır. Bir akımla bir ortamda manyetik alan üretildiğinde, ortamın tepkisi ise onun manyetik indüksiyonudur ( $\vec{B}$ ). Bu da manyetik alan şiddeti ve manyetik indüksiyon arasındaki ayrımı belirler. Manyetik indüksiyon ile manyetik alan arasındaki ilişki, ortamın manyetik geçirgenliği olarak adlandırılır. Boşlukta manyetik indüksiyonla manyetik alan arasındaki bağıntı,

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.1)$$

şeklinindedir. Burada,  $\mu_0$ ; boşluğun manyetik geçirgenliğidir.

Bir elektrik akımı taşıyan iletkenin dairesel dögüsü, bir manyetik alan üreten en basit devredir. Böyle bir akım dögüsü manyetizmanın en temel birimi olarak düşünölebilir. Bir akım dögüsü A alanına ve i akımına sahipse onun manyetik dipol momenti,  $m = iA$  şeklindedir. Bir katının birim hacmi başına manyetik momenti de mıknatıslanma ( $\vec{M}$ ) olarak tanımlanır.

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2.2)$$

Böylece manyetik indüksiyona iki katkı söz konusudur. Biri manyetik alandan kaynaklanır, diğeri de mıknatıslanmadan ileri gelir. Bu durumda manyetik indüksiyon bu ikisinin vektörel toplamıdır.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

Manyetik alan varlığında malzemelerin tüm manyetik momentlerinin manyetik alana paralel olarak hizalanması ile birim hacmi başına düşen manyetik moment, doyum mıknatıslanması ( $\vec{M}_s$ ) olarak adlandırılır. Doyum mıknatıslanması atomik manyetik momentlerin büyüklüğüne ( $\vec{m}$ ) ve birim hacmi başına düşen atom sayısına (n) bağlıdır (Jiles 1991).

$$\vec{M}_s = n \vec{m} \quad (2.4)$$

### 2.1.1. Manyetik maddelerin sınıflandırılması

Maddelerin manyetik özelliklerinin sınıflandırılması, uygulanan manyetik alana karşı gösterdikleri davranışlara göre belirlenir. Manyetik maddelerin farklı türleri genellikle onların alınganlık veya geçirgenlikleri dikkate alınarak sınıflandırılır. Geçirgenlik ( $\mu$ ) ve alınganlık ( $\chi$ ) için genel birer tanımlama yapmak gerekirse; sırasıyla geçirgenlik ve alınganlık,

$$\mu = \frac{\vec{B}}{H} \quad (2.5)$$

$$\chi = \frac{\vec{M}}{H} \quad (2.6)$$

ile verilir. Geçirgenlik, uygulanan bir alanda malzeme tarafından ne kadar manyetik indüksiyon oluşturulduğunu gösteren bir parametredir. Alınanlık ise uygulanan bir alana karşılık olarak maddedeki mıknatıslanma derecesini belirleyen bir parametredir.

Madde veya ortamın türüne bağlı olarak  $\vec{B}$  ve  $\vec{M}$ ,  $\vec{H}$  'nin doğrusal fonksiyonu olabilir veya olmayabilir (Stefanita 2012, Jiles 1991).

### **Diyamanyetizma**

Diyamanyetik malzemeler negatif mıknatıslanma sergilerler. Gerçekte bu malzemeler net bir manyetik momente sahip atomlardan oluşmamasına rağmen dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı bir mıknatıslanma gösterirler. Zayıf bir manyetizma biçimi olan diyamanyetizma, klasik bir akım döngüsü olarak bakıldığında manyetik bir moment oluşturan elektronların yörüngesel hareketine dayandırılır. Dış manyetik alan uygulanmasıyla birlikte diyamanyetik malzemedeki manyetik akı uyarılır ve uyarılan akı dış alandaki değişime karşı koyar. Bundan dolayı diyamanyetik malzemeler uygulanan manyetik alanın yönüne zıt yönde bir mıknatıslanma gösterirler. Bir diyamanyetik maddenin mıknatıslanması manyetik alanla orantılı ve yaklaşık  $-10^{-5}$  büyüklükte negatif alınanlığa sahiptir (Stefanita 2012, Cullity ve Graham 2009).

### **Paramanyetizma**

Paramanyetik özellik gösteren malzemeler tek sayıda elektronlara sahip atom ve moleküllerdir. Böylece net bir manyetik momente sebep olan eşleşmemiş elektron spinleri vardır. Bunlar, geçiş elementleri gibi iç kabukları kısmen dolu atom ve iyonları içerirler (Jiles 1991). Dış bir manyetik alan yokluğunda, atomik momentler gelişigüze ve biri diğerini yok edebilir, böylece numunenin toplam manyetizasyonu sıfır olur. Dış bir manyetik alan uygulandığında ise her bir atomik moment alan yönüne doğru yönelir ve numune alan yönünde büyük bir manyetik momente sahip olur.

Ancak dış manyetik alanın uygulanmasıyla maruz kalınan termal uyarılma atomik momentlerin tekrar gelişigüzel olmasına neden olur ve alan yönünde manyetik momentlerin sadece bir kısmı dengelenir. Böylece küçük ve pozitif bir alınganlığa ( $\chi \approx 10^{-3}-10^{-5}$ ) neden olur. Sonuç olarak, paramanyetik bir malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, alana paralel zayıf bir mıknatıslanma meydana gelir. Manyetik alan kaldırıldığında atomik momentler tekrar eski haline dönerler. Pek çok malzeme için sıcaklığın alınganlık üzerindeki etkisini araştıran Pierre Curie, diyamanyetik malzemelerde alınganlığın sıcaklıktan bağımsız olduğunu ancak paramanyetiklerde sıcaklıkla ters orantılı olduğunu bulmuştur (Stefanita 2012, Cullity ve Graham 2009).

### **Ferromanyetizma**

Ferromanyetik maddelerde atomik manyetik momentlerin birbirine paralel yöneldiği ve kendiliğinden manyetik özellik gösterdiği bölgeler domain olarak adlandırılır. Bu alanlarda mıknatıslanma neredeyse doyum noktasına ulaşmış şekildedir ve çok sayıdaki,  $10^{12}-10^{18}$  aralığında, atomik manyetik moment paralel olarak hizalanır. Paralel hizalanmada sıcaklığın etkisi de bulunmaktadır. Ferromanyetik maddelerde Curie sıcaklığının ( $T_c$ ) altında paralel hizalanma gözlenir. Bir ferromanyetik maddenin sıcaklığı arttıkça termal enerji artarken etkileşim enerjisi etkilenmez. Kritik sıcaklıkta termal enerjinin gelişigüzel etkileri etkileşme enerjisinin yönelme etkilerinin üstesinden gelir ve bu sıcaklığın üzerinde yönlenmemiş durumda olur. Ferromanyetik maddelere geçiş metallere olan demir ( $T_c = 770 \text{ }^\circ\text{C}$ ), nikel ( $T_c = 358 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ve kobalt ( $T_c = 1131 \text{ }^\circ\text{C}$ ) örnek verilebilir. Ferromanyetik katılarda alınganlık pozitif ve 50 ile 10000 arasındadır (Jiles 1991).

### **Antiferromanyetizma**

Antiferromanyetizma farklı alt örgülerdeki spinlerin antiparalel olarak sıralanmasıyla oluşan manyetizma türüdür ve antiferromanyetik yapının net kendiliğinden mıknatıslanması yoktur. Antiferromanyetik malzemeler düşük geçirgenliğe sahiptir ve yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında paramanyetizmaya benzer düşük pozitif alınganlık sergilerler. Ancak bu benzerlik kritik bir sıcaklığın altında farklıdır. Bunun nedeni ise bu sıcaklığın altında elektron spinlerinin birbirini yok edecek şekilde antiparalel olarak düzenlenmiş olmasıdır. Dışarıdan uygulanan bir manyetik alan, paramanyetik

davranışın tersine, bu spinler arasındaki etkileşime bağlı olarak, sıcaklık ile alınganlığın azalmasına yol açan güçlü bir etkiyle karşı karşıya kalır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda antiferromanyetik düzen mevcut olsa bile, sıcaklık arttıkça alınganlığın azalması için spinler rastgele yönlenir, Neel adı verilen sıcaklıkta ( $T_N$ ) ve üstünde kaybolur. Antiferromanyetik malzemelerde değişim etkileşimi farklı alt örgüler üzerindeki zıt yönlenmiş komşu spinlerin davranışı şeklindedir (Stefanita 2012).

### **Ferrimanyetizma**

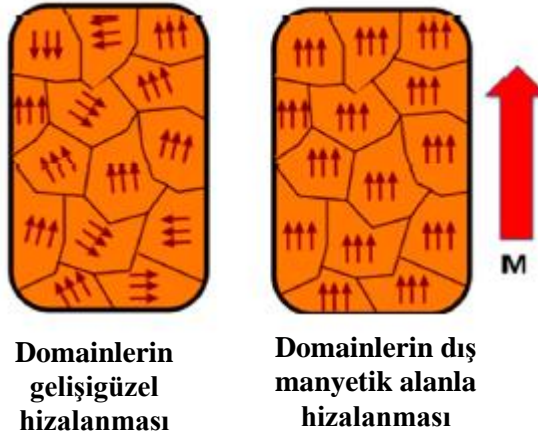
Ferrimanyetizma, alt örgülerdeki manyetik momentlerin antiparalel olarak sıralanmasıyla oluşan antiferromanyetizmaya benzer manyetizma türüdür. Ferrimanyetik maddelerin ters yönlü sıralanan manyetik momentleri farklı büyüklüktedir. Ferrimanyetik maddelerin makroskopik ölçekleri ferromanyetik maddelere çok benzediğinden uzun yıllar boyunca aralarındaki ayrım farkedilememiştir. Cruie sıcaklığının ( $T_C$ ) altında kendiliğinden mıknatıslanma özelliği gösterirler ve domainler halinde düzenlenirler. Ayrıca manyetizasyon eğrilerinde histeresis ve doyum mıknatıslanması sergilerler. En çok bilinen ferrimanyetik madde  $Fe_3O_4$ , yani manyetittir (Jiles 1991).

#### **2.1.2. Manyetik domainler**

Ferromanyetik maddeler kendiliğinden mıknatıslanmış manyetik domainler içerirler. Bu küçük ve manyetize olmuş bölge termal uyarılma kuvvetlerine karşı birbirlerine paralel yönlenmiş manyetik momentleri olan pek çok atomu içerir. Bir domainin mıknatıslanması komşu domainlerin mıknatıslanmasına göre farklı yönlüdür. Kuantum mekaniğine göre kendiliğinden domain manyetizasyonu kısmen dolu elektronik kabuklardaki eşleşmemiş elektron spinlerinden kaynaklanır. Bu spinler güçlü bir değişim etkileşimiyle birbirlerine paralel dizilirler. Spinlerin düzenlenmesi sıcaklığa bağlı olduğundan, kendiliğinden domain manyetizasyonu da sıcaklığa bağlıdır (Stefanita 2012).

Kendiliğinden mıknatıslanma, uygulanan manyetik alanla histeresis olarak adlandırılan döngü benzeri bir yapıda oluşturulabilir. Malzemelerin bu özelliği onlara ferromanyetik madde denmesine neden olur ve bu özellik elektron spinleri ve onların çekirdek

etrafındaki yörüngesel hareketinden kaynaklanır. Dış bir manyetik alanın yokluğunda manyetik momentler gelişigüzel hizalanır, fakat bir alan uygulandığında bu spinler belirli bir düzende küçük spin gruplarına kenetlenir (Şekil 2.1) (Lone ve ark. 2019).



**Şekil 2.1.** Uygulanan manyetik alanın manyetik domainlerin hizalanmasına etkisi (Lone ve ark. 2019)

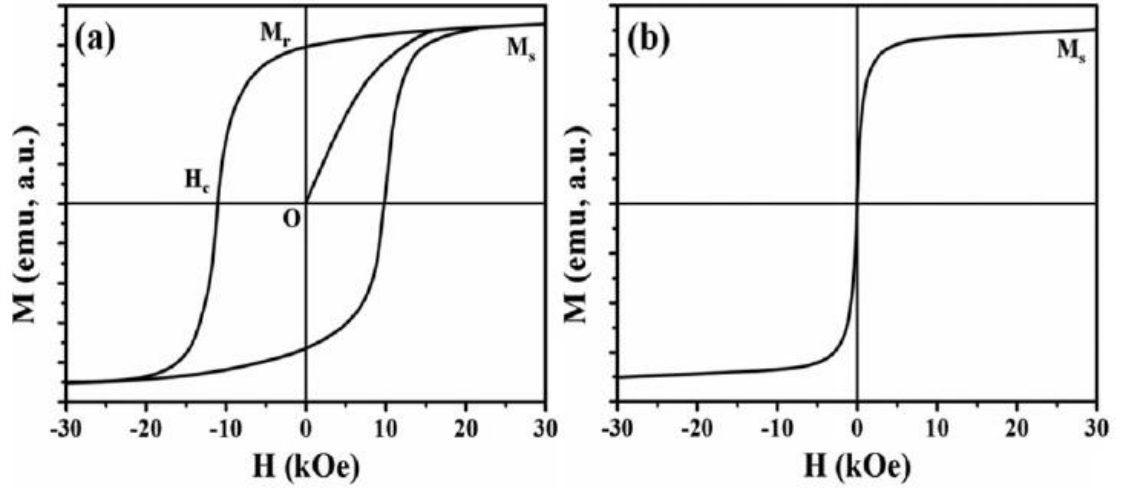
Ferromanyetik malzemelerde, atomik manyetik momentlerin her biri birbirine paralel olacak şekilde yönlenebileceğinden değişim enerjisi olarak bilinen bir enerji türünü daha düşük değerde tutarlar. Değişim enerjisi, ferromanyetizmanın temelini oluşturan spin-spin etkileşimlerinde bulunabilir. Eşleşmemiş elektronların spinleri paralel olduğunda, değişim enerjisi minimumdur. Bununla birlikte, spinlerin paralel yönlenebilmesiyle atomik manyetik momentler başka bir enerji türü olan manyetostatik enerjiyi artırırlar. Bu nedenle, manyetostatik enerjiyi azaltmak için, antiparalel miknatislanmalara sahip manyetik domainlere bölünme meydana gelse de bu domainler arasında manyetik domain duvarları oluşmaya başlar. Bu yapılandırma, değişim enerjisi bir şekilde artmaktadır; bununla birlikte, manyetostatik enerji azalır. Böylece, her bir domainin tek tek manyetik momentlerini içerecek şekilde malzeme içinde birkaç manyetik domain oluşturulur. Bu momentler her bir manyetik domaindeki toplam manyetizasyonla toplanır. Domain duvarlarını etkileyen bir diğer enerji ferromanyetik maddelerin kristal simetrisinden kaynaklanan anizotropik enerjidir. Anizotropik enerji, değişim enerjisinin aksine elektron dönüşleri antiparalel olduğunda minimumdur (Stefanita 2012).

### 2.1.3. Histeresis

Bir ferromanyetik malzemenin hacimsel manyetik özelliklerini tanımlamanın en yaygın yolu, farklı manyetik alan şiddetlerine karşı manyetik indüksiyon değişimini grafiğe geçirmektir. Alternatif olarak manyetik alana karşı mıknatıslanma değişim grafiği de aynı bilgiyi içerdiği için kullanılabilir. Dış bir manyetik alanın uygulanmasıyla, ferromanyetik malzemenin manyetizasyonu uygulanan alan yönünde artar. Manyetik alan şiddeti daha da arttırılırsa manyetizasyon belli bir değerde doyuma ulaşır ve bu değer doyum mıknatıslanması ( $M_s$ ) ile gösterilir. Bu durum, malzeme içindeki tüm manyetik momentlerin alan yönünde yöneldiği durumdur (Jiles 1991). Genelde, ferromanyetik bir madde manyetik alan kaldırıldıktan sonra bir dereceye kadar manyetize olmuş kalır, bu etki “artık veya kalıcı mıknatıslanma ( $M_r$ )” olarak adlandırılır ve kalıcı mıknatıslanmayı denkleştirmek için gereken manyetik alan da “koersivite ( $H_c$ )” olarak adlandırılır. Malzemenin manyetik geçmişini hafızalama eğilimi histeresis olarak adlandırılır (Khanna ve ark. 2018).

Uygulanan manyetik alan üzerinde ferromanyetik malzemelerin reaksiyonu histeresis döngüsüyle tanımlanır (Şekil 2.2a). Bu da iki temel parametreyle karakterize edilir: kalıcı mıknatıslanma ve koersivite. Koersivite, histeresis eğrisinin döngü genişliğiyle ilgilidir. Koersivite önemli bir parametredir, çünkü parçacık boyutuna bağlıdır. Tek domainli parçacıkların boyutu kritik çapın altına düştüğünde koersivite sıfır olur ve böyle parçacıklar süperparamanyetik olarak adlandırılır. Ayrıca süperparamanyetizma, termal etkiler nedeniyle de olur. Süperparamanyetik parçacıklarda, termal değişimler önceden doyuma ulaşmış bir yapıyı kendiliğinden demanyetize edecek kadar güçlüdür. Böylece bu parçacıklar sıfır koersiviteye sahiptir ve histeresis döngüsü yoktur.

Süperparamanyetik nanomalzemeler, mıknatıs varlığında manyetik olurlar, mıknatıs kaldırıldığında manyetik olmayan duruma dönerler. Bu durum dış bir manyetik alan uygulaması olmadığında malzemenin aktif davranışını önler (Akbarzadeh ve ark 2012). Şekil 2.2b’ de süperparamanyetik bir malzemenin histeresis eğrisi verilmektedir.



**Şekil 2.2.** (a) Tek domainli ferromanyetik nanopartiküllerin, (b) Süperparamanyetik nanopartiküllerin tipik histeresis döngüleri (Dong ve ark. 2018)

Süperparamanyetik nanopartiküller çok hızlı bir şekilde doyum durumuna manyetize olur ve dış manyetik alan kaldırıldığında termal uyarılmalar nedeniyle gelişigüzel olarak demanyetize olur. Böylece, manyetizasyon eğrisinde histeresis gözlenmez (Dong ve ark. 2018).

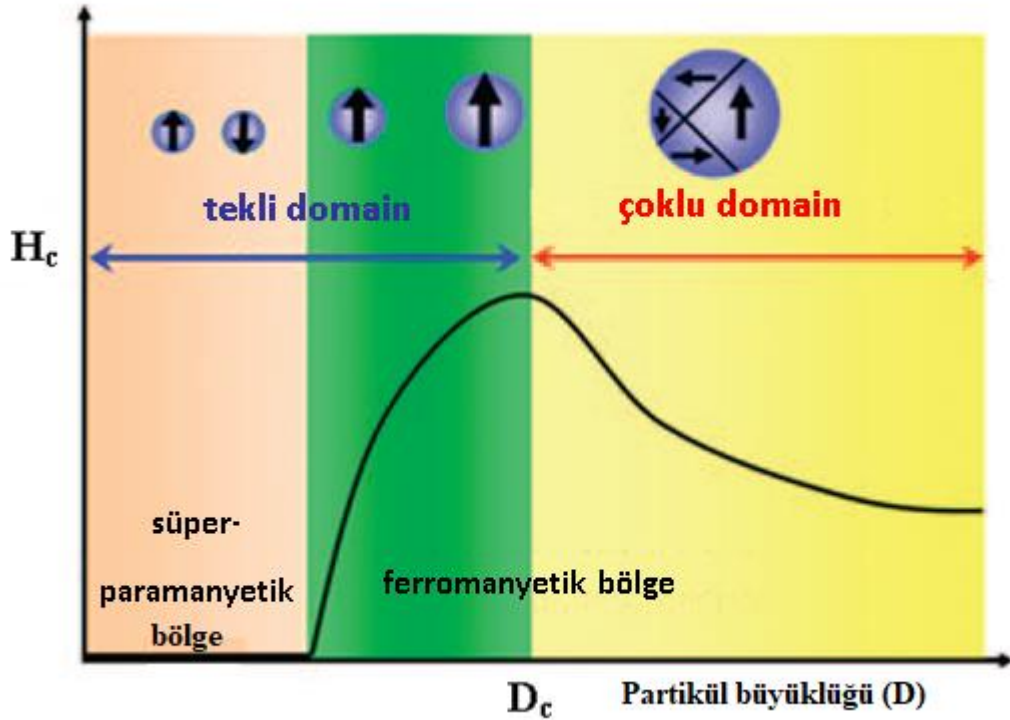
## 2.2. Manyetik Nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller iyi bir morfolojik yapıya, kontrol edilebilir partikül büyüklüğüne, kolay yüzey işlevselliğine ve yüksek stabilite özelliklerine sahip nanopartiküllerdir (Yang ve ark. 2019). Manyetik nanopartiküller nanometre ( $10^{-9}$  m) boyutunda, spesifik özelliklere sahip; demir, nikel, kobalt, mangan gibi metalleri ve oksitlerini içerir. Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ve manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) olarak bilinen demir oksit nanopartikülleri, en yaygın incelenen manyetik nanopartiküllerdir. Demir oksit nanopartikülleri 10 ile 100 nm arasında değişen küçük parçacık büyüklüğü gibi eşsiz özelliklerinden ötürü, son on yıl boyunca çeşitli uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Bu demir oksit nanopartiküllerin en önemli özelliklerinden biri de 20 nm altında süperparamanyetik özellik göstermeleridir (Elrahman ve Mansour 2019). Manyetik nanopartiküller tıp, malzeme fiziği, biyoloji, jeoloji gibi birçok kullanım alanına sahiptir (Kodama 1999).



### 2.2.1. Tekli-domain partikülleri

Çoklu manyetik domain yapılarına sahip büyük hacimli mıknatısın aksine, nanopartiküller, bütün manyetik spinlerin aynı hizada olduğu belirli bir kritik büyüklüğün ( $D_c$ ) altında tekli manyetik domain yapılarına sahiptirler. Bu tekli domain bölgede nanopartikülün büyüklüğü arttıkça manyetik koersivite artar. Kritik büyüklüğün üzerinde ( $D > D_c$ ), net manyetizasyonu sıfır yapmak için tersine bir manyetik alan gerekir ve böylece çoklu domain manyetizasyonu başlar. Nanopartiküllerin doyum mıknatıslanması da büyüklüğe sıkıca bağlıdır. Esasen, manyetik malzemeler spinlere sahiptir. Büyük hacimli durumlarda, düzensiz yüzey tabakası mıknatısın toplam hacmiyle karşılaştırıldığında minimum olduğundan böyle bir spin eğilim etkisi ihmal edilir. Bununla birlikte, manyetik malzeme nanometre boyutuna küçüldüğünde yüzey eğilim etkisi doyum mıknatıslanmasında belirgin olur. Örneğin 5 nm' den daha küçük nanopartiküller için doyum mıknatıslanması üzerindeki büyüklük etkisi önemlidir. Çünkü yüzey ve iç spinler arasındaki etkileşimler arttığı için, yüzey spinleri olduğu kadar nanopartiküllerin iç spinleri de yönelmeye başlar (Şekil 2.3) (Jun ve ark. 2008).



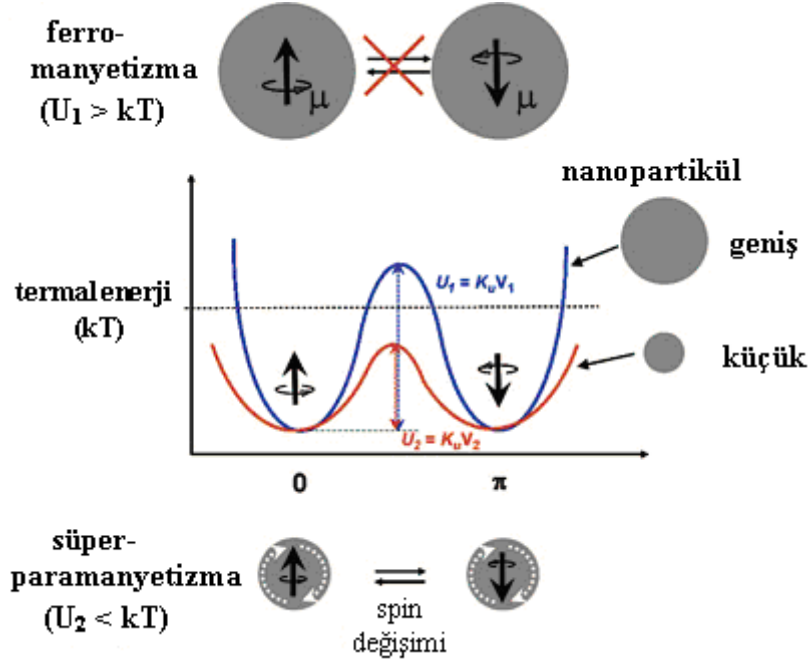
**Şekil 2.3.** Süperparamanyetizmadan (tekli-domain) ferromanyetizmaya (çoklu-domain) koersivitenin ( $H_c$ ) partikül büyüklüğüne ( $D$ ) bağlı değişimi (Jun ve ark. 2008)

Boyutları 2-20 nm arasında olan manyetik nanopartiküller, tek domainli ferromanyetik ve süperparamanyetik davranış gösterebilirler. Manyetik nanopartiküllerin bu eşsiz özelliğinde iki parametre hakimdir: boyut ve yüzey etkileri. Manyetik nanopartiküllerde en çok araştırılan boyut etkileri tekli domain sınır, süperparamanyetik sınır ve sıfır koersivitedir. Hacimli yapıdaki tersine manyetik nanopartiküller tekli domain limiti olarak tanımlanan kritik boyutun altına düştüklerinde tek bir manyetik domain gibi davranırlar. Ferromanyetik nanopartikülün boyutu daha da küçüldüğünde süperparamanyetik sınıra ulaşır. Bu sınırın altında, nanopartiküllerin manyetik spini termal uyarılma nedeniyle gelişigüzel dönebilir. Bu durum sıfır net manyetizasyona yol açar ve nanopartiküller artık süperparamanyetikdir (Dong ve ark. 2018).

### **2.2.2. Süperparamanyetizma**

Büyüklik ve yüzey etkileri, nanopartiküllerin manyetik özelliklerine güçlü bir şekilde tesir etmektedir. Bu etki partikül büyüklüğü azaldıkça daha da artar. Büyüklik etkileri elektronların kuantum sınırlamalarından kaynaklanır, yüzey etkileri de her bir parçacık sınırında kristal yapının simetrisine bağlıdır. Ayrıca, bir nanopartikülün iç (çekirdek) ve dış (kabuk) kısımlarının farklı kimyasal ve manyetik yapılarıyla da ilişkilidir (Gubin 2009).

Süperparamanyetizma, nanopartiküllerin büyüklüğe bağlı ilginç olgularından biridir. Büyük hacimli malzemelerde, koersivite ve alınganlık gibi manyetik özellikleri belirlemede anahtar parametreler; kompozisyon, kristal yapısı, manyetik anizotropik enerji ve boşluklar ile kusurlardır. Bununla birlikte boyut nanometre düzeyine indiğinde büyüklik ve şekil parametreleri de önem kazanır. Bir mıknatısın spin-yukarı durumdan spin-aşağı duruma manyetik anizotropik enerji bariyeri manyetik anizotropik sabit ( $K_U$ ) ve mıknatısın hacmiyle ( $V$ ) orantılıdır. Yığın malzemeler termal enerjiden ( $kT$ ) (Şekil 2.4 – mavi çizgi) çok daha büyük manyetik anizotropi enerjisine sahipken, nanopartikülün termal enerjisi spin-spin değişim enerjisini aşmak için yeterli değilken (Şekil 2.4 – kırmızı çizgi) manyetik spin yönünü ters çevirmek için yeterlidir. Böyle manyetik iniş çıkışlar sıfır net manyetizasyona neden olur ve bu davranış süperparamanyetizma olarak adlandırılır (Jun ve ark. 2008).



**Şekil 2.4.** Büyük partiküllerde ferromanyetizma (üst kısım), küçük nanopartiküllerde süperparamanyetizma (alt kısım) gösteren farklı manyetik spin yönelimli manyetik nanopartiküllerin enerji diyagramı (Jun ve ark. 2008)

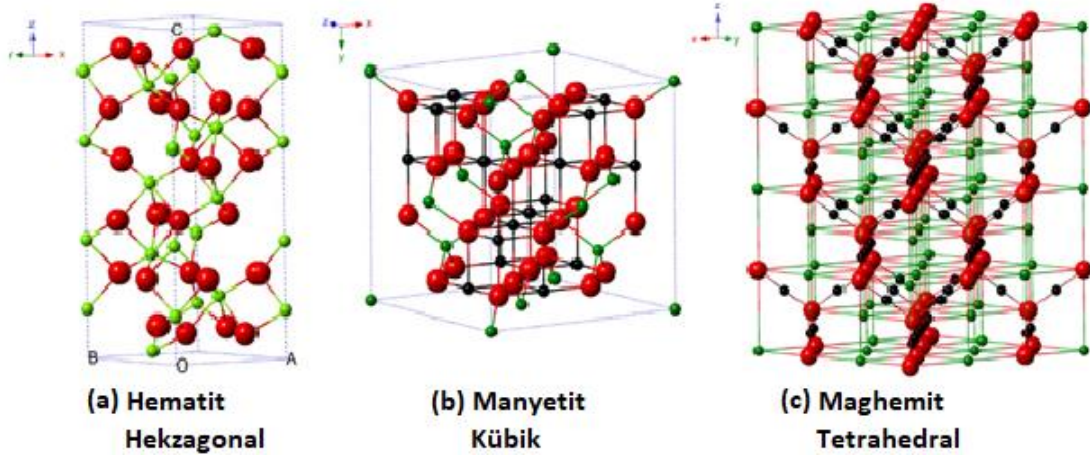
Süperparamanyetik nanopartiküller, stabilite ve geri kazanım dahil olmak üzere çözelti içerisindeki performanslarını arttırmak için çeşitli ajanlarla fonksiyonelleştirilebilir. En önemli özelliklerinden biri de harici bir mıknatıs kullanılarak kolayca toplanabilir ve çözelti içerisine kolayca salınabilir olmalarıdır (Melo ve ark. 2019).

### 2.3. Demir Oksit Nanopartiküller

Demir oksit bileşikleri, genel formülü  $MO.Fe_2O_3$  olan maddelerdir. Formüldeki M; demir, mangan, nikel, kobalt ve çinko gibi geçiş metalleridir. En çok bilinen demir oksit bileşiği kübik geometrik yapıya sahip manyetit ( $Fe_3O_4$ ) bileşiğidir. Doğal olarak oluşan ve demir oksit malzeme olan  $Fe_3O_4$  bilinen ilk “kalıcı mıknatıs” malzemedir. Diğer bir demir oksit türü ise,  $Fe_3O_4$ 'ün oksitlenmesiyle elde edilen tetrahedral geometrik yapıya sahip gama demir oksit ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) yani maghemit bileşiğidir (Eşitlik 2.7). Bir diğeri ise, manyetitın  $400\text{ }^{\circ}C$ ' nin üstündeki dönüşümüyle oluşan, alfa demir oksit ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) olarak adlandırılan ve antiferromanyetik yapıya eğilimli hematittir (Jiles 1991).



Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) kararlı bir demir oksit şeklidir. Çevre dostu, ekonomik, biyoyumlu ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. Kristal yapısı hekzagonaldır ve zayıf ferromanyetik özellik gösterir. Şekil 2.5’ te bu üç farklı demir oksitin kristal geometrileri verilmektedir (Bhateria ve Singh 2019). Ayrıca demir oksitlere ait fiziksel ve manyetik özellikler de Çizelge 2.1’ de sıralanmıştır.



**Şekil 2.5.** (a) Hematit, (b) manyetit ve (c) maghemitin kristal yapısı ve kristalografik verileri (siyah top  $\text{Fe}^{2+}$ , yeşil top  $\text{Fe}^{3+}$  ve kırmızı top  $\text{O}^{2-}$ ) (Bhateria ve Singh 2019)

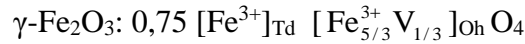
**Çizelge 2.1.** Demir oksit nanopartiküllerin fiziksel ve manyetik özellikleri (Wu ve ark. 2015)

Özellikler	Hematit	Manyetit	Maghemit
<b>Moleküler Formül</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
<b>Kristalografik Yapı</b>	Hekzagonal	Kübik	Tetrahedral
<b>Yapısal Tür</b>	Korindon	Ters Spinel	Eksik (Boşluklu) Spinel
<b>Manyetizma Türü</b>	Zayıf Ferromanyetik	Ferrimanyetik	Ferrimanyetik

Manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bileşiğinin kristal yapısı kübik spineldir. Manyetit hem iki değerlikli ( $\text{Fe}^{2+}$ ) hem de üç değerlikli ( $\text{Fe}^{3+}$ ) demir iyonlarını içerdiğinden diğer demir oksit türlerinden farklıdır. Şekil 2.5b’ de görüldüğü gibi 32 adet oksijen iyonu kübik yapıda sıralanır. 8 adet  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarının oktahedral bölgelerin yarısını kapladığı ve 16 adet  $\text{Fe}^{3+}$

iyonlarının oktahedral ve tetrahedral bölgelere eşit olarak bölündüğü kübik ters spinel yapıya sahiptir (Wu ve ark. 2015).

Maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), manyetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ile benzer yapıya sahiptir. Maghemitin manyetitten farkı Fe<sup>2+</sup> iyonlarının yerinde boşluklar olmasıdır. Fe<sup>2+</sup> iyonlarının oksidasyonu katyonların kafes iskeleti aracılığıyla göçüyle yorumlanır ki bu da yük dengesini sürdürmek için maghemitin yapısında yer alan katyonik boşlukları oluşturur. Maghemitte, Eşitlik 2.8' deki gibi demir iyonları spinel yapının oktahedral (Oh) ve tetrahedral (Td) bölgelerinde dağılmıştır. Fakat oktahedral bölgedeki katyonik boşluklar nedeniyle manyetitten aşağıda görüldüğü gibi farklıdır (Laurent 2008).



### 2.3.1. Demir oksit nanopartiküllerin manyetik özellikleri

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin manyetik özellikleri yığın haldeki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' ünkilerden oldukça farklıdır. Yığın haldeki malzemede, manyetizasyon hem manyetizasyon rotasyonu hem de domain duvar hareketi aracılığıyla alana karşılık olarak artarken, tek domainli nanopartikülde sadece manyetizasyon rotasyonu aracılığıyla artar.

Tek domainli partiküllerde manyetizasyonu bir konfigürasyondan diğerine döndürmek için gereken enerji engelinin üstesinden gelmek için gereken enerji KV/k<sub>B</sub>T ile orantılıdır. Burada, K parçacığın anizotropi sabiti, V parçacık hacmi, k<sub>B</sub> Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Böylece partikül boyutu yeterince küçük olduğundan termal enerji anizotropi enerjisinin üstesinden gelebilecektir. Bu durumda partiküllerin süperparamanyetik olduğu söylenir. Termal enerjinin nanopartiküllerin anizotropi enerjisini üstesinden geldiği sıcaklık bloklama sıcaklığı (T<sub>B</sub>) olarak adlandırılır (Yang ve ark. 2011).

### 2.3.2. Demir oksit nanopartiküllerin sentez yöntemleri

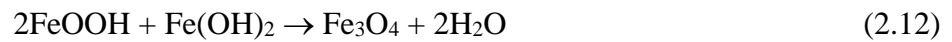
Son zamanlarda, nano ölçekli bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin şekillerine olan bağımlılığından dolayı, farklı morfolojilere sahip nanomalzemelerin sentezi

üzerine yapılan çalışmalar artmakta ve aktif olarak takip edilmektedir. (Chen ve ark. 2008). Demir oksit nanopartikülleri sentezlemek için çeşitli yöntemler üzerinde yıllardır çalışılmaktadır. Birlikte çöktürme, termal bozunma, mikroemülsiyon, hidrotermal sentez gibi birden fazla sentez yöntemi olan demiroksit nanopartiküllerini sentezlemeye en elverişli yöntem birlikte çöktürme yöntemidir.

### **Birlikte çöktürme yöntemi:**

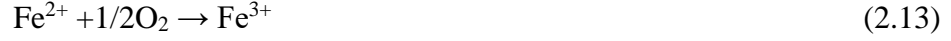
Birlikte çöktürme yöntemi demir oksit nanopartiküllerini düşük sıcaklıklarda sentezlemek için kullanılan basit bir tekniktir. Yüksek saflıkta ve topaklanmayan birlikte çökeltmiş nanopartiküller manyetik karakterizasyon için de uygundur. Ayrıca kristal boyutunun kontrol edilebilir olması nedeniyle birlikte çöktürme yöntemi, manyetik özelliklerin kristal boyutuna bağımlılığını değerlendirmek için de kullanılabilir (Shahraki ve ark. 2012). Bu yöntem, bir baz ilavesiyle manyetik maddelerin sulu çözeltilerinin eşzamanlı çökeltmesinden oluşur. Düşük maliyeti ve basitliği nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen manyetik nanopartiküllerin yapısı; kullanılan maddelerin oranı, reaksiyon sıcaklığı ve ortamın pH değeri gibi parametrelere bağlıdır (Kerroum ve ark. 2019). Bu yöntem ile  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  iyonlarının bazik ortamda çöktürülmesiyle oluşan demir oksit nanopartiküllerinin oluşum mekanizması birden fazla basamakta gerçekleşmektedir.



Oluşum mekanizmasında görüldüğü gibi baz etkisi her basamakta önem taşımaktadır (Sun ve ark. 2007). Ortam koşullarında manyetit kararlılığını tam koruyamaz ve oksidasyon eğilimi vardır. Ortamda oksidasyon olmadığında  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oranı  $\frac{1}{2}$  olarak

kabul edilir. Oksijen varlığı ile Fe<sup>2+</sup> iyonları Fe<sup>3+</sup> iyonlarına oksitlenir (Eşitlik 2.13) (Alibeigi ve Vaezi 2008).



#### **Hidrotermal sentez yöntemi:**

Hidrotermal sentez yöntemi genellikle sulu ortamda manyetik nanopartiküllerin sentezi için kullanılan yöntemdir. Sentez, reaksiyon ısıtıcılarında yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altındaki sulu ortamda gerçekleştirilir (Chen ve ark. 2008). Hidrotermal sentez yönteminin birçok yönetime göre avantajları vardır. Bunlardan bazıları daha kısa sürede sentezlenebilmesi, nihai üründe daha az kirlilik oluşturacağından çevreci olması, partiküllerin şekil ve boyutunun ayarlanabilmesi olarak gösterilebilir (Baig ve ark. 2019).

#### **Mikroemülsiyon yöntemi:**

Manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemleri arasında yer alan bir diğer yöntem mikroemülsiyon yöntemidir. Yağ mikroemülsiyonu yöntemindeki su, kontrol edilebilir boyutlarda ve morfolojideki partiküllerin sentezi için büyük bir eğilime sahiptir. Nanopartiküller, ters yüzey miselleri adı verilen küçük reaktörlerde, bir yüzey aktif madde vasıtasıyla bir organik fazda dağıtılan çok sayıda su damlacıkları halinde sentezlenir. Burada, sentezlenen partiküllerin büyüklüğü ve morfolojisi, su damlacıklarının büyüklüğü ve şekli ile orantılıdır. Bu nedenle, farklı boyutlarda ve morfolojideki partiküller, mikroemülsiyon yöntemi parametrelerinin kontrol edilmesiyle sentezlenebilir. Mikroemülsiyon yöntemini etkileyen en önemli parametreler; misel yapı parametreleri, yüzey aktif madde oranları, sıcaklık, kimyasal bileşim ya da türü, reaktiflerin konsantrasyonu, pH gibi etkilerle birlikte karıştırma yöntemi, oranı, süresi ve hızı olarak gösterilebilir (Beygi ve Babakhani 2017).

#### **Termal bozunma yöntemi:**

Monodispers manyetik partikülleri üretmek için kullanılan, partiküllerin şekli ve boyutu üzerinde kontrol sağlanan bir sentez yöntemidir. Organometalik bileşiklerin, stabilize edici yüzey aktif madde içeren, yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde termal ayrışmaları ile monodispers manyetik nanopartiküller elde edilir. Termal bozunma

yönteminde, sentez işlemi sırasında manyetik nanopartiküller üzerindeki organik kaplamalar ile kontrolsüz partikül toplanması azalır. Bu nedenle  $Fe_3O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  gibi birçok manyetik oksitin sentezlenmesi için uygundur (Shahjuee ve ark. 2019, Sánchez ve ark. 2017).

Uygun bir reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve sıcaklık yayılımı ile birlikte organometalik bileşiklerin, yüzey aktif maddeleri, çözücü özellikleri ve miktarı gibi çeşitli parametreler, manyetik nanopartiküllerin yapısını, morfolojisini ve manyetik özelliklerini etkileyebilir (Shahjuee ve ark. 2019).

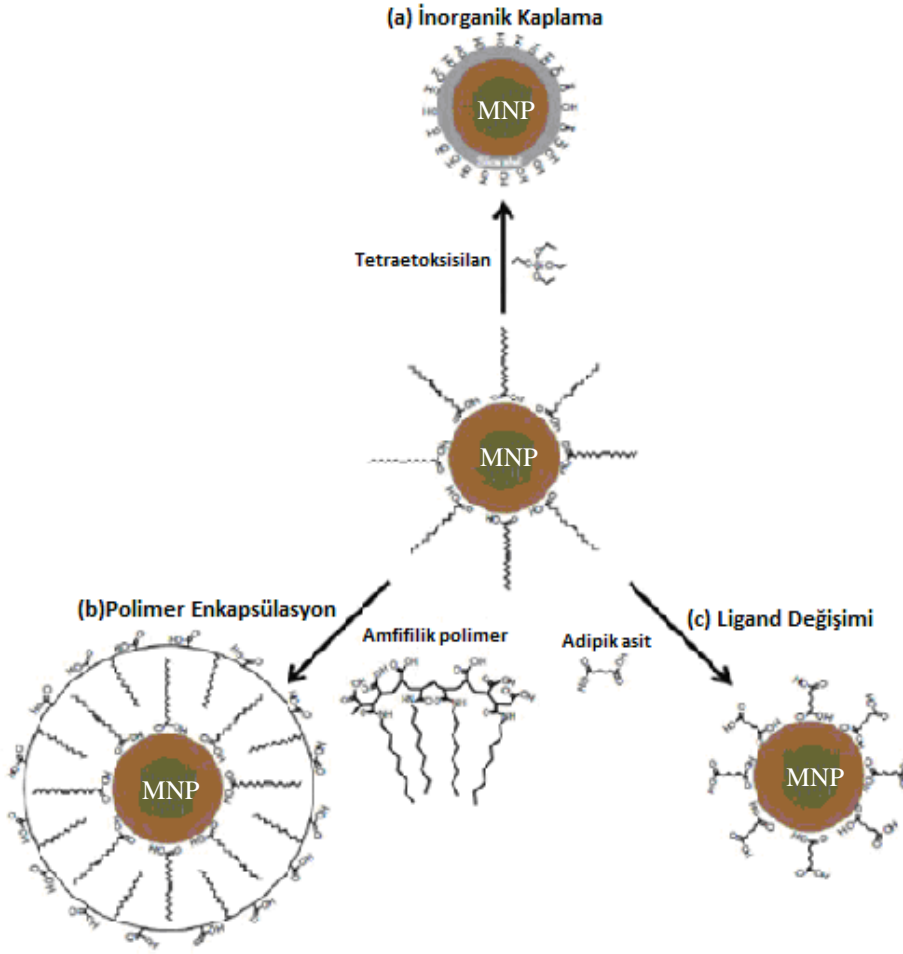
### **2.3.3. Demir oksit nanopartiküllerin kullanım alanları**

Son yıllarda demir oksit nanopartiküller geniş uygulama alanlarında yer almaktadır. Özellikle biyomedikal alanlarda kullanılmaya başlanan demir oksit nanopartiküller, ilaç tedavisinde (McGill ve ark. 2009), hipertermia (kanserli hücre) tedavisinde, teranostik (teşhis) uygulamasında ve manyetik rezonans görüntüleme gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Elrahman ve Mansour 2019). Demir oksit nanopartiküllerin uygulanma alanı olan biyoteknolojik uygulamalar arasında enzim immobilizasyonları, biyosensörler ve biyolojik ayırma yer almaktadır (Laochai ve ark. 2016). Demir oksit nanopartiküllerin bir diğer uygulama alanı ise atık su arıtımı gibi ekolojik uygulama alanlarıdır. Sudaki kirleticilerden olan boyar maddeler, ağır metaller gibi sanayi atıklarının sudan uzaklaştırılması için son dönemlerde sıkça tercih edilmektedir (Liu ve ark. 2019).

### **2.3.4. Demir oksit nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu**

Demir oksit nanopartiküller, yapısal özelliklerinden dolayı havada kolayca okside olma ve topaklanma eğiliminde olan maddelerdir. Demir oksit nanopartiküllerini daha yaygın olarak uygulamak ve stabilitesini sağlamak için, sentez işlemleri sırasında veya sonrasında koruma ve fonksiyonelleştirme işlemleri uygulanır. Bu işlemler arasında demir oksit nanopartiküllerin organik veya inorganik bileşiklerle kaplanması, polimer kompozitlere gömülmesi ya da aktif karbon ile fiziksel ve kimyasal olarak birleştirilmesi gibi yöntemler yer alır. Şekil 2.6' da manyetik nanopartiküllerin üç farklı yüzey modifikasyonu gösterilmektedir.



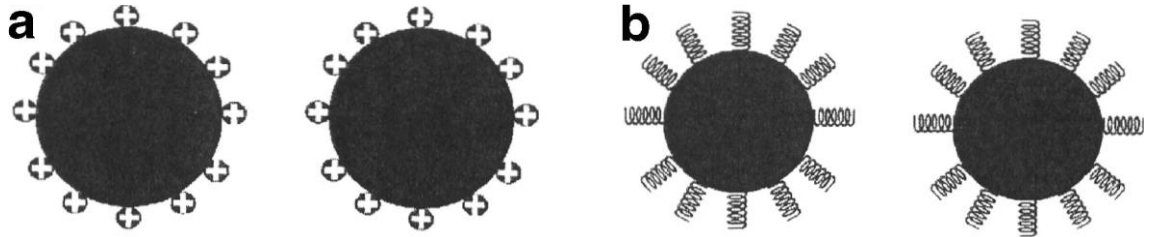


**Şekil 2.6.** Manyetik nanopartiküllerin üç farklı yüzey modifikasyonu (MNP: manyetik nanopartikül) (Kharisov ve ark. 2014)

Organik maddelerin fonksiyonel grupları, demir oksit nanopartikülleri için aktif bölgeler sunabilir, bu da fonksiyonelleşme sürecini mümkün kılar. Demir oksit nanopartiküllerin modifikasyonunda kullanılan organik bileşikler arasında oleik asit, kitosan gibi makromoleküller ve çeşitli biyomoleküller yer almaktadır. Organik bileşikler arasında yer alan polimerler geniş yüzey alanları, düşük iskelet yoğunluğu, yüksek kimyasal stabilitesi ve zengin fonksiyonel grupları (karboksilik asit, fosfatlar, sülfatlar vb.) sayesinde demir oksit nanopartiküllerin modifikasyonu için tercih edilmektedir.

Demir oksit nanopartiküllerin inorganik maddelerle modifikasyonu, yalnızca demir oksit nanopartiküllerin stabilitesini büyük ölçüde arttırmakta ve uygulama alanını genişletmektedir. Fonksiyonel demir oksit nanopartiküllerini hazırlamak için en yaygın

olarak kullanılan inorganik maddeler karbon ve silikadır. Bir silis kabuğu, demir oksit çekirdeklerini hava ile oksidasyonundan ve topaklaşma oluşumundan korumasının yanı sıra, çözelti içindeki demir oksit çekirdeklerine de stabilite sağlar (Qiao ve ark. 2019). Şekil 2.7’ de görüldüğü gibi silika ile kaplama demir oksit nanopartiküllerini iki farklı şekilde stabilize eder: a) elektrostatik itmeyle, b) sterik itmeyle. Sterik kuvveti tahmin etmek ve ölçmek zordur. Polimerler için teorik olarak tanımlanır ve polimerin molekül ağırlığı ile yoğunluğuna bağlıdır. Elektrostatik itme ise zeta potansiyeline çok yakın olan difüzyon potansiyeli ve çözeltinin pH’ ına ve iyonik şiddetine bağlı olan Debye-Hückel uzunluğu hakkındaki bilgiyle takip edilebilir (Laurent, 2008).



Şekil 2.7. a) Elektrostatik itmeyle, b) sterik itmeyle stabilizasyon (Laurent 2008)

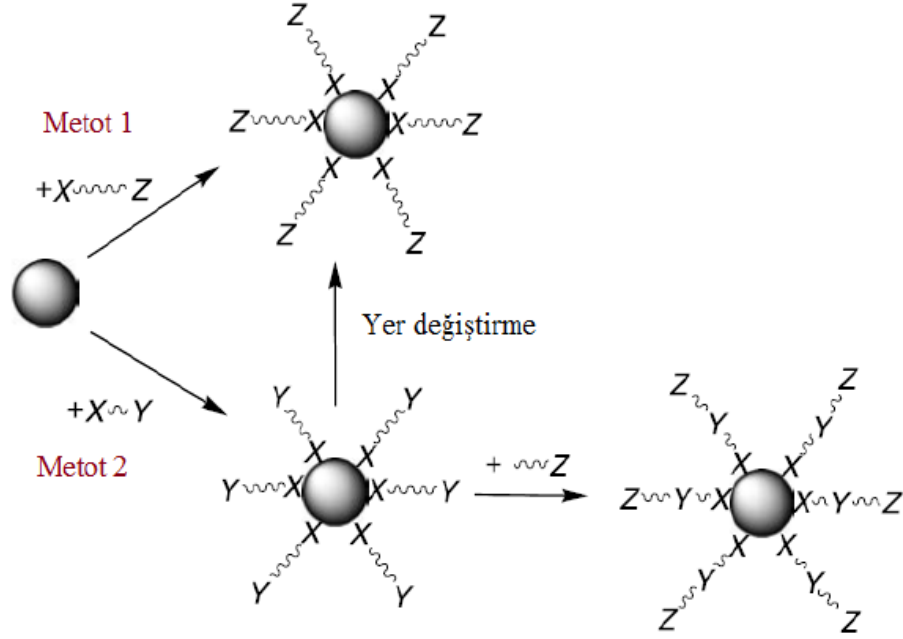
### 2.3.5. Demir oksit nanopartiküllerin fonksiyonelleştirilmesi

Bazı nanomalzemeler mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olsalar da, spesifik uygulamalar için uygun yüzey özelliklerine sahip olmayabilirler. Bu tür malzemelerin yüzeyini değiştirmek gerekebilir. Bunu yapmanın en yaygın yolu, uygun organik grupları yüzey atomlarına eklemektir.

Nanopartikülleri değiştirmek için onları başka bir faz ile uyumlu hale getirmek gerekir. Basit organik gruplar nanopartikülleri topaklaşmaya karşı korumak için yeterlidir. Ancak partikül yüzeyindeki fonksiyonel organik gruplar nanopartiküllerin; moleküller, diğer nanopartiküller, yüzeyler veya katılarla kısıtlı etkileşimine izin verebilir.

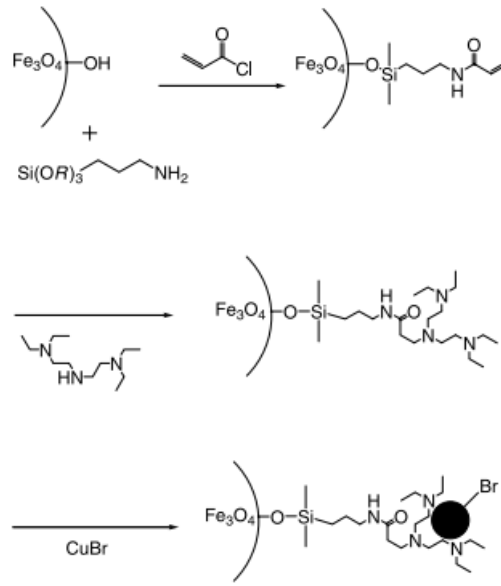
Nanopartikülleri fonksiyonelleştirmek için iki yöntem kullanılabilir. Birinci yöntem ilk basamakta tüm fonksiyonel grupların nanopartikül yüzeyi ile doğrudan reaksiyona girmesidir. Bu yöntemde iki işlevli organik bileşik kullanılması gerekir. Şekil 2.8’ de gösterildiği gibi fonksiyonel grup nanopartikül yüzeyine direkt bağlanmaktadır. Fonksiyonel grubun biri nanopartikül yüzeyine bağlanır diğer grup yüzeyi fonksiyonel

yapar. İkinci yöntemde ise reaksiyon iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta iki işlevli organik bileşiğin bir fonksiyonel grubu nanopartikül yüzeyine bağlanır diğer yüzey ise birleşme yüzeyi olarak görülür. Şekil 2.8’ de görüldüğü gibi sonrasında istenilen başka bir fonksiyonel grup bağlanabilir.



**Şekil 2.8.** Nanopartikülleri fonksiyonelleştirmek için iki metot (Neouze ve Schubert 2008)

Birinci metot tek basamakta gerçekteştiği için daha avantajlı görünebilir. Ancak yüzeyi fonksiyonel yapan grubun nanopartikül yüzeyi ile etkileşime girme ihtimali vardır ve sterik engel oluşturabilir. Birinci metotta kullanılan fonksiyonelleştiricilere tiyol ligantları örnek verilebilir. İkinci metoda Şekil 2.9’ daki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi örnek verilebilir.



**Şekil 2.9.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüzeyinin modifikasyonu, atom transfer radikal polimerizasyonu için bir katalizörün aşılınması (Neouze ve Schubert 2008)

### 2.3.6. Demir oksit nanopartiküllerin karakterizasyon yöntemleri

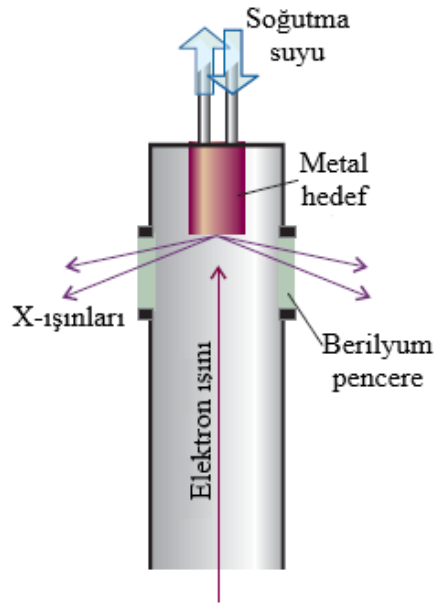
Demir oksit nanopartiküllerin yapısal ve yüzeysel özelliklerinin yanı sıra fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliklerinin belirlenmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu bölümde karakterizasyon yöntemleri ile ilgili temel bilgilerden bahsedilmektedir.

#### X-ışını kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD):

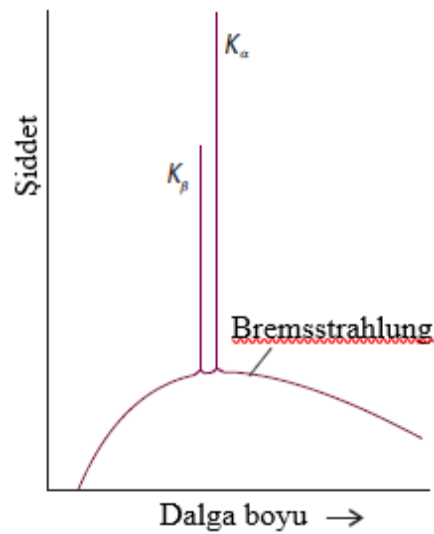
XRD tekniği malzemenin kristalografik yapısı, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi veren bir analitik tekniktir. Bu teknik, düzenli bir dizilime sahip yapılardan X-ışınlarının esnek saçılmasına dayanır (Das 2010).

Kırınım olgusu, dalgaların yolu üzerindeki bir cismin neden olduğu girişimdir ve oluşan şiddet değişimi de kırınım deseni olarak adlandırılır. Kırınımına neden olan cismin boyutları ışığın dalga boyu ile aynı mertebede olduğunda kırınım meydana gelir. X-ışınları 1895’ te Wilhelm Röntgen tarafından keşfedilmiştir. 1912 yılında ise Max van Laue, X-ışınlarının bir kristal içinden geçtiğinde kırılabilirliğini önermiştir. Çünkü X-ışınlarının dalga boylarının ( $10^{-10}$  m) kristaldeki örgü düzlemleri arasındaki uzaklıkla aynı mertebede olduğunu ileri sürmüştür. X-ışınları bir metalin yüksek enerjili elektronlarla bombardımanıyla üretilir (Şekil 2.10). Elektronlar metale dalıp çıktıkça

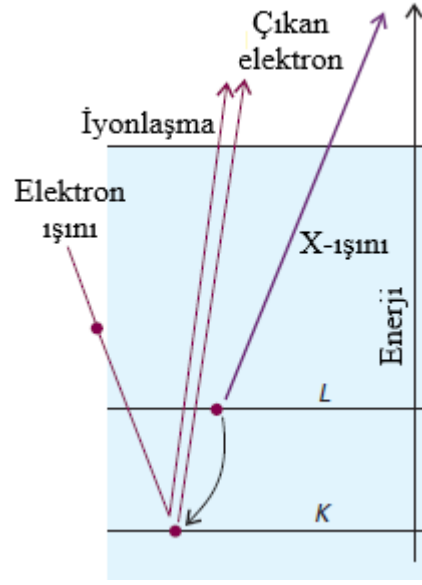
yavaşlar ve Bremsstrahlung adı verilen sürekli bir dalga boyuna sahip ışın üretirler. Sürekli bant üzerinde yüksek şiddette birkaç keskin pik oluşur (Şekil 2.11). Bu pikler, atomların iç tabakalarındaki elektronlarla gelen elektronlar arasındaki çarpışmalardan kaynaklanır. Çarpışma iç tabakadan bir elektron fırlatır ve yüksek enerjili bir elektron boşluğa düşer ve fazla enerjisini de X-ışını fotonu olarak yayar (Şekil 2.12). Eğer elektron K tabakasına ( $n = 1$  kabuğu) düşerse X-ışınları K-ışınması, L ( $n = 2$ ) ve M ( $n = 3$ ) tabakalarına düşerse L ve M ışınmaları olarak adlandırılır (Atkins ve Paulo 2006).



Şekil 2.10. X-ışınlarının oluşumu (Atkins ve Paulo 2006)



Şekil 2.11. Bremsstrahlung ışınması (Atkins ve Paulo 2006)



**Şekil 2.12.** X-ışınlarının oluşumuna katkıda bulunan süreçler (Atkins ve Paulo 2006)

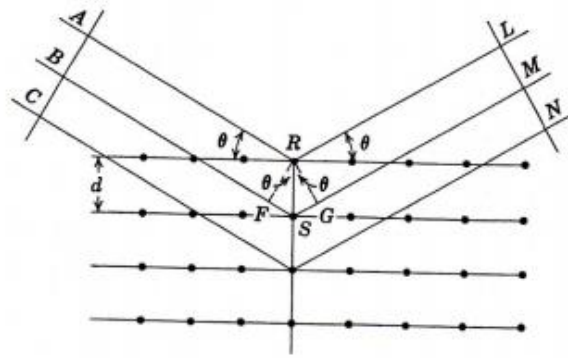
Bragg, X-ışınlarının bir kristaldeki düzlem yığından olumlu girişimden kaynaklanan şiddetli ışık demeti sebebiyle yansıtılmış olduklarını düşünmenin uygun olduğuna işaret etmiştir. Verilen bir düzlem yığını için monokromatik ışınımın yansıyan ışını, X-ışınlarının dalga boyu ve kristaldeki düzlemsel aralık tarafından belirlenen sadece belirli bir açıda olur. Bu değişkenleri korele eden ilişki Bragg eşitliğiyle verilir. Şekil 2.13 referans alındığında, yatay çizgiler  $d$  mesafesiyle ayrılan kristaldeki katmanları temsil eder. ABC düzlemi paralel monokromatik X-ışınlarının gelen demetine diktir, LMN düzlemi de yansıtılan ışına diktir. Geliş açısı değiştikçe, dalgalar LMN düzlemindeki fazdayken bir yansıma elde edilecektir. Yani, farklı düzlemlerden yansıyan ışınlar boyunca ölçülen ABC ve LMN düzlemleri arasındaki mesafe farkı, dalga boyunun tam katları olduğunda gerçekleşir. Bu,

$$FS + SG = n\lambda \quad (2.14)$$

olduğunda mümkündür.  $\sin \theta = \frac{FS}{d} = \frac{SG}{d}$  olduğundan,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.15)$$

Bu önemli denklem, bir kristaldeki düzlemler arasındaki mesafenin ve yansıtılan ışınının verilen bir dalga boyu için maksimum yoğunluğa sahip olduğu açı arasındaki ilişkiyi verir. Yani, tüm X-ışını dalgaları faz içindedir. Eğer  $\lambda$ ,  $2d$ ' den büyükse,  $n$  için bir çözüm yoktur ve kırınım yoktur. Böylece ışık dalgaları kristaller boyunca atomik düzlemler tarafından kırılmaksızın geçer. Eğer  $\lambda \leq d$  ise, X-ışınları uygun olmayan küçük açılarla kırılır. Bragg eşitliği, çeşitli kırılmış ışıkların şiddetini göstermez. Şiddetleri, her bir birim hücredeki atomların doğasına ve düzenlenmesine bağlıdır (Daniels ve Alberty 1975).



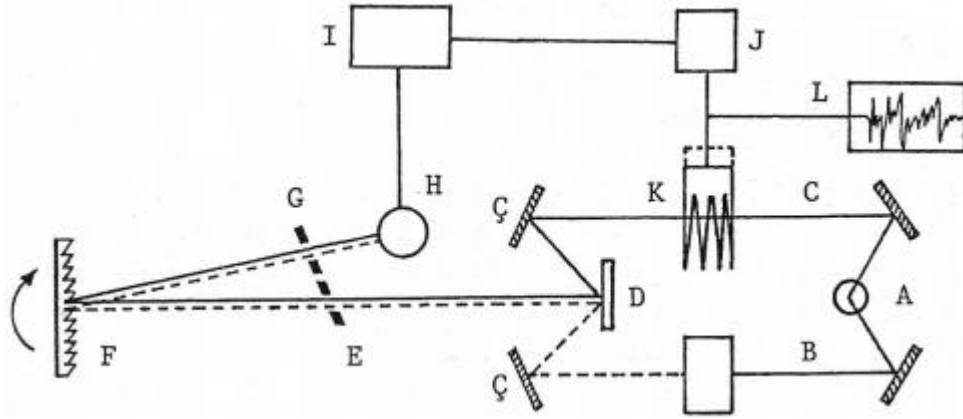
**Şekil 2.13.** Bragg yasasının şematik gösterimi (Daniels ve Alberty 1975)

### **Kırmızı ötesi (infrared) spektroskopisi (Infrared, IR):**

Elektromanyetik spektrumunda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında yer alan kırmızı ötesi ışınması (dalga sayısı  $12500-20 \text{ cm}^{-1}$ ), yakın kırmızı ötesi ( $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), kırmızı ötesi ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak kırmızı ötesi ( $400-20 \text{ cm}^{-1}$ ) olmak üzere üç kısma ayrılır. Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi veren kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerinin uyarılmasından kaynaklanan soğurma spektrumlarıdır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir (Erdik 1998). Bu titreşim hareketleri, bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına (gerilme titreşimi) veya moleküldeki açılarının periyodik olarak değişmesine neden olan (eğilme titreşimi) titreşim hareketleridir (Yıldız 1997).

Günümüzde, kırmızı ötesi spektrumunun kaydı için kullanılan Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile kırmızı ötesi ışınması iki demete ayrılmakta ve

demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğlerinden daha uzun bir yol izlenmesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışınım yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar (Şekil 2.14) (Erdik 1998).

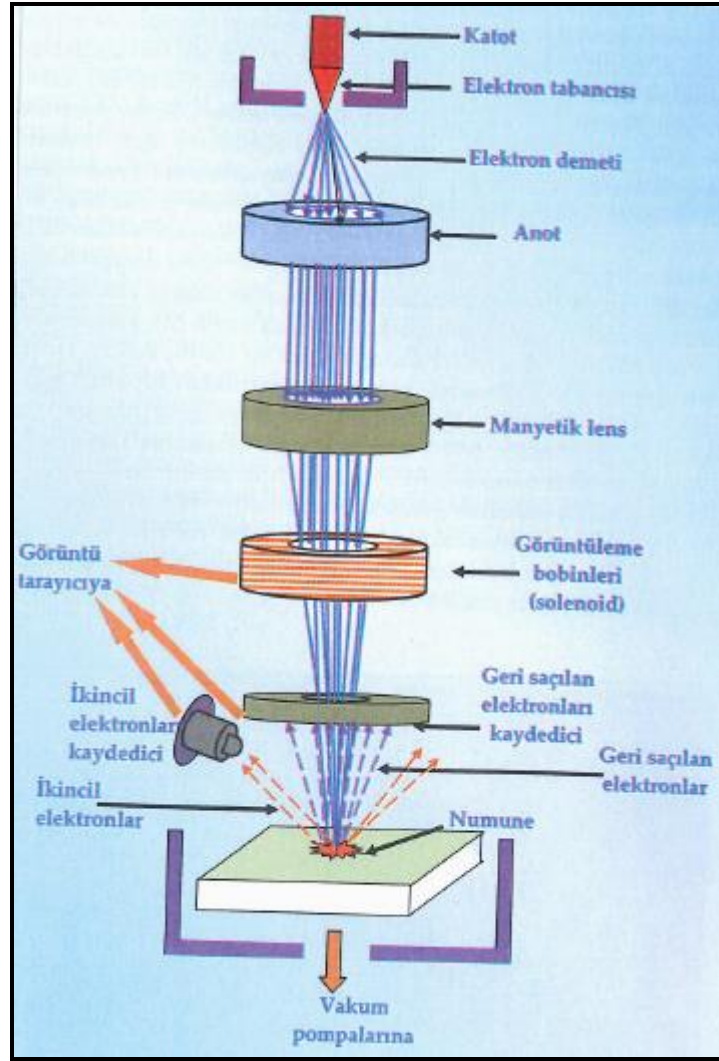


**Şekil 2.14.** FT-IR cihazının şematik gösterimi (Erdik 1998)

### **Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM):**

Şekil 2.15' te görülen SEM tekniğinde, odaklanmış yüksek enerjili elektron demetinin katı numune yüzeyinde neden olduğu sinyal değişimi esas alınır. Elektron demeti ile numune yüzeyi arasındaki etkileşmeler sonucunda oluşan sinyal değişimleri ile yüzeyin kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında bilgi edinilir. Bu sistemde, elektron tabancasından üretilen, yüksek gerilimden dolayı hızlanan, dolayısıyla kinetik enerjisi yüksek elektron demeti elektromanyetik lenslere doğru hızlanır. Bu elektromanyetik lensler, yüklü parçacıkların manyetik alandaki hareketi esas alınarak gelen elektron demetini numune üzerine odaklayacak şekilde ayarlanmışlardır ve bu ayarlama sırasında gerilimde dalgalanmalara neden olurlar ve sonuçta elektronların hızlarında değişimler olur. Numune ile etkileştiğinde yüzeyden yüksek enerjili elektronlar saçılırlar (Aydoğan 2015). Geri saçılan elektronların ve/veya demetin ürettiği numuneden çıkan elektronların sayısı örneğin kimyasal yapısına ve topografisine bağlıdır. Bu elektronlar bir elektron dedektörü tarafından toplanır ve dedektör sinyali, demet konumunun fonksiyonu olarak işlenerek bir görüntü oluşturulur (Kittel 2014).



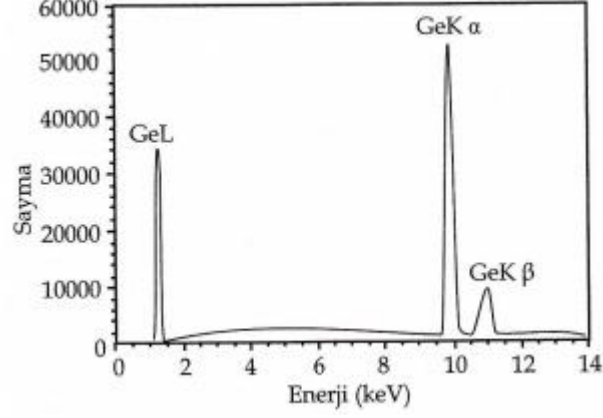


**Şekil 2.15.** SEM sisteminin basit geometrisi (Aydoğan 2015)

### **Enerji dağılımlı X-ışını (EDX):**

Bu teknikte, dış kabuktaki bir elektron bir X-ışını yayınlanması sonucunda daha alt kabuktaki boşluğa atlayarak enerjisini düşürür. Bu yayınlanan X-ışınları, emisyon maruz kalan belirli atomların karakteristiğidir. Bu nedenle bir atomun X-ışınları spektrum çizgilerine bakarak bu atomu belirlemek mümkündür. EDX sistemlerinin çoğu kararlı durumdaki numunede X-ışınları uyarması oluşturmak için aynı elektron demeti kaynağını kullanan SEM ile koordinelidir. Numuneden yayınlanan bir X-ışını dedektör tarafından kaydedilen bir fotoelektron oluşturur. Bu fotoelektron sırasıyla bir elektron-hol çifti oluşturur. Elektron-hol çiftlerinin sayıları veya buna karşılık gelen gerilim pulsunun genliği, gelen foton enerjisi ile orantılıdır. Büyütme, sıralama, saymadan sonra

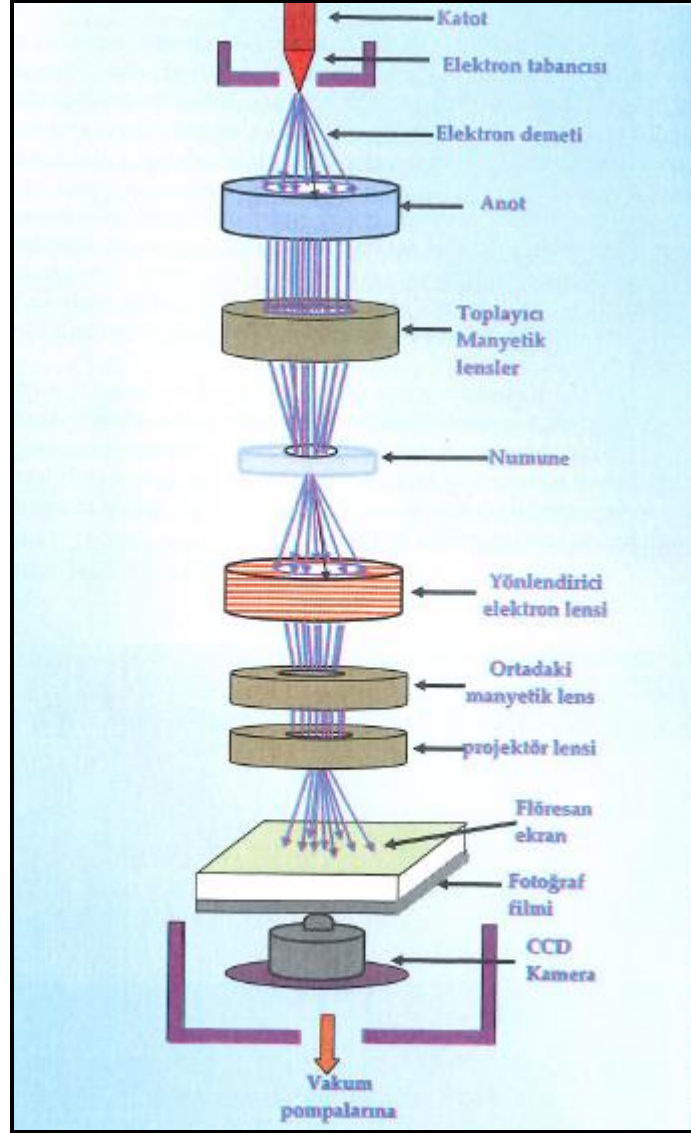
gerilimler aralığındaki pulsları kaydeden son spektrum çizilir (Şekil 2.16) (Aydoğan 2011).



**Şekil 2.16.** Bir EDX ölçümünün örneği (Ge emisyonunun çok sayıdaki çizgileri farklı elektron geçişlerine karşılık gelir) (Aydoğan 2011).

#### **Geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscope, TEM):**

TEM’ de elektron demeti numune içinden geçer ve dedektör levhası üzerine odaklanır (Şekil 2.17). Yani, bir elektron demeti 1000 Å veya çok daha ince bir numune (elektronları geçirebilecek yaklaşık 20-300 nm kalınlığında) yüzeyine yaklaşık 100-1000 keV gerilim altında hızlandırılarak yüksek enerjide çarptığı zaman numune atomları ile elektronlar arasındaki saçılmalar tarzı etkileşimler yanında elektronların numune içinden diğer tarafa geçmesi de söz konusudur. Geçen bu elektronların analizinden yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında bilgi edinilebilir. Örneğin elektronların bazıları etkilenmeden numune içinden diğer tarafa geçebilirken, bazıları numune tarafından soğurulabilir, bazıları da saçılmalara maruz kalabilirler (Aydoğan 2015).

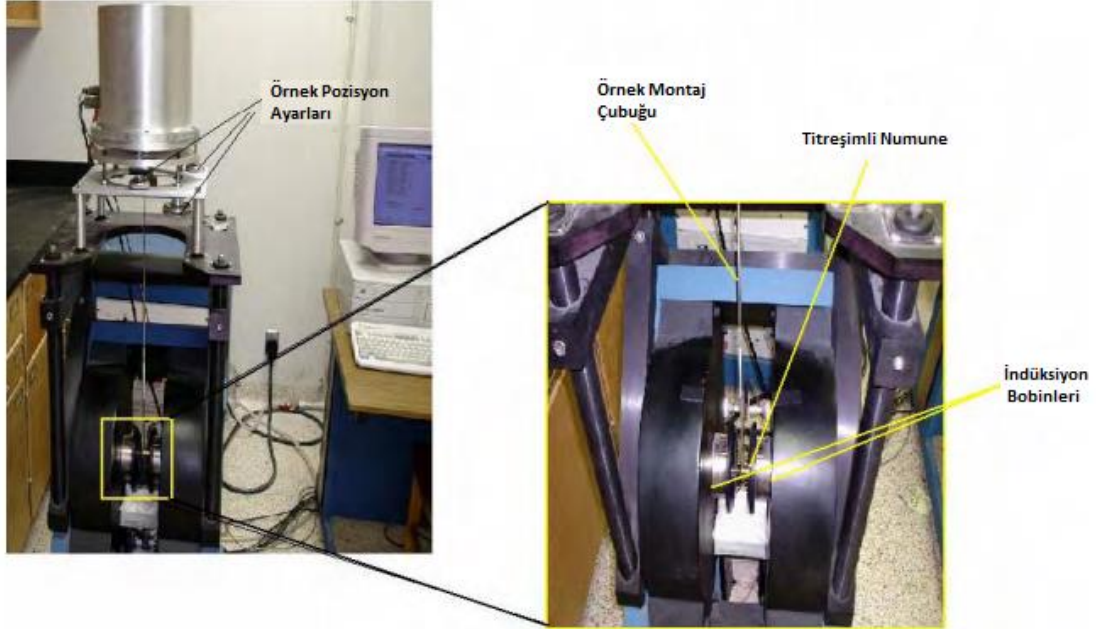


Şekil 2.17. TEM sisteminin basit geometrisi (Aydoğan 2015)

### Titreşimli örnek manyetometrisi (Vibration Sample Magnetometer, VSM):

VSM manyetik indükleme prensiplerine dayanarak histeresis çevriminin oluşturulduğu bir tekniktir. VSM' de, örnek titreşen bir çubuğa tutturulur ve elektromıknatıslar tarafından üretilen manyetik alanda titreştirilir. Manyetik alanın artan büyüklüğü nedeniyle örneğin manyetizasyonu arttıkça akıdaki değişim elektromanyetik alana, bu da örneğin yanlarında yer alan indüksiyon bobinleriyle ölçülen bir voltaj sinyaline neden olur (Şekil 2.18). İndüksiyon bobinleriyle ölçülen sinyal direkt olarak örneğin manyetizasyonu ile orantılıdır ve dış alan şiddetinden bağımsızdır. İndüksiyonu manyetik alan şiddetine karşı grafiğe geçirmek histeresis eğrisine neden olur ki bu da

manyetizasyonun örneğin alan davranışına karşı değişimine karşılık gelir. VSM çok ince filmler ya da çok düşük miktarda manyetik madde içeren örnekler için yeterli hassasiyete sahip olmamasına rağmen, büyük manyetik momentli malzemeler için histeresis ölçümlerini elde etmede güvenilir ve doğru bir metottur (Dunn 2006).



**Şekil 2.18.** Bir VSM cihazının fotoğrafı (Dunn 2006)

### **Zeta potansiyel:**

Kolloidlerin kinetik kararlılığının temel kaynağı, parçacıkların yüzeyi üzerindeki elektrik yükleridir. Bu yüklerden dolayı zıt yüklü iyonlar yaklaşarak kümelenmeye meyillidirler ve bir iyonik atmosfer oluştururlar. İki yük bölgesini ayırt etmek gerekir. Birincisi, kolloidal parçacığın yüzeyine sıkıca bağlanan oldukça hareketsiz iyon tabakasıdır. Bu sert tabakayı oluşturan kürenin yarıçapı kayma yarıçapı olarak adlandırılır ve parçacıkların hareketliliğini belirleyen temel faktördür. Kayma yarıçapında elektrik potansiyelin hacimli kısımdakine oranı zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Üzerlerindeki net yükün sıfır olduğu pH değerine de izoelektrik nokta denir. İkincisi ise, sabit yüklü taneciklerin, zıt yüklü hareketli iyonları çekmesi ile oluşan bir atmosferdir. İçteki yüklü katman ile onu saran yük atmosferine elektriksel çift tabaka denir (Atkins ve Paulo 2006).

## **2.4. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin katı madde yüzeyinde veya sıvı-gaz, sıvı-katı, sıvı-sıvı gibi iki fazlı bir ara yüzeyin üzerinde toplanması olayıdır. Yüzeyde toplanan maddeye adsorplanan madde veya adsorbat, üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği madde ise adsorban veya adsorbent olarak tanımlanır (Demir ve Yalçın 2014).

Doğal ya da sentetik olarak kullanılan birçok adsorban çeşidi mevcuttur ve bunlara yönelik çalışmalar gün geçtikte artmaktadır. Kil, kitosan, kompleks yapıya sahip olan zeolitler, çeşitli ağaç kabukları, perlit gibi doğal yöntemlerle elde edilen adsorban türlerinin yanı sıra; aktif karbon, silika jel, polimerler, çeşitli çamurlar gibi sentetik olarak elde edilen adsorban çeşitleri de bulunmaktadır (Demir ve Yalçın 2014, Lin ve Juang 2009).

Adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki fiziksel, kimyasal veya elektrostatik çekim kuvvetleri ile oluşabilir. Fiziksel ve elektrostatik adsorpsiyon türleri düşük adsorpsiyon ısı ile yüzeye nispeten zayıf bağlar oluşturan (van der Waals) etkileşimlerken, kimyasal adsorpsiyon yüksek adsorpsiyon ısı ile iyonik veya kovalent bağlanmayı içeren daha güçlü etkileşimlerdir. Fiziksel adsorpsiyonda, kimyasal adsorpsiyonda olduğu gibi elektron paylaşımı yapılmaz ve genellikle tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonun ise tersinir olma ihtimali oldukça düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı ya da tek tabakalı olabiliyorken, kimyasal adsorpsiyon sadece tek tabakalı olarak gerçekleşir (Karge ve Weitkamp 2008).

Adsorpsiyon yüzey yükünden etkilendiği gibi yüzey alanından da etkilenmektedir. Adsorbe edilen malzeme miktarı yüzey ile doğrudan orantılıdır. Yüzey alanı küçükse adsorpsiyon küçüktür ve yüzey alanı arttıkça büyür (Çelebi 2007).

### **2.4.1. Adsorpsiyona etki eden faktörler**

Adsorpsiyon verimliliğine etki eden birden fazla değişken bulunmaktadır. Adsorpsiyon işleminde değişkenlerin etkisinin bilinmesi adsorpsiyon süreci için son derece önemlidir. Bu değişkenlerin özellikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

**Adsorbannın özellikleri:** Doğal ve sentetik çeşitleri bulunan adsorbanlar genelde ekolojik, kolay temin edilebilir, geri dönüşümü mümkün, yüksek yüzey alanına, geniş hacme ve gözeneğe sahip olmalıdır. Doğal adsorbanlara zeolit, kil, perlit vb. inorganik adsorbanlarla birlikte selüloz, kitosan, çeşitli ağaç kabukları ve meyveler, fabrikalardan çıkan küller gibi örnekler verilebilir. Fiyat düşüklüğü açısından fayda sağlayan doğal adsorbanların temin edilmesi de sentetik adsorbanlara göre daha kolaydır. Ancak kullanım alanı daha dardır.

Sentetik adsorbanlar genellikle temin edilmesi daha zor, fiyat açısından daha pahalı adsorbanlardır. Üzerinde çalışmaları hızla devam eden ve maliyetleri daha düşük olarak üretilen aktif karbon, silika jeller, alüminyum oksitler sentetik adsorbanlara örnek olarak verilebilir. Doğal adsorbanlara göre faydası kullanım alanına uygun özelliklerde oluşturulabilmeleridir (Demir ve Yalçın 2014).

Adsorbanların fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyonu etkileyen etmenler arasındadır. Adsorpsiyon yüzey üzerinde toplanma olayıdır. Dolayısıyla tanecik boyutu ne kadar küçükse yüzey alanı ve adsorpsiyon o ölçüde büyük olur. Bundan dolayı yüksek yüzey alanına ve hatta büyük gözenekli yapıya sahip adsorbanlar daha fazla taneciği toplayarak adsorpsiyon verimliliğini artırır. Adsorbannın fiziksel özellikleri arasında yer alan yüzey alanı, gözenek genişliği ve hacmi arttıkça adsorpsiyon kabiliyeti artar. Gözenekler genişledikçe adsorplanan madde gözeneklerin içine yerleşerek daha fazla maddenin yüzeyinde toplanmasını sağlar. Gözenek yapısının daralmasıyla adsorplanan maddenin gözeneklerin içine girmesi zorlaşacağından adsorban yüzeyinde toplanma eğilimi gösterir (Ip ve ark. 2009).

**Adsorplanan maddenin özellikleri:** Adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyonun verimli gerçekleşmesi için önem arz etmektedir. Adsorplanan maddenin konsantrasyonu, çözünürlüğü, fonksiyonel grupları, molekül büyüklüğü adsorpsiyona etki eder. Çözünürlükteki artış adsorplanacak maddenin adsorbana karşı olan yönelimini azaltır. Suya karşı yüksek afiniteye sahip olan polar gruplar genellikle adsorpsiyonu azaltır. Adsorplanacak maddenin moleküler yapısı adsorpsiyon derecesinin belirlenmesinde önemlidir. Genellikle dallı zincirli bileşikler düz zincirli bileşiklere göre daha fazla adsorbe olma eğilimindedir (Wang ve ark. 2005).

**pH etkisi:** Pek çok adsorbat çözeltide iyonik formda bulunur ve çözünürlükleri de dissosiyasyon derecesine bağlıdır. Adsorpsiyon düzeyi de adsorbanın yüzey yükünden oldukça etkilenir ki bu da çözeltinin pH değerine oldukça bağlıdır (Li ve ark. 2014). Örneğin Asit Orange 7 (AO7) ve Asit Orange 10 (AO10) asit boyalarının adsorpsiyon sürecinin mekanizmaları boya iyonlarıyla adsorbanın amino grupları arasındaki etkileşime dayanmaktadır. İlk önce sulu çözeltide asit boyalar çözünür, sülfonat grupları (D-SO<sub>3</sub>Na) dissosiyasyon olur ve anyonik boya iyonlarına dönüşür (Eşitlik 2.16). Asidik ortamda amino grupları protonlanır (Eşitlik 2.17). Adsorpsiyon süreci bu iki zıt yüklü iyon arasındaki elektrostatik çekimle yürür (Eşitlik 2.18).



Ayrıca adsorban sıfır yük noktasının altındaki pH' larda pozitif yüklü olup -NH<sub>2</sub> gruplarının çoğu protonlanır ve anyonik boyaların adsorpsiyonunu destekler. Üzerindeki pH' larda ise protonlanmış -NH<sub>2</sub> grubu sayısı düşer ve ortamda bolca bulunan -OH iyonları anyonik sülfonik gruplarla yarışmak üzere mevcut olur, böylece adsorpsiyon düşer (Zhou ve ark. 2011).

**Temas süresi:** Adsorpsiyonu etkileyen bir diğer önemli faktör temas süresidir. Genellikle adsorpsiyon kapasitesi, adsorban ve adsorplanan maddenin temas süresinin uzamasıyla artar. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında adsorplanan madde miktarında değişim gözlenmez (Crini ve Badot 2008). Çünkü bu noktada adsorplanan madde miktarı ile desorplanan madde miktarı dinamik bir denge halindedir.

**Başlangıç adsorbat derişimi:** Başlangıçtaki adsorbat derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesinde azalma ve adsorpsiyon kapasitesinde artma meydana gelmektedir (Rao ve ark. 2008). Adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış konsantrasyon gradientinin yüksek itici gücüne atfedilir (Zhu ve ark. 2010).

**Adsorban miktarı:** Adsorban miktarındaki artış adsorplama verimini arttırırken adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe yol açmaktadır (Rao ve ark. 2008). Bu artış, artan yüzey alanına ve daha fazla adsorpsiyon bölgesi ile ilişkilendirilir. (Sun ve ark. 2015).

**Karıştırma hızı:** Karıştırma hızı adsorpsiyonda önemli bir etken olup adsorplanacak maddenin çözelti içerisindeki dağılım oranını etkiler. Karıştırma hızı arttıkça çalkalanma derecesi de artış gösterir ve moleküllerin çarpışma olasılığı artarak adsorpsiyonu güçlendirir (Crini ve Badot 2008).

**Sıcaklık:** Sıcaklığın etkisi adsorpsiyon türünün endotermik ya da ekzotermik olmasına göre değişiklik gösterebilir. Genel olarak ekzotermik tepkime olan adsorpsiyon sıcaklık artışıyla azalma eğilimindedir. Endotermik olması durumunda sıcaklıkla doğru orantılıdır (Karge ve Weitkamp 2008).

#### **2.4.2. Adsorpsiyonun modellenmesi (İzoterm eğrileri)**

Adsorpsiyon sıcaklık, pH, derişim, karıştırma hızı, adsorban ve adsorbat özellikleri gibi birçok fizikokimyasal faktörün etkisindedir. Bu faktörlere bağlı gerçekleşen adsorpsiyon olayları, adsorpsiyon izotermi denilen bağıntılar ile anlatılmaktadır. Sabit sıcaklık altında adsorban ile dengedeki adsorplanan madde miktarının konsantrasyon ya da basınçla değişimini gösteren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir (Demir ve Yalçın 2014).

Adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, BET, Toth ve Redlich-Peterson gibi birçok adsorpsiyon modeli mevcuttur. Bu denge izotermi denklemleri, deneysel adsorpsiyon verilerini tarif etmek için kullanılır. Farklı denklem parametreleri ve bu modellerin altında yatan termodinamik varsayımlar, çoğu zaman hem adsorpsiyon mekanizması hem de adsorbanın yüzey özellikleri ve afinitesi hakkında fikir verir. Bunlar arasında kullanımı en çok tercih edilen Langmuir ve Freundlich izotermidir (Crini ve Badot 2008).

#### **Langmuir izotermi:**

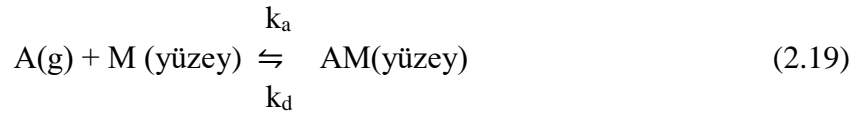
Langmuir izoterm modeli Irving Langmuir tarafından 1916 yılında önerilmiştir. (Langmuir 1918). Langmuir modeli başlangıçta aynı adsorpsiyon enerjisine sahip iyi



tanımlı bölgesel adsorpsiyon bölgeleri üzerinde gerçekleşen, yüzey kaplamasından bağımsız, adsorbe olmuş moleküller arasında etkileşimin olmadığı kemisorpsiyonu belirtmek için geliştirilmiştir. Daha sonra bu izoterm tüm adsorpsiyon bölgelerinin enerjistik olarak özdeş olduğu (tek tabakalı adsorpsiyon) ve adsorpsiyonun yapısal olarak homojen adsorban üzerinde gerçekleştiği varsayımına dayanmıştır (Li ve ark. 2008). Langmuir izoterm modelinin türetilmesindeki varsayımları özetlemek gerekirse (Dachs ve Bayona 1997) ;

- Adsorbe edilmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur,
- Yüzeydeki tüm bölgelerde adsorpsiyon aynı mekanizmadan kaynaklanır,
- Adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşir,
- Adsorpsiyon aktivitesindeki bazı farklılıklar, farklı büyüme veya çarpışma olasılıkları mevcut olmasına rağmen, tüm yüzey veya aktif bölgeler enerji açısından eşit ve homojendir.

Adsorpsiyon için dinamik denge Eşitlik 2.19 ile ifade edilir.



Burada A, adsorplanan madde molekülleri, M ise yüzeydir. Hız sabitleri adsorpsiyon ve desorpsiyon için sırasıyla  $k_a$  ve  $k_d$  ile gösterilir (Atkins ve Paulo 2006). Langmuir tarafından verilen izoterm denklemi Eşitlik 2.20' deki gibidir (Dada ve ark. 2012).

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.20)$$

Langmuir adsorpsiyon parametreleri, Langmuir denkleminin lineer forma dönüştürülmesiyle belirlenir (Eşitlik 2.21):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (2.21)$$

Burada;

$C_e$ : denge durumunda çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L),

$q_e$ : dengede adsorbanın gramı başına adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g),

$Q_{\max}$  : adsorbanın gramı başına adsorbe edilen maksimum adsorbat miktarı (mg/g),

$K_L$ : Langmuir izoterm sabiti (L/mg).

$Q_{\max}$  ve  $K_L$  değerleri,  $C_e$  ve  $C_e/q_e$ 'nin Langmuir grafiğinin eğiminden ve kesim değerinden hesaplanır.

Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan  $R_L$  faktörü cinsinden ifade edilebilir (Eşitlik 2.22).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.22)$$

Burada;

$C_0$ : başlangıç konsantrasyonu,

$K_L$ : adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (Langmuir izoterm sabiti),

$R_L$  değeri adsorpsiyon niteliğini gösteren bir parametredir. Adsorpsiyon niteliğinin  $R_L > 1$  ise olumsuz,  $R_L = 1$  ise doğrusal,  $0 < R_L < 1$  ise uygun ve  $R_L = 0$  ise geri çevrilemez olduğunu gösterir.

### **Freundlich izotermi:**

Freundlich izotermi, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlayan ilişkiyi anlamak için kullanılır ve tek tabakanın oluşumu ile sınırlı değildir. Bu izoterm modelinde heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon afinitesi eşit olarak dağılmamaktadır ve çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Heterojen yüzeylerde uygulanabilen Freundlich denklemi Eşitlik 2.23' te verilmiştir (Tahir ve ark. 2016).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.23)$$

$K_F$ : Freundlich denge sabitini (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> ifade eder.  $C_e$ ; dengede çözeltideki adsorplanan madde derişimi (mg/L),  $q_e$ ; denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $n$  ise adsorpsiyon etkinliğini gösteren Freundlich sabitidir.  $n > 1$  durumu uygun adsorpsiyon koşulunu gösterir.

Freundlich denkleminin logaritmik şekli Eşitlik 2.24' te ifade edildiği gibidir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.24)$$

### 2.4.3. Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi

Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ve adsorplanan madde etkileşimine bağlıdır (Ho 2004), çünkü kimyasal reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve reaksiyon hızını etkileyen faktörler hakkında bilgi sağlar.

Literatürde adsorpsiyon süreçleri için üç kinetik model yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kinetik modelleri; yalancı (pseudo) birinci dereceden kinetik model (Lagergren model), yalancı (pesudo) ikinci dereceden kinetik model (Ho ve McKay model) ve parçacık içi difüzyon modelidir (Webber ve Morris modeli). Bu kinetik modeller adsorpsiyon yüzeyi, kimyasal reaksiyon veya difüzyon mekanizmaları gibi adsorpsiyon sürecinin kontrol mekanizmasını incelemek için kullanılır.

Adsorpsiyon kinetiği özellikle su kirliliği kontrolünde ve arıtımında önemli katkılarda bulunur (Crini ve Badot 2008).

#### **Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model:**

Sıvı-katı adsorpsiyon sistemi için katı yüzeylerde adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak ve formüle etmek için birçok girişimde bulunulmuştur. 1898'de Lagergren, oksalik asit ve malonik asidin kömür üzerine adsorpsiyonu için birinci dereceden oran denklemini sunmuştur (Ho 2004).

Lagergren'in kinetik denklemi, adsorplanan bir maddenin sulu bir çözeltiliden adsorpsiyonu için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Lagergren sıvı-katı adsorpsiyon sistemi için yalancı birinci dereceden kinetik denklemini Eşitlik 2.25' deki gibi ifade etmiştir.

$$\frac{dx}{dt} = k (X - x) \quad (2.25)$$

X (mg/g): dengedeki adsorpsiyon kapasitesi,

$x$  (mg/g):  $t$  zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi,

$k$  ( $\text{dak}^{-1}$ ): yalancı birinci dereceden adsorpsiyon oran sabitidir.

Eşitlik 2.26,  $t = 0$  ile  $t = t$  ve  $x = 0$  ile  $x = x$  arasındaki sınır koşullarıyla birleştirildiğinde:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = kt \quad (2.26)$$

ve

$$x = X(1 - e^{-kt}) \quad (2.27)$$

eşitliğin lineer formu (Ho 2004);

$$\log(X - x) = \log(X) - \frac{k}{2.303}t \quad (2.28)$$

yalancı birinci derece denklemin en çok kullanılan lineer şekli (Crini ve Badot 2008):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2.29)$$

Buradaki  $q_e$ ,  $q_t$  ve  $k_1$  sırasıyla; dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $t$  zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve yalancı birinci derece hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ ) olarak gösterilir.

Eşitlik 2.29' daki  $t$ ' ye karşı  $\log(q_e - q_t)$  değerleri grafiğe geçirilirse eğim ve kesim değerlerinden  $k_1$  ve  $q_e$  bulunur.

### **Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model:**

Ho ve McKay tarafından önerilen bu kinetik model, katı maddenin adsorpsiyon süresi ve adsorpsiyon kapasitesine bağlı olduğunu ileri sürmektedir. Kinetik denklemini Eşitlik 2.30 ile ifade edilmektedir (Ho 2006).

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_2[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (2.30)$$

Burada  $(P)_t$ ; t anında adsorbanda bulunan aktif bölge sayısı,  $(P)_0$  ise başlangıçta bulunan aktif bölge sayısıdır.

Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanda yer alan aktif grupların sayısı ile orantılıdır. Böylece yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model Eşitlik 2.31 ile ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.31)$$

$k_2$ ; adsorpsiyon hız sabiti (g/mgdak),  $q_e$ ; dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $q_t$ ; t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)'dir.  $q_t = 0$  ( $t = 0$  iken) ve  $q_t = q_e$  ( $t = t$  iken) durumunda lineer olmayan Eşitlik 2.32 elde edilir.

$$q_t = \frac{k q_e^2 t}{1 + q_e k t} \quad (2.32)$$

Adsorpsiyon çalışmasının bu modele uygunluğu integre edilmiş ve doğrusallaştırılmış Eşitlik 2.33 ile belirlenir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.33)$$

#### 2.4.4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi ve termodinamik parametreler

Bir maddenin adsorpsiyon özellikleri Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) gibi termodinamik parametrelerle ifade edilebilir (Crini ve Badot 2008). Yüzeylerin ve arayüzlerin termodinamiği ile ilgili çalışmalar van't Hoff denklemi ile açıklanmaktadır (Nuri ve ark. 2019). van't Hoff denklemi kullanılarak adsorpsiyon işlemi için Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişimleri aşağıdaki denklemler ile bulunur.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.34)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.35)$$

Burada R evrensel gaz sabitidir (8,314 J/molK), T mutlak sıcaklıktır (K) ve K termodinamik denge sabitidir. Eşitlik 2.34' ün Eşitlik 2.35' te yerine konulmasıyla van't Hoff denklemi elde edilir.

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.36)$$

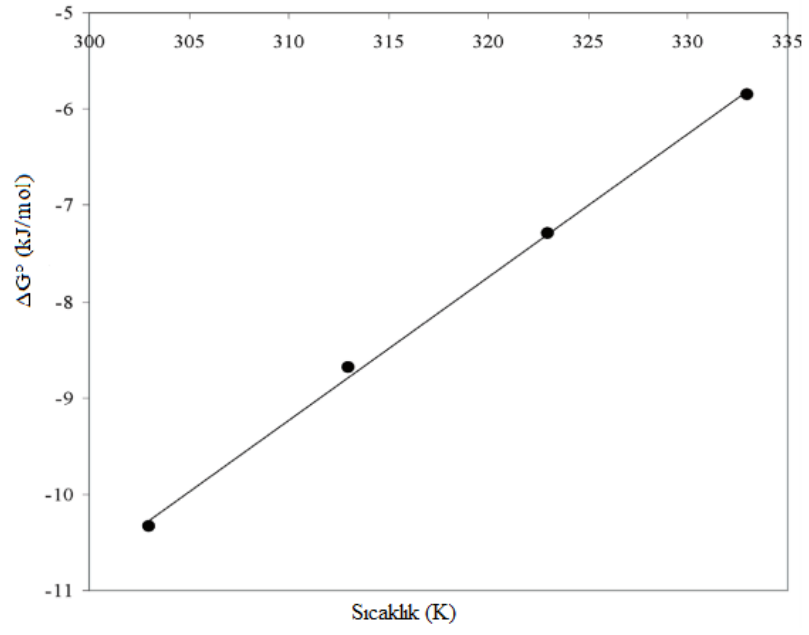
1/T' ye karşılık ln K grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişimleri hesaplanır.

Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi elde etmek için denge sabiti hesaplanır. Farklı sıcaklıklarda en uygun modelden, denge sabiti, belirli bir sıcaklıkta her izoterm için bir tane elde edilir. İzotermi elde edilen bu denge sabiti, van't Hoff denkleminde uygulanacak şekilde boyutsuz olmalıdır (Lima ve ark. 2019).

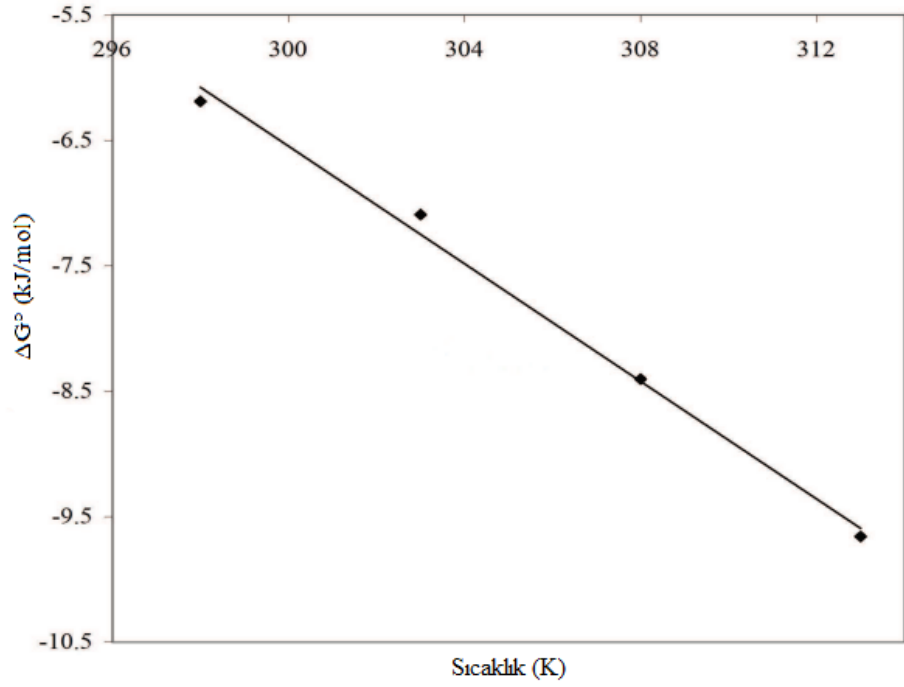
$$K = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.37)$$

$C_a$ , denge anında adsorplanmış madde konsantrasyonudur (mg/L) ve  $C_e$ , çözeltideki denge anında adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonunu simgeler (mg/L).

Etkin bir adsorpsiyonun gerçekleşmesi için, adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi, ( $\Delta G^\circ$ ), negatif olmalıdır. Pratik olarak, sıcaklık arttıkça negatif  $\Delta G^\circ$  değerindeki azalma adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu gösterir. Bu olasıdır, çünkü çözeltideki adsorbat molekülü ya da iyonlarının mobilitesi sıcaklık yükseldikçe artar ve adsorbatın adsorban üzerindeki afinitesi yüksek sıcaklıklarda fazla olur. Tam tersine sıcaklık arttıkça negatif  $\Delta G^\circ$  değerindeki artış düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha kolay olduğunu vurgular (Şekil 2.19 ve 2.20).



**Şekil 2.19.** Ekzotermik bir işlem için Gibbs serbest enerji değişimine ( $\Delta G^0$ ) karşı sıcaklık grafiği (Saha ve Chowdhury 2011)



**Şekil 2.20.** Endotermik bir işlem için Gibbs serbest enerji değişimine ( $\Delta G^0$ ) karşı sıcaklık grafiği (Saha ve Chowdhury 2011)

Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu ima ederken, pozitif değer de endotermik olduğunu gösterir. Katı-sıvı sisteminde adsorpsiyon süreci iki sürecin kombinasyonudur: (a) önceden adsorbe olmuş su (çözgen) moleküllerinin desorpsiyonu ve (b) adsorbat türlerinin adsorpsiyonu. Endotermik süreçte, adsorbat türleri birden fazla su molekülüyle yer değiştirerek adsorbe olurlar ki, bu da adsorpsiyon sürecinin endotermikliğine neden olur. Böylece  $\Delta H^\circ$  pozitif olur. Ekzotermik süreçte, bağın kırılması esnasında absorplanan toplam enerji adsorbat ve adsorban arasındaki bağın oluşumu sırasında salınan toplam enerjiden küçüktür, bu da ekstra enerjinin ısı şeklinde salınmasıyla sonuçlanır. Böylece  $\Delta H^\circ$  negatif olur.  $\Delta H^\circ$  büyüklüğü aynı zamanda sorpsiyon türü hakkında da fikir verir. Fiziksel adsorpsiyon boyunca gelişen ısı yoğunlaşma ısıyla, 2,1 – 20,9 kJ/mol, aynı mertebede olurken, kemisorpsiyon ısı ise genelde 80 – 200 kJ/mol aralığına denk gelmektedir. Ancak pek çok ağır metal iyonunun ve sentetik boya moleküllerinin çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonu yalnız fiziksel ya da yalnız kimyasal adsorpsiyon süreci olmasından ziyade fizikokimyasal-adsorpsiyon sürecine atfedilmektedir.

Pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri adsorbanın adsorbat türlerine karşı afinitesini yansıtır. Ayrıca, pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri katı/çözelti arayüzeyinde adsorbat ve adsorbandaki bazı yapısal değişikliklerle birlikte düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorbat türleriyle yer değiştiren adsorplanmış çözgen molekülleri adsorbat türleri tarafından kaybedilenden daha fazla öteleme entropisi kazandırır. Böylece sistemin düzensizliğini yaygınlaştırır. Pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri aynı zamanda adsorplanan türlerin serbestlik derecesinde artışa da işaret eder. Negatif  $\Delta S^\circ$  değeri, adsorpsiyon sürecinin entalpi istekli olduğunu önerir. Ayrıca, negatif  $\Delta S^\circ$ , katı/sıvı arayüzeyinde adsorbat türlerinin katı fazdan sıvı faza kurtulmasına neden olur ki böylece adsorplanan adsorbat miktarı azalır (Saha ve Chowdhury 2011).

## **2.5. Boyar Madde ve Özellikleri**

Boyar maddeler, rengi oluşturan kromofor ve boyayı kumaş yüzeyine bağlayan fonksiyonel gruptan oluşan moleküllerdir. 1876 yılında Witt tarafından kromofor grup teorisi oluşturuldu. Renk veren anlamına gelen doymamış gruplara kromofor, renk arttırıcı gruplara (-OH, -NH<sub>2</sub>, -SH vb.) ise oksokrom denilmektedir. Bu grupları taşıyan bileşikler ise kromojen olarak adlandırılır. Kromoforların renk verici grupları



Çizelge 2.2' de gösterilmektedir. Moleküller görünür bölgede ( $\lambda = 400-750 \text{ nm}$ ) ışığı absorplaması ile göze renkli görünürler (Başer ve İnanıcı 1990).

**Çizelge 2.2.** Renk verici kromofor gruplar

<b>Kromofor Gruplar</b>	<b>İçerdikleri Gruplar</b>
Nitrozo grubu	-NO
Nitro grubu	-NO <sub>2</sub>
Azo grubu	-N=N-
Etilen grubu	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O
Karbamino (Karbon-azot grubu)	=C=NH ve -CH=N-
Tiyokarbonil (Kükürt grubu)	=C=S ve $\equiv\text{C-S-S-}$

Kimyasal yapı veya kromofor esas alınarak yaklaşık 30 farklı boya grubu ayırt edilebilir. Azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), antrakinon, ftalosiyanın ve triarilmetan boyaları kantitatif olarak en önemli gruplardır (Van der Zee ve ark. 2001).

### 2.5.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapıları gibi çeşitli karakteristik özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerine göre üç şekilde sınıflandırılabilirler (Van der Zee ve ark. 2001).

1.) Boyar Maddelerin Çözünürlük Özelliğine Göre Sınıflandırılması: Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere iki şekilde incelenir.

a) Suda Çözünen Boyar Maddeler: Yapısında en az bir tane tuz oluşturabilecek grup taşıyan boyar maddeler suda çözünebilme özelliği gösterir. Bunlar üç sınıfta incelenir.

- i. Anyonik suda çözünen boyar maddeler
- ii. Katyonik suda çözünen boyar maddeler
- iii. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

b) Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler: Kullanım alanlarına göre 6 farklı grupta incelenir.

- i. Substratta çözünen boyar maddeler
- ii. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- iii. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- iv. Polikondenzasyon boyar maddeleri
- v. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- vi. Pigmentler

2.) Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması :

- a) Bazik (katyonik) Boyar Maddeler
- b) Asidik Boyar Maddeler
- c) Direkt Boyar Maddeler (Substantif Boyar Maddeler)
- d) Mordan Boyar Maddeler
- e) Reaktif Boyar Maddeler
- f) Küpe Boyar Maddeler
- g) İnkışaf Boyar Maddeler
- h) Metal Kompleks Boyar Maddeler
- i) Dispersiyon Boyar Maddeler
- j) Pigment Boyar Maddeler

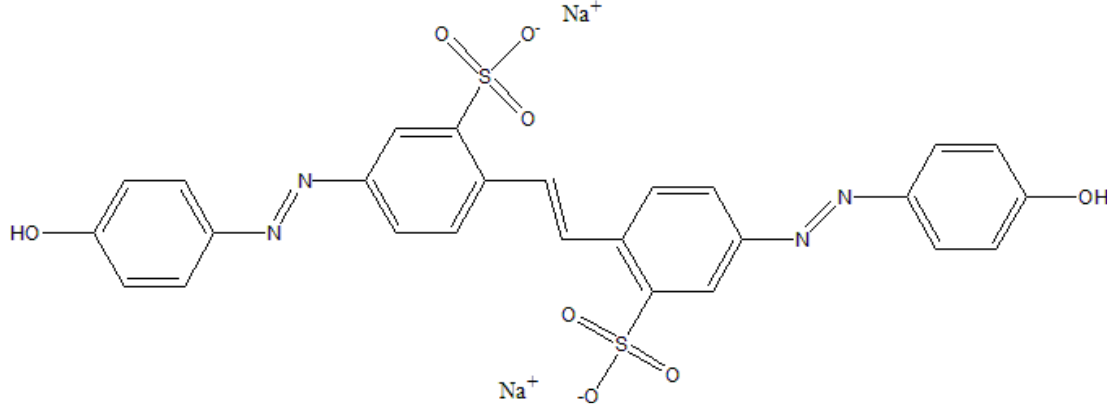
3.) Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması:

- a) Azo Boyar Maddeler
- b) Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler
- c) Polimetin Boyar Maddeler
- d) Arilmetin Boyar Maddeler
- e) Azo Annulen Boyar Maddeler
- f) Karbonil Boyar Maddeler
- g) Kükürt Boyar Maddeler

**2.5.2. Anyonik azo boyar madde brilliant yellow**

Brilliant Yellow (BY), azo bileşiklerinin geniş bir ailesinden olan suda çözünür anyonik bir boyadır. Kimyasal formülü  $C_{26}H_{18}N_4Na_2O_8S_2$  ve mol kütlesi 624,55 g/mol'dür. Yapılarında sadece bir tane  $-N=N-$  bağı içeren pek çok azo boyar maddesinden farklı

olarak Şekil 2.21’de görüldüğü gibi aromatik halkaları birbirine bağlayan iki azo köprüsü içerir.

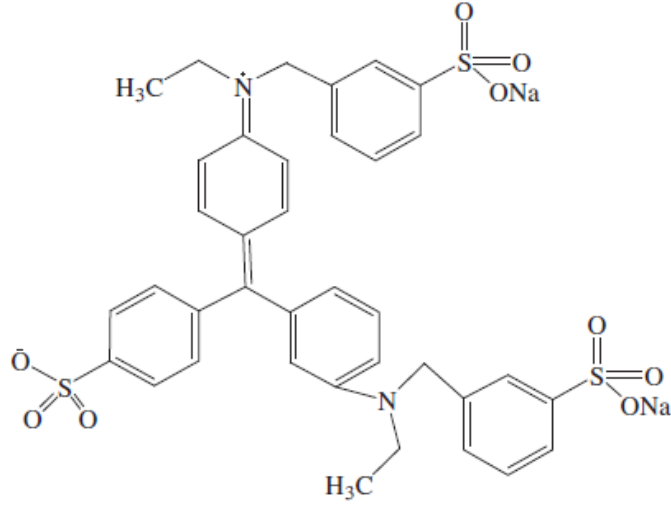


**Şekil 2.21.** Brilliant Yellow boyar madde yapısı (Pourfaraj ve ark. 2017)

Suda çözünen diğer anyonik boyalar gibi bu boya da rayon (yapay ipek), pamuk gibi tekstil ürünlerini boyamada kullanılır. Brilliant Yellow nötral bölgede pH indikatörü, magnezyum için fotometrik indikatör olarak kullanılabilir. Bir diğer kullanım alanı pH, NH<sub>3</sub> ve üre için optik sensör olarak kullanılabilmesidir. Aynı zamanda polipirol azo boya kompozitlerinin elektrokimyasal sentezinde kullanılır. Brilliant Yellow sindirim ve solunum sistemleri için ciddi hastalıklara neden olur. Bu nedenle atık sulardan uzaklaştırılması gerekir (Pourfaraj ve ark. 2017).

### 2.5.3. Anyonik triarilmetan boyar madde light green

Light Green (LG), triarilmetan bileşiklerinden olan anyonik bir boya çeşitidir. Kimyasal formülü C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub> ve mol kütlesi 792,85 g/mol’dür. LG yapısı Şekil 2.22’ de gösterilmektedir.



**Şekil 2.22.** Light Green boyar madde yapısı (Zhao ve ark. 2017)

Yaygın olarak kullanılan triarilmetan boyalarından biri olan LG, metabolik sistemi ciddi bir şekilde etkiler. Vücut ile teması durumunda deride birikme, deriye nüfus etme potansiyeline sahiptir ve solunduğunda tahriş edicidir. Light Green ve onun metabolitleri canlı sistemlerde kanserojen etkilere neden olur. Bu nedenle atık sulardan uzaklaştırılması gerekir (Mittal ve ark 2010).

## 2.6. Literatür Özeti

$Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  nanokompoziti küçük boyutları, toksik olmayan yapısı ve manyetik ayrılabilir özellikleri nedeniyle çevresel temizleme amaçlı pek çok çalışmada yer almıştır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

Donia ve arkadaşları (2009), Acid Orange 10' un amino gruplarıyla modifiye edilmiş manyetik (MAMMS) ve manyetik olmayan (MAMPS) silika parçacıkları üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyon davranışını raporlamışlar ve sırasıyla MAMMS ve MAMPS için 48,98 ve 61,33 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri tayin etmişlerdir.

Araghi ve Entezari (2015), amino modifiye edilmiş silika manyetit nanopartiküllerini hazırlamışlar, Reactive Black 5 ve sodyum dodesilbenzen sülfonatin sulu çözeltiden eşzamanlı giderimini çalışmışlar ve sırasıyla 83,3 ve 62,5 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasiteleri bulmuşlardır.

Xu ve arkadaşları (2016), Acid Orange II ve Reactive Brilliant Red X-3B' nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar ve sırasıyla 132,3 ve 233,1 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde etmişlerdir.

Sun ve arkadaşları (2015),  $Fe_3O_4@SiO_2$  ve  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  adsorbanlarını hazırlamışlar ve Malachite Green' in adsorpsiyonunu çalışmışlar. Giderim yüzdesini  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  için % 90' ın üzerinde,  $Fe_3O_4@SiO_2$  için ise % 60' ın altında bularak amino fonksiyonelleştirmenin önemini anlatmışlardır.

Wang ve arkadaşları (2010), amino grubuyla fonksiyonelleştirilmiş  $Fe_3O_4@SiO_2$  nanopartikülleri sentezlemişler ve bu adsorbanı ağır metal uzaklaştırılmasında (Cu (II), Pb (II), ve Cd (II)) kullanmışlardır. Bu metal iyonlarının adsorpsiyon afinite sıralamasının Cu (II) > Pb (II) > Cd (II) şeklinde olduğunu belirlemişlerdir.

Mahdavi ve arkadaşları (2013),  $Fe_3O_4/SiO_2-NH_2$  nanopartiküllerini hazırlamışlar ve Pb (II) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Metal iyonlarını sulu çözeltiden ayırırken şelatlaşma mekanizmasından yararlandıklarını açıklamışlardır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve cihazlar hakkında bilgi verilmektedir. Kimyasallar Çizelge 3.1’ de belirtilmiştir.

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Firma	Formülü	Özelliği
Demir (III) klorür hekza hidrat	Merck 13943	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	M <sub>A</sub> : 270,33 g/mol E <sub>N</sub> : 37°C Yoğunluk: 1,82 g/mL
Demir (II) klorür tetra hidrat	Merck 13861	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	M <sub>A</sub> : 198,81 g/mol E <sub>N</sub> : 105°C Yoğunluk: 1,39 g/mL
Hidroklorik asit	Merck 113386	HCl	M <sub>A</sub> :36,46 g/mol K <sub>N</sub> : 110°C Yoğunluk: 1,18 g/mL
Sodyum Hidroksit	Merck 106462	NaOH	M <sub>A</sub> : 40 g/mol E <sub>N</sub> : 318°C Yoğunluk: 2,13 g/mL
Sodyum Silikat	Aldrich 307815	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	M <sub>A</sub> : 122,06 g/mol E <sub>N</sub> : 1,088 °C Yoğunluk: 2,4 g/mL
3-Aminopropiltrietoksisilan	Sigma- Aldrich A3648	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> Si	M <sub>A</sub> : 221,372 g/mol K <sub>N</sub> : 217°C Yoğunluk: 0,946 g/mL
Toluen (Kuru)	Merck 108326	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	M <sub>A</sub> : 92,14 g/mol K <sub>N</sub> : 111 °C Yoğunluk: 0,791 g/cm <sup>3</sup>
Etanol	Merck 100983	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	M <sub>A</sub> : 46,068 g/mol K <sub>N</sub> : 78,4 °C Yoğunluk: 0,789 g/cm <sup>3</sup>
Aseton	Merck 100014	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OH	M <sub>A</sub> : 58,08 g/mol K <sub>N</sub> : 56 °C Yoğunluk: 0,791 g/ cm <sup>3</sup>
Brilliant Yellow	Sigma- Aldrich 201375	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	M <sub>A</sub> : 624,55 g/mol Renk indeksi: 24890
Light Green	Sigma- Aldrich L-5382	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	M <sub>A</sub> : 792,86 g/mol Renk indeksi: 42095

### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

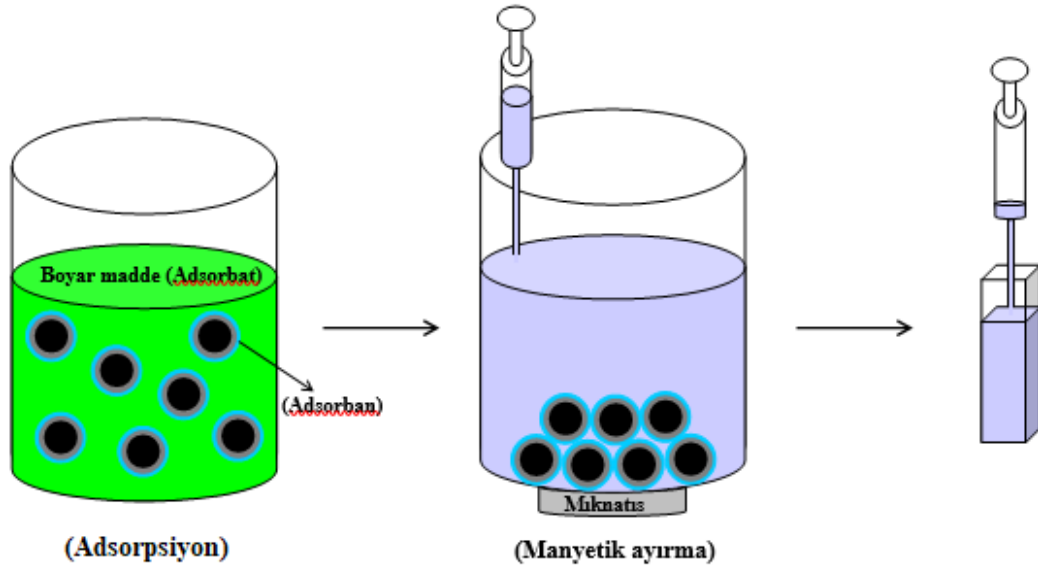
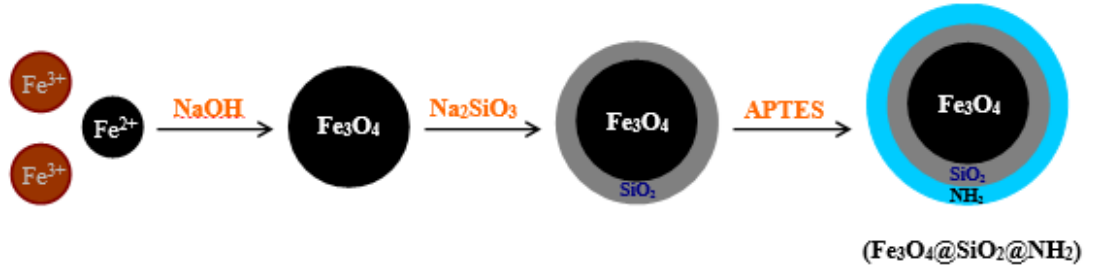
Sentez, karakterizasyon ve adsorpsiyon işlemleri sırasında kullanılan cihazlar Çizelge 3.2' de verilmektedir.

**Çizelge 3.2.** Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihaz Adı	Marka-Model
X-Işını Difraktometresi (XRD)	Rigaku-rint 2200 CuK <sub>α</sub> ışınması, $\lambda = 0,15$ nm
Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)	FEI-CTEM 120 kV
Taramalı Elektron mikroskopu/Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi (SEM/EDX)	Quanta-Bruker AXS
Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM)	VSM, X9 Microsence
Fourier Transform Kırmızı Ötesi Spektrometresi (FT-IR)	Perkin Elmer- UATR Two Series
Zeta Potansiyeli	MALVERN Nano ZS90
UV-VIS Spektrofotometre	Shimadzu UV 2100
Isıticılı Manyetik Karıştırıcı	Velp ARE 1200 rpm, max. 375° C
Isıticılı Manyetik Karıştırıcı	MR HEI Standart 1400 rpm, max 300° C
pH metre	HANNA instruments HI 2215 pH/ORP Meter
Vakumlu Etüv	Nüve EV 018 Hacim 15 L, max sıcaklık 200° C, Vakum ölçer + 1/ - 1 bar, Hassasiyet 0,05 bar
Hassas Terazi	RADWAG AS 220/C/2 Max 220 g, min 10 mg, T = -220, e = 1 mg, d = 0,1 mg
Ultrasonik Banyo	Bandelin Sonorex Sıcaklık 30° C – 80° C, frekans 35kHz, zamanlayıcı 1 – 15 dk

### 3.2. Yöntem

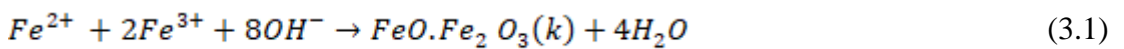
Bu tez çalışmasında şemada gösterildiği gibi süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (manyetit) nanopartiküllerinin sentezi, silika ile kaplanması ve APTES ile fonksiyonelleştirilmesinin ardından adsorpsiyon işlemi uygulanarak boyar madde giderimi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.1.** Süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin sentezi, SiO<sub>2</sub> ile kaplanması, -NH<sub>2</sub> grubu ile fonksiyonelleştirilmesi ve boyar madde adsorpsiyonu

### 3.2.1. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sentezi

Süperparamanyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerin sentezi için birlikte çöktürme yöntemi kullanıldı. Sentez, Wang ve arkadaşlarından (2010) esinlenerek yapıldı. 0,04 mol FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 0,02 mol FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, 50 mL 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde çözüldü. Şekil 3.2’ de görüldüğü gibi 1 saat boyunca 80 °C’ de azot atmosferinde, 500 mL 1,5 M sodyum hidroksit çözeltisine damla damla ilave edilerek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>’ ün ayırt edici siyah çökeltisi oluşturuldu ve harici mıknatıs yardımıyla manyetik olarak uzaklaştırıldı, deiyonize suyla yıkandı ve 50 °C’ de vakumda kurutularak toz hali elde edildi. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin net oluşum tepkimesi Eşitlik 3.1 ile gösterilmektedir.



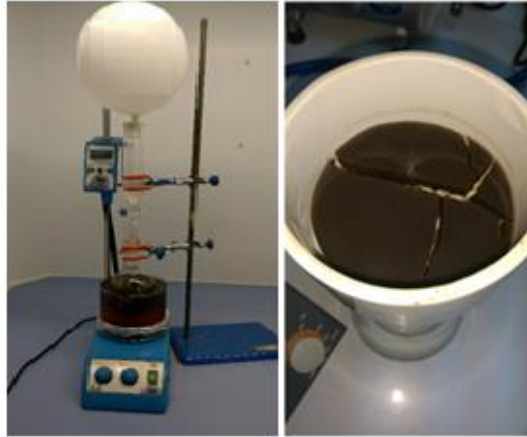




**Şekil 3.2.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin sentez aşamaları

### 3.2.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' ün SiO<sub>2</sub> ile kaplanması

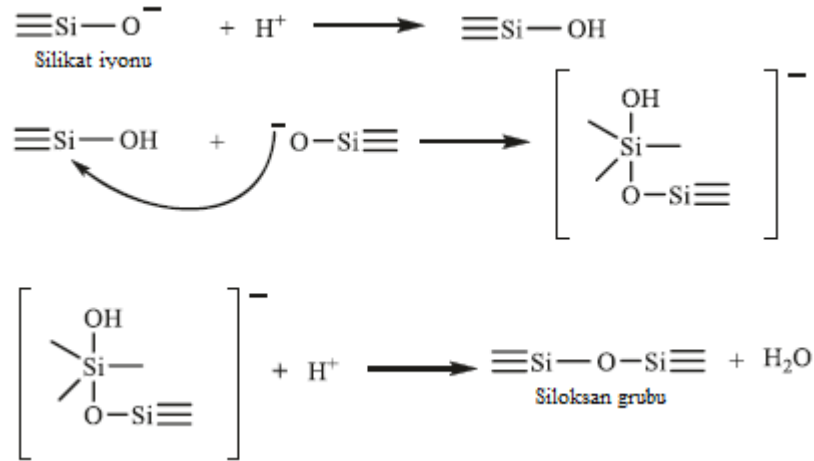
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerini silika ile kaplamak için, sentezlenmiş olan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinden 2 g alınarak 400 mL deiyonize su içerisinde dağıtıldı. Karışıma 40 mL 1 M sodyummetasilikat çözeltisi damlatıldı ve karışımın pH' ı 6,0 olarak ayarlandı. Karışım azot atmosferinde 80 °C' de 3 saat karıştırıldı. Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanopartikülleri harici bir mıknatis yardımıyla toplanarak deiyonize su ile yıkandı ve 12 saat boyunca vakum altında kurutuldu. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> sentezi Şekil 3.3' te gösterilmiştir.



**Şekil 3.3.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' ün silika ile kaplanma süreci

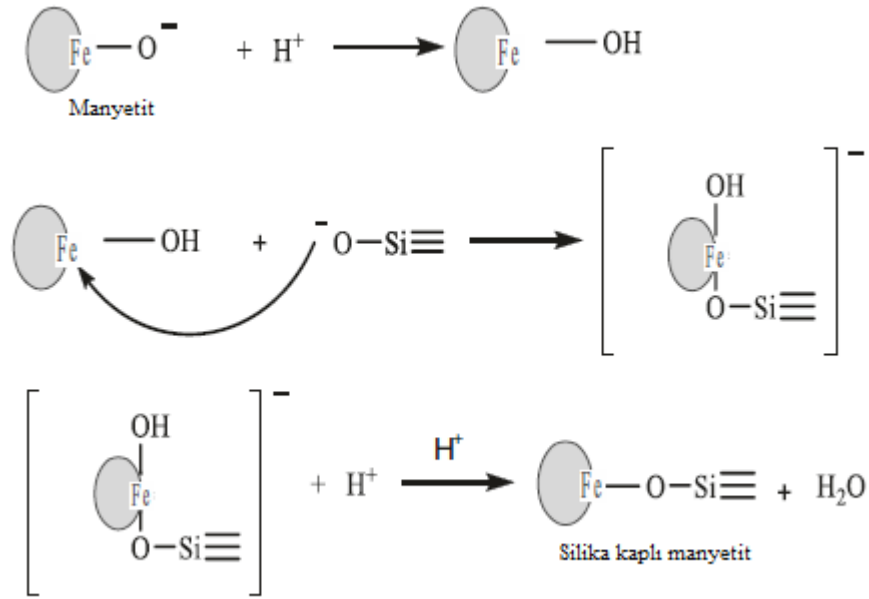
Düşük pH' da (asidik koşullarda) manyetit çözünebilir ve oluşan silika SiO<sub>2</sub>' den Si(OH)<sub>4</sub>'e dönüşebilir. Yüksek pH' da (alkali ortamda) siloksan bağları silikat anyonlarını üretmek üzere kırılabilir (Kalapathy ve ark. 2002). Tetraetoksisilan (TEOS) ya da tetrametoksisilan (TMOS) bileşiklerinden farklı olarak, sodyum silikatın başlatıcı olarak kullanılması hidroliz sürecini içermez. Asit ekleyerek, silikat anyonlarının bir

kısmı silikat asidini oluşturmak üzere protonlanır ki bu da başka bir silikat anyonuna bağlanarak siloksan oluşumunu tetikler. Siloksan bağlarının oluşumu oligomerizasyon reaksiyonuna yol açar, silika ağları oluşur. Böylece silikat anyonu ve asidin kondenzasyonu nedeniyle jel oluşumu gerçekleşir. Reaksiyon Şekil 3.4’ te açıklanmıştır.



**Şekil 3.4.** Si-O-Si oluşumu (Sulastrı ve ark. 2011)

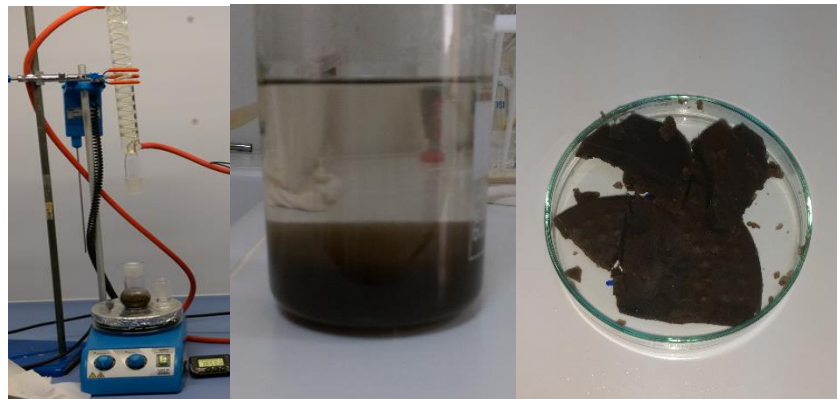
Manyetiti kaplarken asit ilavesi manyetit üzerindeki oksijen atomlarının protonlanmasına yol açar, bu da Fe atomu üzerinde daha düşük negatif yük yoğunluğuna neden olur. Bu durum silikat anyonundan gelen siloksi grubunun (Si-O) elektron çifti tarafından kolayca çekilmesine neden olarak Fe-O-Si grubunun oluşmasını sağlar. Silikanın manyetit üzerindeki tutunma reaksiyonu Şekil 3.5 ile modellenmiştir (Durdureanu-Angheluta ve ark. 2008).



**Şekil 3.5.** Manyetit yüzeyinde Fe-O-Si oluşumu (Durdureanu-Angheluta ve ark. 2008)

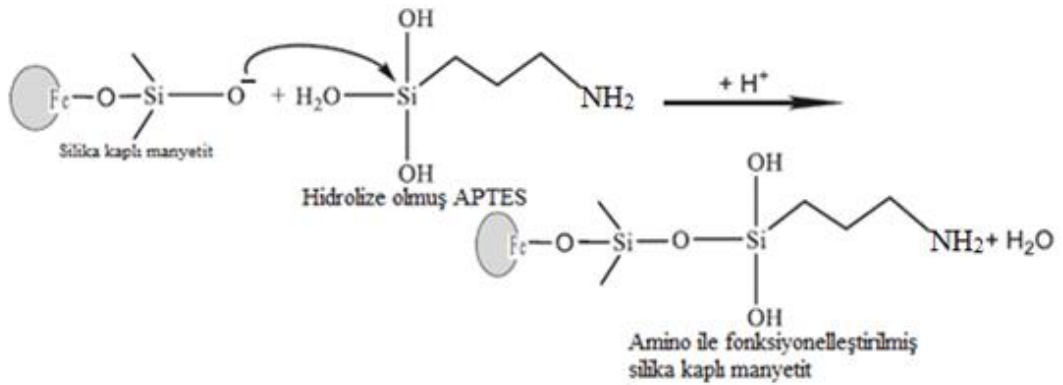
### 3.2.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin amino fonksiyonelleştirilmesi

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin amino fonksiyonelleştirilmesi, Şekil 3.6' da gösterildiği gibi APTES kullanılarak silanizasyon reaksiyonu ile sağlandı. 2 g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, toluen içinde ultrasonik olarak 15 dakika boyunca dağıtıldı. 4 mL APTES ilave edildikten sonra, azot atmosferinde 16 saat reflüks edildi. Elde edilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> nanokompozit malzeme, sırasıyla toluen, etanol ve aseton ile birer kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu.



**Şekil 3.6.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>' nin amino grubu (-NH<sub>2</sub>) ile fonksiyonelleştirilmesi

APTES'ten kaynaklı silan faktörünün varlığı, manyetite bağlanmış silika ile siloksan bağının oluşumunu içerebilir bu da amino grubu ile modifiye edilmiş silikanın manyetit üzerinde tutunmasına yol açar. Silika üzerindeki amino gruplarının tutunması APTES'ten kaynaklanan etoksi gruplarının hidrolizi ile silanol gruplarını (Si-OH) oluşturmak üzere başlar ve bu gruplar manyetit üzerinde kaplanmış silikat anyonuyla reaksiyona girerek Fe-O-Si-O-Si-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub> oluşturur (Şekil 3.7) (Nuryono ve ark. 2014).



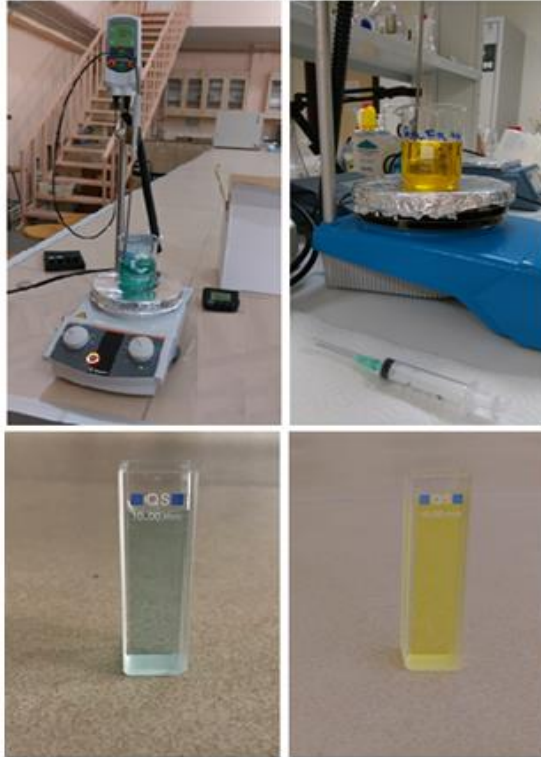
**Şekil 3.7.** Amino (-NH<sub>2</sub>) grubunun silika kaplı manyetit üzerine bağlanması (Nuryono ve ark. 2014)

### 3.2.4. Adsorban karakterizasyonu

Manyetit, silika kaplı manyetit ve amino grubuyla fonksiyonelleştirilmiş silika kaplı numuneler (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub>), XRD, TEM, SEM/EDX, FT-IR, VSM ve Zeta Potansiyeli teknikleri ile karakterize edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri 10 ° - 80 ° aralığında Rikagu-rint 2200 model XRD cihazıyla (CuK<sub>α</sub> ışınması λ = 0,15 nm) alınmıştır. TEM mikrografları FEI-CTEM elektron mikroskopuyla 120 kV altında alınmıştır. SEM/EDX ile nanopartiküllerin atomik bileşenleri (Quanta-Bruker AXS) belirlenmiştir. Manyetik özellikleri oda sıcaklığında 20 kOe' lik maksimum manyetik alan uygulanarak VSM, X9 microsence ile belirlenmiştir. FT-IR ölçümleri Perkin Elmer-UATR Two serisi infrared spektroskopisi ile alınmıştır. Zeta potansiyeli de Malvern Nano ZS90 kullanılarak nanopartiküllerin değişik pH' larda dağıtılmasıyla belirlenmiştir.

### 3.2.5. Boya adsorpsiyonu

Light Green (LG) ve Brilliant Yellow (BY) boyaalarının maksimum adsorpsiyon dalga boyları; LG için 631 nm, BY için 401 nm olarak belirlendi. Sonrasında her bir boya için kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Her iki boyanın adsorpsiyonu sabit başlangıç konsantrasyonlarında olmak üzere, adsorban dozajının ve temas süresinin bir fonksiyonu olarak incelendi. Başlangıç çözelti pH değerinin, boyaalarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi 30 °C’ de, 3-9 pH aralığında gözlemlendi. Çözelti pH’ ı, 0,1 M HCl ve NaOH sulu çözeltileri ile ayarlandı. Dengeye ulaşmak için gereken süre hesaba katıldığında her iki boya için sabit bir adsorban dozajı (50 mg/L) ve boya konsantrasyonu (15 mg/L) seçildi. 50 mg  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ , başlangıç konsantrasyonu 15 mg/L olan 100 mL boya çözeltisine eklendi. Çözelti, Şekil 3.8’ de görüldüğü gibi 30 °C ve 400 rpm’ de karıştırıldı. Dış manyetik alan altında belirlenen zaman aralıklarında enjektör iğnesi ile 3 mL çekilen örnekler şırınga filtresi (0,22 µm gözenek çaplı) kullanılarak süzüldü ve kuvars tüplere konularak UV-VIS spektrofotometresi ile analiz edildi.



**Şekil 3.8.**  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  adsorbanı ile LG ve BY boya adsorpsiyonu

Deney sistemindeki her boyanın adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve giderim yüzdesi (% R) Eşitlik 3.2 ve 3.3 'e göre hesaplanır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3.2)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

$C_0$  ve  $C_e$ , sırasıyla başlangıç ve denge koşullarına karşılık gelen boya konsantrasyonlarını (mg/L);  $m$ ,  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  kütlesini (g) ve  $V$ , çözelti hacmini (L) gösterir.

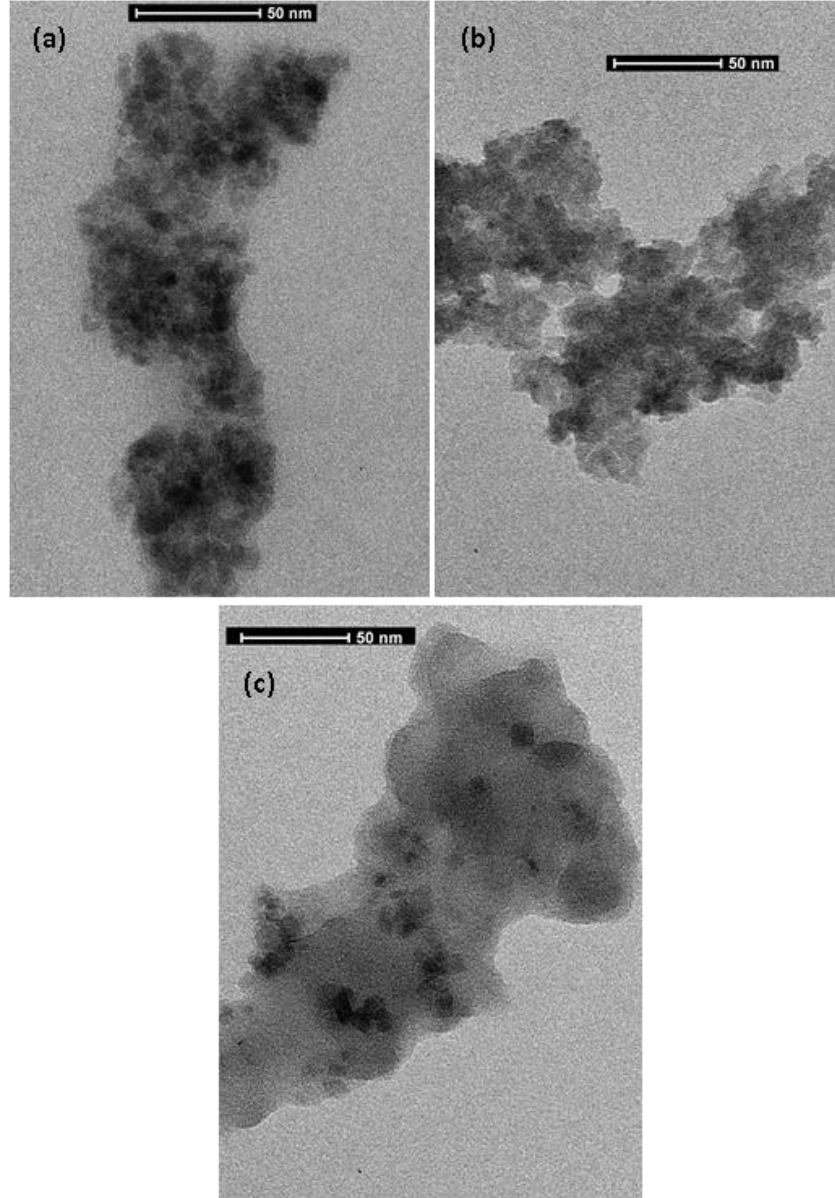
Aynı koşullar altında (0,5 g/L adsorban dozu, 15 mg/L boya konsantrasyonu, 25°C ve 400 rpm) LG ve BY boyar maddelerinin uzaklaştırılması için fonksiyonelleştirilmemiş  $Fe_3O_4$  kullanılarak,  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  adsorbanının adsorpsiyon kapasitesi ile karşılaştırıldı.  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  'nin adsorpsiyon kapasitesi LG ve BY için 29,3 ve 28,6 mg/g olarak belirlenirken,  $Fe_3O_4$  için bu değer sırasıyla LG ve BY için 12,1 ve 9,4 mg/g olarak belirlendi.  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  'nin gözlenen yüksek adsorpsiyon kapasitesi  $Fe_3O_4$  ile karşılaştırıldığında, boya ile etkileşim için maruz kalan aktif bölgelere atfedilebilir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Karakterizasyon Sonuçları

#### *TEM analizi:*

$Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4@SiO_2$  ve  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  numunelerine ait TEM mikrografları Şekil 4.1a, b ve c' de gösterilmektedir. Şekil 4.1a' dan görüldüğü üzere  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri geniş dağılımlı ve düzensiz şekillere sahip olmakla birlikte çoğu küresel olup ortalama çapları 10 nm civarındadır. Dağılımları tek tip olmasına rağmen,  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri manyetik kuvvetler, yüksek yüzey enerjisi ve geniş yüzey alanı nedenleriyle üst üste çakışmışlar ve agrege olmuşlardır. Şekil 4.1b' deki koyu renkli kısımlar  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerini, bu nanopartiküllerin gömülü olduğu gri renkli kısımlar da silika matrisini temsil etmektedir. Silika ile kaplandıktan sonra (Şekil 4.1b),  $Fe_3O_4@SiO_2$  nanopartiküllerinin boyutu nanoküreler içindeki  $Fe_3O_4$ ' lerin aglomerasyonu ve kabuk üzerindeki silika yüzeyinin büyümesiyle etkili bir biçimde artmıştır.  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin TEM mikrografında (Şekil 4.1c),  $Fe_3O_4$  nanopartiküllerinin yüzeyi üzerindeki  $SiO_2$  tabakaları hala gözlenmektedir. Aşılama yöntemiyle modifikasyon için kullanılan APTES kısımları silika yüzeyinde siloksan bağlarını (Si-O-Si) oluşturmak üzere silanizasyon aracılığıyla polimerleştikçe  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  nanokompozitinin agregasyonu da kaçınılmaz olmuştur. Partiküller silika tabakasıyla kaplandıkça ve APTES ile modifiye edildikçe daha büyük boyutlara gelecek şekilde agrege olmaktadır (Araghi ve Entezari 2015, Wang ve ark. 2016, Xu ve ark. 2016).

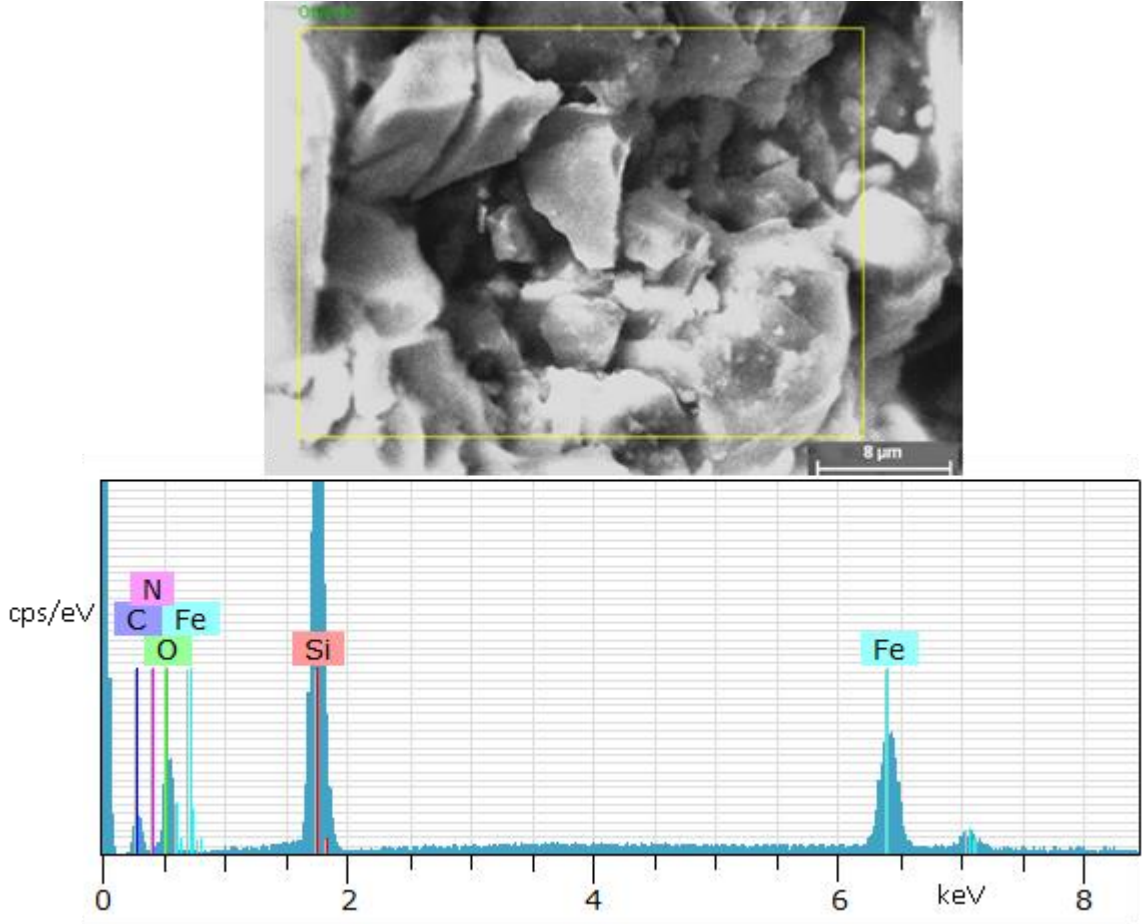


**Şekil 4.1.** a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin, b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin ve c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> nanokompozitinin TEM mikrografları

*SEM/EDX analizi:*

Silika kaplama ve amino grubuyla fonksiyonelleştirme SEM/EDX tekniğiyle de incelenmiştir. Şekil 4.2' ye göre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub>' nin EDX spektrumu Fe ve O dışında güçlü bir Si piki ile C ve N piklerini göstermektedir. Bu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin silika ile başarılı bir şekilde kaplandığının ve aminopropil gruplarıyla modifiye edildiğinin bir göstergesidir (Zhang ve ark. 2013).



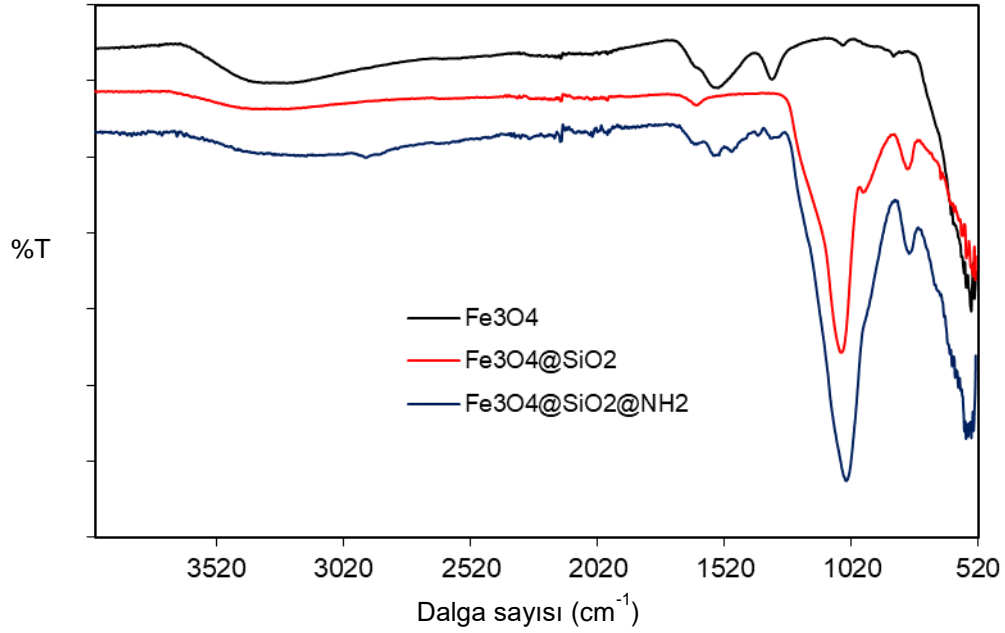


**Şekil 4.2.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ' nin SEM/EDX analizi

*FT-IR analizi:*

Şekil 4.3,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanopartiküllerinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Manyetit fazından kaynaklanan Fe-O titreşimine karşılık gelen  $548\text{ cm}^{-1}$ ' deki absorpsiyon piki tüm numuneler için mevcuttur. Ayrıca üç numunede de suyun O-H grubuna ait gerilme ve bükülme titreşimlerine karşılık gelen  $3400$  ve  $1630\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikleri görmek mümkündür. Silika kaplama sırasıyla Si-O-Si simetrik ve bükülme titreşimleriyle serbest silanol gruplarına ait  $1060$ ,  $797$  ve  $974\text{ cm}^{-1}$ ' deki absorpsiyon bantlarıyla doğrulanmaktadır. Özellikle  $1100\text{ cm}^{-1}$  civarındaki güçlü bant siloksan iskeletindeki ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) silikon bağlarına aittir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ' nin aynı karakteristik bantlarını göstermektedir, ancak APTES' deki aminopropil gruplarından kaynaklanan küçük ve yeni pikler söz konusudur. Yani,  $2936\text{ cm}^{-1}$ ' deki pik  $-\text{CH}_2$  gerilme titreşiminin karakteristik absorpsiyonuna işaret etmektedir. Ayrıca amino fonksiyonelleştirme  $1574\text{ cm}^{-1}$ ' deki

N-H pikiyle de ispatlanmaktadır. APTES modifikasyonundan sonra serbest silanol gruplarına ait  $974\text{ cm}^{-1}$ ' deki pikin şiddetinin hızla düşmesi de aminopropil gruplarının silanizasyon reaksiyonu aracılığıyla silika kaplı manyetite aşılandığının bir ispatıdır. Tüm bu değişimler takip edildiğinde ve literatürle karşılaştırıldığında, kaplama ve modifikasyon süreçlerinin uygun olduğu görülmüştür (Atia ve ark. 2009, Wang ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2013, Sun ve ark. 2015, Araghi ve Entezari 2015, Xu ve ark. 2016).

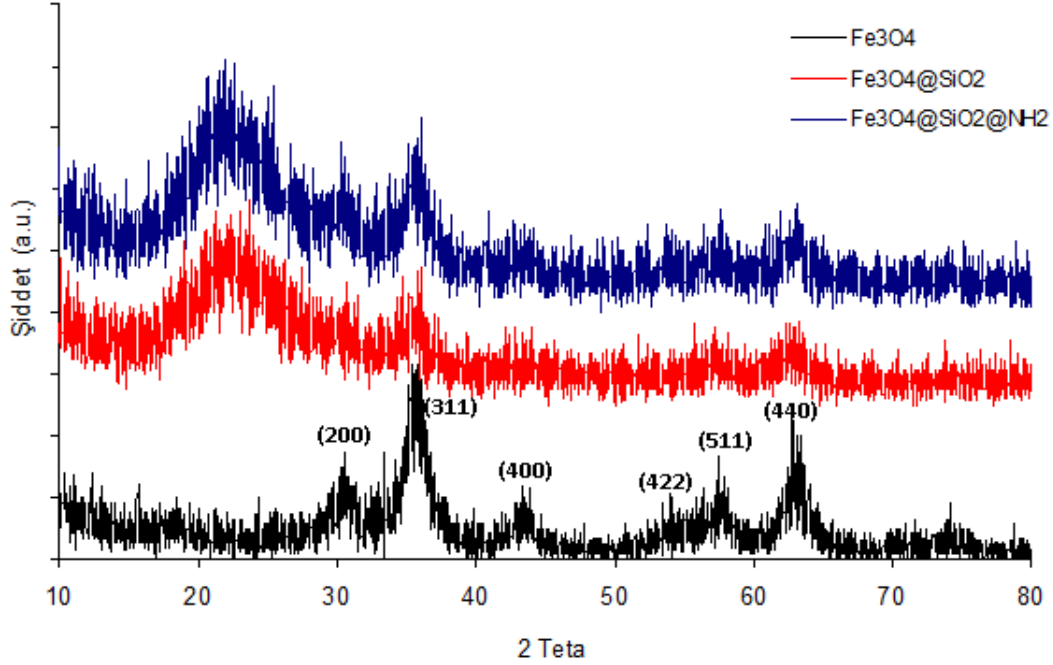


**Şekil 4.3.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ' nin FT-IR spektrumları

#### *XRD analizi:*

Şekil 4.4' te  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanopartiküllerinin  $10$  ile  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) arasında alınan XRD spektrumları verilmektedir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ' e ait XRD kırınım desenleri (200), (311), (400), (422), (511) ve (440) şeklinde olup manyetitin ters spinel ferrit yapısına aittir. Kırınım desenleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) numarası 19-0629 olan manyetit fazıyla uyumaktadır. Bu desenler  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  numunelerinde şiddette düşüş olmakla birlikte hala varlıklarını devam ettirmektedir. Saf  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ' ten farklı olarak diğer iki numunede de  $2\theta = 22^\circ$  civarında amorf  $\text{SiO}_2$ ' den (JCPDS No. 29-0085) kaynaklanan geniş bir pik gözlenmektedir. Literatüre göre  $21-27^\circ$  arasındaki geniş bantlar amorf yapıya aittir ve bu da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ' ün amorf silika ile başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir. Ayrıca şeklin tümü göz önünde bulundurulduğunda pik şiddetinde azalma olmakla birlikte

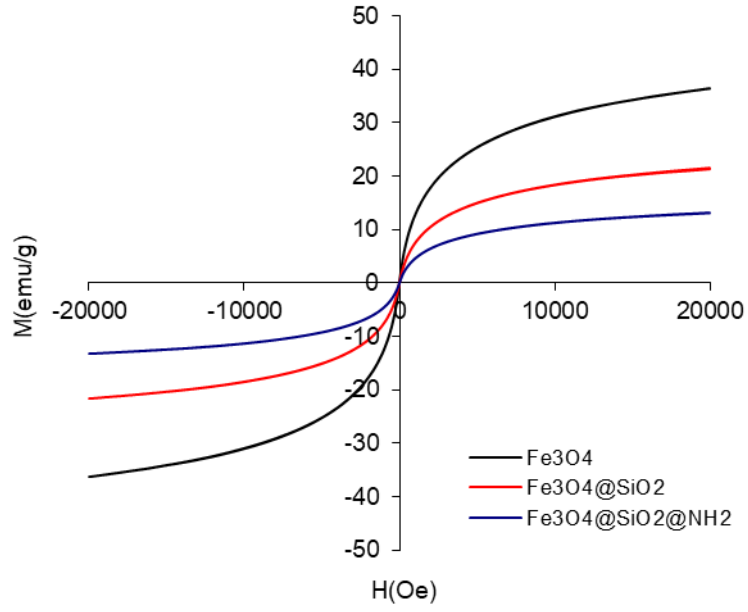
silika kaplama ve amino fonksiyonelleştirmenin kristal yapıyı bozmadan yapılabildiğini göstermektedir (Pasandideh ve ark. 2016, Hakami ve ark. 2012).



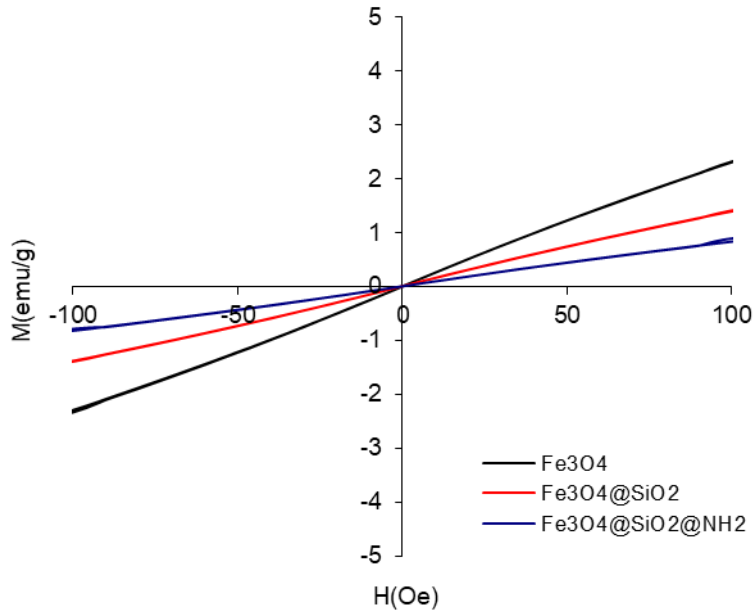
**Şekil 4.4.**  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4@SiO_2$  ve  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin XRD spektrumları

*VSM analizi:*

Nanopartiküllerin VSM grafikleri Şekil 4.5' te - 20000 ile + 20000 Oe aralığında verilmiştir. Bu üç nanopartikülün süperparamanyetik olduğunu göstermek için Şekil 4.5' te verilen grafiğin - 100 ile + 100 Oe aralığındaki VSM grafikleri de Şekil 4.6' da verilmektedir. Şekil 4.5' e göre üç nanopartikülün kapalı bir histeresis döngüsüne sahip olmaları, Şekil 4.6' ya göre de kalıcı mıknatıslanma ve koersivite sergilememeleri süperparamanyetikliğin göstergeleridir. Doyum mıknatıslanmasındaki azalma, sırasıyla  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4@SiO_2$  ve  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  nanopartikülleri için 36,4 - 21,6 ve 13,2 emu/g şeklinde olup, bu durum manyetik olmayan  $SiO_2$  yüklenmesine ve APTES modifikasyonuna atfedilebilir. Adsorban olarak kullanılacak olan  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  nanokompoziti azalmış manyetizasyon değerine rağmen dış bir manyetik alana karşı yeterince güçlü cevap verebilmektedir (Du ve ark. 2006, Hakami ve ark. 2012).



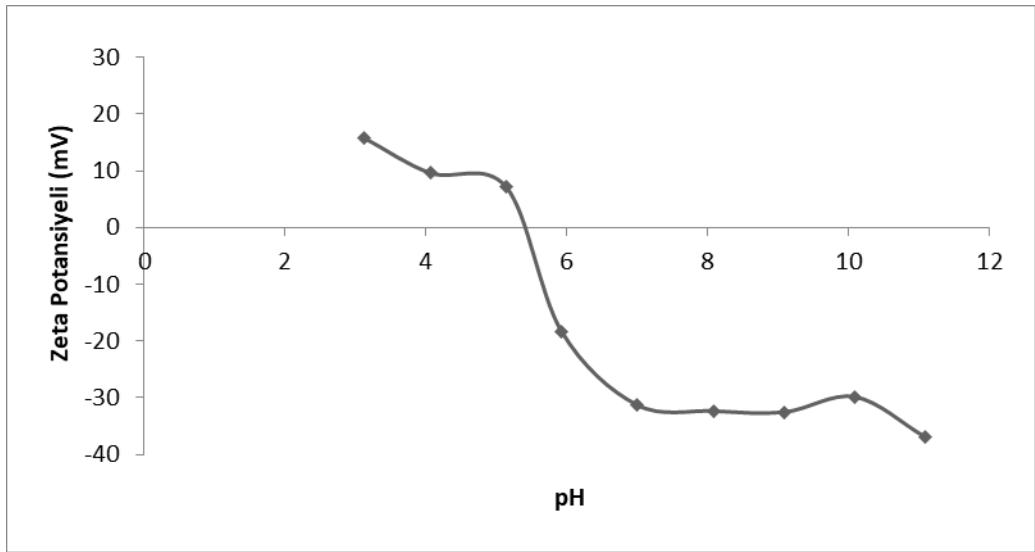
**Şekil 4.5.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> nanopartiküllerinin - 20000 ile + 20000 Oe arasındaki VSM grafikleri



**Şekil 4.6.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> nanopartiküllerinin - 100 ile + 100 Oe arasındaki VSM grafikleri

*Zeta potansiyeli analizi:*

Yüzey potansiyelini araştırmak için  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanokompozitinin zeta potansiyeli pH' ın fonksiyonu olarak ölçülmüştür ve eğri Şekil 4.7' de verilmektedir. Zeta potansiyeli adsorbat ve adsorban arasındaki çekici ve itici kuvvetlerin bir ölçüsü olarak önemli bir rol oynar.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanokompozitinin izoelektrik noktası (İEN) 4,69 olarak belirlenmiştir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanokompozitinin yüzeyi asidik koşullarda ( $\text{pH} < \text{İEN}$ ) pozitif yüklü, nötr ve bazik koşullarda ise ( $\text{pH} > \text{İEN}$ ) negatif yüklüdür.



**Şekil 4.7.**  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanokompozitinin zeta potansiyeli

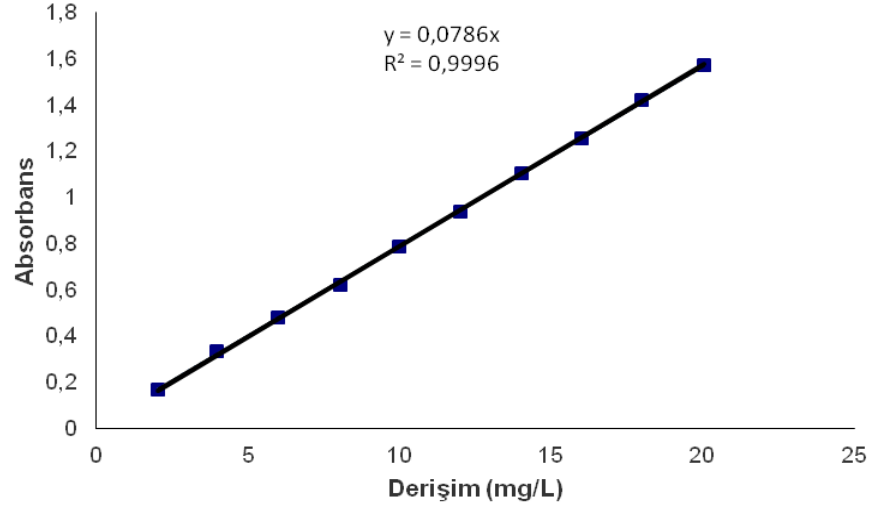
#### **4.2. Adsorpsiyon Sonuçları**

Light Green (LG) ve Brilliant Yellow (BY) boya çözeltilerinin  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  üzerindeki adsorpsiyonu, adsorban dozajının, adsorbat derişiminin ve pH'ın etkisi dikkate alınarak incelenmiştir.

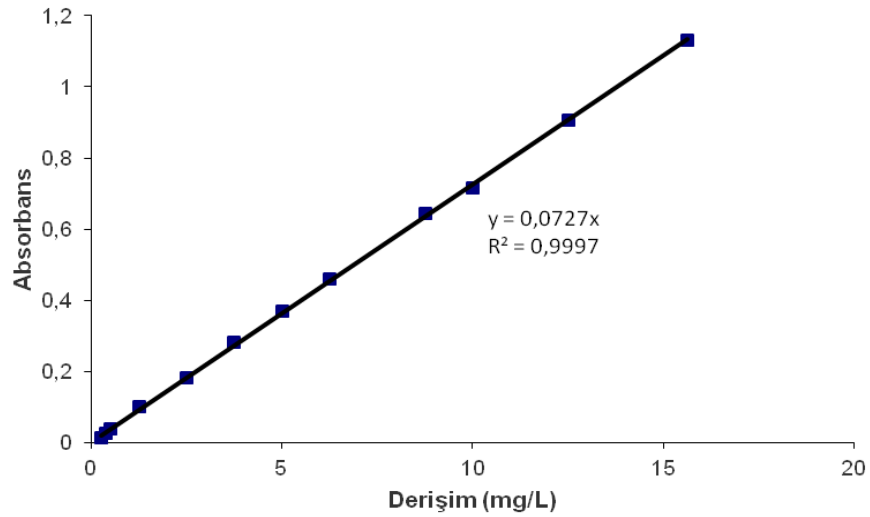
##### **4.2.1. Light green ve brilliant yellow çözeltilerinin hazırlanması**

Adsorbat olarak kullanılan LG ve BY boyar maddelerinin sırasıyla 40 mg/L ve 30 mg/L' lik stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltiler distile su ile seyreltilerek, LG için sırasıyla 2 - 4 - 6 - 8 - 10 - 12 - 14 - 16 - 18 ve 20 mg/L' lik çözeltiler hazırlanmıştır. BY için de sırasıyla 0,250 - 0,375 - 0,500 - 1,250 - 2,500 - 3,750 - 5,000

- 6,250 - 8,750 - 12,500 ve 15,625 mg/L' lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler için UV-spektrofotometresi yardımıyla önceden belirlenmiş dalga boylarında (LG için 631 nm ve BY için 401 nm) kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Söz konusu grafikler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9' da verilmektedir.



Şekil 4.8. LG boyar maddesi için kalibrasyon grafiği

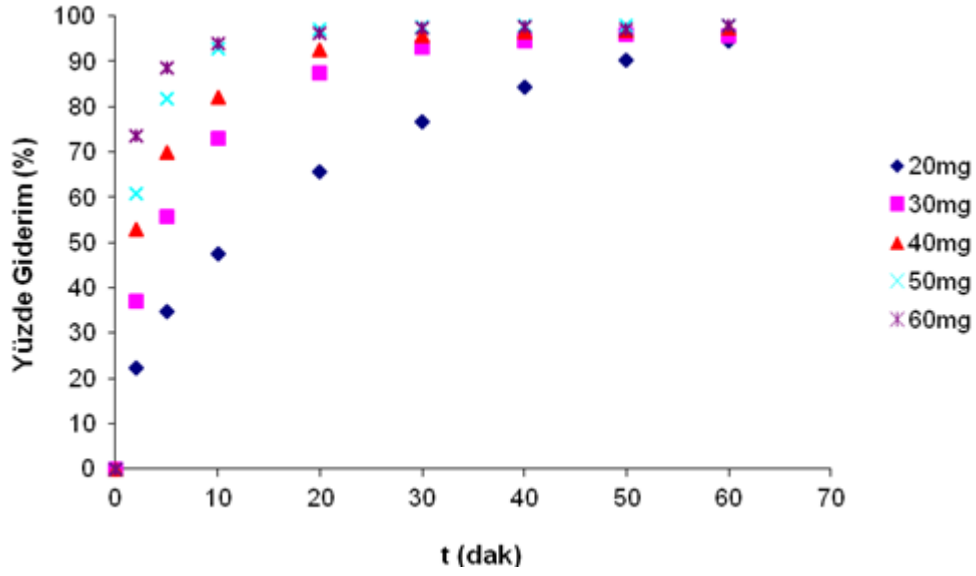


Şekil 4.9. BY boyar maddesi için kalibrasyon grafiği

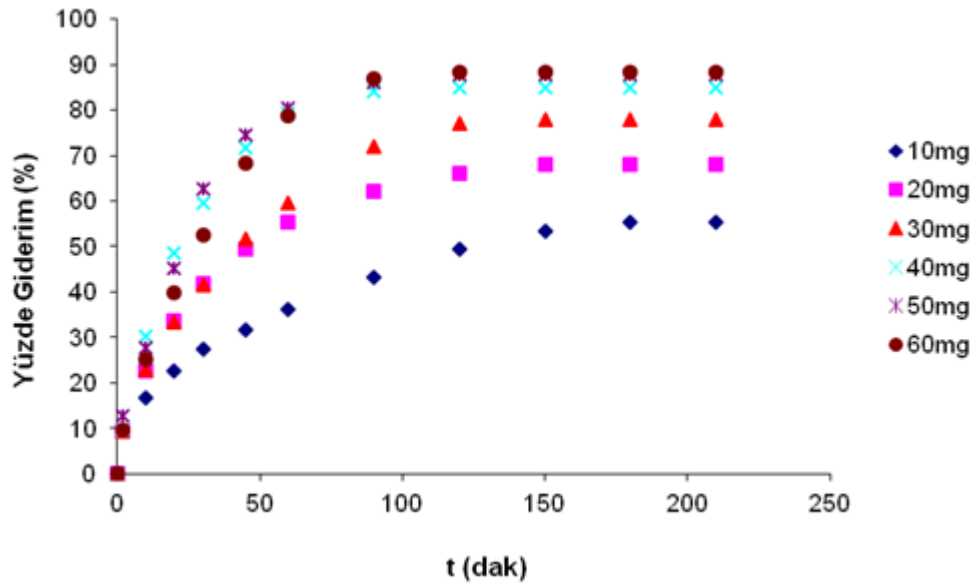
#### 4.2.2. Adsorban dozajının etkisi

$Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  dozajının LG ve BY boya adsorpsiyonu üzerindeki etkileri LG ve BY çözeltilerinin konsantrasyonunu sabit tutarak (15 mg/L), 0,1 g/L ile 0,6 g/L arasında değişen adsorban konsantrasyonlarında,  $(30 \pm 0,5) ^\circ C$  de, 400 rpm karıştırma hızında

ve doğal çözelti pH değerlerinde incelendi. Şekil 4.10 ve 4.11’de, sırasıyla LG ve BY için farklı adsorban miktarlarında zamana karşı yüzde giderim değişimleri verilmektedir. Şekil 4.10 ve 4.11’ den görüldüğü gibi artan adsorban miktarı ile birlikte yüzde giderim artmakta, LG için maksimum % 98’ e, BY için de % 89’ a ulaşmaktadır. Adsorban dozu 50 mg’ dan sonra daha da arttırıldığında yüzde giderimin değişmediği görülmektedir. Bu davranış temel olarak artan yüzey alanı ve ulaşılabilir adsorpsiyon bölgelerinin varlığı ile açıklanabilir (Sun ve ark. 2015, Mahmoud ve ark. 2015).

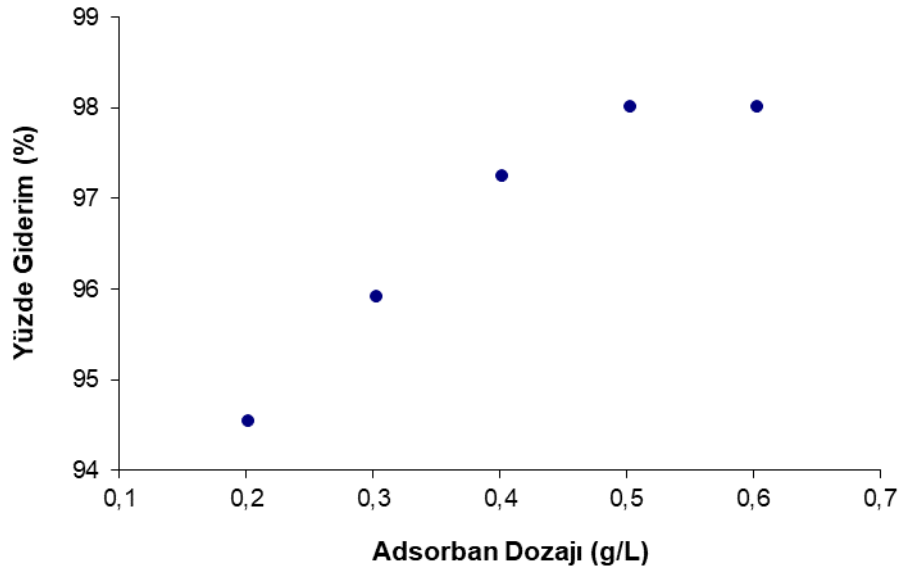


Şekil 4.10. LG için farklı adsorban miktarlarında zamana karşı yüzde giderim değişimi



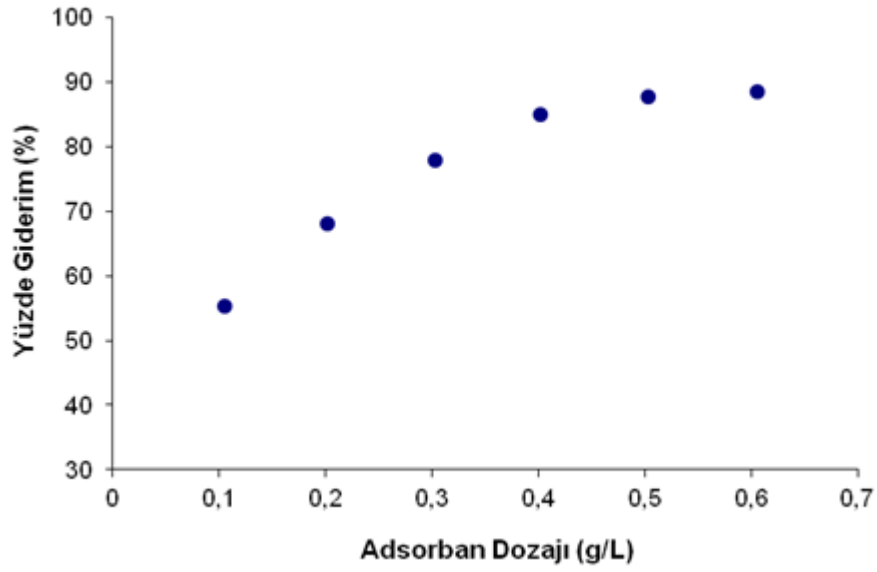
Şekil 4.11. BY için farklı adsorban miktarlarında zamana karşı yüzde giderim değişimi

Ayrıca LG ve BY boyar maddelerinin adsorban dozajı ile yüzde giderim değişimleri Şekil 4.12 ve 4.13’ te verilmektedir. Her iki boya için 0,5 g/L adsorban dozajında maksimum giderim verimliliği elde edilmiştir. Temas süresi ve maksimum yüzde giderim değerlerini dikkate aldığımızda bundan sonraki denemelerde 0,5 g/L adsorban dozajının kullanılmasına karar verilmiştir. Bu adsorban dozajında LG ve BY için Eşitlik 3.3’ e göre adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 24,9 mg/g ve 21,3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlara göre LG hem yüzde giderim hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından BY’ e göre daha iyi adsorpsiyon özelliği sergilemiştir.



Şekil 4.12. LG için adsorban dozajının yüzde giderim üzerindeki etkisinin gösterimi

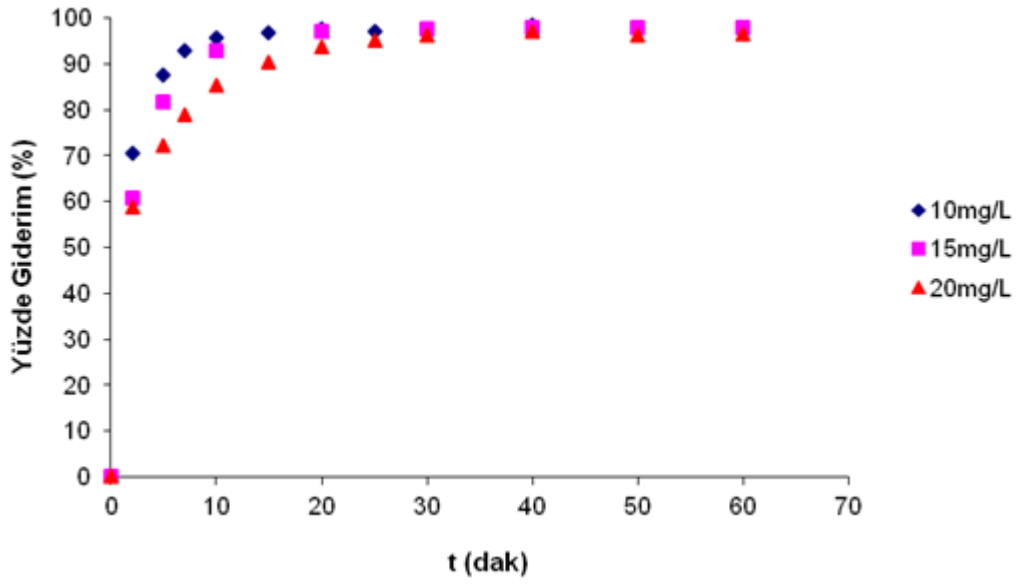




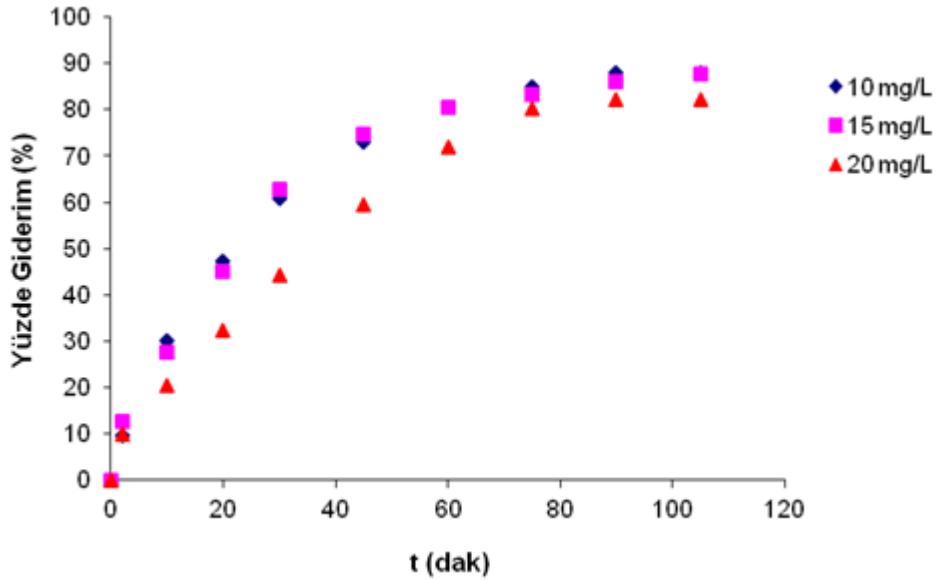
**Şekil 4.13.** BY için adsorban dozajının yüzde giderim üzerindeki etkisinin gösterimi

#### **4.2.3. Adsorbat derişiminin etkisi**

Adsorbat olarak kullanılan LG ve BY boyar maddelerinin derişim değerini optimize etmek amacıyla Şekil 4.14 ve 4.15’ te gösterilen zamana karşı yüzde giderim grafikleri elde edilmiştir. Diğer deneysel koşullar (30 °C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı ve 0,5 g/L adsorban dozu gibi ) sabit tutularak hem LG hem de BY boyar maddeleri için 10, 15 ve 20 mg/L derişimlerde boya çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 4.14 ve 4.15’ ten görüldüğü gibi, LG için bulunan yüzde giderimler daha yüksek ve daha kısa sürede dengeye varış gerçekleşmekle birlikte, her iki boya için de boya derişimi arttıkça giderim değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuca göre optimum boya derişimi LG ve BY için 15 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Farklı derişimlerdeki LG için zamana karşı yüzde giderim değişimi

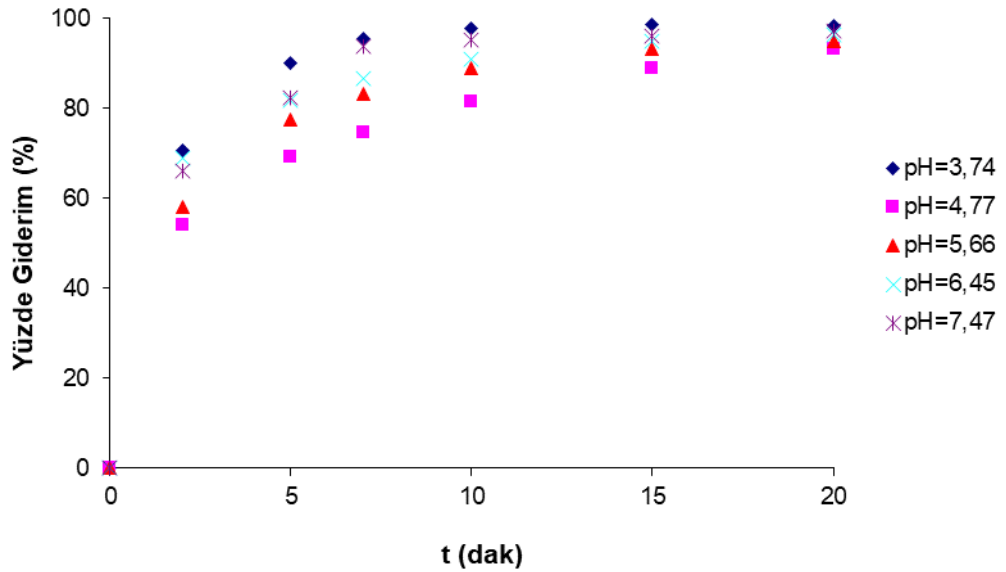


Şekil 4.15. Farklı derişimlerdeki BY için zamana karşı yüzde giderim değişimi

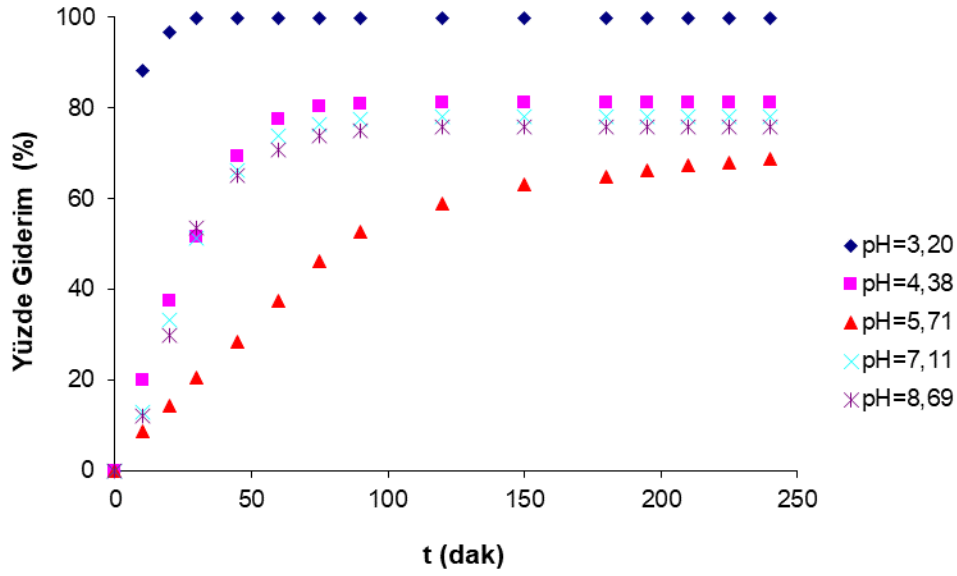
#### 4.2.4. pH etkisi

Şekil 4.16 ve 4.17 sırasıyla LG ve BY için farklı pH' larda zamana karşı yüzde giderim değişimlerini göstermektedir. LG ve BY' nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerindeki adsorpsiyonları başlangıç pH' ları değiştirilirken diğer deneysel koşullar (15 mg/L boya konsantrasyonu, 30 °C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı ve 0,5 g/L adsorban dozu gibi) aynı alınmıştır. Şekil 4.18 ve 4.19' da pH değerlerine karşılık yüzde giderimlerin

değişimi sırasıyla LG ve BY için gösterilmektedir. Şekil 4.18 ve 4.19' a göre düşük pH her iki boya için de adsorpsiyon verimini artırırken yüksek pH adsorpsiyonda düşüşe neden olmuştur. Bunun temel nedeni adsorbanın yüzey yükünün çözelti pH' ına bağlı olarak değişime uğramasıdır (Li ve ark. 2014). Zeta potansiyeli analizine göre,  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' ye ait zeta potansiyel değeri amino gruplarının protonlanması nedeniyle düşük pH' larda pozitif, yüksek pH' larda ise negatiftir. Buna bağlı olarak düşük pH' larda elektrostatik etkileşimler güçlüdür ve yüksek giderim verimliliğine neden olur. Yüksek pH' larda ise elektrostatik itmeler nedeniyle giderim verimliliği azalmaktadır.  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin izoelektrik noktasının (4,69) altında pozitif yüklü, üstünde negatif yüklü olması nedeniyle elektrostatik çekimler bu pH değerinin altında egemenken itmeler de üstünde hakim olmaktadır.  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$ ' nin maksimum pozitif zeta potansiyel değeri  $pH \approx 3$  civarında kaydedilmiştir, dolayısıyla en yüksek adsorpsiyon verimliliği de her iki boya için bu pH değerlerinde gözlenmiştir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Atar ve ark. 2011).



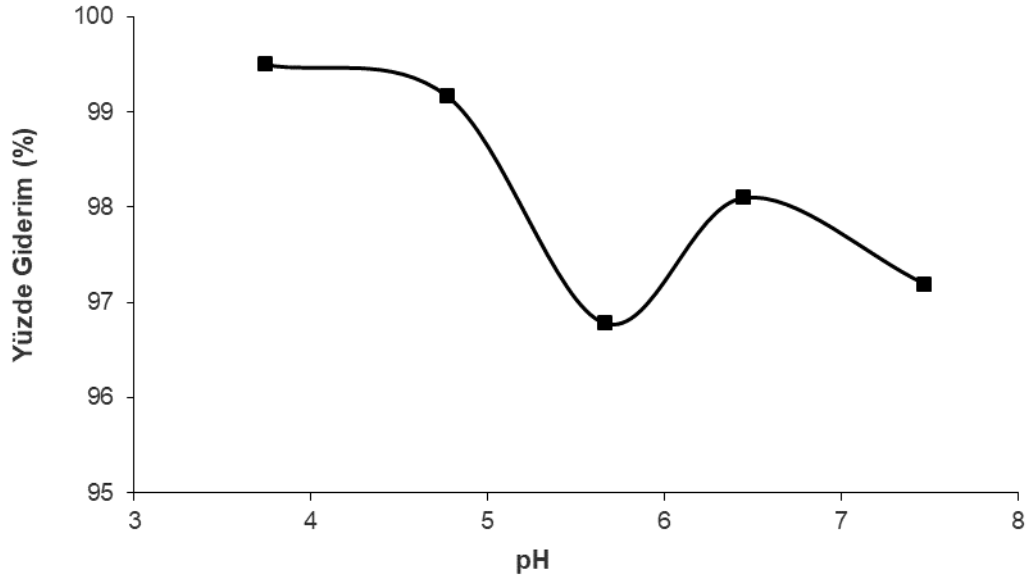
Şekil 4.16. Farklı pH değerlerinde LG için zamana karşı yüzde giderim değişimi



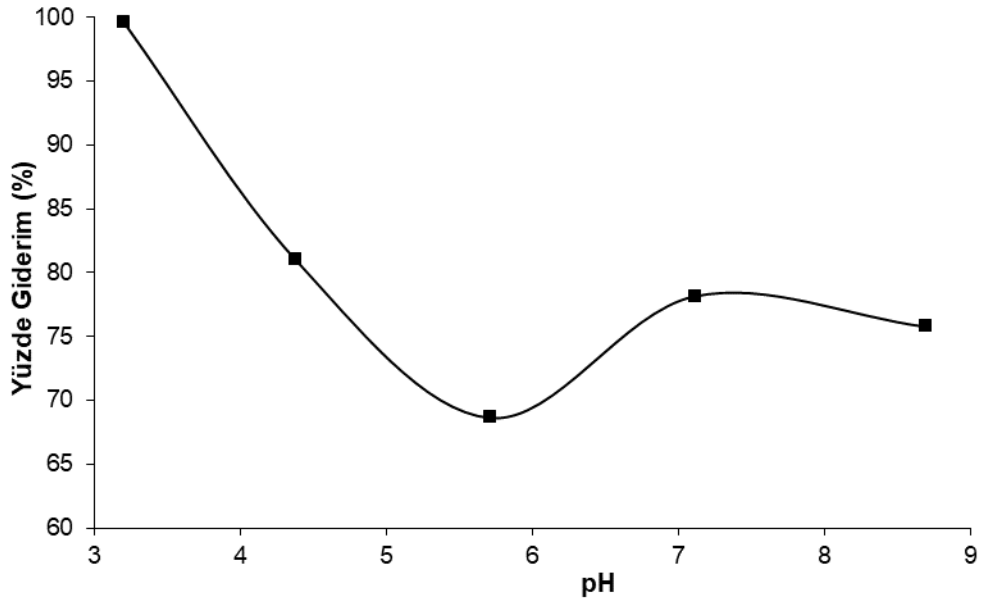
**Şekil 4.17.** Farklı pH değerlerinde BY için zamana karşı yüzde giderim değişimi

Şekil 4.18 ve 4.19' a göre adsorpsiyon verimi pH' a bağlı olarak değişmekle birlikte değişim aralığı LG için % 96 - % 100, BY için de % 70 - % 100 şeklindedir. Bu durum elektrostatik etkileşimler dışında da etkileşimlerin varlığına işaret etmektedir. Donia ve arkadaşları (2009), benzer sonuçlar bulmuşlar ve bu durumu elektrostatik etkileşimler haricinde  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerine atfetmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyondaki bu tür dalgalanmalı değişimler boyar maddenin pH' a bağlı olarak dissosiyasyon derecesinin değişebileceği dolayısıyla anyonik türlerin konsantrasyonundaki değişimin sebep olabileceği belirtilmiştir (Donia ve ark. 2009).

Her iki anyonik boya için de benzer sonuçlar bulunmakla birlikte, pH' ın LG ve BY adsorpsiyonu üzerindeki etkisini karşılaştırdığımızda, LG' nin adsorpsiyonunda diğer etkileşimlerin katkısının fazla olduğu gözlemlenmiştir. Gözlemlerimize göre bu farklılık LG' nin ve BY' nin farklı uzaysal yapılarına bağlanabilir. Triaril metan yapısındaki LG' nin, diazo yapısındaki BY' ye göre adsorbana daha iyi yönelebildiğini ve tutunabildiğini söyleyebiliriz.



**Şekil 4.18.** LG için pH' ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi

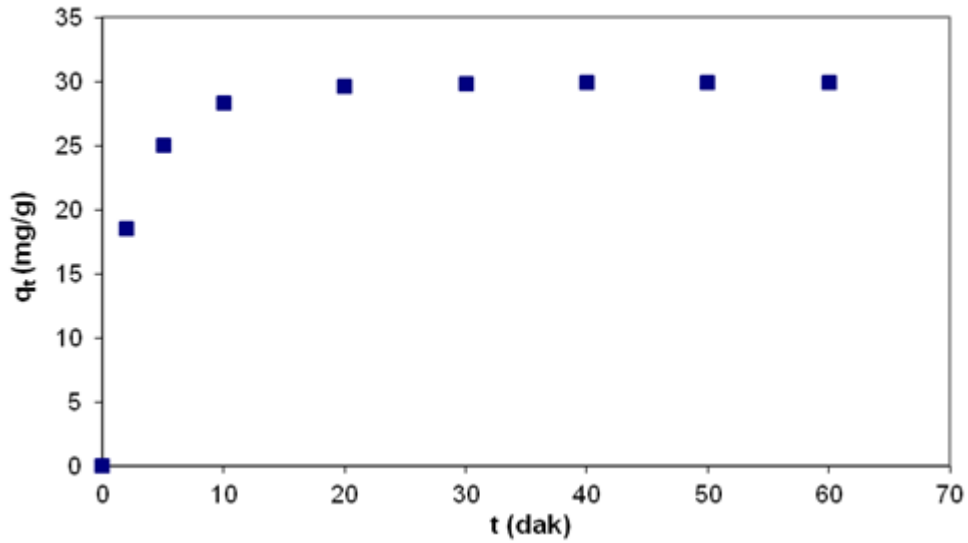


**Şekil 4.19.** BY için pH' ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi

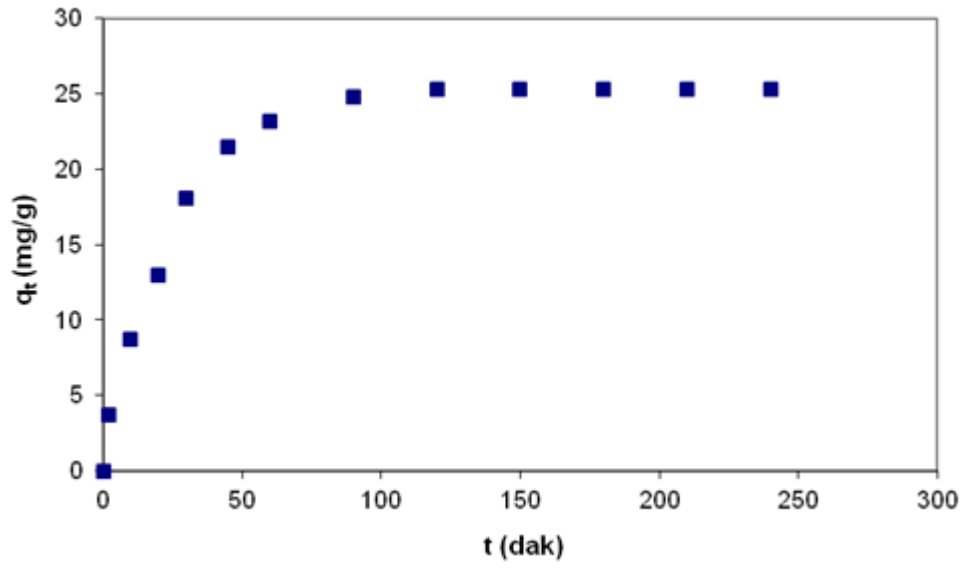
#### 4.2.5. Adsorpsiyon kinetiği

Şekil 4.20 ve 4.21, LG ve BY' nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerindeki aynı deneysel koşullarda (15 mg/L boya derişimi, doğal çözelti pH' ları, 0,5 g/L adsorban dozajı, 30 °C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızı) gerçekleştirilen adsorpsiyonu için belirli zaman aralıklarında alınmış verileri göstermektedir. Şekil 4.20 ve 4.21' e göre LG ve

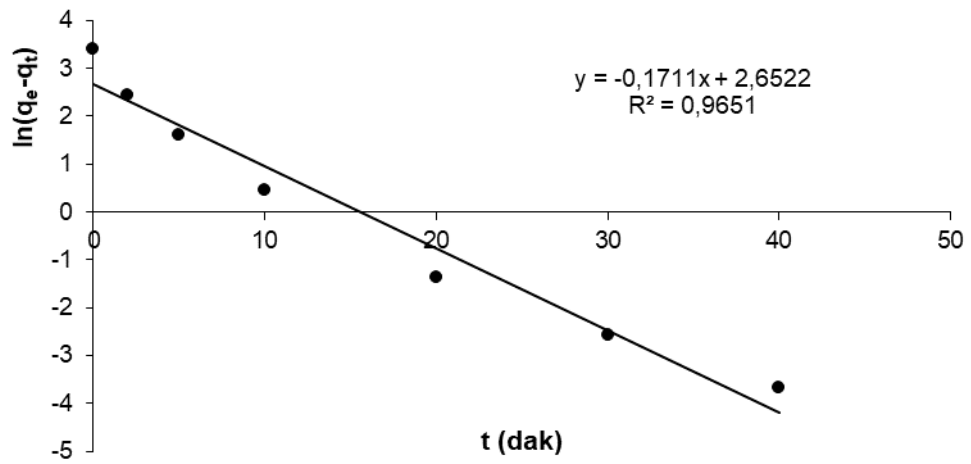
BY' nin adsorpsiyon hızı özellikle başlangıç aşamasında çok hızlıdır. Kinetik verilerin yalancı-birinci-mertebe ve yalancı-ikinci-mertebe modellerinden hangisine uyduğunu belirlemek için Eşitlik 2.29 ve Eşitlik 2.33' ten yararlanılmıştır. Eşitlik 2.29' a göre çizilen zamana karşı  $\ln(q_e - q_t)$ , yani yalancı-birinci-mertebe grafikleri Şekil 4.22 ve 4.23' te, Eşitlik 2.33' e göre çizilen zamana karşı  $\frac{t}{q_t}$  yani yalancı-ikinci-mertebe grafikleri Şekil 4.24 ve 4.25' te verilmektedir. Eşitlik 2.29 ve 2.33' ün eğim ve kesim değerlerinden elde edilen 1. ve 2. mertebe hız sabitleri ile  $q_e$  değerleri korelasyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.1' de verilmektedir. Çizelge 4.1' den görüldüğü gibi korelasyon katsayılarını dikkate aldığımızda, yalancı-ikinci-mertebe modelin her iki boya için de daha uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerlerinin yine yalancı-ikinci-mertebe modelle bulunan değerlere daha yakın olduğu görülmektedir. Bu iki önemli sonuç adsorpsiyon sürecini yalancı-ikinci-mertebe modelle tanımlamanın uygun olduğunu göstermiştir (Sun ve ark. 2015, Pourfaraj ve ark. 2017).



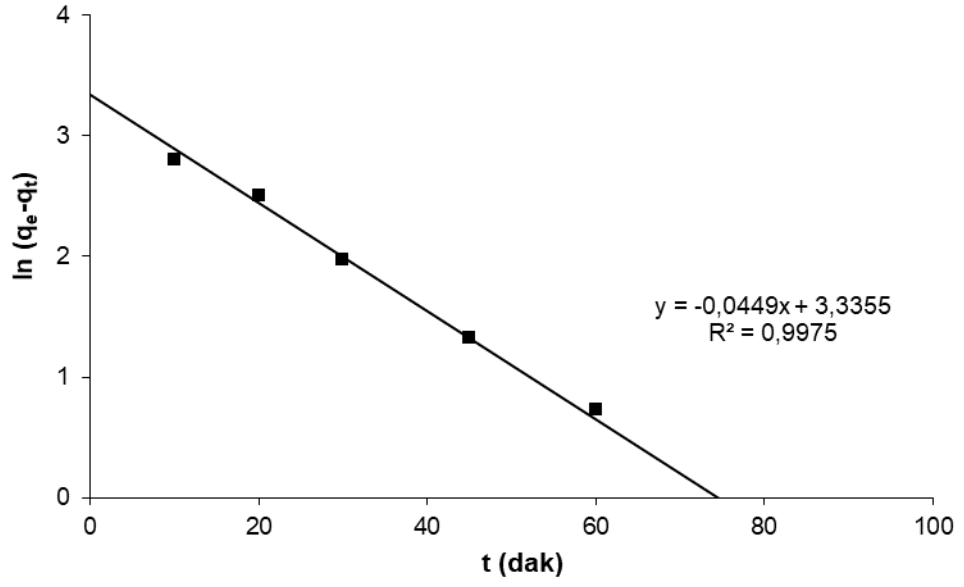
Şekil 4.20. LG' nin adsorpsiyon kinetiği



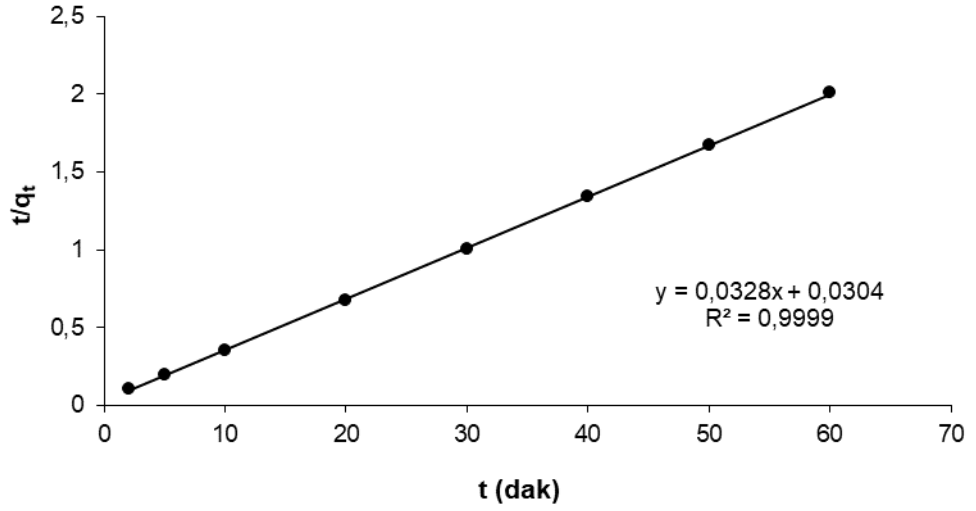
Şekil 4.21. BY' nin adsorpsiyon kinetiği



Şekil 4.22. LG' nin yalancı-birinci-mertebe hız grafiği

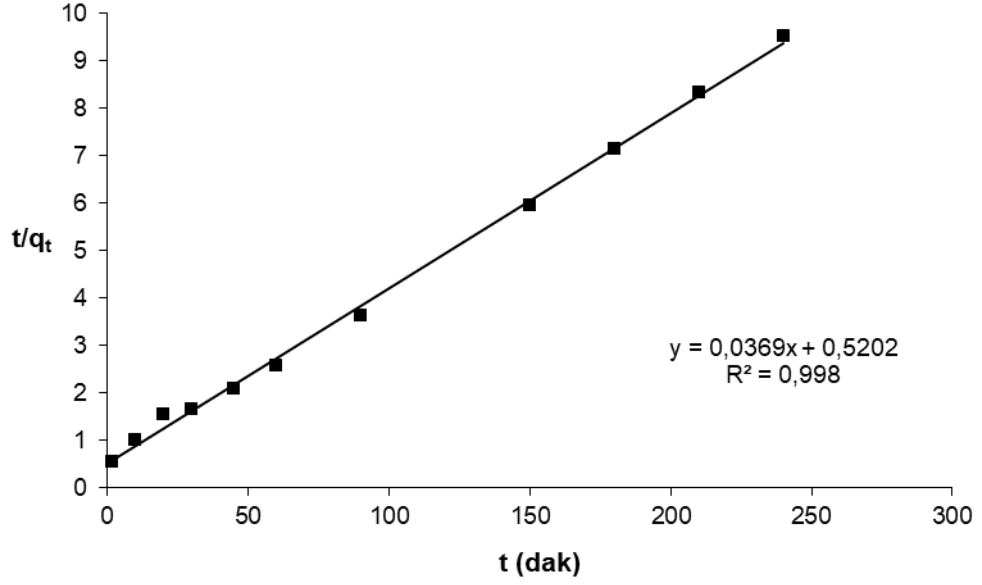


Şekil 4.23. BY' nin yalancı-birinci-mertebe hız grafiği



Şekil 4.24. LG' nin yalancı-ikinci-mertebe hız grafiği





Şekil 4.25. BY' nin yalancı-ikinci-mertebe hız grafiği

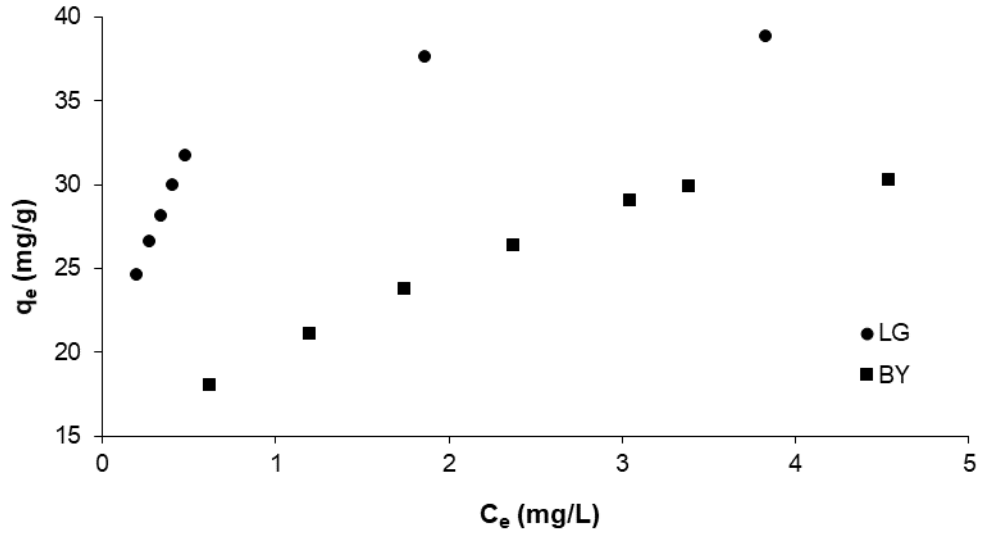
Çizelge 4.1. LG ve BY'nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> üzerine adsorpsiyonu için kinetik parametreler (303 K)

		LG	BY
<b>DeneySEL</b>	q <sub>e</sub> (mg/g)	29,9	25,2
<b>Yalancı birinci derece kinetik model</b>	k <sub>1</sub> (dak <sup>-1</sup> )	0,1711	0,0449
	q <sub>eq</sub> (mg/g)	14,2	28,1
	R <sup>2</sup>	0,9651	0,9975
<b>Yalancı ikinci derece kinetik model</b>	k <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup> ((g/mg) dak <sup>-1</sup> )	35,4	2,62
	q <sub>eq</sub> (mg/g)	30,5	27,1
	R <sup>2</sup>	0,9999	0,9980

#### 4.2.6. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon mekanizması, yüzey özellikleri ve adsorbanın adsorbata karşı afinitesi hakkında önemli bilgiler verir (Chen ve Wang 2006, Wang ve ark. 2009). LG ve BY' nin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin denge çalışmaları için farklı boya derişimlerinde (10-40 mg/L arasında) çözeltiler hazırlanmış ve adsorban dozajı (0,5 g/L), sıcaklık (25 °C), karıştırma hızı (400 rpm) gibi aynı deneysel koşullar uygulanarak dengedeki boya konsantrasyonu (C<sub>e</sub>) ile dengedeki

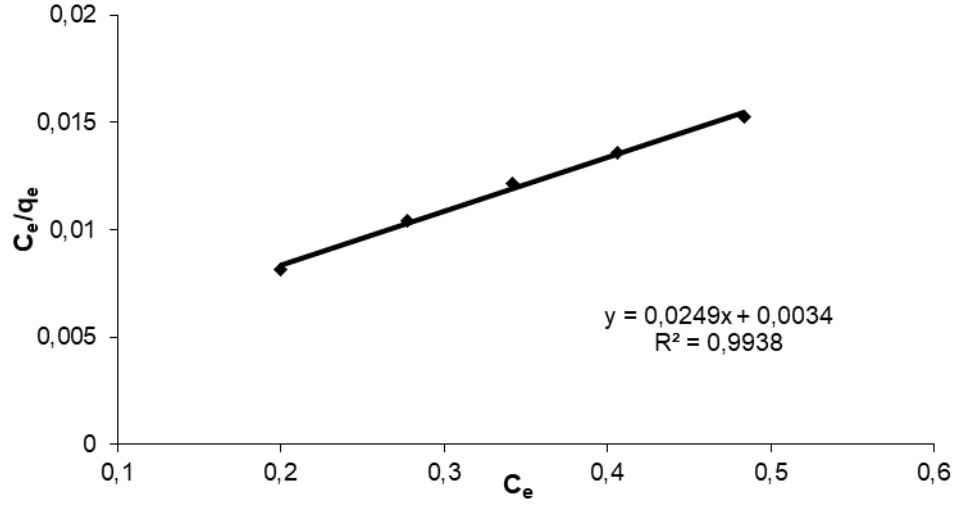
adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) arasındaki ilişkiler belirlenmiştir (Şekil 4.26). Denge adsorpsiyon verileri Eşitlik 2.21 ile verilen Langmuir ve Eşitlik 2.24 ile verilen Freundlich izoterm modelleriyle analiz edilmiştir. Langmuir izotermi için LG ve BY' ye ait grafikler Şekil 4.27 ve 4.28' de, Freundlich izotermi için LG ve BY' ye ait grafikler Şekil 4.29 ve 4.30' da verilmektedir. Ayrıca Langmuir izoterm eşitliğinden yararlanarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{e,max}$ ) ve Langmuir denge sabitleri ( $K_L$ ) ile heterojen yüzeyler üzerindeki adsorpsiyona dayanan Freundlich izoterminden bulunan Freundlich sabiti ( $K_F$ ) ve denge konsantrasyonu ile adsorpsiyon bağımlılık derecesini sembolize eden ( $n$ ) büyüklükleri Çizelge 4.2' de verilmektedir.



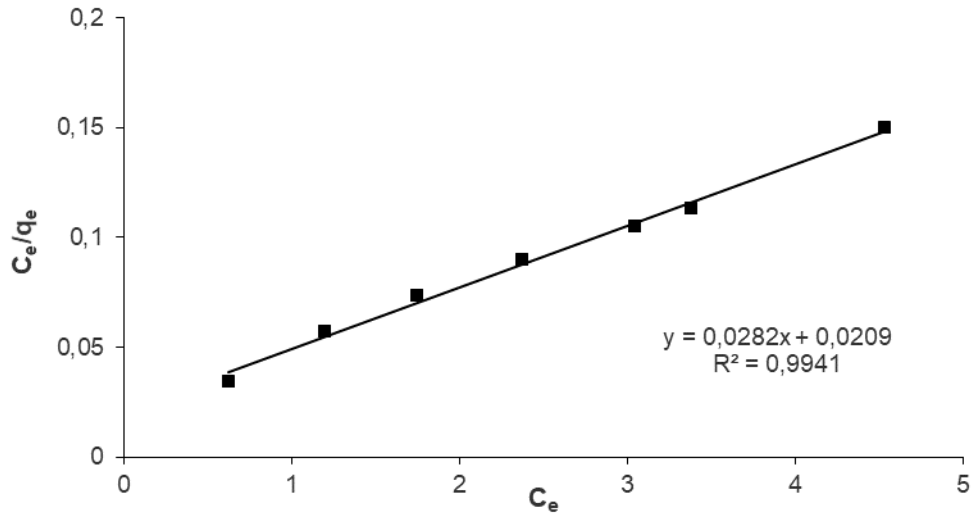
**Şekil 4.26.** LG ve BY için çizilen  $C_e$  ile  $q_e$  ilişkisi

Şekil 4.26' da görüldüğü gibi, adsorpsiyon süreci denge durumuna ulaştığında boya konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Ayrıca LG için olan adsorpsiyon kapasiteleri, BY için bulunanlara göre daha yüksektir. Her iki boya da eğimleri farklı olmakla birlikte L-tipi eğriler sergilemektedir. Bu tip eğriler adsorbata karşı yüksek afinitesine işaret eder (Atar ve ark. 2011). Şekil 4.27 – 4.30 arası grafikler ve Çizelge 4.2' deki sonuçlara göre her iki boya için de Langmuir izoterm modeli, Freundlich' e göre deneysel verilerle daha uyumludur. Sonuçlar, adsorbe olmuş LG ve BY' nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerinde tek tabakalı kaplama oluşturduklarını göstermiştir. Temel nedeni, adsorban yüzeyi üzerindeki aktif bölgelerin homojen dağılımı ve adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında etkileşimin olmaması

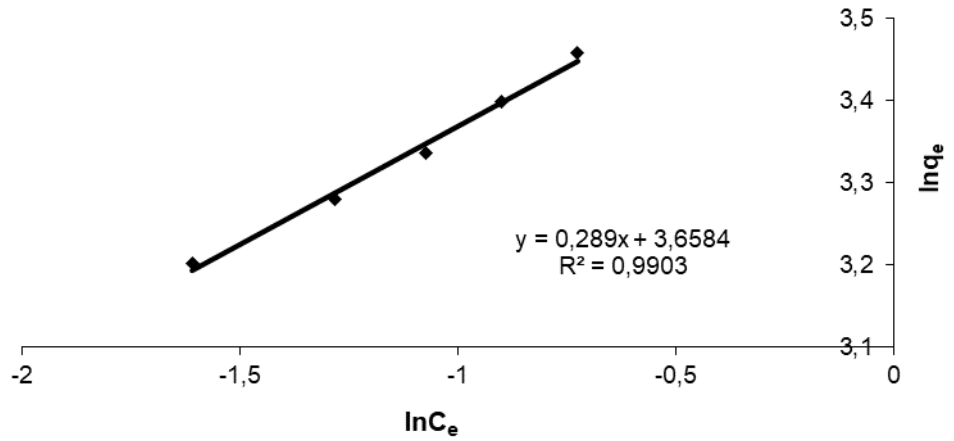
ve rekabet içinde olmamalarıdır. Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri LG için 40,2 mg/g ve BY için 35,5 mg/g olarak bulunmuştur.



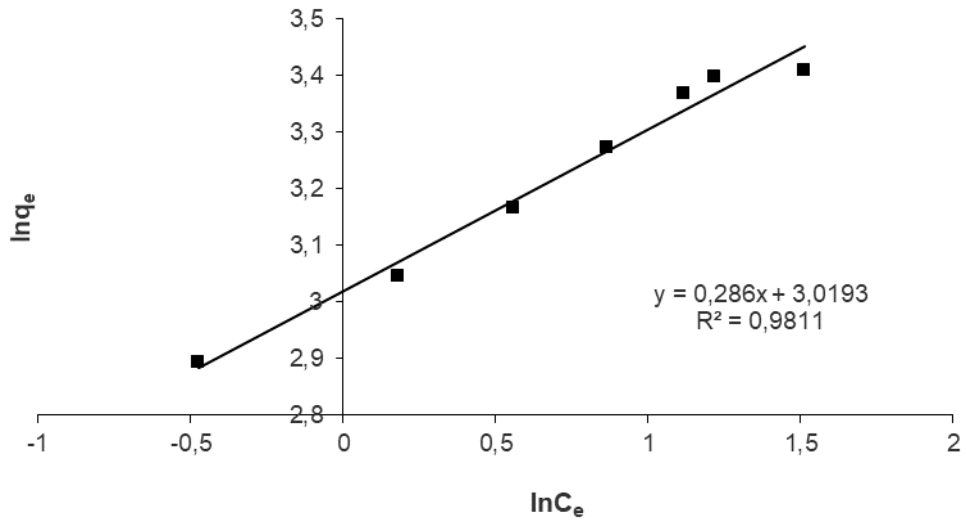
Şekil 4.27. LG için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.28. BY için Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.29. LG için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği



Şekil 4.30. BY için Freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği

Çizelge 4.2. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin LG ve BY'nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerine adsorpsiyonu için parametreleri (303 K)

		LG	BY
<b>Langmuir izoterm modeli</b>	$K_L$ (L/mg)	7,3	1,4
	$q_{e,max}$ (mg/g)	40,2	35,5
	$R^2$	0,9938	0,9941
<b>Freundlich izoterm modeli</b>	$K_F$ (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$	38,8	20,4
	n	3,46	3,50
	$R^2$	0,9903	0,9811

#### 4.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Gibbs enerjisi değişimi ( $\Delta G^0$ ), adsorpsiyon s¼recinin kendiliğinden olma derecesini g¼sterir, dolayısıyla y¼ksek negatif değer enerjitik olarak daha çok tercih edilen adsorpsiyon anlamına gelir. Termodinamik hesaplamalar adsorpsiyon mekanizmasının t¼r¼ hakkında fikir verir. Fiziksel adsorpsiyonda yani fizorpsiyonda ısı değişimi 2,1 - 20,9 kJ/mol aralığındayken, kemisorpsiyonda genelde 80 - 200 kJ/mol aralığına denk gelmektedir. Ayrıca pozitif  $\Delta H^0$  değer adsorpsiyonun endotermik, negatif  $\Delta H^0$  değer de ekzotermik olduğunu g¼sterir. D¼ř¼k  $\Delta S^0$  değer, adsorpsiyon s¼resince entropide farkedilir bir değişimin olmadığını g¼stermekle birlikte pozitif  $\Delta S^0$  değer adsorpsiyon boyunca katı-¼zelti aray¼zeyinde d¼zensizliđin arttığını g¼stermektedir.

Adsorpsiyon termodinamiğine ilişkin çalışmalarda, uygun izoterm denklemlerinden elde edilen denge sabitleri kullanılmaktadır. Ancak kullanılan izoterme g¼re denge sabitinin birimi değişmektedir. Oysa termodinamik denge sabiti aktiviter cinsinden yazılan denge sabiti olup birimsiz olmalıdır. Ayrıca adsorpsiyon termodinamiğiyle ilgili çalışmaların çoğunda,  $\Delta G^0$  ın hesaplanmasında kullanılan denge sabitleri yerine dağılım sabiti (K) kullanılmaktadır. Eşitlik 4.1 ile verilen tepkimeye ait K dağılım sabiti, tek ve belirli bir formdaki maddenin konsantrasyonunun dengede diğer bir fazdaki aynı formunun konsantrasyonuna oranıdır.



Eşitlik 4.1' e g¼re A, adsorplanacak serbest adsorbat molek¼llerini, B, adsorban ¼zerindeki boş y¼zeyi,  $A \leftrightarrow B$  de işgal edilmiş y¼zeyi temsil etmektedir. Eşitlik 4.2' ye g¼re adsorpsiyon s¼reci bir ¼z¼nenin sıvı içindeki ve adsorban fazındaki basit bir dağılımı olarak kabul edilemez. Aslında, ¼z¼nen molek¼llerle (A), adsorpsiyon b¼lgeleri (B) arasındaki reaksiyonu temsil etmektedir. Termodinamik denge sabiti dengede adsorplanmış ve adsorplanmadan kalmış bileşenlerin aktiviteri cinsinden d¼zenlenirse Eşitlik 4.2 elde edilir:

$$K_a = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (4.2)$$

Ancak adsorpsiyon kapasitesinin, giderilecek adsorbat miktarından çok büyük olduğu durumlarda, B saf katı olarak alınabilir. Böylece saf adsorbanın aktivitesi birim değere yakın alınabilir. Yani Eşitlik 4.2,

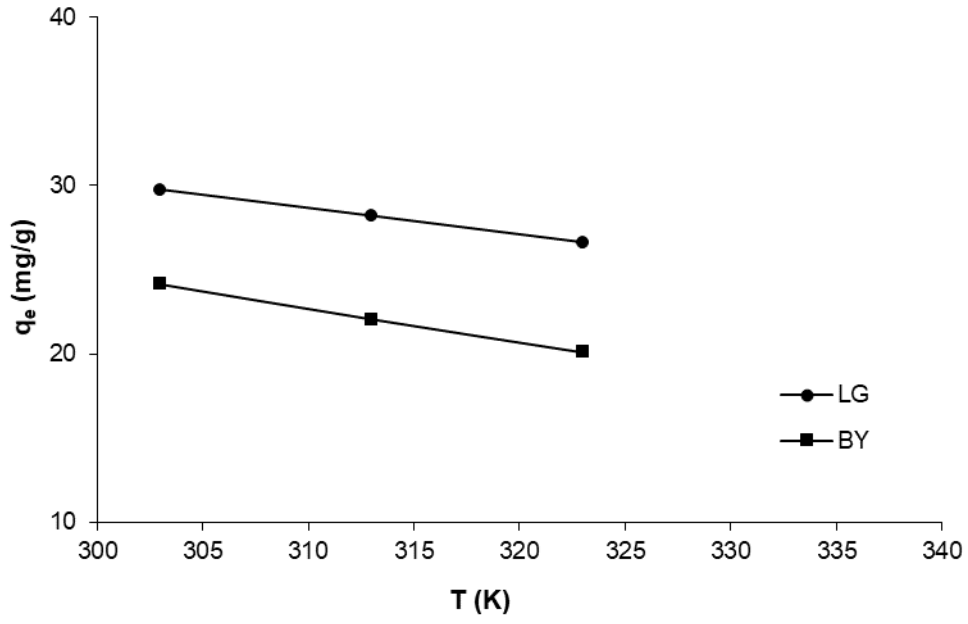
$$K_a \approx \frac{a_{AB}}{a_A} \quad (4.3)$$

şeklini alır. Bu eşitlik yüzeyin çok az bir kesrinin kaplanmış olduğu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Bu durumda aktiflik katsayısı birim değere yakındır ve

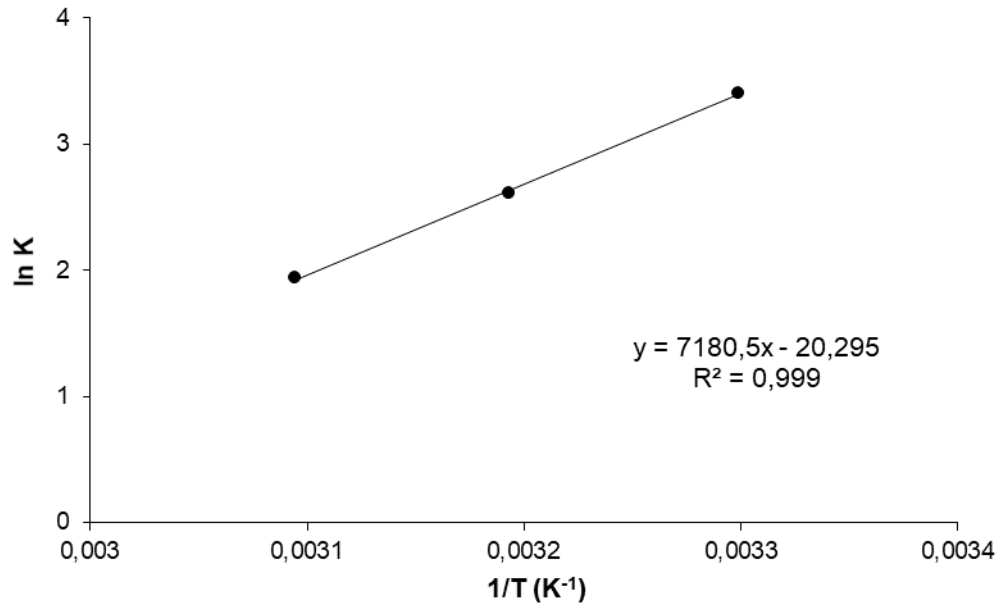
$$K_a \approx \frac{a_{AB}}{a_A} \approx \frac{c_{ad}}{c_e} = K \quad (4.4)$$

alınabilir (Liu 2009).

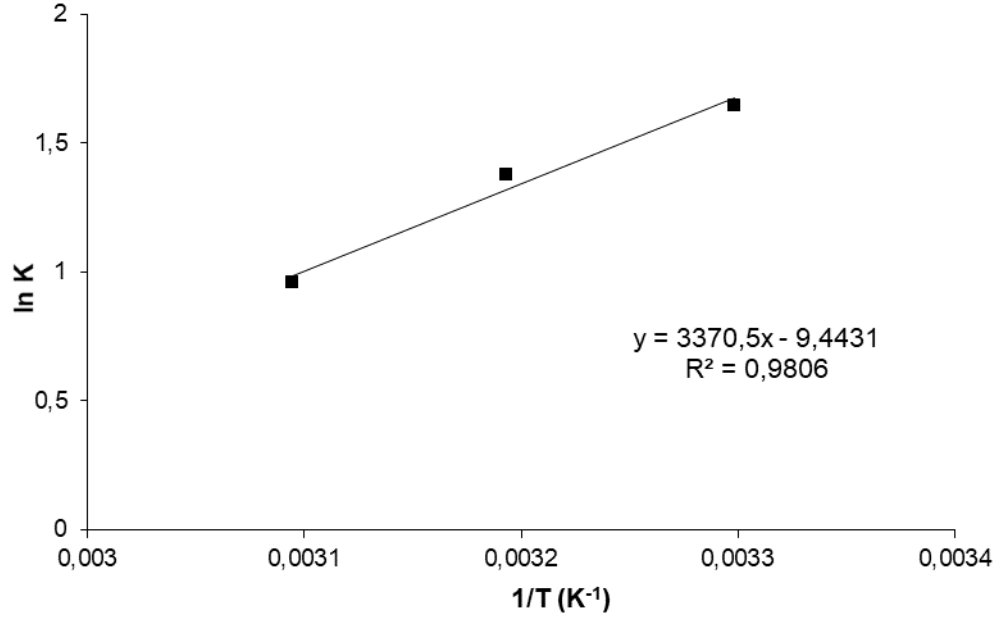
LG ve BY' nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 4.31' de verilmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri her iki boyar madde için de sıcaklık arttıkça azalmıştır. Bu durum LG ve BY' nin  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerinde adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Denge verilerinin sıcaklık bağımlılığından yani van't Hoff eşitliğinden (Eşitlik 2.36),  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$ , entalpi değişimi ile entropi değişimini birbirine bağlayan  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$  eşitliğinden de (Eşitlik 2.34)  $\Delta G^0$  termodinamik parametreleri hesaplanmıştır (Şekil 4.32 ve 4.33). Hesaplanan bu termodinamik parametreler her iki boya için ayrıca Çizelge 4.3' te verilmektedir.  $\Delta G^0$ ' ın negatif değeri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu gösterir. Ayrıca sıcaklık arttıkça  $\Delta G^0$ ' ın azalması boya için  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  üzerindeki afinitesinin sıcaklıkla azaldığını başka bir deyişle fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. Fizorpsiyon için serbest enerji değişimi genelde -20 – 0 kJ/mol arasındadır (Tekin ve Ateş 2012), dolayısıyla Çizelge 4.3' teki sonuçlara göre adsorpsiyon türünün fizorpsiyon olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca negatif  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  de sırasıyla adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve adsorpsiyon sırasında düzensizliğin azaldığını göstermektedir.



**Şekil 4.31.** LG ve BY' nin  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  üzerindeki adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



**Şekil 4.32.** LG için van't Hoff denkleminin uygulanması



Şekil 4.33. BY için van't Hoff denkleminin uygulanması

Çizelge 4.3. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> ile LG ve BY uzaklaştırması için kullanılan farklı çözeltiler için adsorpsiyonun termodinamik değerleri

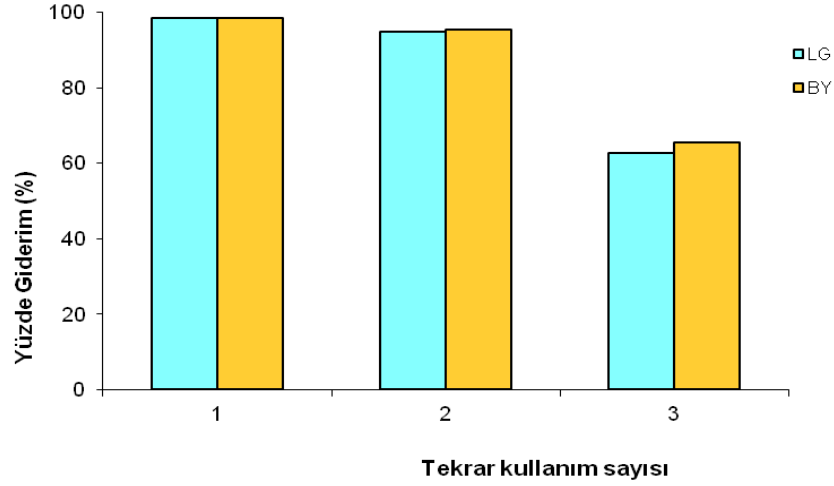
Termodinamik Parametreler	Boya	Çözelti Sıcaklığı (K)		
		303	313	323
$\Delta G^0$ (kJ/mol)	<b>LG</b>	<b>-8,548</b>	<b>-6,861</b>	<b>-5,173</b>
	<b>BY</b>	-4,222	-3,437	-2,652
$\Delta H^0$ (kJ/mol)	<b>LG</b>	<b>-59,698</b>		
	<b>BY</b>	-28,022		
$\Delta S^0$ (J/mol K)	<b>LG</b>	<b>-168,73</b>		
	<b>BY</b>	-78,51		

#### 4.2.8. Desorpsiyon çalışması

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub>' nin desorpsiyon performansı üç döngü için adsorpsiyon-desorpsiyon süreci tekrarlanarak kontrol edildi. Bu işlem, bazik koşullarda adsorban yüzeyine tutunmuş olan amin gruplarının protonunu salmasına dayanmaktadır. NaOH çözeltisi ile muamele Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@NH<sub>2</sub> ve anyonik boyalar arasındaki elektrostatik etkileşimin azalmasına yol açar. Yüksek NaOH konsantrasyonunda (0,1 M gibi) protonlarını salan NH<sub>2</sub> grupları LG ve BY' den sülfonat gruplarıyla hidrojen bağı



yapmak için protonlanmış  $\text{NH}_2$  grubuna göre daha az eğilimlidir (Araghi ve Entezari 2015). Şekil 4.34, LG ve BY için yüzde giderimlerin üç döngüdeki değişimlerini göstermektedir. Üçüncü döngüden sonra bile yaklaşık % 60' lık geri kazanımın mümkün olduğu gözlenmiştir. Sonuçta 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak hem LG hem de BY için  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ' nin rejenerasyonunun ve tekrar kullanılabilirliği olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.34.** LG ve BY boyar maddelerinin adsorpsiyonu için kullanılan  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ ' nin tekrar kullanılabilirliğine ilişkin yüzde giderim grafikleri

## 5. SONUÇ

Adsorban olarak hazırlanan ve yapısal (XRD, FT-IR, Zeta Potansiyeli), morfolojik (TEM, SEM/EDX) ve manyetik (VSM) olarak karakterize edilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  nanopartikülleri, hem triarilmetan sınıfı (LG) hem de azo sınıfı (BY) boyar maddenin etkin adsorpsiyonunda kullanılabilmiştir.

LG için 30 dakikada, BY için de yaklaşık 60 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılması nedeniyle  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NH}_2$  iyi bir kinetik performans sergilemiştir. Üstelik bu süreler içerisinde LG için % 98 ve BY için % 89' luk giderim verimliliğine ulaşılmıştır.

Düşük pH bu sürenin kısılmasına ve giderimin daha da artmasına neden olmuştur. Ancak giderimin artmasında yüzey yüklerindeki değişimin katkısı yanında boyaların dissosiyasyon dereceleri ve uzaysal yapıları da katkı göstermiştir. Yani adsorbanın izoelektrik noktasının altındaki pH' larda amino gruplarının protonlanmasıyla pozitif yüzey yüküne sahip adsorban ile LG ve BY anyonik boyaların dissosiyasyonu sonucu açığa çıkan sülfonat iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri baskındır. pH' ın yükselmesiyle sülfonat iyonlarıyla adsorpsiyon için yarışan hidroksit iyonları da ortamda mevcut olmaktadır. Sonuçta negatif yüzey yüküne sahip adsorban ile sülfonat iyonları arasında elektrostatik itmeler söz konusu olmuştur. Triarilmetan ve azoboyar maddelerin yapısı gereği iyonik etkileşimler dışında  $\pi-\pi$  etkileşimleri ile de adsorbe olabilirler. İyonik etkileşimler ve  $\pi-\pi$  etkileşimleri beraber olduğu için adsorpsiyon geniş bir pH aralığında yüksektir. Ayrıca, çalışılan pH aralığında BY' nin dissosiyasyonunda belirgin bir değişim yokken, LG' nin yüksek pH' larda dissosiyasyonunda azalma gözlenmiştir. Dolayısıyla LG' nin adsorban yüzeyi üzerinde birikmesi ile ilave bir adsorpsiyon katkısının olduğu düşünülmüştür.

LG ve BY için, çözültide kalan boya derişimine karşı adsorpsiyon kapasiteleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Deneysel veriler her iki boya için de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygulanmış ve korelasyon katsayılarına bağlı olarak deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline uyumluluk, nanopartiküllerin yüzeyindeki aktif bölgelerin homojen dağıldığını, yani yüzeyin homojen olduğunu ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini ortaya koymuştur. LG ve BY adsorpsiyonu için elde

edilen veriler yalancı-birinci-mertebe ve yalancı-ikinci-mertebe kinetik modellere uygulanmış ve yine korelasyon katsayılarına göre yalancı-ikinci-mertebe kinetiğinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca yalancı-ikinci-mertebe kinetik modelle bulunan maksimum adsorpsiyon kapasite değerlerinin deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu da tespit edilmiştir.

Sıcaklık arttıkça dengedeki adsorpsiyon miktarlarının azalması adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Bu süreçte, önceden adsorplanmış su moleküllerinin desorpsiyonu için gereken enerjinin adsorban-adsorbat arasındaki etkileşim sonucu açığa çıkan enerjiden daha düşük olduğu ve ekstra enerjinin ısı şeklinde salındığı anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olup olmadığına karar vermek için  $\Delta G^0$  Gibbs serbest enerji değişimleri dikkate alınmalıdır. Negatif Gibbs enerji değişimi olayın kendiliğinden olması için gerekli bir kriterdir. Negatif entropi değişimi de adsorban/adsorbat arayüzeyinde düzensizliğin azaldığını göstermiştir. Bu durum adsorbat moleküllerinin katı fazdan sıvı faza kurtulmasına dolayısıyla adsorplanabilen adsorbat miktarının beklenenden daha az olmasına neden olmuştur.

APTES tabakasının uç grupları, yani  $-NH_2$  grupları, hem LG hem de BY için uygun adsorpsiyon bölgeleri olarak davranmıştır. Boyaların desorpsiyonu için NaOH ile rejenerasyon gerçekleştirilmiş ve  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  her iki boya için en az üç döngüde iyi tekrar kullanılabilirlik sergilemiştir.

Manyetik olarak ayrılabilir  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  nanopartikülleri triarilmetan ve azo sınıfından Light Green ve Brilliant Yellow anyonik boyar maddelerinin gideriminde iyi bir performans sergilemiştir ve endüstriyel atık sularda potansiyel uygulama alanına sahip bir malzeme olma konusunda umut vaat etmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akbarzadeh, A., Samiei, M., Davaran, S., 2012.** Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7(144): 1-13.
- Alibeigi, S., Vaezi, M. R. 2008.** Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of  $Fe^{2+}$ :  $Fe^{3+}$ . *Chemical Engineering and Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31(11): 1591-1596.
- Araghi, S. H., Entezari, M. H. 2015.** Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 333: 68-77.
- Atar, N., Olgun, A., Wang, S., Liu, S. 2011.** Adsorption of Anionic Dyes on Boron Industry Waste in Single and Binary Solutions Using Batch and Fixed-Bed Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56: 508-516.
- Atia, A. A., Donia, A. M., Al-Amrani, W. A. 2009.** Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chemical Engineering Journal*, 150(1): 55-62.
- Atkins, P., Paulo J. 2006.** *Atkins Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, New York, 1053 pp.
- Aydoğan, Ő. 2011.** Katı Hal Fiziği, Nobel Yayın Dağıtım, 1. Baskı, Ankara, 615 s.
- Aydoğan, Ő. 2015.** Katı Hal Elektriği, Nobel Yayınevi, 1. Baskı, İstanbul, 236 s.
- Baig, F., Khattak, Y. H., Jemai, S., Soucase, B. M., Beg, S. 2019.** Hydrothermal syntheses of Vanadium doped  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  cubic particles with enhanced photoelectrochemical activity. *Solar Energy*, 182: 332-339.
- Başer, İ., İnanıcı, Y. 1990.** Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakóltesi Yayın No: 2, İstanbul, 218 s.
- Beygi, H., Babakhani, A. 2017.** Microemulsion synthesis and magnetic properties of  $Fe_xNi_{(1-x)}$  alloy nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421:177-183.
- Bhateria, R., Singh, R. 2019.** A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31: 100845.
- Chen, C., Wang, X. 2006.** Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(26): 9144-9149.
- Chen, F., Gao, Q., Hong, G., Ni, J. 2008.** Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(11): 1775-1780.
- Crini, G., Badot, P. M. 2008.** Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4): 399-447.
- Cullity, B. D., Graham, C. D. 2009.** *Introduction to Magnetic Materials*. Second Edition John Wiley and Sons, New Jersey, 544 pp.
- Çelebi, O. 2007.** Investigation of the adsorption behavior of cesium, barium and phenol onto modified humic acid and iron nanoparticles. *Degree of Master of Science*, Bilkent University, Institute of Engineering and Sciences, Ankara.

- Dachs, J., Bayona, J. M. 1997.** Langmuir-derived model for diffusion-and reaction-limited adsorption of organic compounds on fractal aggregates. *Environmental Science and Technology*, 31(10): 2754-2760.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., Dada, O. 2012.** Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn<sup>2+</sup> unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1): 38-45.
- Daniels, F., Alberty, R. A. 1975.** Physical Chemistry, 4. Baskı, John Wiley and Sons, Inc., New York London Sydney Toronto USA, 687 pp.
- Das, A. 2010.** Prodding Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Cu and Ni/Cu alloy Films by Scanning Probes. *MTech thesis*, Department of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, Rourkela, India
- Demir, E., Yalçın, H. 2014.** Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2): 70-79.
- Dong, Q., Meng, Z., Ho, C. L., Guo, H., Yang W., Manners, I., Xu, L., Wong, W. Y. 2018.** A molecular approach to magnetic metallic nanostructures from metallopolymer precursors. *Chemical Society Reviews* 47: 4934-4953.
- Donia, A. M., Atia, A. A., Al-Amrani, W. A., El-Nahas, A. M. 2009.** Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): 1544-1550.
- Du, G. H., Liu, Z. L., Xia, X., Chu, Q., Zhang, S. M. 2006.** Characterization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39(3), 285-291.
- Dunn, J. H. 2006.** Magnetoelastic Characterization and Domain Analysis of Magnetic Thin Films and Multilayers. *MSc thesis*, Texas State University-San Marcos, Texas, U.S.A.
- Durdureanu-Angheluta, A., Ardeleanu, R., Pinteala, M., Harabagiu, V., Chiriac, H., Simionescu, B. C. 2008.** Silane covered magnetite particles, preparation and characterisation. *Digest Journal of Nanomaterials of Biostructures*, 3(1): 33-40.
- Elrahman, A. A. A., Mansour, F. R. 2019.** Targeted magnetic iron oxide nanoparticles: Preparation, functionalization and biomedical application. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52: 702-712.
- Erdik, E. 1998.** Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitapevi, 2. Baskı, Ankara, 531 s.
- Gubin, S. P. 2009.** Magnetic Nanoparticles, Wiley-VCH, Weinheim, 466 pp.
- Hakami, O., Zhang, Y., Banks, C. J. 2012.** Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Water Research*, 46(12): 3913-3922.
- Ho, Y. S. 2004.** Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1): 171-177.
- Ho, Y. S. 2006.** Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3): 681-689.
- Ip, A. W. M., Barford, J. P., McKay, G. 2009.** Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(1): 32-38.
- Jiles, D. 1991.** Introduction to magnetism and magnetic materials. Chapman and Hall, London, 440 pp.

- Jun, Y. W., Seo, J. W., Cheon, J. 2008.** Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Accounts of Chemical Research*, 41(2): 179-189.
- Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J. 2002.** An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource Technology*, 85(3): 285-289.
- Karge, H. G., Weitkamp, J. 2008.** Adsorption and Diffusion (Vol. 7). Springer Science and Business Media, Berlin, Germany, 400 pp.
- Kerroum, M. A. A., Essyed, A., Iacovita, C., Baaziz, W., Ihiawakrim, D., Mounkachi, O., Hamedoun M., Benyoussef, A., Benaissa, M., Ersen, O. 2019.** The effect of basic pH on the elaboration of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by co-precipitation method: Structural, magnetic and hyperthermia characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 478: 239-246.
- Khanna, L., Verma, N. K., Tripathi, S. K. 2018.** Burgeoning tool of biomedical applications-Superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 752: 332-353.
- Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharissova, O. V., Vázquez, A., Pena, Y., Gomez, I. 2014.** Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends. *RSC Advances*, 4(85): 45354-45381.
- Kittel, C. 2014.** Katı Hal Fiziğine Giriş, Çevirenler: Gülsen Önengüt, Demir Önengüt, Palme Yayıncılık, 8. Baskıdan çeviri, Ankara, 680 pp.
- Kodama, R. H. 1999.** Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3): 359-372.
- Langmuir, I. 1918.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9): 1361-1403.
- Laochai, T., Mooltongchun, M., Teepoo, S. 2016.** Design and construction of magnetic nanoparticles incorporated with a chitosan and poly (vinyl) alcohol cryogel and its application for immobilization of horseradish peroxidase. *Energy Procedia*, 89: 248-254.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R. N. 2008.** Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews* 108(6): 2064-2110.
- Li, C., Dong, Y., Yang, J., Li, Y., Huang C. 2014.** Modified nano-graphite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as efficient adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 196: 348-356.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S. 2008.** Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Industrial Crops and Products*, 28: 294-302.
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., Anastopoulos, I. 2019.** A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273: 425-434.
- Lin, S. H., Juang, R. S. 2009.** Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, 90(3): 1336-1349.

- Liu, X., Tian, J., Li, Y., Sun, N., Mi, S., Xie, Y., Chen, Z. 2019.** Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 373: 397-407.
- Liu, Y. 2009.** Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical and Engineering Data*, 54(7): 1981-1985.
- Lone, I. H., Aslam, J., Radwan, N. R. E., Bashal, A. H., Ajlouni, A. F. A., Akhter, A. 2019.** Multiferroic ABO<sub>3</sub> Transition Metal Oxides: a Rare Interaction of Ferroelectricity and Magnetism. *Nanoscale Research Letters*. 14(142): 1-12.
- Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Gharayebi, Y., Shameli, K., Nadi, B. 2013.** Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/(3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for lead (II) removal from aqueous solution. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23(3): 599-607.
- Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., El-Mallah, N. M., Karar, S. B. 2015.** Improved removal and decolorization of C.I. anionic reactive yellow 145 A dye from water in a wide pH range via active carbon adsorbent-loaded-cationic surfactant. *Desalination and Water Treatment*, 55(1): 227-240.
- McGill, S. L., Cuylear, C. L., Adolphi, N. L., Osinski, M., Smyth, H. D. C. 2009.** Magnetically responsive nanoparticles for drug delivery applications using low magnetic field strengths. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 8(1): 33-42.
- Melo, F. M., Silveira, A. T., Quartarolli, L. F., Kaid, F. F., Cornejo, D. R., Toma, H. E. 2019.** Magnetic behavior of superparamagnetic nanoparticles containing chelated transition metal ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 487(165324): 1-7.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V. K. 2010.** Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye, Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2): 518-527.
- Neouze, M. A., Schubert, U. 2008.** Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 139(3): 183-195.
- Nuri, O. S., Irannajad, M., Mehdilo, A. 2019.** Reagent adsorption on modified mineral surfaces: Isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Molecular Liquids*, 291: 111311.
- Nuryono, N., Rosiati, N. M., Rusdiarso, B., Sakti, S. C. W., Tanaka, S. 2014.** Coating of magnetite with mercapto modified rice hull ash silica in a one-pot process. *SpringerPlus*, 3(1): 515.
- Pasandideh, E. K., Kakavandi, B., Nasser, S., Mahvi, A. H., Nabizadeh, R., Esrafil, A., Kalantary, R. R. 2016.** Silica-coated magnetite nanoparticles core-shell spheres (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) for natural organic matter removal. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 14(1): 21.
- Pourfaraj, R., Fatemi, S. J., Kazemi, S. Y., Biparva, P. 2017.** Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 508: 65-74.
- Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Wang, L., Zhao, J., Du, Z., Gong, X. 2019.** Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 97: 227-236.
- Rao, M. M., Rao, G. P. C., Seshaiha, K., Choudary, N. V., Wang, M. C. 2008.** Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. *Waste Management*, 28(5): 849-858.

- Saha, P., Chowdhury, S. 2011.** Insight Into Adsorption Thermodynamics. Thermodynamics, Ed.: Mizuntani, T., Rijeka, Croatia, pp: 349-364.
- Sánchez, J., Cortés-Hernández, D. A., Escobedo-Bocardo, J. C., Almanza-Robles, J. M., Reyes-Rodríguez, P. Y., Jasso-Terán, R. A., Bartolo-Pérez, P., De-León-Prado, L. E. 2017.** Synthesis of  $Mn_xGa_{1-x}Fe_2O_4$  magnetic nanoparticles by thermal decomposition method for medical diagnosis applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 427: 272-275.
- Shahjuee, T., Masoudpanah, S. M., Mirkazemi, S. M. 2019.** Thermal Decomposition Synthesis of  $MgFe_2O_4$  Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(5): 1347-1352.
- Shahraki, R. R., Ebrahimi, M., Ebrahimi, S. A. S., Masoudpanah, S. M. 2012.** Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(22): 3762-3765.
- Stefanita C. G. 2012.** Magnetism Basics and Applications, Springer, New York, 334 pp.
- Sulastri S, Nuryono, Kartini I, Kunarti, E. S. 2011.** Adsorption of Ca(II), Pb(II) and Ag(I) on sulfonato-silica hybrid prepared from rice hull ash. *Indonesian Journal of Chemistry*, 11(3):273–278
- Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X., Li, M. 2007.** Synthesis and characterization of biocompatible  $Fe_3O_4$  nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 80(2): 333-341.
- Sun, L., Hu, S., Sun, H., Guo, H., Zhu H., Liu, M., Sun, H. 2015.** Malachite green adsorption onto  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ : isotherms, kinetic and process optimization. *RSC Advances*, 5: 11837-11844.
- Tahir, M. A., Bhatti, H. N., Iqbal, M. 2016.** Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2): 2431-2439.
- Tekin, N., Ateş, Y. 2012.** Adsorption of poly(vinylimidazole) from aqueous solutions onto Na-bentonite. *International Journal of Mineral Processing*, 112-113: 49-54.
- Van der Zee, F. P., Lettinga, G., Field, J. A. 2001.** Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, 44(5): 1169-1176.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., Zhu, D. 2010.** Amino-functionalized  $Fe_3O_4@SiO_2$  core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1): 293-299.
- Wang, L. K., Hung, Y. T., Shammass, N. K. 2005.** Physicochemical treatment processes. Humana Press, Totowa, New Jersey, 697 pp.
- Wang, S., Dong, Y., He, M., Chen, L., Yu, X. 2009.** Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 43(2): 164-171.
- Wang, Z., Xu, J., Hu, Y., Zhao, H., Zhou, J., Liu, Y., Lou, Z., Xu, X. 2016.** Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic  $Fe_3O_4@SiO_2-SH$  nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60: 394-402.
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., Kim, W. S. 2015.** Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2): 023501.



- Xu, Z., Li, W., Xiong, Z., Fang, J., Li, Y., Wang, Q., Zeng, Q. 2016.** Removal of anionic dyes from aqueous solution by adsorption onto amino-functionalized magnetic nanoadsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(15): 7054-7065.
- Yang, C., Jiajia, W., Yanglong, H. 2011.** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *Chemical Communication*, 47: 5130-5141.
- Yang, X., Chen, Y., Yao, S., Qian, J., Guo, H., Cai, X. 2019.** Preparation of immobilized lipase on magnetic nanoparticles dialdehyde starch. *Carbohydrate Polymers*, 218: 324-332.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S. 1997.** Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 2. Baskı, Ankara, 506 s.
- Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., Xu, H., Zhou, J. 2013.** Thiol modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal*, 226: 30-38.
- Zhao, B., Xiao, W., Shang, Y., Zhu, H., Han, R. 2017.** Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: S3595-S3602.
- Zhou, L., Jin, J., Liu, Z., Liang, X., Shang, C. 2011.** Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 185: 1045-1052.
- Zhu, H. Y., Jiang, R., Xiao, L., Zeng, G. M. 2010.** Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresource Technology*. 101(14): 5063-5069.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE  
Doğum Yeri ve Tarihi : Ardahan / 17.04.1990  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu  
Lise : 80. Yıl Anadolu Lisesi, Ardahan  
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya, Bursa  
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi, Kimya, Bursa

İletişim (e-posta) : s.busraavsar@gmail.com

Yayımları : **Erdem, B., Avşar, S. B., Erdem, S., Tekin, N. 2019.** Adsorption of light green and brilliant yellow anionic dyes using amino functionalized magnetic silica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NH}_2$ ) nanocomposite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(9): 1227-1235.  
**Erdem, S., Öksüzoğlu, R. M., Avşar, S. B., Erdem, B. 2017.** Magnetic mesoporous silica nanocomposite for biodiesel production. *Acta Physica Polonica A*, 132(3): 763-766.

## ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

## TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Saliha Büşra AVŞAR KARAKELLE
Tez Adı	Fonksiyonelleştirilmiş Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi Ve Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanılması
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Doç. Dr. Beyhan ERDEM
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin Veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 18/10/2019

İmza :

