

MANYETİK VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKTEKİ
POLİ(ETİLENGLİKOL DİMETAKRİLAT-2-
VİNİLPİRİDİN) [m-POLİ(EGDMA-VP)]-TiO₂ POLİMER
PARTÜKÜLLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİDEN ASİT
VİOLET 7 BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYON VE
FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Şeyma YALÇIN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKTEKİ POLİ(ETİLENGLİKOL
DİMETAKRİLAT-2-VİNİLİRİDİN) [m-POLİ(EGDMA-VP)]-TiO₂ POLİMER
PARTÜKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU
ÇÖZELTİDEN ASİT VİOLET 7 BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYON VE
FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Şeyma YALÇIN
0000-0002-7633-2576

Prof. Dr. Ali KARA
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Şeyma YALÇIN tarafından hazırlanan “MANYETİK VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKTEKİ POLİ(ETİLENGLİKOL DİMETAKRİLAT-2-VİNİLİRİDİN) [m-POLİ(EGDMA-VP)]-TiO₂ POLİMER PARTÜKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİDEN ASİT VİOLET 7 BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYON VE FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Malzemeler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali Kara

- Başkan** : Prof. Dr. Ali KARA İmza
0000-0003-2457-6314
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Nalan TEKİN İmza
0000-0002-2776-193X
Kocaeli Üniversitesi
Fen - Edebiyat Fakültesi,
Fizikokimya Anabilim Dalı
- Üye** : Doç. Dr. Serpil KORAL KOÇ İmza
0000-0002-0739-8256
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
.../.../.....

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.

.../.../.....
Şeyma YALÇIN

**TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI**

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Prof. Dr. Ali KARA
.../.../.....

Şeyma YALÇIN
.../.../.....

İmza
Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile
okudum anladım yazmalı ve
imzalanmalıdır.

İmza
Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile
okudum anladım yazmalı ve
imzalanmalıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKTEKİ POLİ(ETİLENGLİKOL DİMETAKRİLAT-2-VİNİLPİRİDİN) [m-POLİ(EGDMA-VP)]-TiO₂ POLİMER PARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ÇÖZELTİDEN ASİT VİOLET 7 BOYARMADDESİNİN ADSORPSİYON VE FOTOKATALİTİK DEKOLORİZASYON PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

Şeyma YALÇIN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali Kara

Asit violet 7 (AV7) boyarmaddesinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için manyetik ve fotokatalitik özelliğe sahip m-poli(EGDMA-VP)]-TiO₂ partikülleri süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer partikülleri taramalı elektron mikroskobu, yüzey ve gözeneklilik ölçümü Brunauer, Emmet ve Teller, X- Işığ Kırınımı, Elektron Spin Rezonans ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyonu etkileyen pH, polimer miktarı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. En iyi adsorpsiyon etkinliği (%97), 65 °C'de pH 3'te 30 mg/L boya maddesi çözeltisi ve 0,5 gram polimer ile elde edildi. Dengedeki sonuçlarla adsorpsiyon, Langmuir izoterm modeli tarafından başarıyla tanımlanmıştır. Boyarmaddenin adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak için farklı kinetik modeller kullanılmıştır. AV7 boyar maddesinin polimer partiküller ile adsorpsiyonu ikinci dereceden kinetik model ile açıklanmıştır. Çalışmanın devamında ise çözeltide kalan boyarmadde miktarını arıtmak için 366 nm UV ışığı altında fotokatalitik renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Renk giderme mekanizması L-H modeli ile açıklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Polimer partikül, asit violet 7, adsorpsiyon
2023, ix + 82 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC AND PHOTOCATALYTIC POLY(ETHYLENEGLYCOL DIMETHACRYLATE-2-VINYLPYRIDINE)) [m-POLI(EGDMA-VP)]-TiO₂ POLYMER PARTICLES AND INVESTIGATION OF ADSORPTION AND PHOTOCATALYTIC DECOLORIZATION PARAMETERS OF ACID VIOLET 7 DYE FROM AQUEOUS SOLUTION.

Şeyma YALÇIN

Bursa Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Prof. Dr. Ali Kara

In order to remove the acid violet 7 dyestuff from the aqueous solution, magnetic and photocatalytic POLI(EGDMA-VP)]-TiO₂ particles were synthesized by suspension polymerization method. The synthesized polymer particles were characterized by scanning electron microscopy, surface and porosity measurement by Brunauer, Emmet and Teller, X-Light Diffraction, Electron Spin Resonance and Fourier Transform Infrared spectroscopy. The pH, polymer amount, initial dyestuff concentration and temperature parameters affecting the adsorption were investigated. The best adsorption efficiency (97%) was obtained with 30 mg/L dyestuff solution and 0,5 gram polymer at pH 3 at 65 °C. With stable results, adsorption was successfully described by the Langmuir isotherm model. Different kinetic models were used to investigate the adsorption mechanism of the dyestuff. The adsorption of AV 7 dyestuff with polymer particles was explained by a second-order kinetic model. In the dementia of the study, photocatalytic decolorization was performed under 366 nm UV light to increase the amount of dyestuff remaining in the solution. The color removal mechanism is explained by the L-H model.

Key words: Polymer particle, acid violet 7, adsorption
2023, ix + 82 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca her türlü desteğini ve emeğini esirgemeyen, bütün imkânlarını paylaşarak hayatın birçok alanında gelişmemde katkısı büyük olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ali Kara'ya

Tez çalışmasını FGA-2021-656 numaralı proje ile destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne

Bütün sorularımı içtenlikle cevaplayan ve bu süreci benim için kolaylaştıran Bursa Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Ahmet Peksöz'e

Yaptığım bütün çalışmalar boyunca destekleriyle bu süreci benim için kolaylaştıran ve eğlenceli hale getiren polimer kimyası araştırma laboratuvarındaki çalışma arkadaşlarım Madina Orazova, Gözde Koçak Mutlu, Aslı Panduru, Merve Torpil ve Burak Sulayan'a

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca desteğini esirgemeyen her konuda fikir paylaşımında bulunabildiğim sevgili arkadaşım Büşra Kuruca'ya

Uzun yıllar boyunca, iyi ve kötü günlerimde yanımda olarak beni ileri taşımada her zaman büyük bir etkisi olan sevgili dostum Hatice Çağla İnce'ye

Hayatımın her alanında yanımda olarak maddi ve manevi bütün imkânlarını benim için sunan yaşadığım bütün zorlu süreçleri benim için hafifleten ailem olmalarından gurur duyduğum annem Hülya Yalçın, babam Erdal Yalçın ve kız kardeşim Zeynep Yalçın'a

Her zaman cesaretlendirici sözleri, motivasyonu ve inancı ile bana destek olan, zorlu süreçleri benim için daha kolay ve anlamlı hale getiren nişanlım Kadir Emre Turan'a teşekkürlerimi sunarım.

Şeyma YALÇIN

.../.../.....

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Polimerler.....	4
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Polimerizasyon teknikleri.....	13
2.2 Boyarmaddeler.....	16
2.2.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	17
2.3 Tekstil Atık Suları.....	20
2.3.1 Tekstil atık su arıtım yöntemleri.....	21
2.4. Adsorpsiyon.....	22
2.4.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	22
2.4.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	23
2.4.3. Adsorpsiyona etki eden parametreler.....	23
2.4.4. Adsorpsiyon izotermi.....	24
2.4.5. Adsorpsiyon kinetiği.....	27
2.5. Polimerik Adsorbanlar.....	28
2.5.1 İyon değiştirici reçine adsorbanlar.....	29
2.5.2 Nano-manyetik polimerler (NMP'ler).....	29
2.5.3 Polisakkaritler.....	29
2.5.4. Gözenekli organik polimerler.....	30
2.6. Heterojen Fotokataliz.....	30
2.6.1. Literatürde boyarmaddelerin parçalanması için kullanılan fotokatalitik polimerler.....	32
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1. Materyal.....	37
3.2. Yöntem.....	37
3.2.1. Manyetik-Fotokatalitik poli(etilenglikoldimetakrilat-2-vinilpiridin)-TiO ₂ [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ partiküllerinin sentezi.....	37
3.2.2. [m-Poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ Partiküllerinin Karakterizasyonu.....	38
3.2.3. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	42
3.2.4. Manyetik Fotokatalitik [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ partiküllerinin adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi.....	42
4. BULGULAR.....	50
4.1. Manyetik Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VP)-TiO ₂ Partikülleri.....	50
4.2. Manyetik Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VP)-TiO ₂ Partiküllerinin Karakterizasyonu.....	51
4.2.1. XRD.....	51
4.2.2. BET.....	52
4.2.3. ESR.....	53

4.2.4. SEM+EDS+Haritalandırma	54
4.2.5. FTIR	57
4.3. AV7 Boyarmaddesinin [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ Polimer Partiküller ile Adsorpsiyonu	58
4.3.1. AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkisi.....	58
4.3.2. AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna polimer miktarı etkisi.....	60
4.3.3. AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilk boya konsantrasyonu etkisi	61
4.3.4. AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklık zaman etkisi.....	62
4.4 AV7 Boyarmaddesinin m-poli(EGDMA-VP)-TiO ₂ Partikülleri ile Dekolorizasyonu	62
4.4.1 AV7 boyarmaddesinin dekolorizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi	62
4.4.2 AV7 boyarmaddesinin dekolorizasyonuna polimer miktarı etkisi.....	63
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	64
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	69
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	71
4.8. Dekolorizasyon Kinetiği	72
5.TARTIŞMA ve SONUÇ	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Simgeler	Açıklama
C_0	Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Dengedeki boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)
K_L	Langmuir izoterm modeli sabiti (L/mg)
K_F	Freundlich izoterm modeli sabiti ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})
K_{D-R}	Dubinin-Radushkevich modeli sabiti (mol ² /J ²)
n	Heterojenlik Faktörü
E_{fe}	Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
Q_e	Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Q_L	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Q_t	t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
t	Zaman (dk)
k_1	Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk ⁻¹)
k_2	Yalancı ikinci dereceden hız sabiti
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti ((mg g ⁻¹) dk ^{-1/2})
λ	Dalga boyu
R^2	Korelasyon katsayısı
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
AV7	Asit violet 7
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
VP	Vinil piridin
Fe ₃ O ₄	Magnetit
TiO ₂	Titanyum Dioksit
PVA	Polivinil alkol
BPO	Benzoil peroksit
ESR	Elektron Spin Rezonans Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
EDS	X ışını spektroskopisi
XRD	X ışınları kırınımı spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge spektrofotometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünün oluşumu.....	4
Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonu.....	6
Şekil 2.3. Zincir polimerizasyon reaksiyonu.....	6
Şekil 2.4. Bazı organik polimerler.....	7
Şekil 2.5. Bazı inorganik polimerler	8
Şekil 2.6. Homopolimer, Ardışık, Rastgele Blok ve Aşı Kopolimerler.....	9
Şekil 2.7. Düz zincirli polimer	10
Şekil 2.8. Dallanmış polimer	11
Şekil 2.9. Çapraz bağlı polimer	11
Şekil 2.10. Bir polimer örneğindeki amorf ve kristal bölgeler.....	12
Şekil 2.11. Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile polimer sentezi	15
Şekil 2.12. Fiziksel-Kimyasal adsorpsiyon	23
Şekil 2.13. Yarı iletkenin üzerindeki rekasyonlar	31
Şekil 2.14. Fe ₃ O ₄ /P(MAA-DVB)/TiO ₂ nano zincirlerinin hazırlanması.....	32
Şekil 2.15. TiO ₂ @PoPD çekirdek-kabuk nanokompozitlerinin kimyasal oksidatif polimerizasyon işlemi ile hazırlanması.....	33
Şekil 2.16. TiO ₂ @PPP kompozit mikrokürelerin hazırlanması.....	34
Şekil 2.17. PPy-TiO ₂ nanokompozitlerinin oksidatif polimerizasyon yöntemi ile hazırlanması.	35
Şekil 2.18. MIP-PPy / TiO ₂ nanokompozitlerin hazırlanışı	35
Şekil 2.19. TiO ₂ -SiO ₂ kompozit aerogellerinin rekasyon mekanizması.....	36
Şekil 3.1. Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile polimer partiküllerin sentezi.....	38
Şekil 3.2. SEM cihazı	40
Şekil 3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	41
Şekil 3.4. pH=3 Kalibrasyon çözeltileri	42
Şekil 3.5. Uv-vis spektrofotometre cihazı	43
Şekil 3.6. Asit violet 7 (AV7) boyarmaddesinin maksimum dalga boyu grafiği	44
Şekil 3.7. Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi.....	44
Şekil 3.8. pH sularının hazırlanması	45
Şekil 3.9. 25°C’de adsorpsiyon sonundaki çözeltiler.....	46
Şekil 3.10. Deneylerin gerçekleştirildiği su banyosu	47
Şekil 3.11. Dekolorizasyon deneylerinin gerçekleştirildiği UV kabini.....	48
Şekil 3.12. Dekolorizasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi ve polimerlerin uzaklaştırılması	48
Şekil 4.1. m-poli(EGDMA-VP)-TiO ₂ partikülleri	50
Şekil 4.2. Manyetik ve fotokatalitik m-poli(EGDMA-VP)-TiO ₂ partiküllerinin oluşumu	51
Şekil 4.3. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin XRD deseni.....	52
Şekil 4.4. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin N ₂ Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	52

Şekil 4.5.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin mezo gözenek boyut dağılımı	53
Şekil 4.6.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin ESR spektrumu	54
Şekil 4.7.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin SEM görüntüsü	55
Şekil 4.8.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partikülünde bulunan elementlerin yüzeydeki dağılımları	55
Şekil 4.9.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin element haritası	56
Şekil 4.10.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin EDS spektrumu	56
Şekil 4.11.	[m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin FTIR spektrumu	57
Şekil 4.12.	pH 3 kalibrasyon grafiği	58
Şekil 4.13.	pH 5 kalibrasyon grafiği	58
Şekil 4.14.	pH 7 kalibrasyon grafiği	59
Şekil 4.15.	pH 9 kalibrasyon grafiği	59
Şekil 4.16.	AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisi	60
Şekil 4.17.	AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna polimer miktarı etkisi	60
Şekil 4.18.	Polimer miktarına göre adsorplanan boyar madde miktarı	61
Şekil 4.19.	AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna ilk boya konsantrasyonu-sıcaklık etkisi	61
Şekil 4.20.	AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklık-zaman etkisi	62
Şekil 4.21.	AV7 boyarmadde dekolizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi	63
Şekil 4.22.	AV7 boyarmadde dekolizasyonuna polimer miktarı etkisi	64
Şekil 4.23.	4°C’de langmuir izoterm grafiği	65
Şekil 4.24.	25°C’de langmuir izoterm grafiği	65
Şekil 4.25.	45°C’de langmuir izoterm grafiği	65
Şekil 4.26.	65°C’de langmuir izoterm grafiği	66
Şekil 4.27.	4 °C’de freundlich izoterm grafiği	66
Şekil 4.28.	25 °C’de freundlich izoterm grafiği	67
Şekil 4.29.	45 °C’de freundlich izoterm grafiği	67
Şekil 4.30.	65 °C’de freundlich izoterm grafiği	67
Şekil 4.31.	4°C’de dubinin radushkevich izoterm grafiği	68
Şekil 4.32.	25°C’de dubinin radushkevich izoterm grafiği	68
Şekil 4.33.	45°C’de dubinin radushkevich izoterm grafiği	69
Şekil 4.34.	65°C’de dubinin radushkevich izoterm grafiği	69
Şekil 4.35.	Langmuir-Hinshelwood Modeli	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Polimerizsyon Teknikleri.....	13
Çizelge 2.2 Bazı kromofor ve oksokrom gruplar.....	17
Çizelge 2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapı ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılması	17
Çizelge 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri	22
Çizelge 3.1. [m-Poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ Partiküllerinin sentez koşulları..	38
Çizelge 4.1. Polimer matrisli kompozitlere ait fiziksel özellikler.....	53
Çizelge 4.2. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO ₂ polimer partiküllerinin yapısında bulunan elementlerin yüzde dağılımları	57
Çizelge 4.3. Langmuir izoterm sabitleri	66
Çizelge 4.4. Freundlich izoterm sabitleri	68
Çizelge 4.5. Dubinin Raduskhevich izoterm sabitleri	69
Çizelge 4.6. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli sabitleri	70
Çizelge 4.7. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri	70
Çizelge 4.8. Partikül içi difüzyon kinetik modeli sabitleri	70
Çizelge 4.9. Termodinamik parametreler	72

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi birçok ülkenin ekonomik faaliyetlerinde önemli yer oynayan dünyanın en büyük endüstrilerinden biridir. Tekstil endüstrisinde büyük miktarda atık su açığa çıkar. Boyama işlemi sırasında kumaşa uygulanan boyanın tamamı kumaş üzerine sabitlenmez ve sabitlenmeyen kısım yıkanır. Sabitlenmeden yıkanan boyarmaddeler tekstil atık sularında yüksek miktarda bulunmaktadır (Al-Kdasi ve diğerleri, 2004). Hem hacimsel olarak ortaya çıkan atık su miktarı hem de bu suyun bileşimi dikkate alındığında, tekstil sektörü tüm endüstriyel sektörler arasında en kirletici olarak kabul edilmektedir (Tehrani-Bagha ve diğerleri, 2010).

Tekstil endüstrisi atıklarından kaynaklanan kirlilik sorunları son yıllarda çok artmıştır. Tekstil atık suları çok çeşitli çevresel ve toksikolojik etkilere yol açabilmektedir (Nikravesh ve diğerleri, 2020). Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar kanserojen ve toksik ürünlere dönüşebilecekleri için potansiyel tehlikelerdir. Tekstil atık suyunun göl, nehir gibi su kütlelerine doğrudan deşarjı sucul bitkiler, mikroorganizmalar ve balıklar için zehirlidir. Ayrıca bu boyalar çeşitli alerjik reaksiyonlara cilt tahrişine, mukoza ve üst solunum yollarında tahrişe neden olabilir.

Tekstil boyalarında azo boyarmaddeler çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya çapında üretilen boyaların %50 den daha fazlası azo boyarmaddelerdir. Azo boyaların kimyasal yapısı $R-N = N-R'$ olarak gösterilmektedir. $N = N$ azo grubudur. R ve R' aril veya alkil bileşikleri olabilir. Azo boyaların hem insanlar hemde hayvanlar için toksik ve kansorejen etkilere sahip oldukları belirlenmiştir. Azo boyarmaddelerin bu etkileri hem yapının kendisinden hem de vücuda alındığında metabolizmada indirgendiği parçalanma ürünleri olan aromatik aminlerden kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisinde çokça kullanılan bu boyarmaddelerin atık suda bulunması hem insan sağlığı hem de çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Chung, 2016).

Tekstil atık suları herhangi bir tatlı su kütlesine bırakılmadan önce fiziksel, kimyasal birçok arıtma sürecinden geçmelidir. Maddelerin atık sudan elektriksel çekim, yerçekimi, van der waals kuvvetleri gibi kuvvetler yoluyla veya fiziksel engeller yoluyla uzaklaştırılması, fiziksel arıtmadır. Bu yöntemler, suda bulunan maddelerin kimyasal yapısının değişmesine neden olmaz. Bazen dağılmış maddelerin pıhtılaşması gibi fiziksel değişimler meydana gelebilir. Yöntemlerden bazıları şunlardır;

-Adsorpsiyon

-İyon değiştirme

-Membran filtrasyon

Fiziksel süreçlerin yanında çeşitli kimyasal yöntemlerde kullanılmaktadır. Bu yöntemler çeşitli kimyasal reaksiyonlar içerir. Bu yöntemlerden bazıları;

-Kimyasal çökeltme

-Pıhtılaşma ve flokülasyon

-Kimyasal oksidasyon (ozonasyon, fenton oksidasyonu, fotokatalitik oksidasyon, sonokatalitik oksidasyon) (Bharagava ve Chowdhary, 2018).

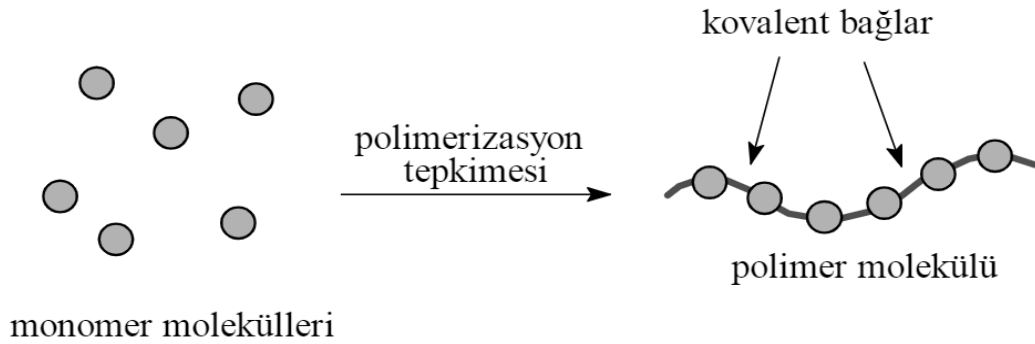
Uzaklaştırılmak istenen maddelerin bir katı yüzeyine tutunması adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon işlemi kullanılan adsorbanların ucuz oluşu, kullanım kolaylığı ve toksik olmayışı açısından kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Yagub ve diğerleri, 2014). Adsorpsiyon gibi geleneksel fiziksel yöntemler verimli bir şekilde boyar maddelerin uzaklaştırılmasını sağlar fakat boyarmaddeler üzerinde herhangi bir bozunmaya sebep olmaz. Sulu çözeltiden uzaklaştırılan boyarmaddeler ikincil bir kirliliğe sebep olur. İleri oksidasyon proseslerinden fotokatalizör olarak TiO_2 kullanılan heterojen fotokataliz yöntemi boyalar üzerinde en çok bozunmaya sebep veren yöntem olarak görülmektedir (Konstantinou ve Albanis, 2004). Katalizör olarak titanyum dioksitin (TiO_2) kullanımı avantajlıdır çünkü TiO_2 kolay bulunur, ucuz, güçlü ve çevre dostudur (Kamat ve Meisel, 2003).

Bu çalışmada süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanacak olan manyetik-fotokatalitik özellikteki polimer polimer matrisli kompozit partiküller ile sulu zltilerdeki boyarmaddeler için hem adsorpsiyon hemde fotokatalitik dekolorizasyon yöntemleri beraber kullanılarak boyarmaddelerin sulu zltiden hızlı, kolay yüksek verimli ve ikincil bir kirliliğe sebep olmadan uzaklaştırılması öngörülmektedir. Polimerin yapısındaki manyetit ile manyetik alanda duyarlı olması sağlanmış olacak ve harici bir mıknastıs ile sulu zltiden kolay şekilde uzaklaştırılmış olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerler

Polimerler küçük ve basit yapıları monomer denilen moleküllerin kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları büyük moleküllerdir. Polimer kelimesi Yunanca kökenli “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir. Polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olması sebebiyle “makromoleküller”de denir. En basit tanımıyla monomerlerin kovalent bağlarla bağlanarak büyük polimer zincirlerini oluşturduğu tepkimelere “polimerleşme tepkimeleri” denir. Bu polimer zincirleri aynı fonksiyonel grup veya atomlara sahip birimlerden oluşur. Bu tekrar eden birimlere “mer” denir (Basan, 2013).



Şekil 2.1. Polimerleşme tepkimesi ile polimer molekülünün oluşumu (Saçak, 2018)

2.1.1 Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin birçok alanda farklı amaçlar için kullanıldıkları göz önüne alındığında, farklı kriterlere göre sınıflandırılabilirler (Saldıvar ve Vivaldo, 2013).

- Molekül kütlelerinin büyüklüğüne göre → Oligomerler, makromoleküller, jeller
- Polimerleşme reaksiyonlarına göre → Kondenzasyon, katılma
- Tekrarlanan birimin kimyasal yapısına göre → Homopolimer, kopolimer
- Kaynağına göre → Organik polimerler, inorganik polimerler
- Oluşuma göre → Doğal polimerler, yarı sentetik (yapay) polimerler, sentetik polimerler
- Zincir yapısına göre → Düz zincirli, dallanmış zincirli, çapraz bağlı

- Fiziksel durumuna göre → Kristal, amorf
- Isıya karşı gösterdiği davranışa göre → Termoplastikler, termosetler
- Polimerin içerdiği fonksiyonel gruba göre → Polialkoller, poliasitler, poliesterler...
- Endüstride kullanım alanına göre → Plastik, elyaf, yapıştırıcı...

a) Polimerlerin polimerleşme reaksiyonlarına göre sınıflandırılması

İlk kez 1929 yılında W.H. Carothers tarafından polimerler polimerleşme tepkimelerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmıştır (Billmeyer, 1963).

- **Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu**

Basamaklı polimerizasyon iki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren monomerlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşur. Polimerizasyon monomerlerin fonksiyonel gruplarındaki atomlardan oluşan su, alkol, amonyak gibi küçük molekül kütleli yapıların ayrılması ile gerçekleşir. Polimerizasyon yavaş hızda ve basamaklı olarak gerçekleşir (Seçkin, 2015).

Monomerler birbirleri ile tepkimeye girebilirler ayrıca monomerler büyümekte olan zincirin ucundaki fonksiyonel gruplarla da tepkimeye girebilirler ve bu şekilde uzun zincirler oluşur. Monomerlerin ucundaki fonksiyonel gruplarla büyümekte olan uzun zincirlerin ucundaki fonksiyonel grupların reaktiflikleri aynı kabul edilerek reaksiyon mekanizması açıklanır.

Monomer + Monomer → Dimer

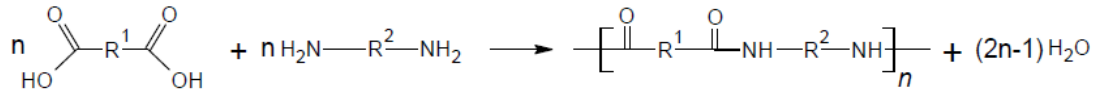
Dimer + Monomer → Trimer

Dimer + Dimer → Tetramer

Tetramer + Monomer → Pentamer

Tetramer + Dimer → Hekzamer

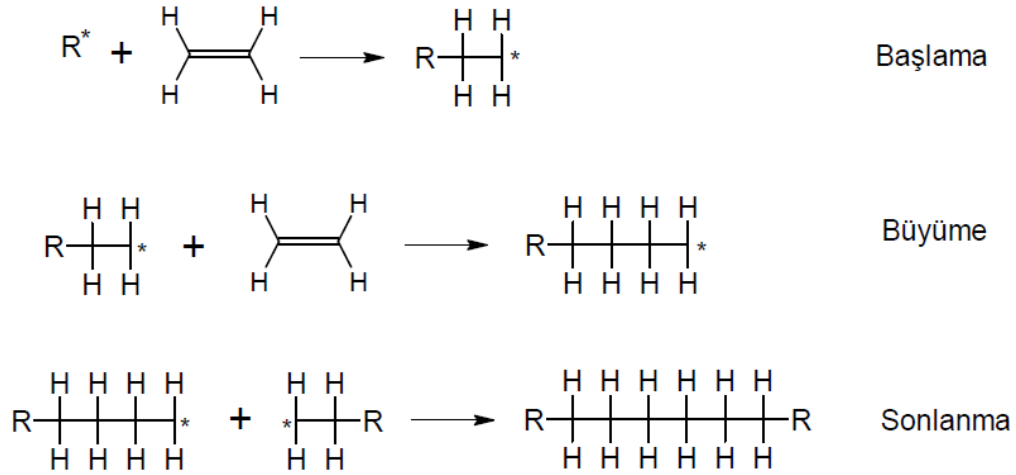
m-mer + n-mer → POLİMER



Şekil 2.2. Kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonu

- **Zincir (Katılma) Polimerizasyonu**

Katılma polimerizasyonu monomerlerin büyümekte olan polimer zincirine katılması ile gerçekleşir. Katılma polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak içerir. Başlama reaksiyonlarında başlama serbest radikaller, anyonik başlatıcılar, kationik başlatıcılar ile kimyasal olarak gerçekleşebileceği gibi ışık ve ısı gibi başlatıcı etkilerle de gerçekleşebilir. Başlatıcı ile monomer tepkimeye girerek aktif bir uç oluşur. Daha sonra diğer monomerler aktif uca bağlanarak hızlı bir şekilde polimerizasyon gerçekleşir. Katılma polimerizasyonunun en önemli özelliği polimer zincirinin çok kısa bir süre içerisinde yüksek molekül ağırlıklarına ulaşmasıdır. Reaksiyon başladıktan kısa bir süre sonra yüksek molekül ağırlıklı polimerler hızlıca oluşur ve ortamdaki monomer miktarı azalır. Polimerizasyon sonucunda ara ürün oluşmaz (Seçkin, 2015).



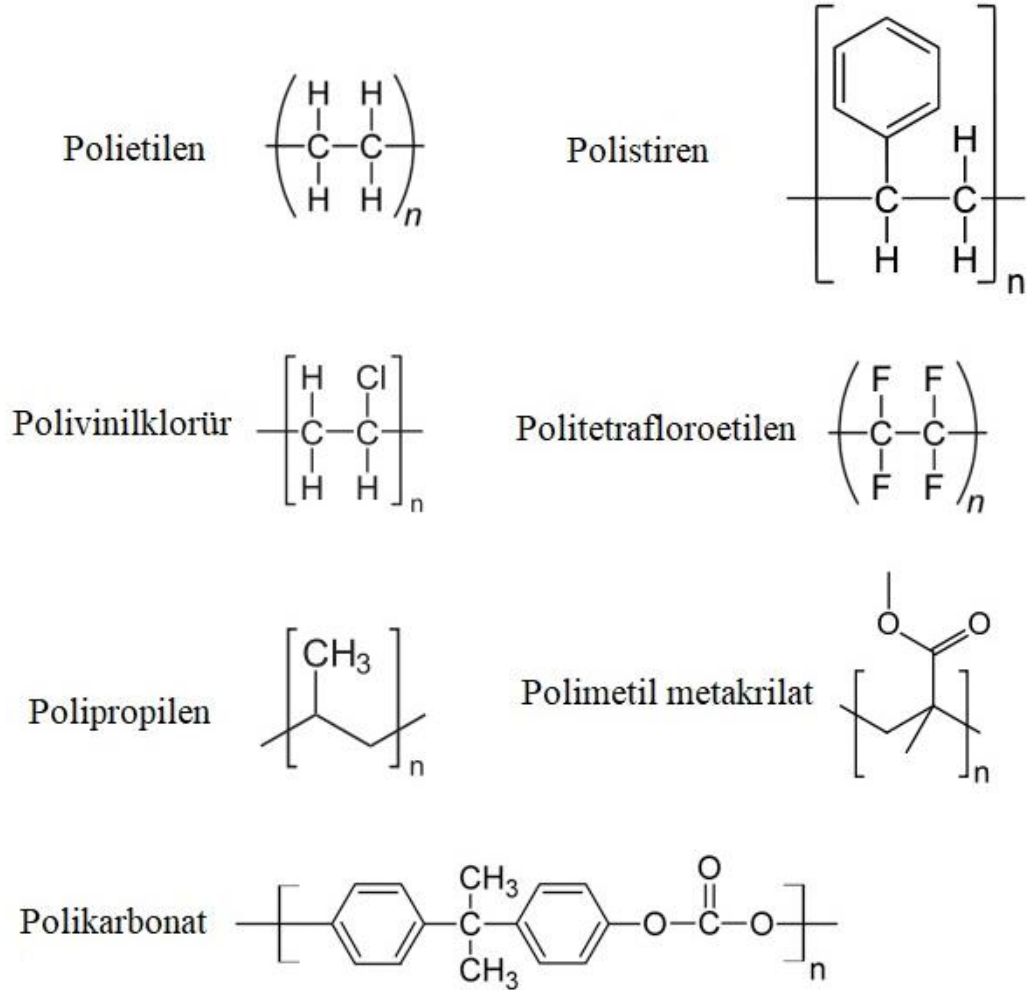
Şekil 2. 3. Zincir polimerizasyon reaksiyonu

- b) **Polimerlerin kaynağına göre sınıflandırılması**

Doğal veya sentetik olmasına bakılmaksızın bütün polimerler kaynağına göre organik ve anorganik olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

- **Organik polimerler**

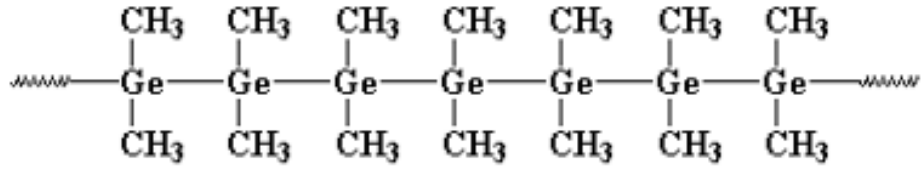
Monomerleri organik olan polimerlere organik polimerler denir. Polimer grupları arasında en çok üretilen ve kullanım alanı bakımından en geniş olan polimerler organik polimerlerdir.



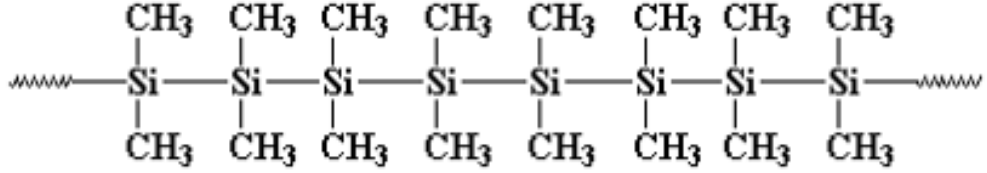
Şekil 2.4. Bazı organik polimerler

- **İnorganik polimerler**

İnorganik polimerler ana zincirlerinde karbon içermeyen polimerlerdir. Organik polimerlere kıyasla inorganik polimerler daha sert ve ısıya daha dayanıklıdır.



Polidimetilgerman



Polidimetilsilan

Şekil 2.5. Bazı inorganik polimerler

c) Polimerlerin tekrarlanan birimin kimyasal yapısına göre sınıflandırılması

Polimerler birbirlerini tekrar eden birimlerin aynı veya farklı kimyasal yapıya sahip olmalarına göre sınıflandırılabilirler.

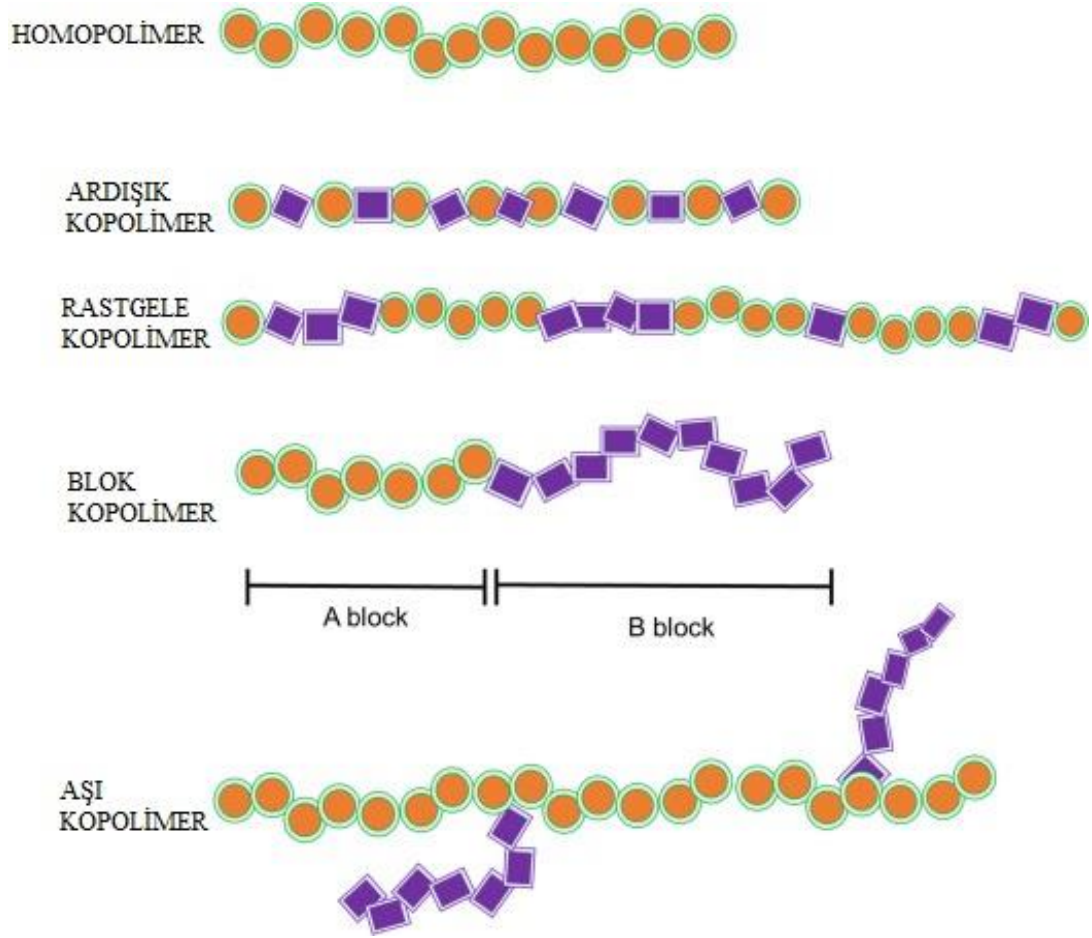
- **Homopolimerler**

Polimer oluşturan tekrar eden birimlerin kimyasal yapılarının aynı olduğu polimerlere homopolimerler denir. Poli(vinil klorür), polietilen, poli(vinil asetat) gibi polimerler homopolimerlere örnek olarak verilebilir.

- **Kopolimer**

Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin kimyasal yapılarının birbirlerinden farklı olduğu polimerlere kopolimer denir. Örneğin poli(etilen-vinilklorür) polimerinin ana zincirinde etilen ve vinil klorür birimleri vardır. Yine aynı şekilde poli(vinil klorür-vinilasetat) polimerinin ana zincirini vinil klorür ve vinil asetat tekrar eden birimleri oluşturur. Bu tekrar eden birimlerin ana zincirdeki dizilişlerine göre kopolimerler kendi aralarında gruplara ayrılır. Ana zincirdeki dizilişlerine göre kopolimerler ardışık kopolimer, rastgele kopolimer ve blok kopolimer olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Ayrıca

iki farklı tekrarlanan birime sahip ve bu birimlerden birinin ana zinciri diğzerinin ise yan dalları oluşturduğu polimerlere aşş kopolimer denir.



Şekil 2.6. Homopolimer, Ardişık, Rastgele Blok ve Aşş Kopolimerler (Raval ve diğzerleri, 2019)

d) Polimerlerin oluşumuna göre sınıflandırılması

Polimerler oluşumlarına göre doğan polimerler, yarı sentetik veya yapay polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

- **Doğal polimerler**

Doğal olarak kendiliğinden oluşan polimerlere doğal polimerler denir. Bunlar içinden organik kökenli olanlar bitki hayvan ve insnaların bünyesinde bulunurlar. Polisakkaritler, proteinler, selüloz, nişasta doğan kauçuk gibi polimerler doğan polimerlere örnektirler. İnorganik kökenli doğal polimerler ise doğan minerallerde ve yer kabuğunda bulunurlar. Elmas ve silikonlar bunlara örnektirler.

- **Yarı sentetik veya yapay polimerler**

Doğal polimerlerden bir takım kimyasal tepkimeler sonucu elde edilen polimerlere yarı sentetik veya yapay polimerler denir. Selülozun nitrolanması ile elde edilen nitroselüloz ve doğal kauçuğun vulkanizasyon sonucu elde edilen vulkanize kauçuk yarı sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir.

- **Sentetik polimerler**

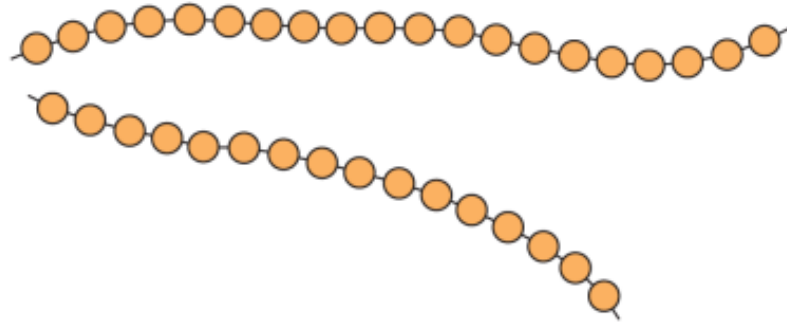
Monomerlerinden yola çıkarak polimerleşme tepkimeleri sonucu insanlar tarafından elde edilen polimerler sentetik polimerlerdir. Polietileni polistiren, polivinilklorür gibi polimerler sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir.

e) Polimerlerin zincir yapısına göre sınıflandırılması

Zincirin fiziksel durumuna göre polimerleri düz zincirli polimerler, dallanmış zincirli polimerler ve çapraz bağlı polimerler olarak üç sınıfa ayırmak mümkündür.

- **Düz zincirli polimerler**

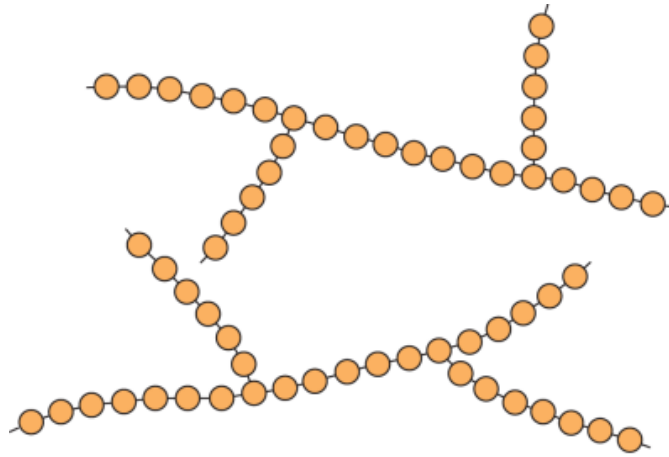
Polimerin iskelet yapısında birbirlerine tekli bağlarla bağlanmış aynı cins atomların oluşturduğu polimerler düz zincirli polimerlerdir. Örneğin polietilen ana zincirinin yapısı $-C-C-C-C-C-C-C-C-$ şeklindedir. Burda bahsedilen düz yapı fiziksel değil kimyasal bir anlam taşımaktadır. Yani polietilen üzerinden örnek verilmek istenirse fiziksel anlam değil ana zincirdeki her bir karbon atomunun aynı ekseninde bulunan diğer iki karbon atomu ile bağlandığını ifade eden kimyasal yapı düz zincirli polimerleri açıklamaktadır.



Şekil 2.7. Düz zincirli polimer (Callister ve Rethwisch, 2013)

- **Dallanmış zincirli polimerler**

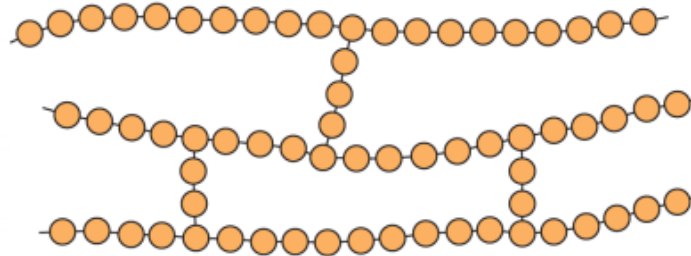
Dallanmış zincirli polimerlerde ana zinciri oluşturan atom aynı anda düz zincirdekini aksine üç atom ile kovalent bağ yapabilmektedir. Üç atomun birbirine bağlandığı nokta polimer zincirinde dallanma noktasıdır. Dallanmış polimerde her dal yalnızca bir ana zincire ait olabilir. Dallanmış zincirli bir polimerde birden fazla dallanma olabilir ancak her dal yalnızca bir zincire bağlı olabilir bir dal iki zincire farklı bağlanamaz.



Şekil 2.8. Dallanmış polimer (Callister ve Rethwisch, 2013)

- **Çapraz bağlı polimerler**

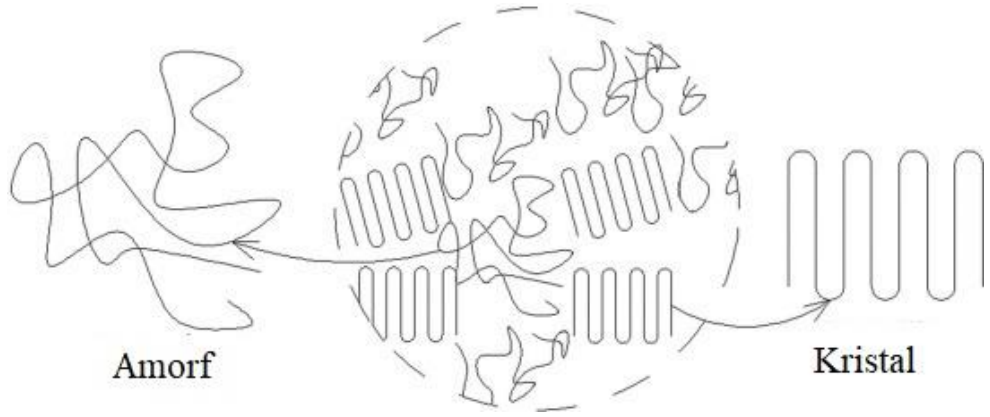
Bir polimerde polimerleşme esnasında oluşan dalların uçları farklı ana zincirlere bağlanabilir. Bir dalın iki farklı ana zincire bağlanması ile oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Bir polimerin çapraz bağlı oluşu polimerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkiler.



Şekil 2.9. Çapraz bağlı polimer (Callister ve Rethwisch, 2013)

f) Polimerlerin fiziksel durumuna göre sınıflandırılması

Yığılma şekline göre polimerler amorf ve kristal olarak iki grupta değerlendirilebilir. Çoğu zaman polimerler belirli oranda amorf ve kristal bölgeler içeren yarı kristal yapıdadırlar. Bir polimer molekülü içerisinde belirli bir düzen içinde yönelme olan bölgeler kristal bölgeleri oluştururken yönelme olmayan bölgeler ise amorf bölgeleri oluşturur. Bir polimer örneğindeki bu kristal ve amorf faz miktarlarının yüzdeleri polimerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bir polimerin kristal faz miktarının artmasıyla polimerin sertliği, amorf fazın miktarının artmasıyla polimerin yumuşaklığı artar. Tekrarlanan birimleri basit ve küçük olan polimerlerin kristallenme oranları yüksektir. Kristallenmeyi etkileyen diğer önemli faktör ise moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüğüdür. Çekim kuvvetlerinin yüksek olmasıyla kristallik artar.



Şekil 2.10. Bir polimer örneğindeki amorf ve kristal bölgeler (Khalifeh, 2020)

g) Polimerlerin ısıya karşı davranışlarına göre sınıflandırılması

Isıya karşı gösterdikleri davranışlara göre polimerler termoplastik ve termoset olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

• Termoplastik polimerler

Düz ve dallanmış zincir yapısındaki polimerler ısıtıldıkları zaman önce yumuşayıp daha sonra akışkılan hale gelirler. Bu tür polimerlere termoplastik polimerler denir. Termoplastik davranışındaki bir polimer ısıtıldığında önce yumuşar bu yumuşamanın başladığı sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır. Polimerin kıvamlı olarak akmaya başladığı sıcaklık ise erime sıcaklığı olarak adlandırılır. Termoplastik polimerler enjeksiyon ile

kalıplanarak istenilen forma dönüştürülebilirler. Bu yöntemle birçok farklı plastik malzeme elde edilebilir. Termoplastiklerin en önemli özelliklerinden biri eritilerek birden çok kez kalıplanabilmeleridir.

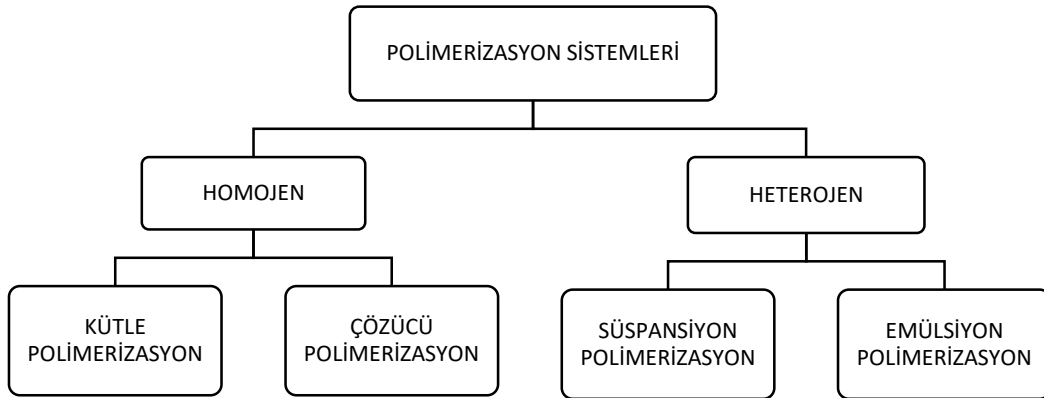
- **Termoset polimerler**

Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıklarında yumuşamaz ve erimezler. Bu tür polimerlere termoset polimerler denir. Isının artmasıyla termosetler doğrudan ısıyla bozunmaya uğrar yani kimyasal olarak parçalanırlar. Yüksek orandaki çapraz bağlar zincirlerin birbiri üzerinde hareketini engeller ve bu polimerler akışkan hale geçemezler. Fenol formaldehit, üre formaldehit termoset polimerlere örnek olarak gösterilebilir.

2.1.2 Polimerizasyon teknikleri

Polimerlerin üretimi için yaygın olarak kullanılan dört farklı polimerizasyon tekniği vardır. Bu yöntemler homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Homojen polimerizasyonda monomer, çözücü, başlatıcı, katkı maddeleri aynı fazda iken heterojen polimerizasyonda biri farklı fazdadır.

Çizelge 2.1. Polimerizasyon teknikleri



- **Kütle polimerizasyonu**

Kütle polimerizasyonu herhangi bir çözücü ve dağıtıcı ortam olmadan direk olarak monomer, başlatıcı ve gerekli olduğu durumlarda zincir transfer ajanı gibi çok az katkı

maddesi ile gerçekleşen polimerizasyon tekniğidir. Formülasyon açısından en basit polimerizasyon tekniğidir. Monomer sıvı halde kullanılır ve başlatıcı monomer içerisinde çözünür. Polimerizasyon homojen fazlı gerçekleşir. Hacim başına en yüksek polimer verimi bu yöntemle elde edilir ve elde edilen ürün polimerin en saf formudur. Kondenzasyon polimerizasyonu ile polimerleşen monomerler için uygun bir yöntemdir çünkü polimerizasyon adımlı bir şekilde gerçekleşir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirleri reaksiyonun sonlarında oluşur. Viskozitenin ani bir şekilde yükselmemesi etkin bir karıştırma ve ısı transferi sağlanmış olur. Bu yöntemin ana dezavantajı genelde ekzotermik olan zincir büyüme reaksiyonlarında viskozitenin ani artması ile karıştırmayı zorlaştırması ve ısı transferinin gerçekleşmemesidir. Kontrolsüz bu ekzotermik reaksiyonlar patlamalara sebebiyet verebilir (Cheremisinoff, 2001).

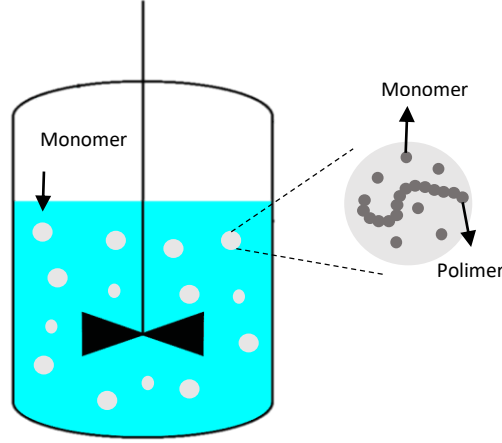
- **Çözelti polimerizasyon**

Çözelti polimerizasyonunda monomer ve başlatıcı uygun bir çözücü içerisinde polimerleştirilir. Çözücü uygun zincir transfer özelliklerine sahip olmalıdır. Çözücünün kaynama noktası polimerizasyonun gerçekleştiği sıcaklığın üzerinde ve reaksiyon sonunda buharlaştırılarak polimerden kolaylıkla uzaklaştırılacak kadar düşük olmalıdır. Çözücünün varlığı reaksiyon ortamının viskozitesinin düşmesine, bu sayede etkin bir karıştırmanın olmasına ve ısı transferinin kolaylıkla gerçekleşmesine sebep olur. Hacim başına polimer verimi kütle polimerizasyonuna göre daha düşüktür. Ayrıca kullanılan çözücünün reaksiyon sonunda uzaklaştırılması ve geri kazanımı gibi bazı ikincil işlemlere gereklidir. Polimerlerin yapıştırıcı ya da kaplama ürünleri gibi direk olarak çözelti olarak kullanıldığı durumlarda çözelti polimerizasyonu avantajlı bir şekilde kullanılır.

- **Süspansiyon polimerizasyon**

Süspansiyon polimerizasyonu küre formunda polimer boncuklar elde etmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem genellikle 5-1000 µm arasındaki polimer partiküllerinin sentezi için uygundur. Bu yöntemde monomer ve başlatıcı polimerizasyon ortamında çözünmez. Monomer sürekli karıştırılarak dağıtma ortamı içerisinde küçük damlacıklar halinde süspansiyon edilir. Monomer damlalarının polimerizasyon esnasında birleşmesini ve yığılmasını önlemek için stabilizatör ilavesi yapılır. Başlatıcı monomer içerisinde çözünür. Polimerizasyon her bir monomer damlası içerisinde gerçekleştirilir.

Rekasyon sonunda polimer partiküller sıvı fazdan ayrılarak rekasyone girmemiş monomer, stabilizatör ve diğer katkı maddelerinden uzaklaştırılmak için yıkanır.



Şekil 2.11. Süspansiyon polimerizasyon yöntemi ile polimer sentezi

Sentezlenen polimer partiküllerin istenilen özelliklerde olması için bazı reaksiyon koşulları dikkatle seçilmelidir. Karıştırma hızı ve polimerizasyon sıcaklığı partikül boyutuna etki eden ana faktörlerdir. Karıştırma hızı ve partikül boyutu ters orantılıdır. Karıştırma hızı 200-800 rpm aralığında olmalıdır. Bunu altı ve üstü değerlerde parçacıkların yüzeyleri sorunlu ve stabil olmayan boyutlarda polimer partiküller elde edilir. Polimerizasyon sıcaklığı partikül boyutu ile ters orantılıdır. Yüksek sıcaklarda gerçekleşen rekasyonlarda küçük boyutta polimerler elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonu kullanılan başlatıcı göz önünde alınarak genelde 40-90 C aralığında sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyon süresinin polimer partiküllerin boyutuna önemli ölçüde etkisi yoktur (Chaudhary ve Sharma, 2019; Brooks, 2010).

- **Emülsiyon polimerizasyon**

Emülsiyon polimerizasyon yöntemi en yaygın olarak kullanılan polimerizasyon sistemlerinden biridir. Süspansiyon polimerizasyonuna göre daha küçük (0.05-5) boyuttaki partiküller elde edilir. Süspansiyon polimerizasyonuna benzesede daha karmaşık bir polimerizasyon mekanizmasına sahiptir. Emülsiyon polimerizasyonunda dağıtıcı ortam olarak genellikle su kullanılır. Monomer ve yüzey aktif madde dağıtıcı ortamda dağılır. Yüzey aktif maddeler aşırı miselleri oluşturur. Suda çözünmeyen

monomerin bir kısmı misellerin içerisine girer. Başlatıcı monomerin içerisinde çözünmediği için polimerizasyon misellerin içerisinde ilerler.

Emülsiyon polimerizasyonunu diğer yöntemlere göre avantajları vardır. Sistem polimerizasyon boyunca akışkan kaldığı için ekzotermik serbest radikal polimerizasyonlarında etkin bir ısı transferi gerçekleşmiş olur. Kütle ve çözelti polimerizasyonlarına göre daha yüksek molekül ağırlığındaki polimerler elde edilir. Elde edilen ürün lateks olduğu için daha kolay işlenebilir. Polimerizasyon su ortamında gerçekleştiği için çevresel zararlar en aza indirilmiş olur. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi doğası gereği bazı dezavantajlara da sahiptir. Polimerizasyon sonucunda sentezlene lateks arıtılması zor safsızlıklara (başlatıcı, yüzey aktif maddeler, bozunma ürünleri) sahip olduğu için yüksek saflık gerektiren malzemelerin yapımında tercih edilmez (Wang ve diğerleri, 1994).

2.2 Boyarmaddeler

İnsan ırkı kürkleri ve çeşitli tekstil ürünlerinin renklendirilmesiyle tarih öncesi çağlardan beri ilgilenilmektedir. Kullanılan bu ilk boyarmaddeler çoğunlukla bitkisel olmakla birlikte bazılarında hayvansal kökenliydi. Zamanın ilerlemesiyle bilim ve teknolojiye gelişmeler farklı boyaların ve oldukça karmaşık boyama proseslerinin üretilmesine yol açtı. 1865 yılında William Henry Perkin Muavine adını verdiği leylak rengi boyayı elde etmiştir. Bu boya anilinden sentezlenen ilk ticari sentetik boyadır. İpek üzerine parlak leylak rengi veren bu boya kimyagerlerin dikkatini çekmiş ve sonrasında birçok boyarmadde üretilmiştir (Choudhury, 2011).

Boyarmaddeler elektromanyetik spektrumda (400-800 nm) görünür bölgede ışınları absorblayarak renkli gözükür. Işığı absorplayarak boyarmaddelerin renkli gözükmesini sağlayan grup kovalent olarak doymamış yani çift bağa sahip olan kromofor grubudur (Gürses ve diğerleri, 2016b). Boyarmaddelerdeki diğer bir önemli grup ise oksokrom grubudur. Oksokrom grubu renkli değildir, yapıda olmaları halinde absorpsiyonu uzun dalga boyuna kaydırırlar ve absorpsiyonun şiddetini arttırırlar.

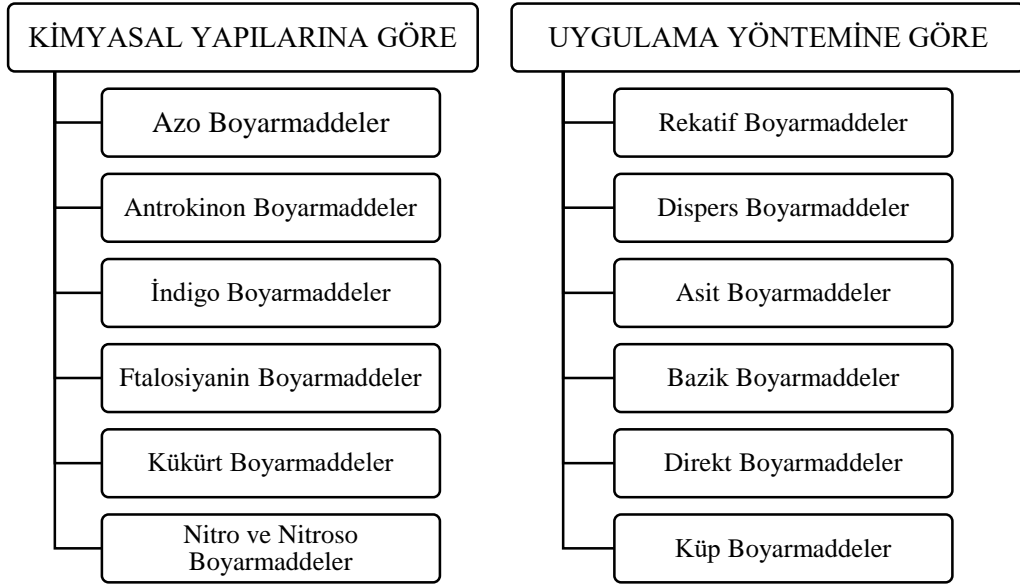
Çizelge 2. 2 Bazı kromofor ve oksokrom gruplar

Kromofor Grup	Oksokrom Grup
C = C	OH
C = N	NH₂
-N = N-	CHO
-S = S-	OCH₃
N = N	SO₂NH₂
N = NO	SCH₃
-N = O	I, Cl, Br

2.2.1 Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddelerin çok farklı yapıda ve sayıda olmaları sebebiyle sınıflandırılması önemlidir. Boyarmaddeler kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler (Gürses ve diğerleri, 2016a).

Çizelge 2.3. Boyarmaddelerin kimyasal yapı ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılması



- **Kimyasal yapılarına göre**

- **Azo boyarmaddeler**

Azo boyarmaddeler boya kimyası sektöründe en büyük üretim hacmine sahiptir. Sanayide kullanılan sentetik boyarmaddelerin yaklaşık olarak %70'i azo boyarmadde sınıfına girmektedir. Azo boyarmaddeler canlı renklere sahiptirler ve başta tekstil lifleri olmak üzere plastik, deri, baskı, saç boyası gibi farklı alanlarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Azo boyarmaddeler kimyasal olarak $R-N = N-R'$ gösterimi ile temsil edilir. N = N boyaya rengini veren azo grubunu R veya R', aril veya alkil bileşiklerini ifade eder. (M'rabet ve diğerleri, 2020). Azo boyarmaddeler tekstil endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekstil ürünlerinin boyanması sırasında boyarmaddelerin yaklaşık olarak %10'u atık sular ile birlikte çevreye salınır. Azo boyarmaddelerin ışıktaki stabilitesi yüksektir bozulmaya ve solmaya karşı dirençlidirler. Bu nedenle geleneksel arıtma yöntemleri ile azo boyarmaddelerin sudan uzaklaştırılması zordur. Azo boyarmaddeler insanlar ve hayvanlar için öldürücü etkiler, genotoksisite, mutajenite ve kanserojenlik oluştururlar. Özellikle tekstil endüstrisinde oluşan bu atık sudan kaynaklanan azo boyarmaddelerin çevreye gelişigüzel yayılması insan sağlığı ve çevre için büyük tehdit oluşturmaktadır (Chung, 2016).

- **Antrokinon boyarmaddeler**

Antrokinon boyarmaddeler kromofor grubu olarak antrokinon içeren boyarmaddelerdir ve tekstil endüstrisinde azo boyarmaddelerden sonra en çok kullanılan boyarmadde sınıfını oluştururlar. Antrokinon boyarmaddeler karmaşık ve kararlı yapıları yüzünden bozunmaya karşı dirençlidirler ve çevre için ciddi kirliliğe neden olurlar (Li ve diğerleri, 2019).

- **İndigo boyarmaddeler**

Boyarmaddeler içerisinde en eski ve ünlülerden biri olan indigo boyarmaddeler yoğun ve parlak lacivert renge sahip boyarmaddelerdir. Tarihte ilk kez indigo boyarmaddeler Hindistan'da bitkilerden ekstrakte edilerek ortaya çıkmıştır. 19. yy.dan sonra indigo boyarmaddelerin sentetik olarak üretimi için yöntem keşfedilmiştir. İndigo boyarmaddeler özellikle kot boyamada oldukça fazla kullanılmaktadır (Amat ve diğerleri, 2011).

➤ **Ftalosiyanın boyarmaddeler**

Ftalosiyanın boyarmaddeler, ftalasiyanin halkasıyla metal iyonlarının kompleksleşmesi sonucu elde edilen boyarmaddelerdir. Ftalasiyaninler genellikle mavi-yeşil renk tonlarındadır. Bakır ftalosiyonin ve türevleri boyarmadde olarak kullanılmaktadır ayrıca nikel ftalasiyaninler yeşil tonları için kullanılmaktadır (Saral Özdemir ve diğerleri, 2017).

➤ **Kükürt boyarmaddeler**

Yapılarında kükürt bulunan ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Sodyum sülfür solüsyonu kullanılarak suda çözünür forma dönüştürülürler. Kükürt boyarmaddeler genellikle tekstil sektöründeki selülozik malzemelerin ve selülozik liflerle sentetik liflerin karışımlarını boyamak için kullanılırlar. Tüm boyarmadde sınıfları içerisinde en mat renge sahip olanlardır. Ucuz olması iyi bir yıkama ve ışık haslığı göstermesi ve kolay uygulanması sebebiyle tüketimi yüksek boyarmaddelerdir (Nguyen ve Juang, 2013).

➤ **Nitro ve nitroso boyarmaddeler**

Nitro ve nitroso boyarmaddeler aromatik bir yapı aracılığıyla elektron veren grupla konjüge edilmiş en az bir nitro ya da nitroso grubu içerirler. Nitroso bileşiklerinin kendilerinin boyama özelliği yoktur ancak metallerle oluşturdukları kompleksler boyama özelliği gösterir (Gürses ve diğerleri, 2016a).

• **Uygulama yöntemine göre boyarmaddeler**

➤ **Reaktif boyarmaddeler**

Reaktif boyarmaddeler tüm dünyada yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerdir. Esas olarak reaktif boyarmaddeler viskon ve pamuk gibi selüloz liflerinin boyanması işleminde kullanılır ancak yün ve poliamid içinde kullanımı artmaktadır. Reaktif boyarmaddeler ile boyama işlemi elyaf ile boyarmadde arasında gerçekleşen kovalent bağ sayesinde oluşur. Reaktif boyarmaddeler boyama işlemi sırasında gerçekleşen bu kovalent bağ sayesinde iyi haslık özelliklerine sahiptirler (Chavan, 2011).

➤ **Dispers boyarmaddeler**

Dispers boyarmaddeler suda çözünmeyen ya da çok az çözünen boyarmaddelerdir. İyonik olmayan dispers boyarmaddeler boyama sırasında sulu bir dispersiyondan hidrofobik liflere uygulanırlar (Benkhaya, ve diğerleri, 2020).

➤ **Asit boyarmaddeler**

Asit boyarmaddeler akrilik, yün, naylon ve naylon/pamuk karışımı liflerin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmadde olarak adlandırılmalarının sebebi asit çözeltileri içinde kumaşın azotlu liflerine bağlanmalıdır. Boya ve lif arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşerek lif üzerinde çözünmeyen bir renk molekülü oluşturur (Kulkarni ve diğerleri, n.d.).

➤ **Bazik boyarmaddeler**

Bazik boyarmaddeler kromoforik sistem boyunca delokalize olan pozitif yükten kaynaklanan katyonik özelliklere sahip katyonik boyalardır. Bazik boyarmaddeler genellikle poliakrilonitril liflere elektrostatik bağlarla bağlanırlar (El Qada ve diğerleri, 2008).

➤ **Direkt boyarmaddeler**

Direkt boyarmaddeler genellikle selüloz liflerinin boyanmasında kullanılır. Boyama herhangi bir ön işlem gerekmeden direk olarak boyarmaddenin çözeltiden lif üzerine çekilmesi ile gerçekleşir (Aspland, 1991).

➤ **Küp boyarmaddeler**

İndigoid yapıda bulunan tüm boyarmaddeler küp boyarmadde sınıfındadırlar. Küp boyarmaddelerin en önemli özelliği suda çözünmemeleridir. Boyama işleminden önce bazik ortamda indirgen madde çözünür hale getirilirler. Küp boyarmaddeler selüloz liflerinin boyanmasında kullanılır ve yüksek yıkama haslığına sahiptirler.

2.3 Tekstil Atık Suları

Tekstil endüstrisinde birçok farklı proses vardır ve bu süreçlerin hemen hemen hepsinde atık su oluşmaktadır. Tekstil endüstrisinde birçok boyarmadde kullanılmaktadır.

Kullanılan boyarmaddeler kumaş üzerine tamamen bağlanamaz ve bağlanamayan kısım yıkanarak kumaş üzerinden uzaklaştırılır. Bu sebepten ötürü boyama işlemi sonrasında yüksek miktarda renkli atık su meydana gelir.

Tekstil endüstrisinde oluşan bu atık suların herhangi bir alıcı suya arıtılmadan deşarjı bazı sorunlara sebep olmaktadır. Atık sular bırakıldıkları su kütlesinde renkliliğe sebebiyet vererek sudaki bitkiler için fotosentetik aktiviteyi olumsuz yönde etkilemektedirler. Boyarmaddelerin yapısından ya da indirgenme ürünlerinden kaynaklanan kirliliklerde sudaki yaşamı olumsuz etkiler ve bazı deniz türleri için öldürücü olabilirler bu yüzden atık suların herhangi bir su kütlesinde deşarjından önce uygun arıtma yöntemi ile arıtılması gereklidir (Holkar ve diğeri, 2016).

2.3.1 Tekstil atık su arıtım yöntemleri

Tekstil atık sularının arıtılmasında başlıca 3 yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler ilgili çalışma prensiplerine göre ayrıntılı olarak kategorize edilmiştir. Boyanın tekstil atık suyundan fiziksel yöntemler ile uzaklaştırılması fiziksel yöntemlerdir. Kimyasal arıtma boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kimyasal reaksiyonları içeren yöntemlerken boyarmaddelerin biyolojik olarak parçalanması biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılır (Gosavi ve Sharma, 2013).

- **Fiziksel yöntemler**

Atık sularda bulunan kirleticilerin fiziksel bir kuvvet ya da fiziksel bir engel yoluyla atık sulardan uzaklaştırılması fiziksel su arıtım yöntemleridir. Adsorpsiyon, iyon değıştirme, filtrasyon gibi fiziksel yöntemler atık su arıtım tesislerinde tekstil atık suyu arıtımında en çok uygulanan yöntemlerdir.

- **Kimyasal yöntemler**

Fiziksel yöntemler tekstil atık suyundan boyanın tamamen uzaklaştırılması için uygun değildir, çünkü tekstil atıklarından boyarmaddelerin uzaklaştırılması için daha fazla arıtma gerektirir ve bu da arıtma için maliyet anlamına gelir. Kimyasal çökeltme, pıhtılaşma ve flokülasyon, kimyasal oksidasyon yöntemleri kimyasal atık su arıtım yöntemlerine örneklerdir.

- **Biyolojik yöntemler**

Biyolojik arıtma yöntemlerinin temeli atık sularda bulunan çevreye zararlı maddelerin mikroorganizmalar ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmesidir. Mikroorganizmaların atık su içerisindeki maddeleri parçalayabilmesi için ayrıca oksijene ihtiyaç vardır. Atık sularda bulunan oksijen miktarı az olduğu için suların oksijen bakımından zenginleştirilmesi gereklidir.

2.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon katkı maddelerin temas ettikleri gaz veya çözültideki molekülleri yüzeylerine çekebilme yeteneğidir. Gazları ve çözülmüş maddeleri adsorbe etmek için kullanılan katılar adsorban olarak adlandırılır. Yüze adsorbe olan moleküller ise adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işlemi adsorpsiyonu gerçekleştirilen kuvvete göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

Çizelge 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Hu ve Xu, 2020)

	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorpsiyon Kuvveti	Van der Waals Kuvveti	Kimyasal Bağlar
Seçicilik	Seçici olmayan adsorpsiyon	Seçici adsorpsiyon
Adsorpsiyon Tabakası	Tek veya çok katmanlı	Tek katmanlı
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Asorpsiyon Oranı	Hızlı	Yavaş
İstikrar	Dengesiz	Kararlı

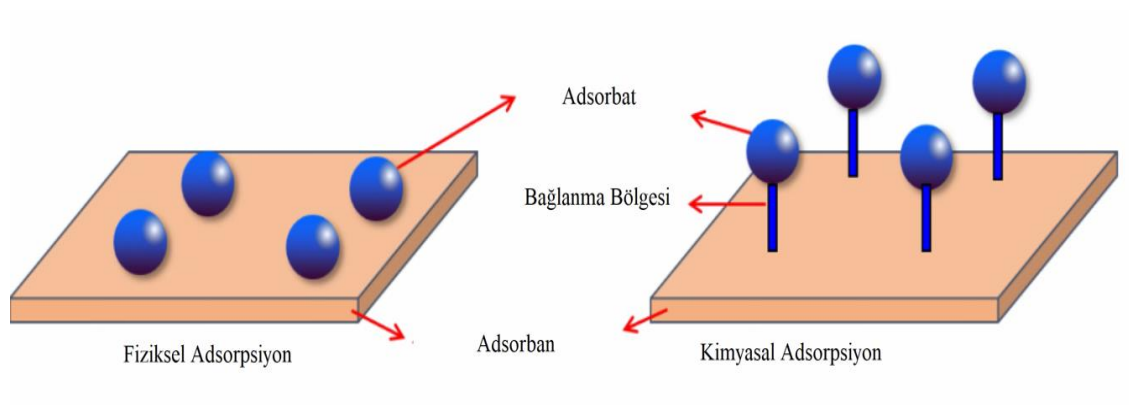
2.4.1 Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat arasında wan der walls kuvvetleri gibi fiziksel kuvvetlerin gerçekleştiği adsorpsiyon türü fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermiktir. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olduğundan düşük çalışma sıcaklıklar yeterlidir. Gerçekleşen adsorpsiyon tersinirdir adsorbe olan molekküller yüzeyden diğer faza hareket ederek desorbe olabilirler. Desorpsiyonun gerçekleşmesiyle kullanılan adsorban kolay bir şekilde rejenere edilebileceği için tekrar kullanılabilir. Ayrıca desorbe olan maddelerin geri

kazanımı söz konusu olabilmektedir. Bu tür adsorpsiyon tek katmanlı olabileceği gibi genellikle çok katmanlıdır (multimoleküler) ve spesifik değildir.

2.4.2 Kimyasal adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel kuvvetlerden çok daha güçlü iyonik ya da kovalent bağlarla oluştuğu adsorpsiyon türü kimyasal adsorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyonda denmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksektir ve bağlanma güçlü şekilde gerçekleşir. Adsorban ve adsorbat arasındaki bağlar moleküllerin kimyasal yapılarında değişmeye sebebiyet verdiği için kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir bu sebeple desorpsiyon söz konusu değildir adsorban ve adsorbatın geri kazanımı gerçekleşemez. Kimyasal adsorpsiyon her zaman tek katmanlıdır (monomoleküler) ve doğası gereği oldukça spesifiktir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için belli bir aktivasyon enerjisi gereklidir bu yüzden adsorpsiyon belli sıcaklıkların üzerinde gerçekleşir buda kimyasal adsorpsiyon hızının fiziksel adsorpsiyona göre daha düşük olmasına sebebiyet verir.



Şekil 2.12. Fiziksel-Kimyasal adsorpsiyon (Ho, 2022)

2.4.3. Adsorpsiyona etki eden parametreler

a) Adsorbanın doğası ve yüzey alanının etkisi

Bir adsorpsiyon prosesine adsorbanın doğası ve yüzey alanı önemli bir etkendir. Adsorbanın yüzeyi ne kadar gözenekli ise yüzey alanı da o kadar yüksek olacaktır ve dolayısıyla adsorpsiyon gerçekleşebilecek aktif bölgelerin fazla olacak ve adsorpsiyon artacaktır. Silika jel, aktif karbon gibi gözenekli yapılara sahip malzemeler yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahiptirler. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre

spesifik ve seçici olduğu için Adsorbanın kimyasal yapısının adsorbatın üzerine bağlanmasına sebep olacak şekilde olmalıdır.

b) Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermiktir. Bu sebeple artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon verimi azalır. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorbat molekülleri adsorbandan uzaklaşır ve desorpsiyon işlemi gerçekleşir ancak bu fiziksel adsorpsiyon için geçerlidir. Söz konusu kimyasal adsorpsiyon olduğunda yüksek aktivasyon enerjisine gerekli olduğunda artan sıcaklıkla adsorpsiyon artabilir.

c) Adsorban dozunun etkisi

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve adsorbanın konsantrasyonundaki artış adsorpsiyonu gerçekleştiren aktif bölgelerin sayısını arttıracığından adsorpsiyon kapasitesi artar. Bununla birlikte, bir adsorbanın birim ağırlığı başına toplam çözünen adsorpsiyonu, bir adsorbanın aktif bölgelerinin etkileşiminin neden olduğu girişim nedeniyle adsorban konsantrasyonundaki artışın ardından azalabilir.

2.4.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon aslında bir denge reaksiyonuna benzerlik gösterir. Çözeltide bulunan adsorbat maddeler adsorban madde ile temas ettiğinde, çözeltideki maddeler adsorbanın yüzeyindekilerle denge haline gelene kadar azalır. Denge hali oluştuğundan sonra çözeltide kalan madde miktarı sabit kalır. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyonun dengesini ifade etmek için kullanılan denklemlerdir. Yani adsorpsiyon izotermi sıvı fazda bulunan adsorbat ile sabit sıcaklık ve basınçta dengedeki adsorbanın yüzüne adsorbe olmuş madde arasındaki ilişkiyi açıklar. Katı-sıvı adsorpsiyon dengelerini ifade etmek için izoterm modelleri vardır. Bunlardan bazıları Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (RD) adsorpsiyon izoterm modelleridir (Mourabet ve diğerleri, 2011).

a) Langmuir izoterm modeli

İlk kez 1918’de Langmuir tarafından önerilen Langmuir adsorpsiyon izotermi adsorbat ve adsorban sistemi arasındaki dengeyi ifade etmek için kullanılır. Genellikle iyonik ve

kovalent bağlarla oluşmuş kimyasal adsorpsiyon düzeylerini açıklamak için kullanılsadada düşük kapsama alanına sahip birçok sistemde geçerlidir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin tek bir adsorbat molekülünün tek bir yüzey bölgesini işgal ettiğinde bitişik adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir yanıl etkileşimin olmadığını varsayarak yüzeyi homojen ve tek tabakalı olarak tanımlar. (L. Liu ve diğerleri, 2019)

Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal eşitliği şöyledir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (2.1)$$

q_e (mg/g) dengedeki adsorsiyon kapasitesidir.

Q_L (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir,

C_e dengedeki boyarmadde konsantrasyonudur (mg/L)

K_L (L/mg) Langmuir sabitidir

Langmuir izoterminin temel özellikleri Weber ve Chakravorti tarafından tanımlanan R_L boyutsuz dağılım parametresi ile ifade edilir. Bu sabitin değeri adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi verir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K C_e} \quad (2.2)$$

C_e dengedeki boyarmadde konsantrasyonudur (mg/L)

K Langmuir Sabiti (L/mg)

Hesaplanan R_L değerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyonun langmuir izoterminin kabullerine uyduğunu belirler.

b) Freundlich izoterm modeli

Freundlich denkleminin gaz fazı ve çözünen adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılan ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Freundlich izoterm modeli ile adsorpsiyon alanları adsorban üzerine heterojen dağılmış heterojen yüzeylere tek veya çok tabakalı adsorpsiyonlar açıklanabilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

q_e (mg/g) dengedeki adsorpsiyon kapasitesidir.

C_e dengedeki boyarmadde konsantrasyonudur (mg/L)

K_f (mg g¹) (L mg⁻¹)^{1/n} Freundlich adsorpsiyon katsayısıdır ve adsorpsiyon kapasitesini ifade eder. n Freundlich adsorpsiyon üssüdür. Adsorpsiyon yoğunluğu hakkında bilgi verir. 1 ile 10 arasındaki n değerleri iyi bir adsorpsiyon gerçekleştiğini ifade eder.

c) Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (DR) denklemi genellikle gazların ve çözünmüş maddelerin mikro gözenekli adsorbanlar üzerine adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılır. Bu model Langmuir'den daha genel kabul edilir çünkü türetilmesinde homojen yüzey ve sabit soğurma potansiyeli varsayılmaz Adsorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon olduğunu doğrulamak için Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm modeli kullanılabilir (Dqbrowski, 1999; Marczewska ve diğerleri, 2000).

$$\ln q_e = \ln Q_{D-R} - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (2.4)$$

q_e (mg/g) dengedeki adsorpsiyon kapasitesidir.

K_{D-R} (mol² /J²) Dubinin-Radushkevich sabitidir.

Diğer izoterm modelleri adsorpsiyonun gerçekleştiği mekanizma hakkında bilgi vermediği için Dubinin–Radushkevich izoterm modeli kullanılır. Bu model kullanılarak adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu belirlenebilir. Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi formülü;

$$E_{fe} = \frac{1}{\sqrt{-2K_{D-R}}} \quad (2.5)$$

8 kJ/mol'den düşük E_{fe} değerleri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu ifade eder. Değerin 8 ile 16 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonun kimyasal olduğunu ifade eder (Gunay ve diğerleri, 2014).

2.4.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek adsorpsiyon hızını, adsorpsiyonun modelini, adsorben ve adsorbat arasındaki etkileşimin ne türden olduğunu belirlemeyi sağlar. Adsorpsiyon kinetiğini değerlendirme için alıkonma süresi yani adsorban adsorbat temas süresinin belirlenmesi gerekir.

Adsorban ile adsorbatın adsorplanmasında 4 temel basamak vardır.

1. Adsorben adsorbatın etrafını bir film tabakası oluşturacak şekilde yayılır. Fazın karıştırılması halinde oluşan film tabakanın kalınlığı azalacağından bu adım karıştırma durumunda ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine ilerler.
3. Adsorbat adsorbanın sahip olduğu gözenekleri boşluklarda hareket eder ve adsorpsiyon işleminin gerçekleleceği yere doğru ilerler.
4. Son basamakta adsorbat adsorbanın gözenekleri yüzeylerine tutunmaktadır.

Adsorpsiyonun hızını belirleyen basamak her zaman en yavaş basamaktır. Adsorpsiyon eğer karıştırmanın olmadığı hareketsiz bir fazda ise adsorpsiyonun hızını belirleyen en yavaş basamak 1. Basamaktır. Son basamak ise ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleştiği için hız belirleyici basamak olamaz. Yani genel olarak adsorpsiyonun hızını 2. Ve 3. Basamak belirler.

Adsorpsiyonun kinetiğini incelemek için birçok kinetik model vardır. Çözeltide gerçekleşen adsorpsiyon işlemleri için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri çokça tercih edilir.

a) Yalancı birinci derece hız denklemi

1898 yılında Lagargren tarafından ortaya çıkarılmıştır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (2.6)$$

q_t (mg/g) t (dk) anındaki adsorpsiyon kapasitesidir.

q_e (mg/g) dengedeki adsorpsiyon kapasitesidir.

k_1 (dk⁻¹) yalancı birinci dereceden hız sabitidir.

t (dk) zaman.

b) Yalancı ikinci derece hız denklemi

Ho ve Mckay tarafından ortaya çıkarılmıştır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.7)$$

q_t (mg/g) t (dk) anındaki adsorpsiton kapasitesidir.

q_e (mg/g) dengedeki adsorpsiton kapasitesidir.

k_2 (g mg⁻¹) dk⁻¹) yalancı ikinci dereceden hız sabitidir.

t (dk) zaman.

c) Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris tarafından ortaya çıkarılmıştır.

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (2.8)$$

q_t (mg/g) t (dk) anındaki adsorpsiton kapasitesidir.

q_e (mg/g) dengedeki adsorpsiton kapasitesidir.

k_i ((mg g⁻¹) dk^{-1/2}) partikül içi difüzyon hız sabitidir.

t (dk) zaman.

2.5 Polimerik Adsorbanlar

Geleneksel polimerik adsorbanlar ilk olarak 1960'larda geliştirilmiştir. Başlangıçta jel kromatografisinde kullanılmak üzere geliştirilen polimerik adsorbanlar yüksek fiziksel özellikleri sayesinde adsorpsiyon ve filtrasyon işlemleri için çok popüler bir malzeme haline gelmişlerdir. Polimerik adsorbanlar, gözenek boyutu tasarlama kabiliyeti, yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri, yeniden kullanılabilirlikleri nedeniyle diğer adsorbanlara kıyasla son zamanlarda daha çok tercih edilir bir hal almışlardır. Ayrıca, biyomalzemelere dayalı bazı polimerik adsorbanlar (yani polisakkaritler), diğer adsorbanlara kıyasla daha çevre dostu olabilirler. Polimer adsorbanlara örnek olarak İyon değiştirici reçine adsorbanları, Nano-manyetik polimerler (NMP'ler), Polisakkaritler, Gözenekli organik polimerler olarak sınıflandırılabilir.

2.5.1 İyon değiştirici reçine adsorbanlar

Bu malzemeler fonksiyonel gruplarla çapraz bağlanan yapıya sahiptir. Bu işlevselleştirilmiş gruplar, iyon değiştirme mekanizması ile adsorpsiyon surecinde önemli bir rol oynar. Polimerik iyon değiştirici reğineler stune değişim oranlarına ve daha iyi verimliliğe sahiptir. Bu yüzden diğer reğinelere göre daha fazla tercih edilmektedir. Ancak sentetik ve polimerik yapılarından dolayı iyon değiştirici reğineler oldukça pahalıdır. Bu malzemelerin üretim sureci, büyük oranda kimyasal atık ürünlere neden olan süspansiyon veya ozelti polimerizasyonunu içerir ve bunun evre üzerinde önemli olumsuz etkileri vardır. Ayrıca, bu biyolojik olarak parçalanamayan reğinelerin atık malzemeleri, büyük ölçekte ikincil kirliliğe neden olur.

2.5.2 Nano-manyetik polimerler (NMP'ler)

Nano manyetik polimerler kontrollü ilaç salınımı, biyosensörler gibi çeşitli teknolojik uygulamarda kullanılmaktadırlar. Yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarının yanında hızlı ve yüksek seçicilik gösterdikleri için boyarmaddelerin adsorpsiyonunda da kullanılmaktadırlar. Tasarlanmış bir manyetik alan üzerinde katı ve sıvı fazların hızlı ve kolay bir şekilde ayrılmasını ve başka bir işleme gerek duyulmaması bu malzemelerin en büyük avantajıdır.

2.5.3 Polisakkaritler

Polisakkaritler, bir adsorban olarak kullanılmak üzere üstün özelliklere sahip en bol bulunan karbonhidratlardır. Ayrıca, bu malzemeler ucuz, biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir, çok hafif ve çevreye verdikleri zararı azaltan yenilenebilir malzemelerdir. Adsorbanlar alanında kullanılmalarını güçlendiren çok çeşitli çeşitli moleküllerle fiziksel ve kimyasal etkileşimler yoluyla önemli bir potansiyele sahiptirler. Polisakaritler arasında nişasta ve türevleri yer alır. Bu nedenle, hemen hemen tüm polisakkaritler, iyon değiştirici reğinelerin aksine, pratik ve düşük maliyetli adsorbanlar olarak büyük ilgi görmüştür. Polisakkaritler yüksek kimyasal stabiliteleri sayesinde alternatif adsorbanlar haline getirmiştirler.

2.5.4 Gözenekli organik polimerler

Organik polimerler, kovalent kuvvetlerle birbirine bağlı gözenek ağlarıdır. Gözenekli organik polimerler mikro gözenekli organik polimerler ve nano gözenekli organik polimerler olarak yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Değiştirilebilir yapıları, yüksek kimyasal stabiliteleri ve genişletilebilir yüzey alanları gibi yüksek fiziksel ve kimyasal özellikleri bu malzemeleri özellikle kirlilik artıma gibi birçok adsorpsiyon prosesinde uygun malzeme olarak kullanılmalarna yol açar.

2.6 Heterojen Fotokataliz

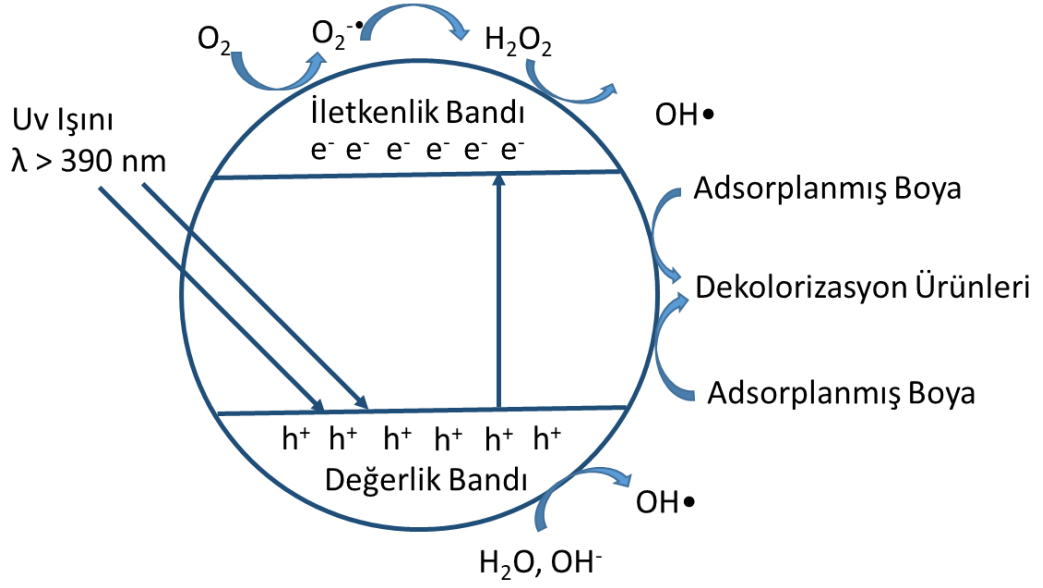
Heterojen fotokataliz ile sulara bulunan yüzey aktif maddeler, boyar maddeler, pestisitler gibi birçok organik kirleticiyi gidermek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde bu kirleticiler H₂O, CO₂ ve HCl gibi daha küçük ve zararsız moleküllere dönüşürler.

Tepkimelerin gerçekleşmesi için üç ana bileşen vardır. Bunlar düşük enerjisi UV ışını, uygun katalizör ve oksijen gibi güçlü oksitleyici ajandır.

Heterojen fotokataliz reaksiyonlarında genellikle fotokatalizör olarak TiO₂, ZnO, CdS, ZnS gibi yarı iletkenler kullanılmaktadır. Yarı iletkenler dolu değerlik bandı ve boş değerlik bantlarına sahip oldukları için fotokatalitik reaksiyonlarda fotokatalizör olarak kullanılabilirler. Fotokatalizör olarak yarıiletkenler içerisinde en çok TiO₂ kullanılmaktadır. TiO₂ tercih edilmesinin en büyük sebepleri yüksek bir fotokatalitik aktiviteye sahip olması, ucuz olması, çevre dostu olması, korozyona karşı dirençli bir yapıya sahip olmasıdır.

Bir fotokatalitik reaksiyon 4 ana adımda oluşmaktadır.

- 1) Yarı iletkenin ışın kaynağı ile uyarılması ve elektron-boşluk çiftlerinin meydana gelmesi
- 2) Oluşan çiftlerin ayrılması
- 3) Ayrılan bu elektron-boşluk çiftleri ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının meydana gelmesi
- 4) Tepkime sonucu meydana gelen ürünlerin oluşması.

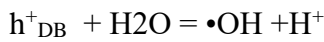
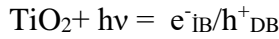


Şekil 2.13. Yarı iletkenin üzerindeki rekasiyonlar

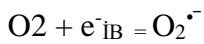
Bir yarı iletkenin yapısında elektronla dolu olan değerlik bandı (DB) ve boş iletkenlik (İB) bandı vardır. Yarı iletkenin sahip olduğu bant enerji aralığı yüksek enerjili fotonlarla uyarıldığında değerlik bandından bulunan elektronlar uyarılarak iletkenlik bandına geçerler. Değerlik bandından pozitif boşluklar iletkenlik bandında ise uyarılan elektronlardan kaynaklı elektron yoğunluğu oluşur. Bu oluşan elektron-boşluk çiftleri fotokatalizör yüzeyine gelerek (e^-_{IB}/h^+_{DB}) fotokataliz reaksiyonlarının başlamasına sebep olur.

•OH radikalinin oluşumu heterojen fotokataliz reaksiyonları için önemlidir ve oluşması iki yollar gerçekleşir

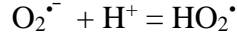
- 1) Ortamdaki suyun ya da hidroksil iyonlarının pozitif boşluklar ile reaksiyonu,



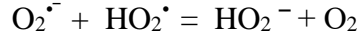
- 2) Fotokatalizörün yüzeyindeki adsorplanmış oksijen iletkenlik bandındaki elektronlar ile reaksiyona girerek süperoksit anyon radikalini $\text{O}_2^{\bullet-}$ oluşturur.



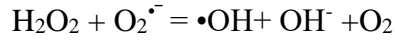
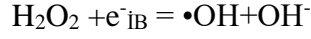
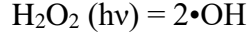
Asidik ortamdaki H^+ iyonları ile $\text{O}_2^{\bullet-}$ reaksiyona girerek peroksil radikalini oluşturur.



Peroksit radikali ile hidrojen peroksit oluşur.



Hidrojen peroksit radikalleri ile hidroksil radikalleri oluşur.

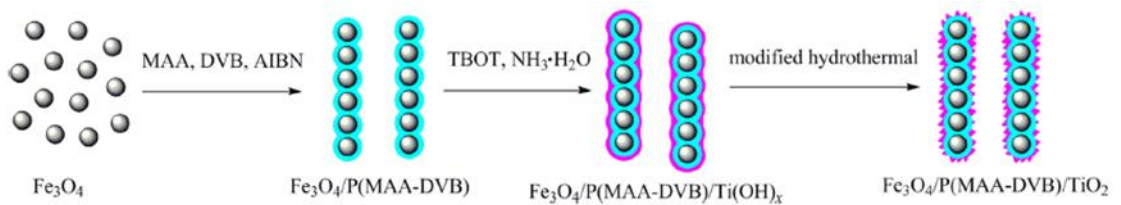


Oluşan radikaller ile yüzeye adsorblanmış boyarmaddelerin parçalanma reaksiyonları oluşur. Bu reaksiyonlar sonucunda organik bileşikler H_2O , CO_2 ve CH_4 'e yükseltgenir. Bu uyarılmış taneciklerin çevresinde uygun bir alıcı olmadığında tekrar elektron-boşluk çiftleri ile birleşirler ve fotokatalitik verim azalır.

2.6.1 Literatürde boyarmaddelerin parçalanması için kullanılan fotokatalitik polimerler

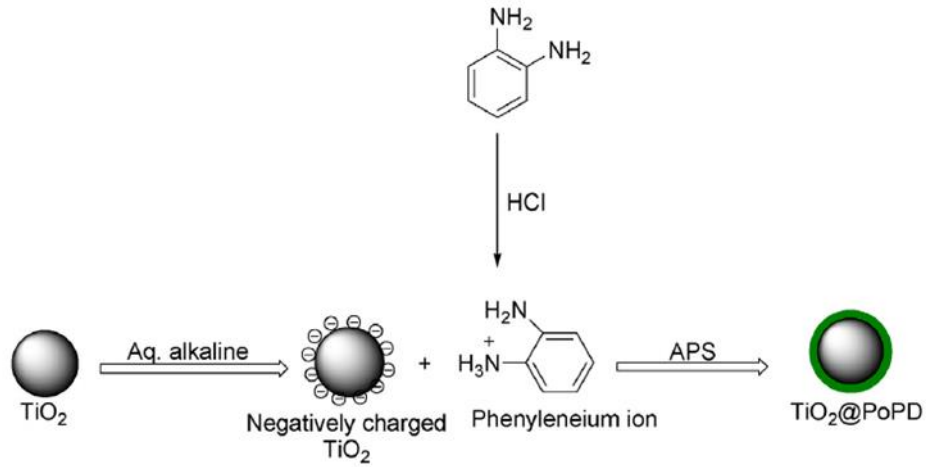
Literatürde boyar maddelerin fotokatalitik dekolorizasyonu için sentezlenen polimerler örnekler aşağıdaki gibidir;

Chunmai ve arkadaşları $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{poli}(\text{metakrilik asit-divinil benzen})/\text{TiO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MAA-DVB})/\text{TiO}_2$ nano zincirlerini manyetik alanla uyarılmış birleşme, damıtma-çökeltme polimerizasyonu, karışık çözücü hidrolizi, modifiye edilmiş hidrotermal yöntemin bir kombinasyonu ile hazırlanmışlardır. Elde edilen manyetik polimerik fotokatalizör Rodamin B (RhB)'nin fotodegradasyonu için kullanılmıştır. İşlem sonunda hazırlanan fotokatalizörün iyi bir fotodegradasyon özelliği olduğu belirlenmiş ve bir mıknatıs yardımıyla kolayca sulu çözeltiden ayrılabilceği belirlenmiştir (Li ve diğerleri, 2015).



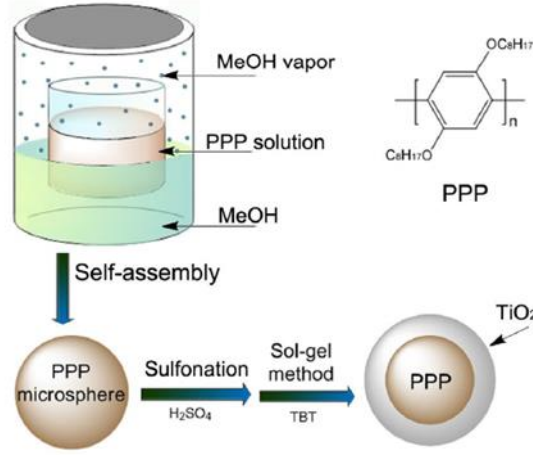
Şekil 2.14. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{MAA-DVB})/\text{TiO}_2$ nano zincirlerinin hazırlanması

Pandi Muthirulan ve arkadaşları $TiO_2@Poli$ (o-fenilendiamin) PoPD@ TiO_2 çekirdek kabuk nanokompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Sentezlenen nanokompozitler Rhodamine B (RB) boyar maddesinin güneş ışığı altında parçalanması için kullanılmışlardır. TiO_2 -PoPD çekirdek-kabuk nano kompozitlerinin görünür ışık altında geniş ve güçlü bir parçalama özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. PoPD @ TiO_2 nanokompozitlerinin RB üzerindeki fotokatalitik aktivitesi TiO_2 'den önemli ölçüde geliştirilmiştir (Muthirulan ve diğerleri, 2013).



Şekil 2.15. $TiO_2@PoPD$ çekirdek-kabuk nanokompozitlerinin kimyasal oksidatif polimerizasyon işlemi ile hazırlanması

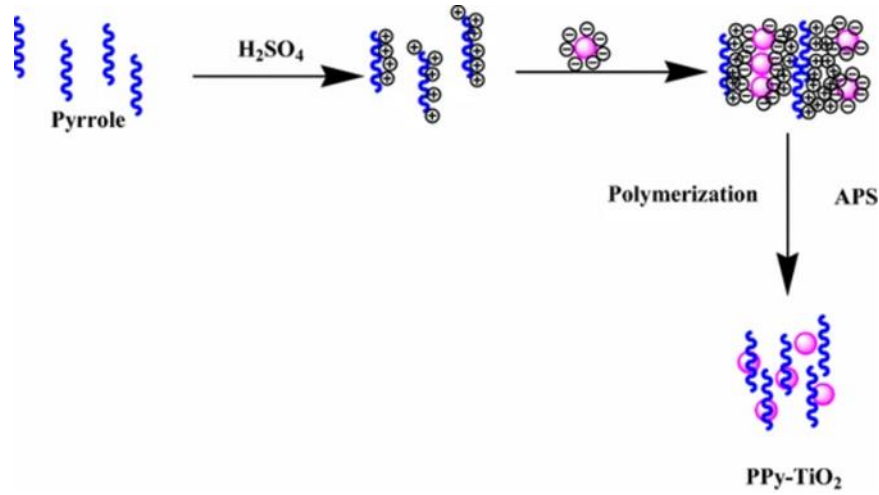
Weibin Bai ve arkadaşları kendiliğinden oluşmuş poli- p -fenilen (PPP) mikro kürelerinden tek adımlı so-jel yöntemiyle $TiO_2 @poli-p$ -fenilen (PPP) kompozit mikro küreler sentezlemişlerdir. Sentezlenen kompozit mikro kürelerin malahit yeşili üzerine fotokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Güneş ışığı altında mikro kürelerin malahit yeşilini %98,2 oranında bozduğu belirlenmiştir. Mikro kürelerin yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için birbirini takip eden beş döngü halinde denemeler yapılmış ve katalizörün aktivitesini hala koruduğu belirlenmiştir. $TiO_2@PPP$ kompozit mikro kürelerinin organik kirleticileri ayırmak için etkili bir fotokatalizör olduğu belirlenmiştir (Bai ve diğerleri, 2018).



Şekil 2.16. TiO₂@PPP kompozit mikrokürelerin hazırlanması

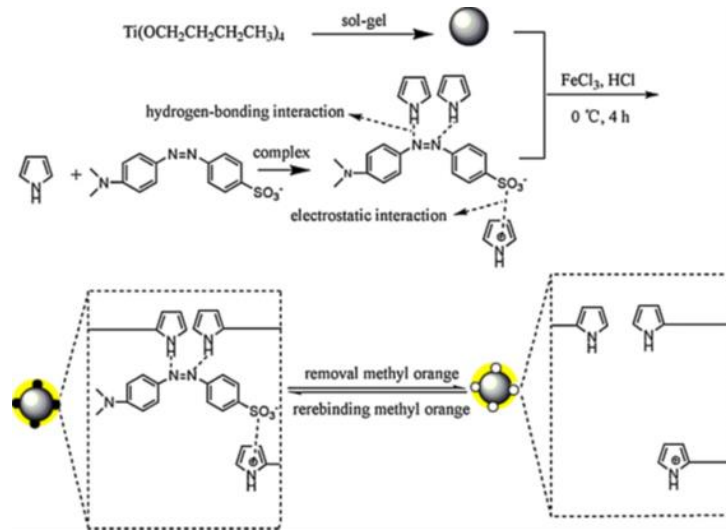
Zhongming Liu ve arkadaşları boyar maddelerin sulu çözeltilerden fotokatalitik degradasyonu için ksilan/PVA/TiO₂ kompozitleri hazırlanmışlardır. Hazırlanan kompozitler yardımıyla görünür ışık altında ethyl violet ve Astrazon Brilliant Red 4G boya maddelerinin sulu çözeltilerden fotodegradasyonu için denemeler yapılmıştır. Belirlenen optimum parametrelerde dekolorizasyon oranının %94'ün üzerinde olduğu bulunmuştur (Liu ve diğerleri, 2019).

Sangareswari ve Sundaram metilen mavisi (MB) boyasının sulu çözeltilerden giderimi için kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polipiral-TiO₂ (PPy-TiO₂) nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesini güneş ışığı altında belirlemişlerdir. Yapılan denemelerde boya konsantrasyonu, zaman, pH, kullanılan PPy-TiO₂ nanokompozit miktarı gibi çalışma parametrelerinin fotokatalitik aktiviteye etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonunda PPy-TiO₂ nanokompozitlerinin TiO₂'den daha yüksek bir giderim oranına sahip olduğunu belirlemişlerdir (Sangareswari ve Sundaram, 2017).



Şekil 2.17. PPy-TiO₂ nanokompozitlerinin oksidatif polimerizasyon yöntemi ile hazırlanması

Deng ve arkadaşları iletken polipirol-TiO₂ (MIP-PPy/TiO₂) nanokompozitleri şablon olarak metil turuncusu kullanarak yüzey moleküler baskılama tekniği ile sentezlemişlerdir. Nanokompozitlerin adsorpsiyon ve fotokatalitik aktivitesi kontrol-PPy/TiO₂ ile karşılaştırılmıştır. MIP-PPy/TiO₂ nanokompozitlerinin PPy/TiO₂'ye göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesi, seçicilik ve nerdeyse iki katı fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu belirlenmiştir (Deng ve diğerleri, 2012).

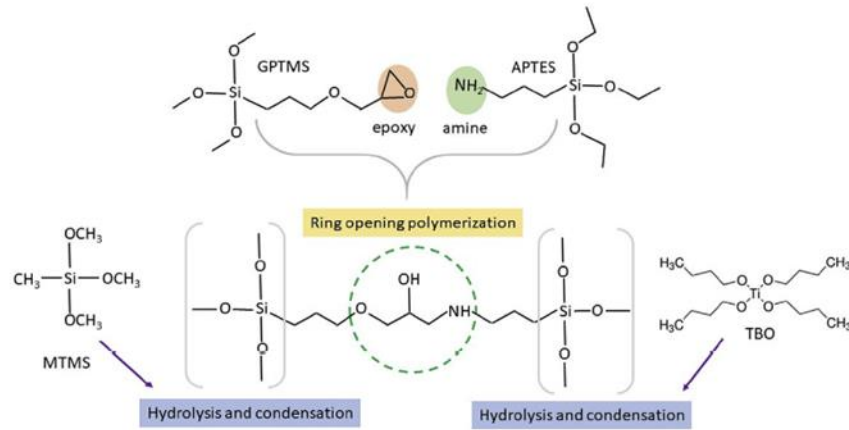


Şekil 2.18. MIP-PPy / TiO₂ nanokompozitlerin hazırlanışı

Kangwansupamonkon ve arkadaşları TiO₂ / poli [akrilamid-co-(akrilik asit)] (TiO₂ / poli [AAm-co-AAc]) hidrojel kompozitlerini çapraz bağlayıcı N,N'-metilenbisakrilamid ve amonyum persülfat ile sulu çözeltide polimerizasyon yoluyla sentezlemişlerdir.

Sentezlenen hidrojel kompozitler ile metilen mavisi (MB) boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimi için fotodegradasyon ve adsorpsiyon işlemlerinin birlikte ve ayrı ayrı etkilerini incelemişlerdir. Denemeler sonucunda (TiO_2 / poli [AAm-co-AAc]) hidrojel kompozitlerinin kirleticileri sudan uzaklaştırmada adsorpsiyon-fotodegradasyon işlemlerini beraber gerçekleştirip iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir (Kangwansupamonkon ve diğerleri, 2010).

Parale ve arkadaşları TiO_2 - SiO_2 kompozit aerogellerini halka açılma polimerizasyonu, sojel prosedürü ve ardından süper kritik kurutma yoluyla sentezlemişlerdir. Sentezlenen TiO_2 - SiO_2 kompozit aerogel katalizörünün fotokatalitik performansını UV ışın altında metilen mavisi boyar maddesinin fotodegradasyonu ile incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar katalizörün yüksek reaksiyon sabitiyle, yüksek verimli fotodegradasyon sağlayabildiğini belirlemişlerdir (Parale ve diğerleri, 2020).



Şekil 2.19. TiO_2 - SiO_2 kompozit aerogellerinin reaksiyon mekanizması

Wang ve arkadaşları Poli(3-heksiltiyofen) (P3HT) polimerini, monomer olarak 3 heksiltiyofen, oksidan olarak susuz FeCl_3 , çözücü olarak kloroform kullanarak kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. TiO_2 /P₃HT nano kompozitlerini ise TiO_2 ve P₃HT'nin kloroformda karıştırılmasıyla hazırlamışlardır. TiO_2 /P₃HT nano kompozitlerinin fotokatalitik aktivitesini görünür ışık altında metil oranjın fotodegradasyonu ile araştırmışlardır. Deneyler sonucunda nano kompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin TiO_2 'den çok daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Denemeleri 10 döngü olarak tekrarlayarak nano kompozitlerin mükemmel fotokatalitik stabilite gösterdiklerini belirlemişlerdir (Wang ve diğerleri, 2009).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Asit Violet 7	Sigma-Aldrich
2-Vinil Piridin (VP)	Sigma-Aldrich
Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA)	Sigma-Aldrich
Manyetit (Fe₃O₄)	Sigma-Aldrich
TiO₂	Sigma-Aldrich
Benzoil Peroksit (BPO)	Merck
Polivinil alkol (PVA)	Merck
Toluen (C₇H₁₉)	Merck
Etil Alkol (C₂H₅OH)	Merck
Hidroklorik Asit (HCl)	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck

3.2 Yöntem

3.2.1 Manyetik-Fotokatalitik poli(etilenglikoldimetakrilat-2-vinilpiridin)-TiO₂ [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ partiküllerinin sentezi

Manyetik ve fotokatalitik özelliğe sahip [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partikülleri süspansyon polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Polimerizasyon için dispersiyon ve organik olmak üzere iki faz hazırlanır. Dispersiyon fazı için 0,2 gram polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içerisinde eklenir ve manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile çözünene kadar karıştırılır. Organik fazı hazırlamak için 10 mL toluen (gözenek yapıcı) , 7,25 mL vinil piridin (monomer), 4,5 mL etilenglikol dimetakrilat (çapraz bağlayıcı) ve 0,1 gram benzoil peroksit (başlatıcı) manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Silindirik pyrex camdan yapılmış kapalı polimerizasyon reaktörüne sırasıyla organik faz, 0,5 gram titanyum dioksit, 0,5 gram manyetit ve organik faz eklenir. Polimerizasyon önce 70 °C de 2 saat sonra 80 °C de 4 saat 1200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda reaksiyona girmemiş monomerlerin ve çözücünün uzaklaşması için etil alkol-su karışımı reaktöre eklenir ve 24 saat beklenir. Daha sonra dispersiyon fazı dekanta edilir ve etüvde 24 saat kurumaya bırakılır.

Çizelge 3. 1. [m-Poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ Partiküllerinin sentez koşulları

Dispersiyon Fazı	Organik Faz	Polimerizasyon Koşulları
50 mL saf su	4,5 mL EGDMA	Reaktör Hacmi: 100 mL
0,2 g PVA	7,25 mL VP	Karıştırma Hızı: 800 rpm
	10 mL Toluen	Sıcaklık ve Zaman: 70 °C 2 saat
	0,1 g BPO	80 °C 4 saat
	0,5 g Fe ₃ O ₄	
	0,5 g TiO ₂	



Şekil 3.1. Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile polimer partiküllerin sentezi

3.2.2 [m-Poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ partiküllerinin karakterizasyonu

a) Elektron spin rezonans spektrometresi (ESR)

ESR spektroskopisi, güçlü bir manyetik alana maruz kaldığında eşleşmemiş bir elektron tarafından mikrodalga radyasyonunun soğurulmasına dayanır. ESR 'nin temeli, nükleer manyetik rezonans (NMR) ile benzerdir, ancak uyarılan spinler, atom çekirdeği yerine elektronlarıdır. ESR spektrumu, mikrodalga frekansının radyasyonlarını soğurarak bu enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden kaynaklanır. Eşleşmemiş elektronlar, mikrodalga radyasyonlarının soğurulmasıyla manyetik alan altında yüksek enerji

durumuna uyarılır. Uyarılan elektron dönüş yönünü değiştirir ve enerjisini yayarak temel duruma geçer. İki farklı enerji seviyesi arasındaki geçiş, mikrodalga bölgesindeki frekans radyasyonunun bir kuantumunu soğurarak gerçekleşir. Geleneksel spektroskopi tekniklerinin çoğundan farklı olarak, EPR spektroskopisinde radyasyonun frekansı sabit tutulurken, bir absorpsiyon spektrumu elde etmek için manyetik alan değiştirilir. Mikrodalga emilimi, ESR Spektroskopisi ile manyetik alanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Polimer matrisli kompozit partiküllerin manyetik özelliklerini belirlemek için ESR kullanılmıştır. Bruker ELEXSYS E580 marka-model cihaz ile polimer matrisli partiküllerin yapısında bulunan Fe_3O_4 'ün varlığı kanıtlanmıştır.

b) Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM, bir görüntü oluşturmak için ışık yerine elektronları kullanan bir mikroskop türüdür. 1950'lerin başındaki gelişmelerinden bu yana, SEM'ler tıp ve fizik gibi birçok alanda kullanılmaktadır. SEM'in geleneksel mikroskoplara göre birçok avantajı vardır. SEM'in geniş bir alan derinliği vardır, bu da bir seferde daha fazla numunenin odakta olmasını sağlar. SEM ayrıca çok daha yüksek çözünürlüğe sahiptir, bu nedenle yakın aralıklı örnekler çok daha yüksek seviyelerde büyütülebilir. Mikroskobun tepesinde bir elektron tabancası tarafından bir elektron demeti üretilir. Elektron ışını, bir vakum içinde tutulan mikroskopta dikey bir yol izler. Işın, ışını örneğe doğru odaklayan elektromanyetik alanlardan ve merceklerden geçer. Işın numuneye çarptığında, elektronlar ve X-ışınları numuneden saçılır. Dedektörler bu X ışınlarını, geri saçılan elektronları ve ikincil elektronları toplar ve görüntü oluşumu gerçekleşir (Akhtar ve diğerleri, 2018). Polimer matrisli kompozit partiküllerin yüzey morfolojisini belirlemek için Carl Zeiss Evo 40 marka cihaz kullanılmıştır. Polimer partiküller ilk önce plaka üzerine sabitlenmiştir. Daha sonra numune yüzeyi metalik altın kapalanarak iletken hale getirilmiş ve cihaz içindeki yuvaya yerleştirilerek görüntüler alınmıştır.



Şekil 3.2. SEM cihazı

c) X ışını spektroskopisi (EDS)

SEM cihazına entegre edilmiş enerji dağıtıcı dedektör ile elementlerin bileşimi ve yüzey haritalandırması gerçekleştirilmiştir.

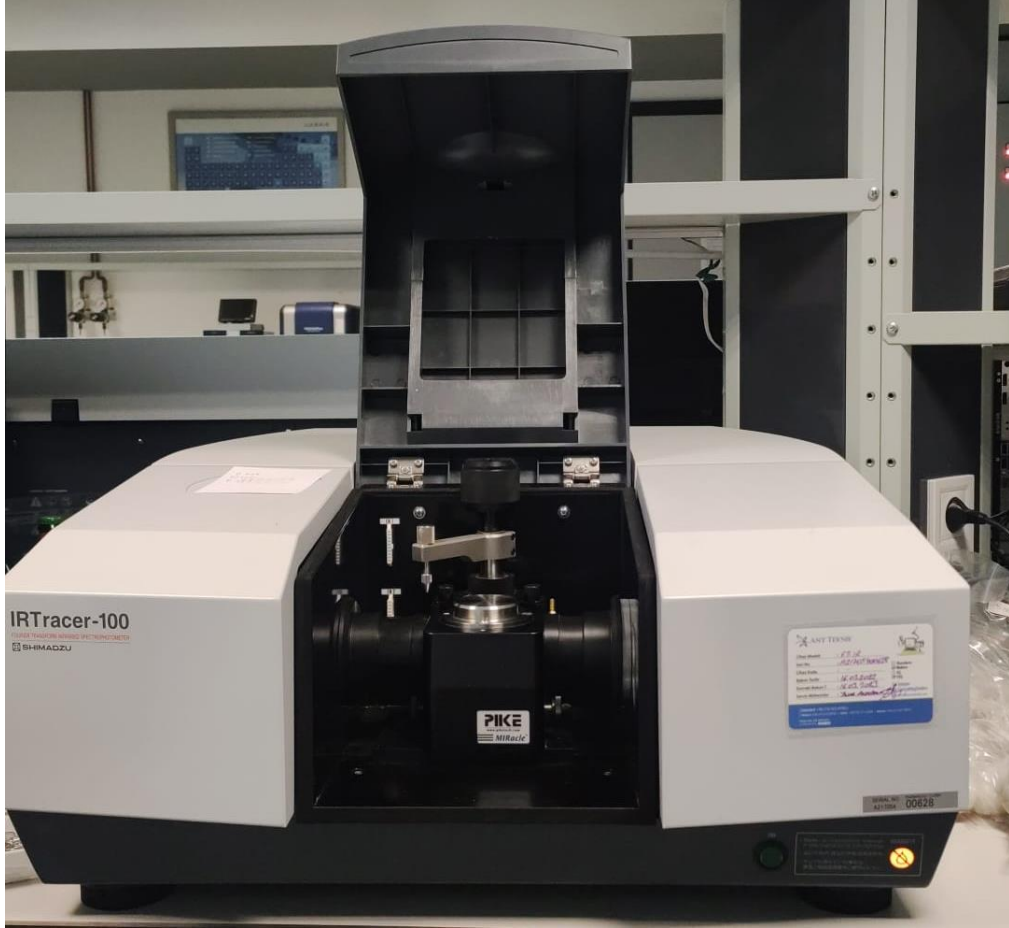
d) X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) kristal içerikli malzemelerin faz tanımlaması için kullanılır. X-ışınları bir katot ışını tüpü tarafından üretilir ve numune yüzeyine gelir. Elen ışınların numune ile etkileşimi, koşullar Bragg Yasasını karşıladığında yapıcı girişim (ve kırınımlı bir ışın) üretir. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu, kristal bir numunedeki kırınım açısı ve kafes aralığı ile ilişkilendirir. Polimer matrisli kompozit partiküllerin yapısında bulunan kristal yapıdaki TiO_2 ve Fe_3O_4 'ün varlığı Rigaku Ultimate-IV marka XRD cihazı ile belirlenmiştir. Numuneler oda sıcaklığında $2\theta = 0-70^\circ$ aralığında ve $1^\circ / dk$ tarama hızı ile analiz edilmiştir.

e) Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre analizi (FT-IR)

FTIR analizi, bir malzeme tarafından emilen kızılötesi bölgedeki dalga boylarının aralığını ölçer. Bu, numuneye kızılötesi radyasyon (IR) uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Numunenin kızılötesi ışığın enerjisini çeşitli dalga boylarında emme yeteneği ile

malzemenin moleküler bileşimini ve yapısını belirlemek mümkündür. FTIR spektrometreleri organik sentez, polimer bilimi, petrokimya ilaç endüstrisi ve gıda analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer partiküllerin kimyasal yapısı IR Tracer marka FTIR spektrofotometresinde alınan sonuçlar ile aydınlatılmıştır.



Şekil 3.3. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi

f) Spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ölçümleri

Polimer partiküllerin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi çok nokta Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemiyle Quantachrome, Autosorb-6 marka cihaz ile belirlenmiştir. Bir gram polimerde bulunan toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapıda BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yardımıyla belirlenmiştir.

3.2.3 Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

AV7 boyarmaddesinin dalga boyu taraması 200-800 nm arasında UV-vis spektrofotometre (HACH LANGE DR 5000) ile gerçekleştirildi. Dalga boyu taraması sonucu maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu $\lambda_{max} = 524$ olarak belirlendi ve bütün ölçümlerde bu dalga boyu kullanıldı.

Kullanılan AV7 boyarmaddesi ile çalışılan her pH değeri için 1000 ppm stok çözeltiler hazırlandı. pH ayarlamaları NaOH ve HCl ile gerçekleştirildi. Bütün pH'lar Mettler-Toledo pH metre ile ölçüldü. Her bir pH için kalibrasyon grafiği hazırlandı ve optimum pH değeri pH=3 olarak belirlendi. Bütün deneyler pH=3 de gerçekleştirildi. Bütün çalışmalar boyunca stok çözeltiden yapılan seyreltmeler her çözeltinin kendi pH'ındaki çözücüyle yapıldı. Bütün adsorpsiyon deneyleri karanlıkta, dekolorizasyon deneyleri ise UV kabininde gerçekleştirildi.



Şekil 3.4. pH=3 Kalibrasyon çözeltileri

3.2.4 Manyetik Fotokatalitik [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ partiküllerinin adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi

Sentezlenen polimerik partiküller ile sulu çözeltiden asit violet 7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna etki eden parametreler incelendi. Adsorpsiyone etki eden pH, polimer miktarı, sıcaklık ve zaman parametreleri incelendi. Bütün deneyler çalışmalar aynı koşullarda gerçekleştirildi. Bütün denemeler sonucunda çözeltide kalan boyarmadde

konsantrasyonu Uv-vis spektrofotometresi kullanılarak belirlendi. Asit violet 7 boyarmaddesi için uv-vis spektrofotometre ile dalga boyu taraması yapıldı ve absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyu $\lambda_{\max}= 524$ nm olarak belirlendi. Bütün deneysel çalışmalar belirlenen dalga boyunda gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deneylerinin hepsi karanlıkta gerçekleştirildi ve adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

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

q_e = Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_0 = İlk boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

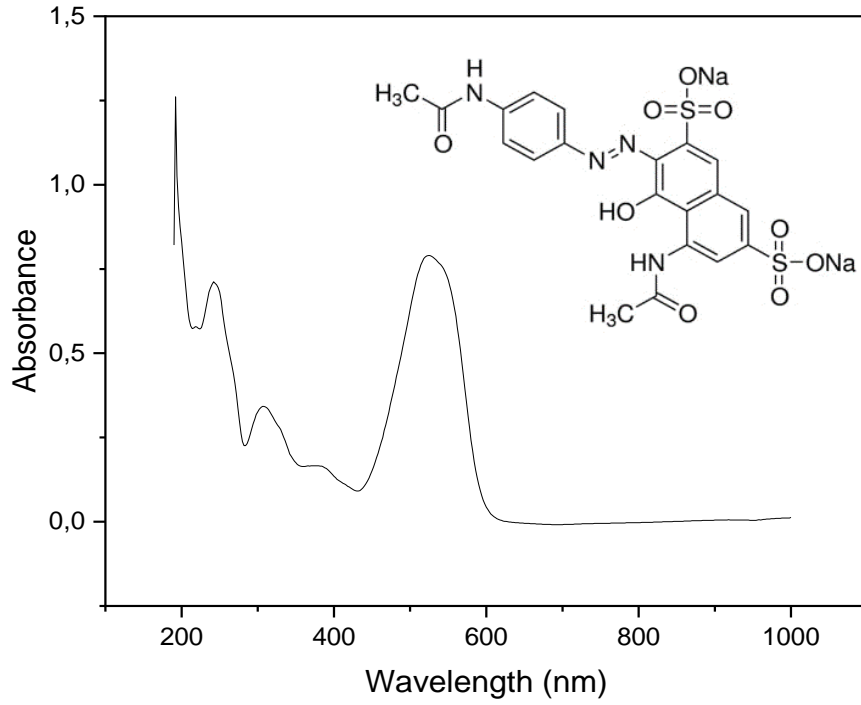
C_e = Çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (mL)

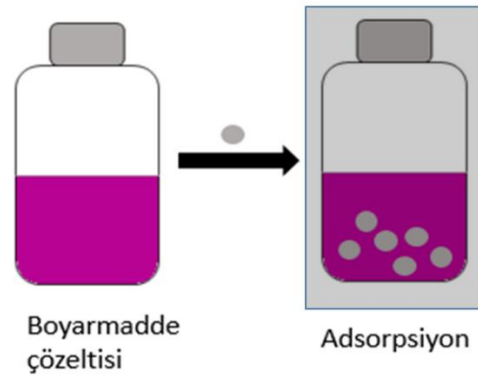
m = Polimer miktarı (g)



Şekil 3.5. Uv-vis spektrofotometre cihazı



Şekil 3.6. Asit violet 7 (AV7) boyarmaddesinin maksimum dalga boyu grafiği



Şekil 3.7. Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesi

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için pH etkisi

Boyarmaddelerin manyetik fotokatalitik özellikteki polimer partiküllerinin üzerine adsorpsiyona pH etkisini incelemek için pH=3-5-7-9'da stok boyarmadde çözeltileri hazırlandı. Deneyler esnasında sıcaklık, zaman, polimer miktarı ve konsantrasyon parameteleri sabit tutuldu. 22 mL'lik viallerin içersine 0,1 gram m-poli(EGDMA-VP)-

TiO₂ polimer partikülleri eklenip ve üzerine 10 mL 30 ppm boyarmadde çözeltisi eklendi. Adsorpsiyon 4 saat karanlık ortamda gerçekleşti. Maksimum adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan boyarmadde konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre kullanılarak belirlendi. Adsorpsiyon kapasitesi hesaplanarak maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri hesaplandı.



Şekil 3.8. pH sularının hazırlanması

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için sıcaklık-ilk boya konsantrasyonu etkisi

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerine ilk boya konsantrasyonunu incelemek için 30-50-100-200-300-400-500 ppm'lik boyarmadde çözeltileri hazırlandı. Deneyler sırasında diğer tüm parametreler sabit tutuldu. 22 mL'lik viallere 0,1 gram polimer ve hazırlanan boyarmadde çözeltilerden 10 mL eklenerek adsorpsiyonun tamamlanması için gerekli süre beklendi. Çözeltide adsorplanmadan kalan boyarmadde miktarı UV-vis spektrofotometre ile belirlendi. Yapılan deneylerin sonucunda boyarmaddelerin maksimum tuttuğu boya miktarı belirlendi. Bütün denemeler ayrı ayrı 4, 25, 45, 65 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Denemelerden elde edilen verilerle boyarmaddelerin hangi adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu belirlendi.



Şekil 3.9. 25°C’de adsorpsiyon sonundaki çözeltiler

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için polimer miktarı etkisi

Adsorpsiyon üzerine polimer miktarının etkisini incelemek için tüm parametreler sabit tutularak 22 mL’lik viallerin içine 10-20-30-40-50-60-70-80-90 mg m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ polimer partikülleri eklenerek üzerine 10 mL 30 ppm boyarmadde çözeltisi eklendi. 4 saat boyunca karanlık ortamda adsorpsiyonun gerçekleşmesi beklendi ve daha sonra polimer partiküller uzaklaştırılacak Uv-vis spektrofotometre kullanılarak çözeltilerde kalan boyarmadde miktarı hesaplandı. Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği optimum polimer miktarı belirlendi.

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için sıcaklık-zaman etkisi

m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ polimer partikülleri üzerine asit violet 7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna etki eden sıcaklık ve zaman parametreleri incelendi. Denemeler 4, 25, 45 ve 65 C sıcaklıklarda ve 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240, 300’üncü dakikalarda gerçekleştirildi. Bütün sıcaklık deneyleri su banyosunda gerçekleştirildi. Zaman deneylerinin sonuçlarında adsorpsiyonu tanımlayan kinetik model belirlendi. Sıcaklık deneylerinin verileri ile termodinamik parametreler belirlenmiştir.



Şekil 3.10. Deneilerin gerçekleştirildiği su banyosu

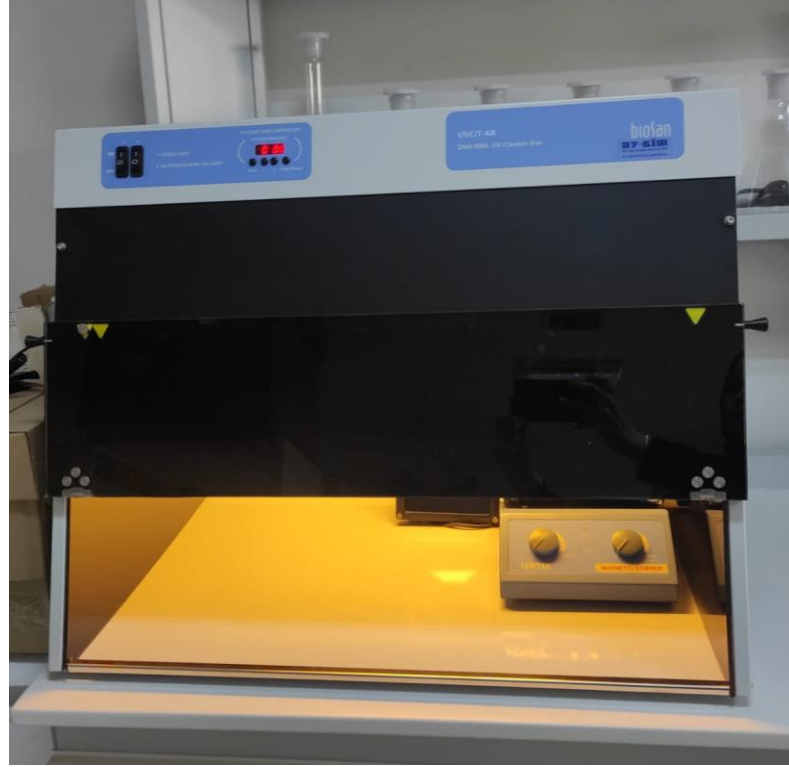
3.2.5 AV7 boyarmaddesinin [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partikülleri ile dekolorizasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi

Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan boyar maddelerin fotokatalitik dekolorizasyonu gerçekleştirildi. Bütün deneyler 366 nm UV kabininin içerisinde gerçekleştirildi. Dekolorizasyona etki eden polimer miktar, boyarmadde konsantrasyonu ve zaman parametreleri incelendi Dekolorizasyon deneyleri belirlenen optimum parametreler sonunda maksimum adsorpsiyon gerçekleştirilmiş çözetiler ile 366 nm UVA ışığı altında gerçekleştirildi ve yüzde giderim miktarları belirlendi.

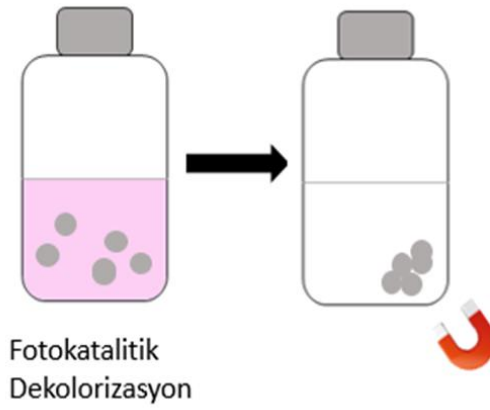
$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_e}$$

C₀= İlk Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/L)

C_e= Çözeltide kalan Boyarmadde Konsantrasyonu (mg/L)



Şekil 3.11. Dekolorizasyon deneylerinin gerçekleştirildiği UV kabini



Şekil 3.12. Dekolorizasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi ve polimerlerin uzaklaştırılması

AV7 boyarmaddesinin dekolorizasyonuna ilk boyarmadde konsantrasyonu etkisi

AV7 boyarmaddesinin polimer partiküller ile dekolorizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L boyarmadde çözeltileri hazırlanmış 0,01 g polimer ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine kadar

karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra çözeltiler 366 nm UV ışığı altında 4 saat bekletilmiş ve giderim değerleri hesaplanmıştır.

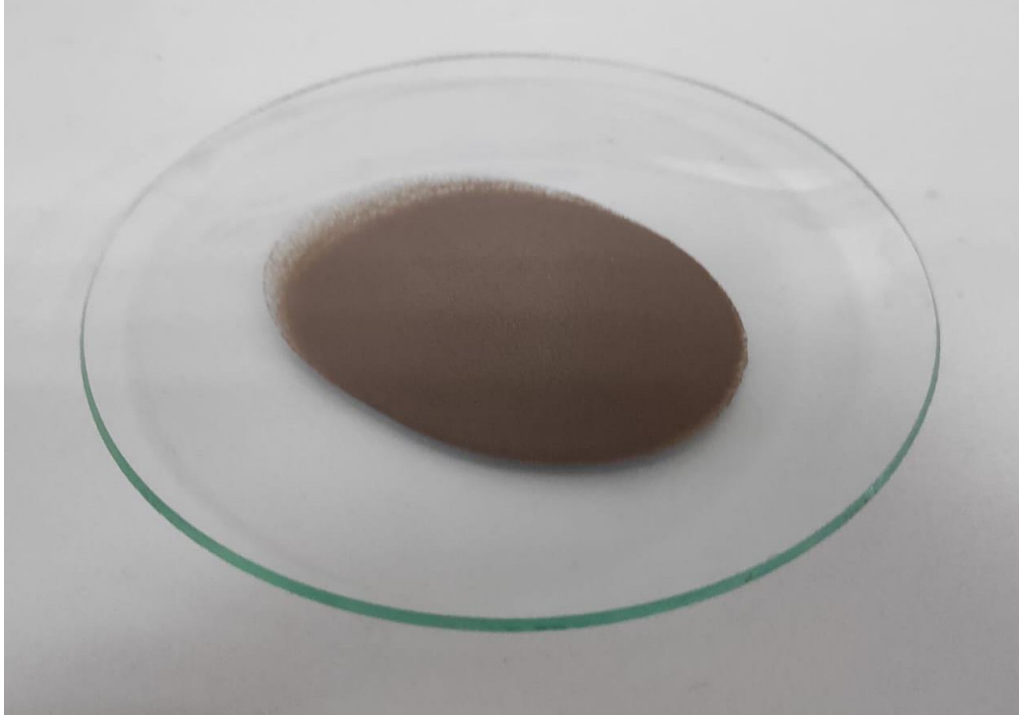
AV7 boyarmaddesinin dekolorizasyonuna polimer miktarı etkisi

AV 7 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolorizasyonu üzerine polimer miktarı etkisi araştırılmak için 0,01-0,02-0,03-0,04-0,05-0,06-0,07-0,08-0,09 g polimer içeren 30 mg/L boyarmadde çözeltiler önce maksimum adsorpsiyona gelecek şekilde karanlıkta bekletilmiştir daha sonra çözeltiler 366 nm UV ışığı altında 4 saat bekletilmiştir. 4 saat sonunda UV-vis spektrofotometresi ile çözeltide kalan boyarmadde miktarı belirlenmiş ve giderim miktarları hesaplanmıştır.

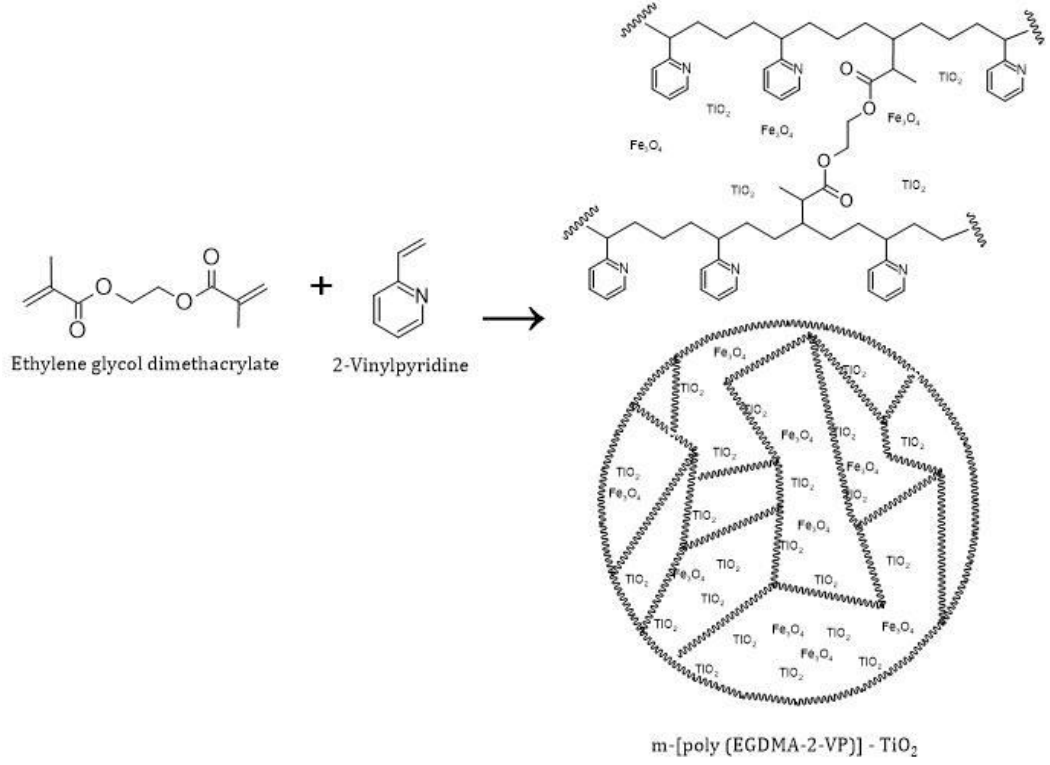
4. BULGULAR

4.1 Manyetik Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ Partikülleri

m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ polimer partikülleri şekilde görülmektedir. Yapısında bulunan Fe₃O₄ sebebiyle koyu kahverengi renktedirler. Polimer partiküller yapısında bulunan yoğun çapraz bağlar yüzünden oldukça serttir. Çapraz bağlı oldukları için sulu ortamda çözünmez belli oranda şişerler.



Şekil 4.1. m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ partikülleri

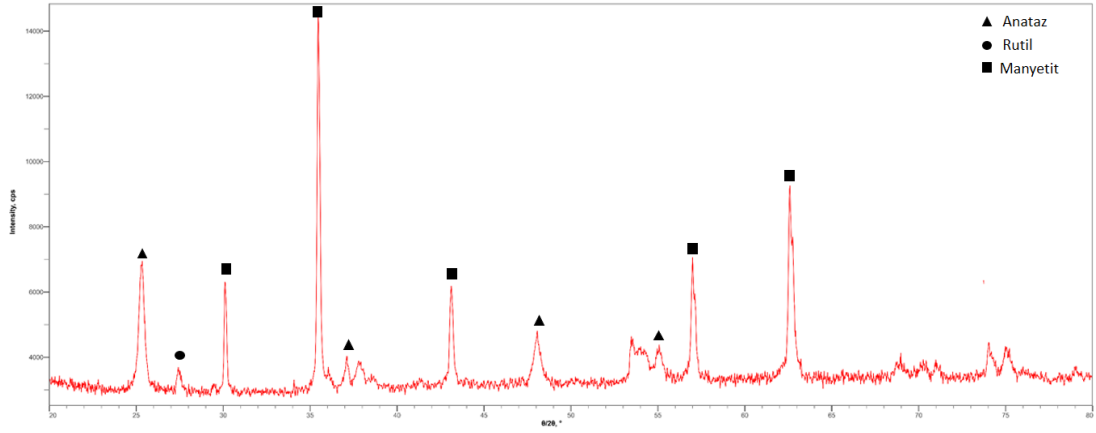


Şekil 4.2. Manyetik ve fotokatalitik m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ partiküllerinin oluşumu

4.2 Manyetik Fotokatalitik m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ Partiküllerinin Karakterizasyonu

4.2.1 XRD

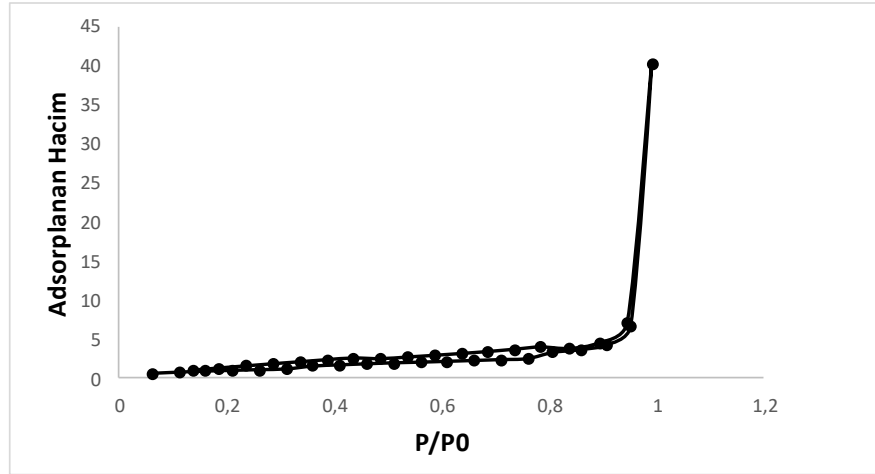
Sentezlenen polimer partiküllerde bulunan kristal formların içeriğini belirlemek için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri Rigaku Ultima-IV marka cihazda oda sıcaklığında $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ aralığında, $1^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer kompozitlerin XRD görüntüleri Şekil 4.3.'de verilmiştir. $2\theta = 25^\circ$ 'de görülen TiO₂'ye ait en güçlü pik TiO₂'nin anataz formuna aittir ve bu durum polimer kompozitin yapısında bulunan TiO₂'nin baskın olarak anataz fazında olduğunu ifade eder. Anataz fazı fotokatalitik aktivitesi en iyi olan faz olması sebebiyle yapıda olması istenen fazdır. Anataz fazına ait diğer piklerin ise $2\theta = 37^\circ - 48^\circ - 55^\circ$ 'de olduğu belirlenmiştir (Thamaphat ve diğerleri, 2008). XRD deseninde $2\theta = 30^\circ - 35^\circ - 43^\circ - 57^\circ - 63^\circ$ 'de bulunan piklerin ise Fe₃O₄'e ait olduğu belirlenmiş ve bu sayede yapıdaki Fe₃O₄'ün varlığı kanıtlanmıştır (Vijayakumar ve diğerleri, 2000).



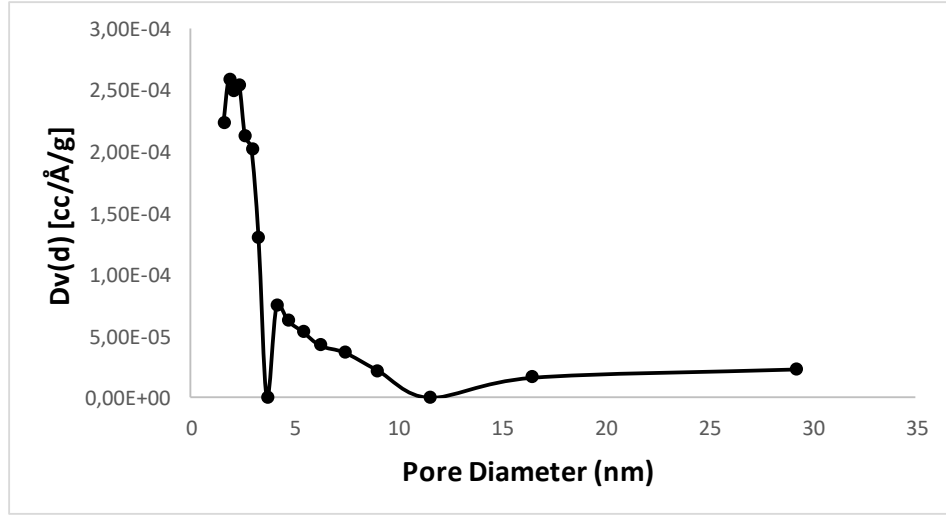
Şekil 4.3. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin XRD deseni

4.2.2 BET

Şekil 4.4’de görülen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi tip-IV izoterm olarak sınıflandırılır ve bu mezo gözeneklerin adsorpsiyonunu ifade eder. Polimer matrisli kompozit partiküllerin ortalama gözenek çapı dağılımı Şekil 4.5’de verilmiştir. IUPAC’ın sınıflandırmasına göre çapı 50 nm’den büyük olan gözenekler makro gözenekler, 2-50 nm aralığında olan gözenekler mezo gözenekler ve 2 nm’den küçük olan gözenekler mikro gözeneklerdir (Özdemir ve diğerleri, 2019).



Şekil 4.4. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin N₂ Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 4.5. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin mezo gözenek boyut dağılımı

Çizelge 4.1. Polimer matrisli kompozitlere ait fiziksel özellikler

Polimer	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	BJH Gözenek Çapı (nm)
[m-poli(EGDMA-2-VP)-TiO ₂	5,982	0,0631	2,812

4.2.3 ESR

Polimer matrisli kompozit partiküllerin manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla ESR kullanılmıştır. ESR yönteminin temeli mikrodalga frekansları kullanılarak malzemede bulunan çiftlenmemiş elektronların uyarılmasıdır. NMR yönteminde olduğu gibi malzeme yüksek bir manyetik alan içerisindedir. ESR yönteminin NMR'dan farkı, çekirdek spinlerinin yerine elektron spinlerinin kullanılmasıdır. ESR spektrumu mikrodalga'nın frekansı sabit tutularak ve manyetik alan şiddeti değiştirilerek oluşturulur. Polimer matrisli kompozit partiküllerin manyetik alana karşı yoğunluk grafiği şekil 4.6'da verilmiştir. Manyetik özelliğe sahip malzemeler manyetik alana konuldukları zaman mıknatıslanırlar. g faktörü spin hareketlerinin mıknatıslanmaya katkısını ifade eden faktördür.

$$g = \frac{h\nu}{\beta H r}$$

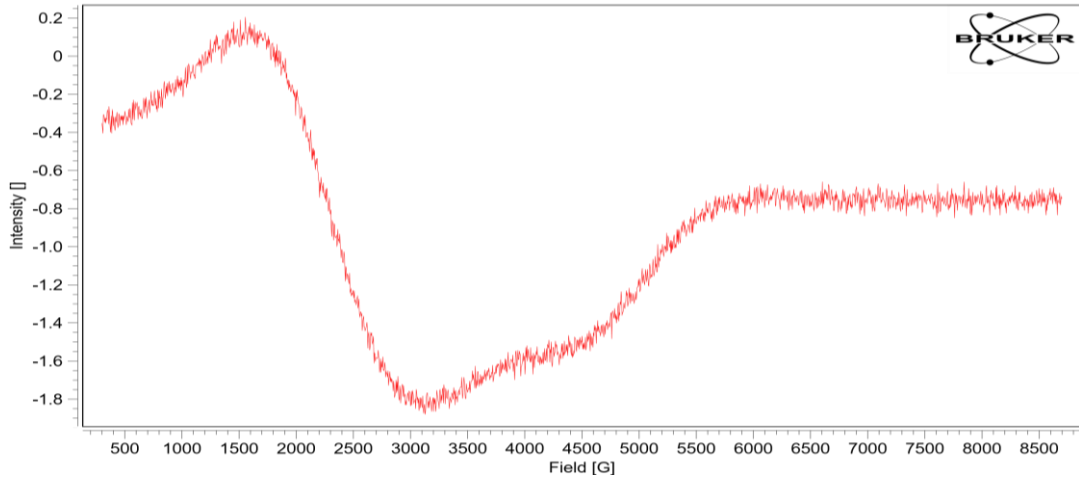
h → Planck sabitini (6.626x10⁻²⁷ erg/s)

$\nu \rightarrow$ Frekansı ($9,44 \times 10^9$ Hz)

$\beta \rightarrow$ Evrensel sabiti (9.274×10^{-21} erg/G)

$Hr \rightarrow$ Manyetik alan rezonansını

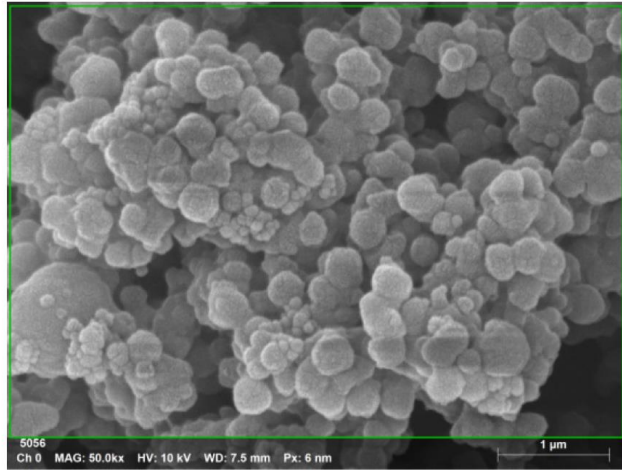
Bir malzemenin tanımlanması için g faktörü önemlidir. Polimer matrisli kompozit partiküllere manyetik özellik kazandıran Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerdir. Fe_3O_4 partiküllerinin yapısında Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları vardır. Oda sıcaklığında Fe^{3+} iyonları ESR spektrumunda kolayca gözlemlenebilirler. Literatürde Fe^{3+} iyonları için düşük spin komplekslerinde g faktörü 1,4-3 aralığında, yüksek spin kompleksleri için g faktörü 2-9,7 aralığındadır. Sentezlenen polimer matrisli kompozit [m-poli(EGDMA-2-VP)]- TiO_2 partikülleri için g faktörü 3,63'dir ve bu malzemenin manyetik özellikte olduğunu ifade etmektedir (Kara ve diğerleri, 2015).



Şekil 4.6. [m-poli(EGDMA-2-VP)]- TiO_2 polimer partiküllerinin ESR spektrumu

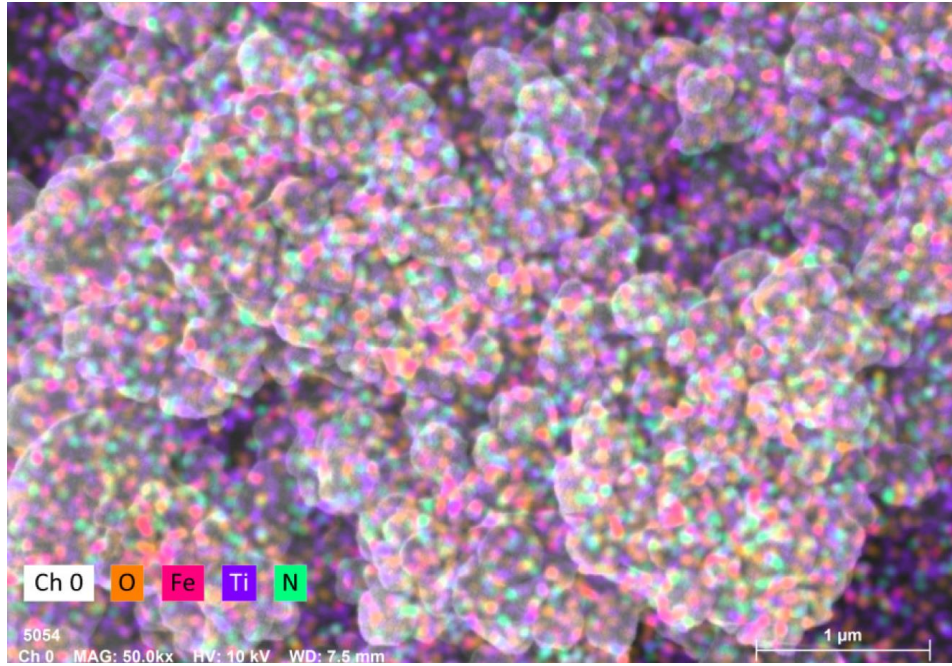
4.2.4 SEM+EDS+Haritalandırma

Sentezlenen polimer matrisli kompozit partiküllerin yüzey morfolojilerini aydınlatmak için SEM ile görüntüleri alınmıştır. Yapıdaki elementlerin nitel ve nicel analizleri için EDS analizi gerçekleştirilmiş ve haritalandırma ile bu elementlerin yüzeydeki dağılımları belirlenmiştir. Şekil 4.7.'de sentezlenen polimer matrisli kompozit partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir. Partiküller küresel forma yakındır.

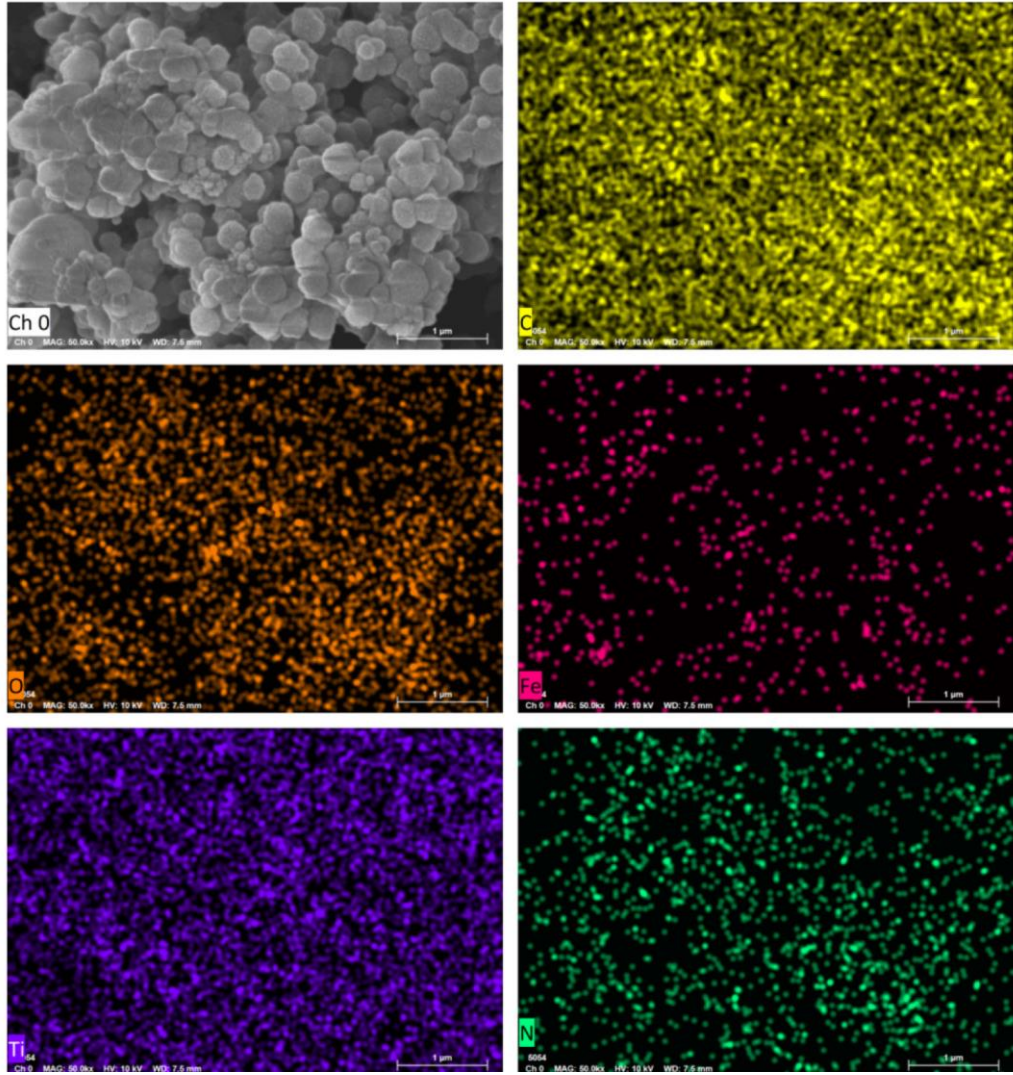


Name	Date	Time	HV [kV]	Mag	WD [mm]
5056	7/6/2022	11:13:39 AM	10.0 keV	50000x	7.5 mm

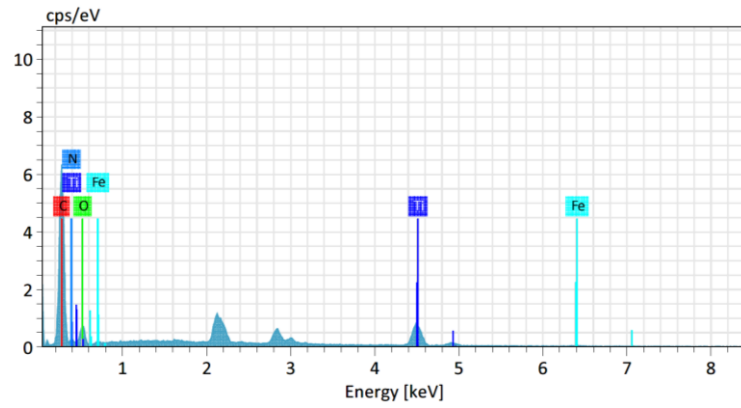
Şekil 4.7. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin SEM görüntüsü



Şekil 4.8. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partikülünde bulunan elementlerin yüzeydeki dağılımları.



Şekil 4.9. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin element haritası



Şekil 4.10 [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin EDS spektrumu

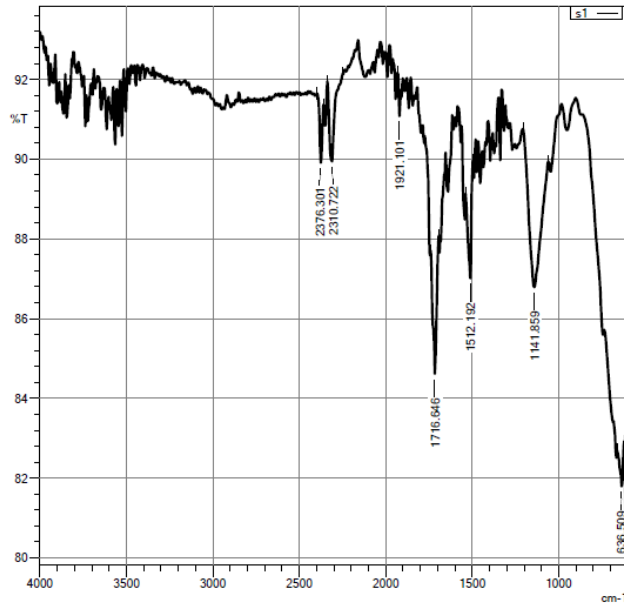
Çizelge 4. 2. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin yapısında bulunan elementlerin yüzde dağılımları

C	N	O	Ti	Fe
% 49,8	% 3,92	% 12,39	% 31,09	% 2,80

Polimer partiküllere manyetik özelliği Fe₃O₄ ve fotokatalitik özelliği yapıda bulunan TiO₂ sağlamaktadır. Yapılan EDS ve haritalandırma analizlerinde Fe₃O₄ ve TiO₂'nin polimer matris yapısına dahil olduğu ve homojen bir şekilde yapıda dağıldıkları belirlenmiştir.

4.2.5 FTIR

Polimer matrisli kompozit partiküllerde bulunan bağların durumu hakkında bilgi vermek ve yapıyı aydınlatmak için FTIR spektroskopisi kullanılır. IR spektroskopisinin temeli, kızıl ötesi bölgedeki ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından soğrulmasına dayanmaktadır. 1716 cm⁻¹ de bulunan kuvvetli pik etilenglikoldimetakrilattaki ester grubunda bulunan C=O bağı ifade etmektedir. 1141 cm⁻¹'de bulunan pik aynı ester grubundaki C-O bağı tanımlamaktadır. Yaklaşık 1690 cm⁻¹, 1512 cm⁻¹ ve yaklaşık 1250 cm⁻¹ civarında bulunan pikler sırasıyla piridin halkasında bulunan C=N, C=C ve C-N bağlarını tanımlamaktadır.

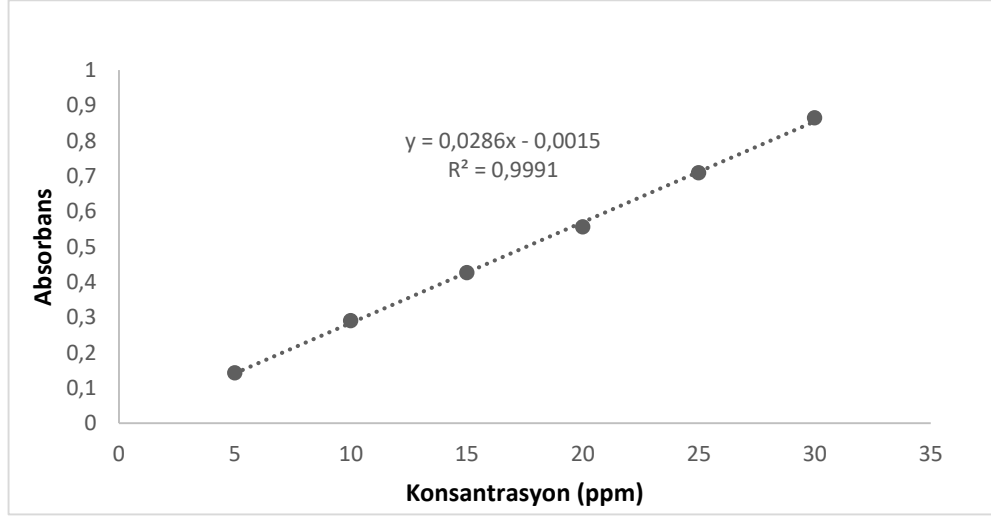


Şekil 4.11. [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ polimer partiküllerinin FTIR spektrumu

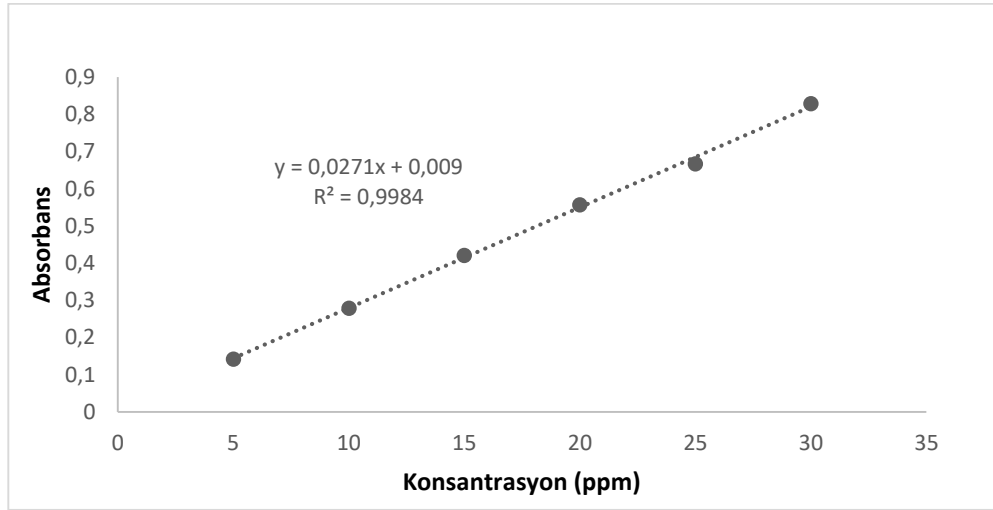
4.3 AV7 Boyarmaddesinin [m-poli(EGDMA-2-VP)]-TiO₂ Polimer Partiküller ile Adsorpsiyonu

4.3.1 AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna pH etkisi

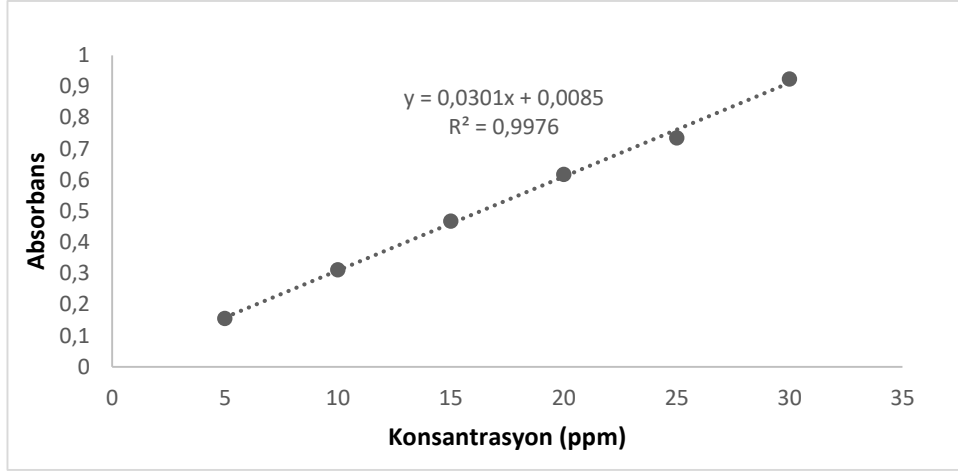
pH 3, 5, 7 ve 9 da adsorpsiyona pH etkisi incelenmiştir. Her bir pH değeri için kalibrasyon grafikleri hazırlanmış ve kalibrasyon kapasitesi belirlenmiştir.



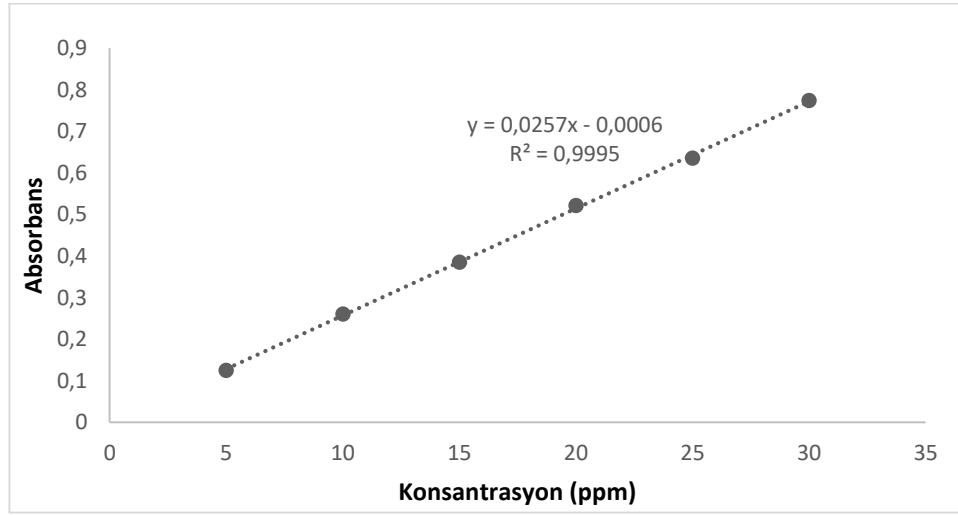
Şekil 4.12. pH 3 kalibrasyon grafiği



Şekil 4.13. pH 5 kalibrasyon grafiği

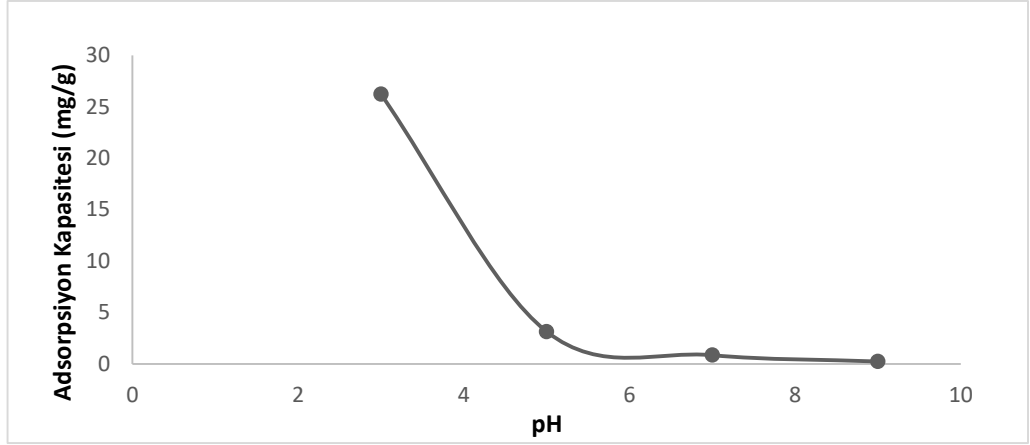


Şekil 4.14. pH 7 kalibrasyon grafiği



Şekil 4.15. pH 9 kalibrasyon grafiği

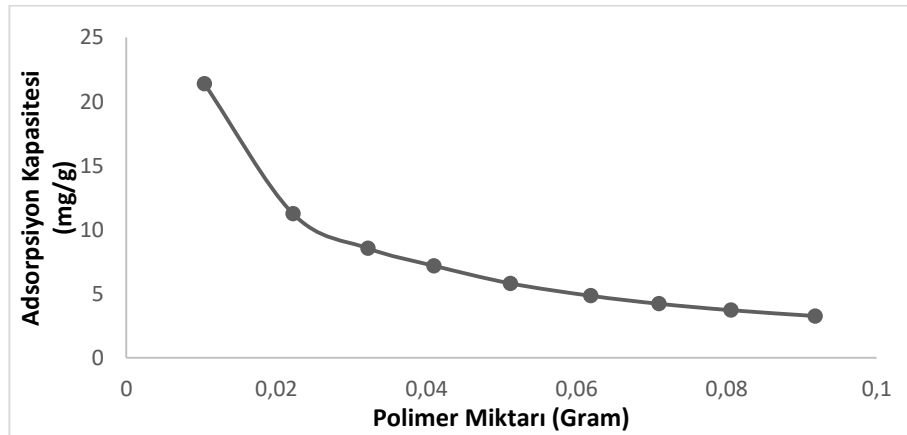
pH, boyarmaddelerin polimer matrisli kompozit partiküllerin yüzeyine adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir. pH 3, 5, 7 ve 9'da hazırlanan boyarmadde çözeltileri ile pH'ın adsorpsiyona etkisi araştırılmış ve sonuçlar şekil 4.16.'da verilmiştir. Sonuçlar, boyarmaddelerin polimer matris kompozit üzerine adsorpsiyonunun azalan pH ile arttığını göstermiştir. Asit menekşe 7 boyası, sulu çözeltide anyonik çözünür. Düşük pH değerlerinde piridin halkasındaki nitrojenin protonasyonundan dolayı polimer pozitif yüklü olduğundan boyarmadde ile polimer kompozit arasındaki en yüksek etkileşim pH 3'tür. En yüksek adsorpsiyon pH 3'te gerçekleşir (Ozay ve diğerleri, 2011).



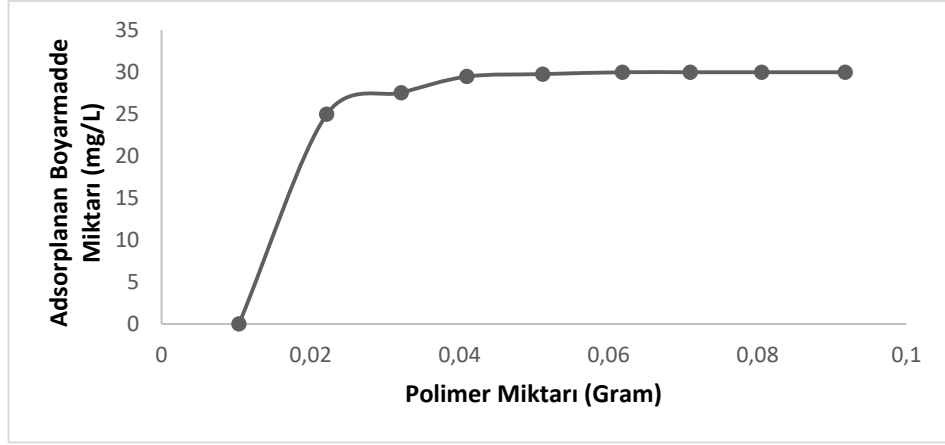
Şekil 4.16. AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisi

4.3.2 AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna polimer miktarı etkisi

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna polimer miktarının etkisi şekil 4.17.'de verilmiştir. Adsorban miktarındaki artışla adsorbe edilen boyarmadde miktarının arttığı ancak birim adsorban başına adsorbe edilen boyarmadde miktarının yani adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Adsorbent miktarının artması ile adsorbe edilecek gözenek sayısı artmakta dolayısıyla adsorbe edilen boyarmadde miktarı da artmaktadır (Kubra ve diğerleri, 2021; Mahmoodi ve diğerleri, 2011).



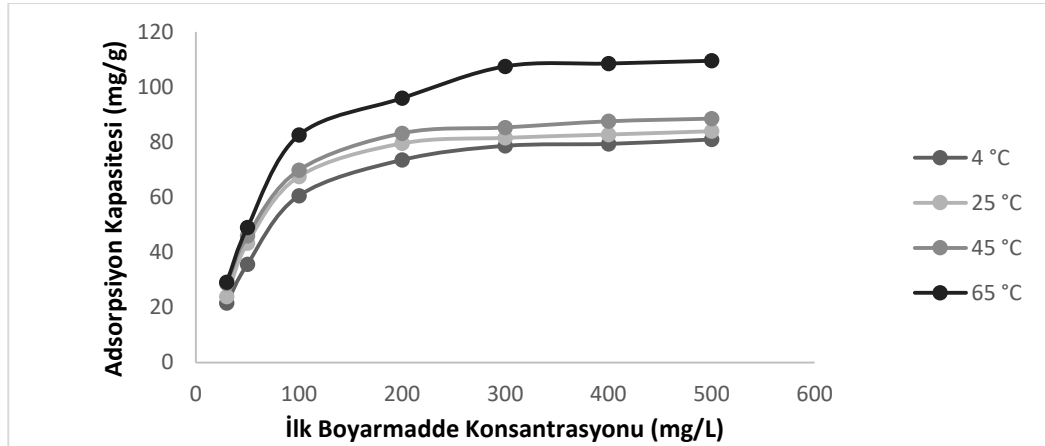
Şekil 4.17. AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna polimer miktarı etkisi



Şekil 4.18. Polimer miktarına göre adsorplanan boyar madde miktarı

4.3.3 AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ilk boya konsantrasyonu etkisi

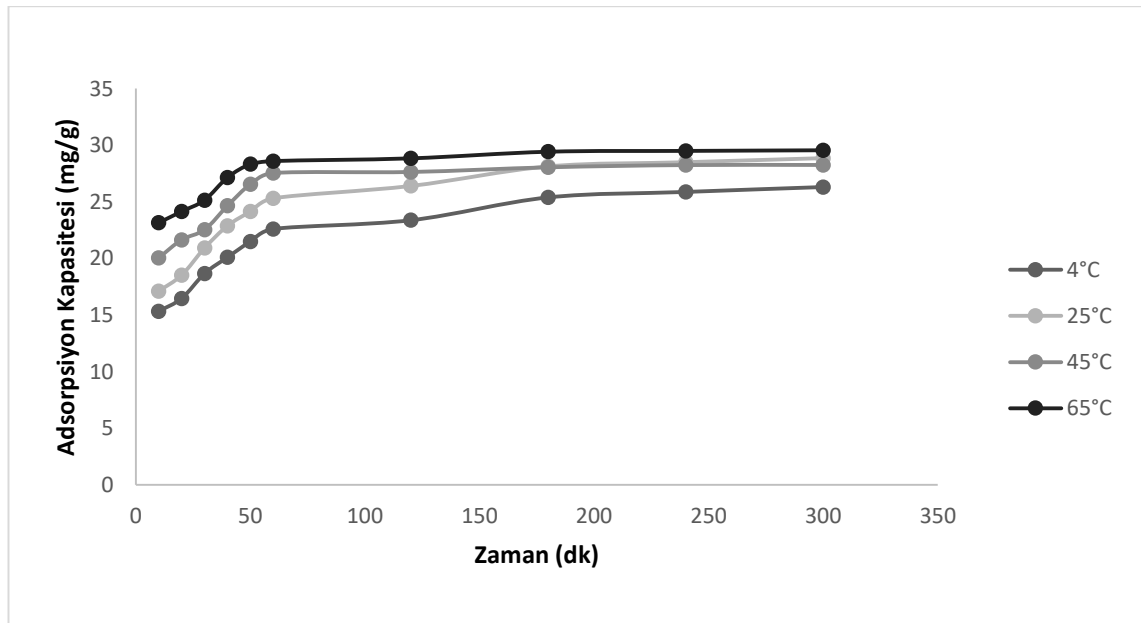
Başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun boyarmadde adsorpsiyonu üzerine etkisini araştırmak amacıyla pH 3'te 0.01 g polimer ile 30, 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L konsantrasyonlarında boyarmadde çözeltileri hazırlandı ve oda sıcaklığında 4 saat boyunca karanlıkta bekletildi. Bütün deneyler 4, 25, 45 ve 65 °C'lerde ayrı ayrı gerçekleştirildi. Adsorpsiyon veriminin konsantrasyona bağlılığı şekil 4.19.'da verilmiştir. Adsorpsiyon etkinliği, boyarmaddelerin polimerdeki aktif gözeneklere hızlı bir şekilde adsorbe olması ile açıklanan düşük boyarmadde konsantrasyonlarında hızla artar. 200 mg/L ve daha yüksek konsantrasyonlarda, polimerdeki gözeneklerin hızlı doygunluğuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi sabit kalmaya başlamaktadır (Errais ve diğerleri, 2011).



Şekil 4.19. AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna ilk boya konsantrasyonu-sıcaklık etkisi

4.3.4 AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklık zaman etkisi

Polimer partiküller ile AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklık ve zaman etkisi incelenmiştir. Polimer miktarı, pH ve boyarmadde konsantrasyon parametreleri sabit tutulmuştur. 4, 25, 45 ve 65°C su banyosunda 30 ppm boyarmadde çözeltisi içerisine 0,1 gram polimer eklenmiş ve 4 saat su banyosunda karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra belirlenen sürelerde polimer partiküller uzaklaştırılarak UV spektrofotometrede ölçüm alınmış ve adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık ve zaman etkisi Şekil 4.20.'de verilmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve yaklaşık 180. dakikadan sonra adsorpsiyon kapasitesinin sabit kalmaya başladığı belirlenmiştir.



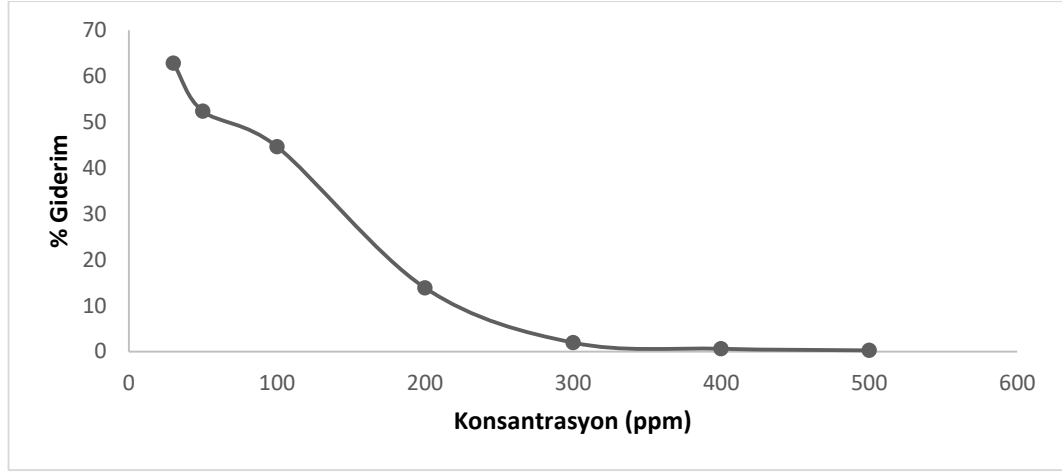
Şekil 4.20. AV7 boyarmadde adsorpsiyonuna sıcaklık-zaman etkisi

4.4 AV7 Boyarmaddesinin m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ Partikülleri İle Dekolorizasyonu

4.4.1 AV7 boyarmaddesinin dekolorizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi

AV7 boyarmaddesinin polimer partiküller ile dekolorizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. 30, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mg/L boyarmadde çözeltileri hazırlanmış 0,01 g polimer ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine kadar karanlık ortamda bekletilmiştir. Daha sonra çözeltiler 366 nm UV ışığı altında 4 saat bekletilmiş ve ölçümler alınmıştır. Boyarmadde konsantrasyonu ve giderim miktarı

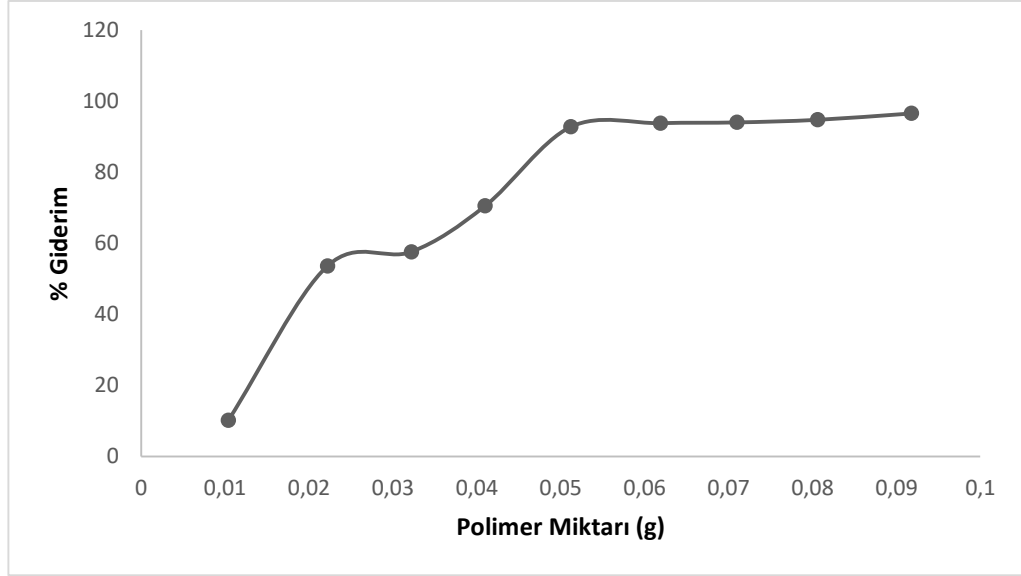
arasındaki ilişki şekil 4.21.'de verilmiştir. Boyarmadde konsantrasyonunun artmasıyla giderim miktarı düşmektedir. Lambert-Beer yasasına göre konsantrasyonunun artmasıyla polimer yüzeyine giden ışık azalır. Polimer yüzeyine daha az ışık gelmesi sebebiyle boyarmaddelerin parçalanmasına sebep olan serbest radikaller daha az oluşmuştur ve konsantrasyon artışı ile giderim azalmıştır (Nishio ve diğerleri, 2006; Kansal ve diğerleri, 2010; Hadjltaief ve diğerleri, 2018).



Şekil 4.21. AV7 boyarmadde dekolizasyonuna boyarmadde konsantrasyonu etkisi

4.4.2 AV7 boyarmaddesinin dekolizasyonuna polimer miktarı etkisi

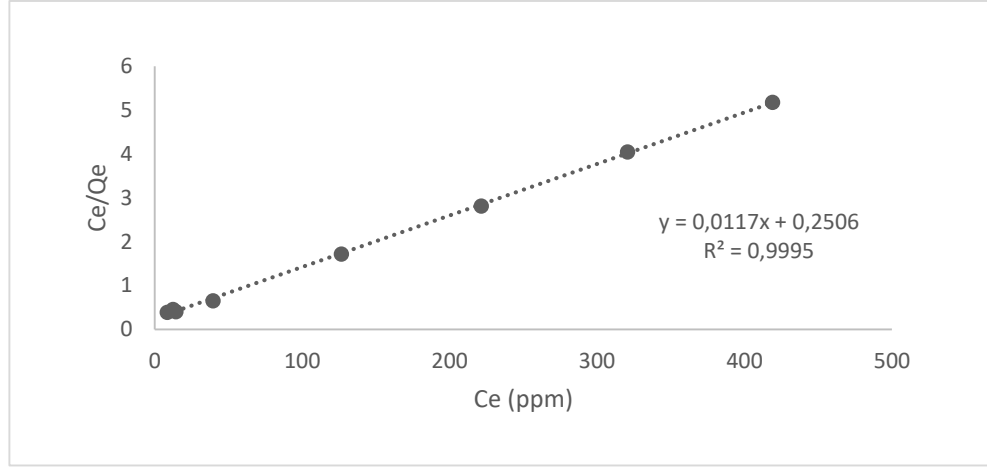
AV 7 boyarmaddesinin fotokatalitik dekolizasyonu üzerine polimer miktarı etkisi araştırılmak için 0,01-0,09 g polimer içeren 30 mg/L boyarmadde çözeltiler önce maksimum adsorpsiyona gelecek şekilde karanlıkta bekletilmiştir daha sonra çözeltiler 366 nm UV ışığı altında 4 saat bekletilmiştir. Polimer miktarı ile giderim yüzdesi şekil 4.22.'de verilmiştir. Polimer miktarının artmasıyla renk giderimi artmış ve 0,05 g polimer miktarından sonra sabitlenmiştir. Bunu sebebi fotonların daha çok büyük bir yüzeye karşılaşması ve dekolizasyonu gerçekleştiren radikal grupların daha fazla oluşmasıdır. (Hadjltaief ve diğerleri, 2018; Zhu ve diğerleri, 2012)



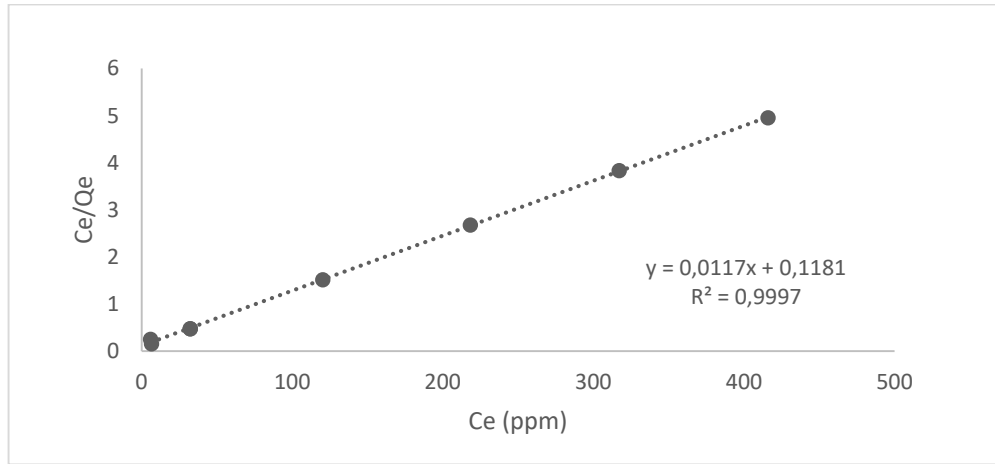
Şekil 4.22. AV7 boyarmadde dekolizasyonuna polimer miktarı etkisi

4.5 Adsorpsiyon İzotermi

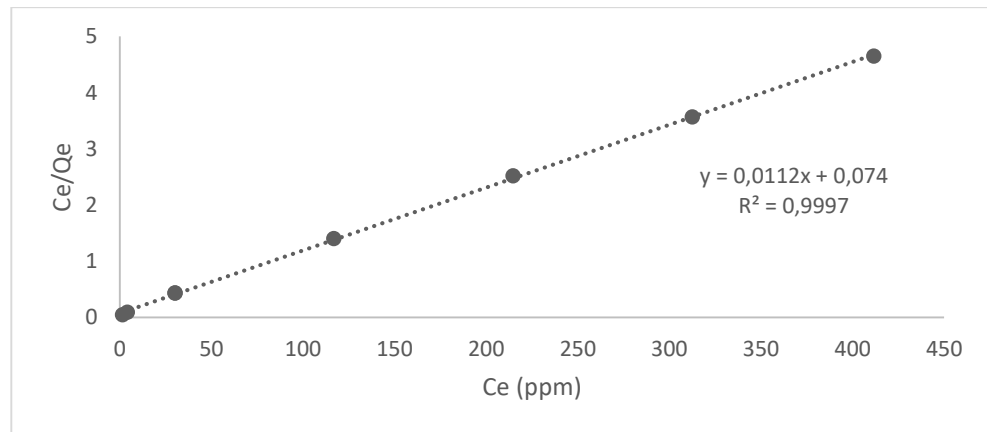
Adsorbe edilen madde ile adsorban arasındaki ilişkiyi açıklamak ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için adsorpsiyon izotermi kullanılır. Deneylemlerden elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) olmak üzere 3 izoterm modeli ile analiz edilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları sonucuna göre adsorpsiyonun Langmuir izoterm denkleminde daha iyi uyduğu belirlenmiştir. Sonuç AV7 boyarmaddesinin polimer matrisli kompozitler üzerine homojen ve tek tabakalı olduğunu gösterir. RL Boyutsuz denge dağılım parametresidir ve Langmuir izotermi özelliğini ifade etmek için kullanılır. Hesaplanan RL değerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermi kabullerine uyduğunu belirler. Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyonun gerçekleştiği mekanizma hakkında bilgi vermediği için Dubinin–Radushkevich izoterm modeli kullanılmıştır. Bu model kullanılarak adsorpsiyonun doğası açıklanır. Tabloda AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen Efe değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre gerçekleşen adsorpsiyon kimyasaldır ancak korelasyon katsayısı değerleri 0,99'dan küçük olduğu için model gerçekleşen adsorpsiyona uygun değildir.



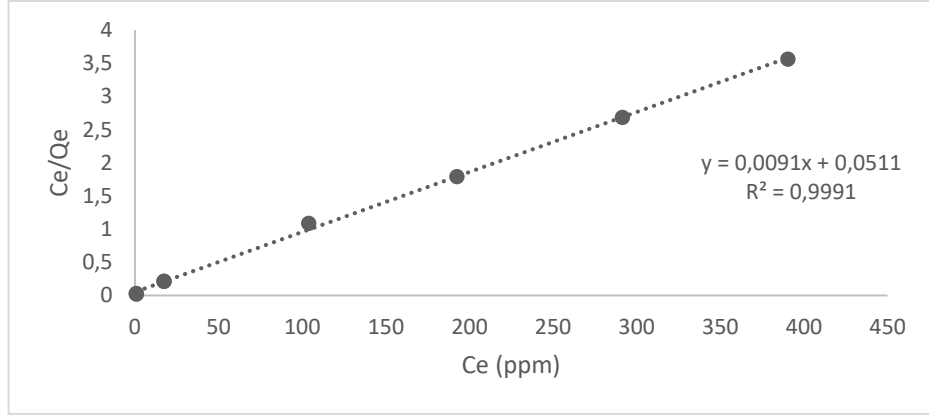
Şekil 4.23. 4°C’de langmuir izoterm grafiği



Şekil 4.24. 25°C’de langmuir izoterm grafiği



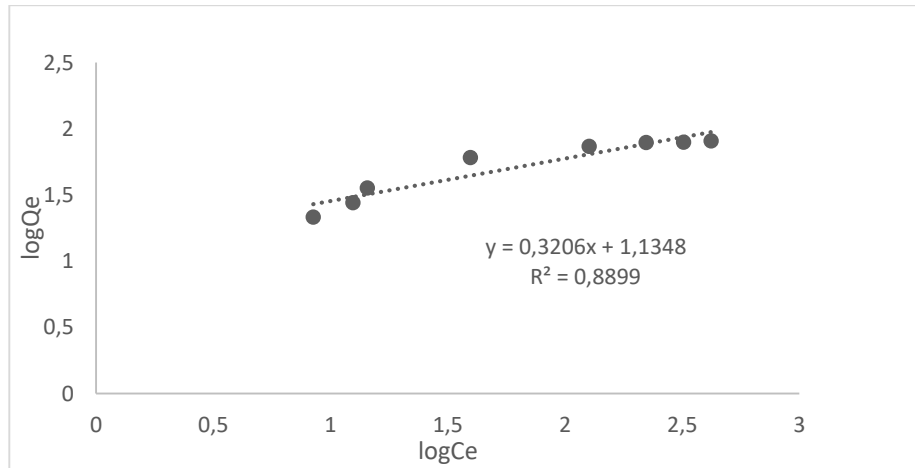
Şekil 4.25. 45°C’de langmuir izoterm grafiği



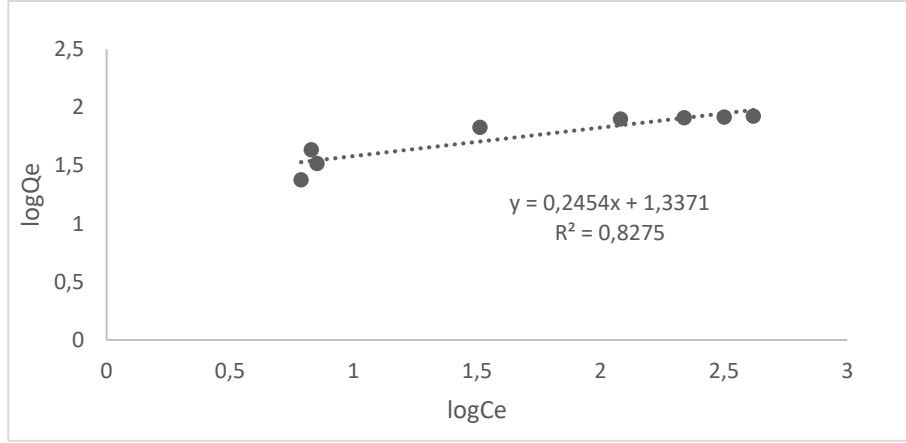
Şekil 4.26. 65°C’de langmuir izoterm grafiği

Çizelge 4.3. Langmuir izoterm sabitleri

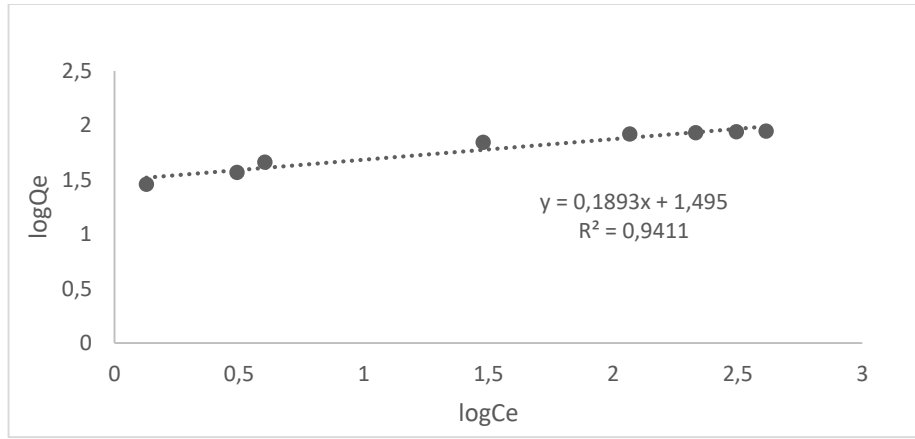
Sıcaklık (K)	Langmuir izoterm sabitleri			
	$K_L \times 10^2$ (L mg ⁻¹)	Q_L (mg g ⁻¹)	R^2	R_L
277	4,68	85,47	0,999	0.716-0.048
293	9,91	85,47	0,999	0.622-0.023
318	15,13	89,28	0,999	0.830-0.015
338	18,2	109,88	0,999	0.868-0.013



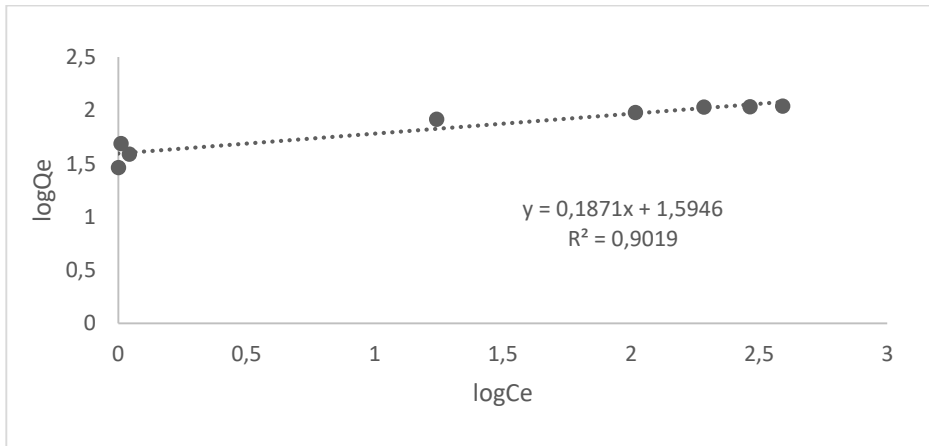
Şekil 4.27. 4 C°’de freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.28. 25 °C’de freundlich izoterm grafiği



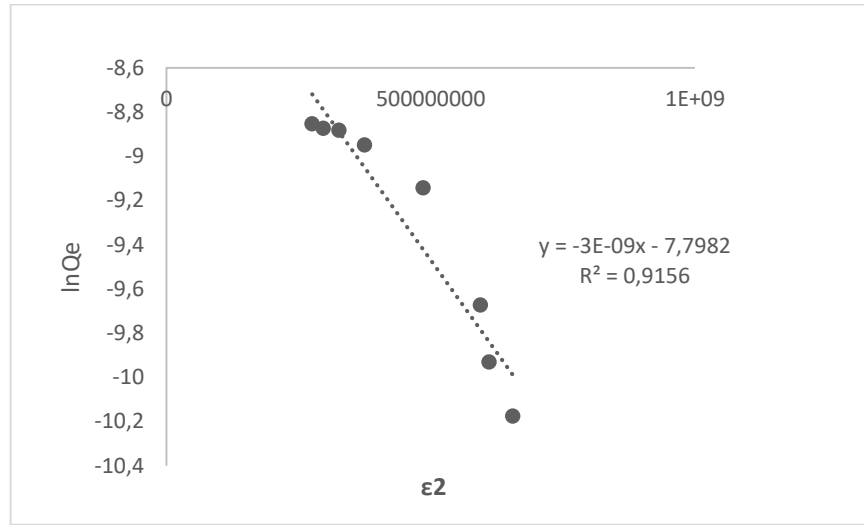
Şekil 4.29. 45 °C’de freundlich izoterm grafiği



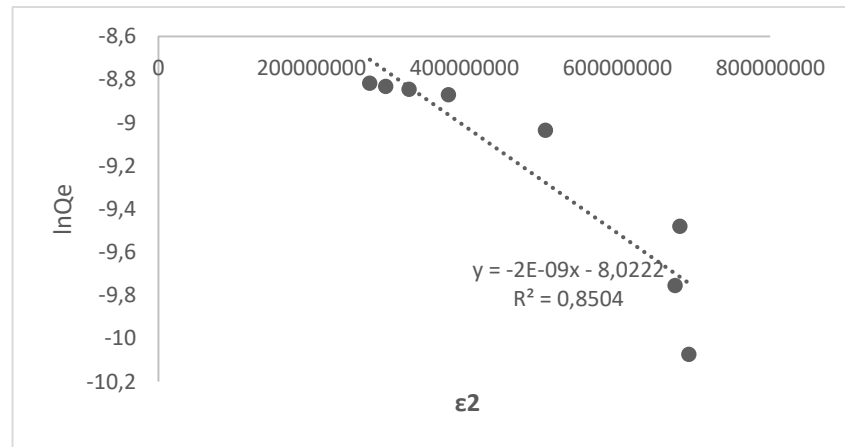
Şekil 4.30. 65 °C’de freundlich izoterm grafiği

Çizelge 4.4. Freundlich izoterm sabitleri

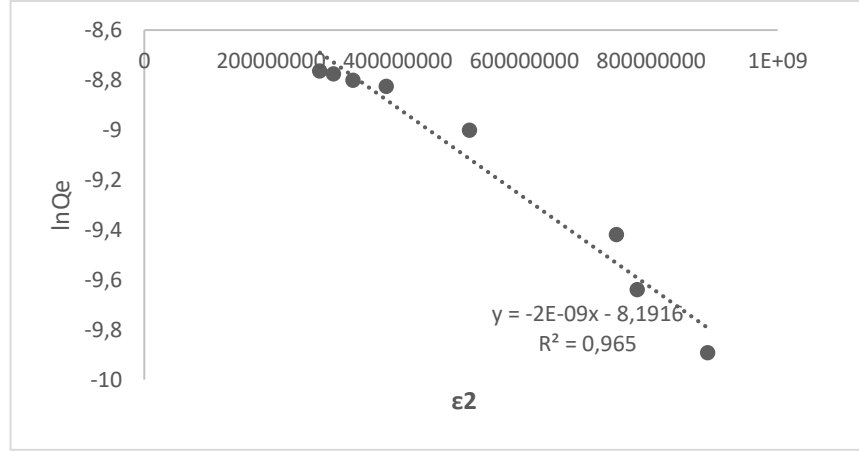
Sıcaklık (K)	Freundlich	İzoterm	
	Sabitleri	n	R^2
	K_F ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$		
277	13,64	3,12	0.965
293	21,72	4,06	0.946
318	31,25	5,27	0.921
338	39,61	5,36	0.973



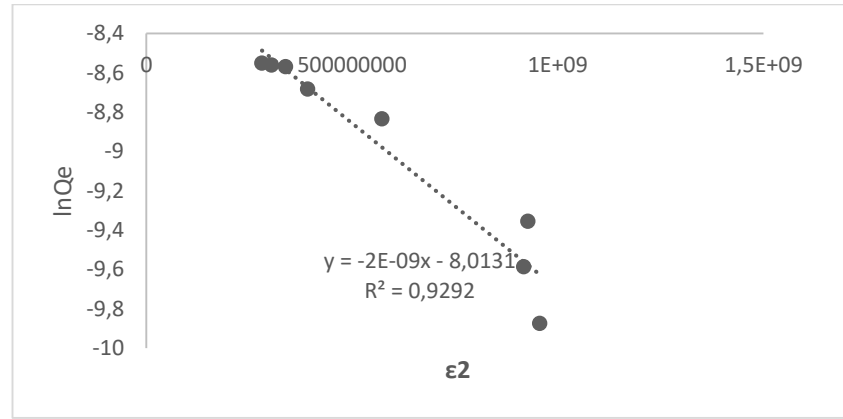
Şekil 4.31. 4°C'de dubinin radushkevich izoterm grafiği



Şekil 4.32. 25°C'de dubinin radushkevich izoterm grafiği



Şekil 4.33. 45°C’de dubinin radushkevich izoterm grafiği



Şekil 4.34. 65°C’de dubinin radushkevich izoterm grafiği

Çizelge 4. 5 Dubinin Raduskhevich izoterm sabitleri

Sıcaklık (K)	Dubinin- Raduskhevich İzoterm Sabitleri			
	Q _{D-R} (mg g ⁻¹)	K _{D-R} x 10 ⁹ (mol ² J ⁻²)	E _{fe} (kJ mol ⁻¹)	R ²
277	240,07	-3,34	12,23	0.915
293	190,87	-2,48	14,19	0.850
318	161,11	-1,79	16,67	0.965
338	188,98	-1,66	17,36	0.924

4.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Acid violet 7 boyarmaddesinin polimer matrisli kompozit partiküller ile adsorpsiyonu sözde birinci dereceden model, sözde ikinci dereceden model ve partikül için difüzyon

modeli kullanılarak açıklanmıştır. pH'3 de 30 mg/L hazırlanan boyarmadde çözeltileri sırasıyla 4, 25, 45 ve 65 °C 6 saat süreyle bekletilmiş ve belirlenen sürelerde ölçümler alınmıştır. İncelenen 3 kinetik model için elde edilen parametrelerin sonuçları ve kolerasyon katsayıları çizelge 4.6, 4.7 ve 4,8'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre AV7 boyarmaddesinin polimer matrisli kompozit partiküller ile adsorpsiyonun kolerasyon katsayısı en yüksek olan yalancı ikinci dereceden kinetic modeline uyduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 4 °C'den 65 °C'ye çıkmasıyla K_2 sözde ikinci dereceden hız sabitide artmıştır.

Çizelge 4.6. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli sabitleri

Sıcaklık (K)	Deneysel q_e (mg g ⁻¹)	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli		
		$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	R ²
277	26,31	13,58	11,19	0.975
293	28,86	14,74	11,72	0.978
318	28,25	26,94	9,64	0.924
338	29,25	20,04	5,84	0.947

Çizelge 4.7. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli sabitleri

Sıcaklık (K)	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli		
	$k_2 \times 10^3$ ((g mg ⁻¹) dk ⁻¹)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	R ²
277	2,79	27,25	0.999
293	2,89	29,85	0.999
318	6,21	28,90	0.999
338	8,41	29,94	0.999

Çizelge 4.8. Partikül içi difüzyon kinetik modeli sabitleri

Sıcaklık (K)	Partikül İçi Difüzyon Modeli	
	$k_i \times 10^2$ ((mg g ⁻¹) min ^{-0.5})	R ²
277	74,93	0.887
293	79,19	0.856
318	53,22	0.703
338	41,21	0.708

4.7 Adsorpsiyon Termodinamiği

Denge sabiti (K_L) ile sıcaklığın ilişkisini gösteren denklem Van't Hoff denklemidir. Bu denklem eşitlikteki gibidir ve entalpi değişimi (ΔH , kJ/mol) ve entropi değişimi (ΔS , J/mol/K) termodinamik parametrelerini belirlemek için kullanılır.

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Bu denklemde T mutlak sıcaklık (K), R gaz sabitidir (J/mol/K)

Deneylemlerin gerçekleştirildiği bütün sıcaklıklar için Gibbs serbest enerji değişimi eşitlik ile hesaplanır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonunu ifade eden termodinamik parametreler çizelge 4.9.'da verilmiştir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin termodinamik olarak mümkün olduğunu gösterir. Fiziksel adsorpsiyon ifade eden serbest enerjinin değişimi -20 ile 0 kJ mol⁻¹ aralığındadır. kimyasal adsorpsiyon için ise bu değer -80 ile 400 kJ mol⁻¹ aralığındadır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen -23,45, -27,09, -30,03, -32,44 ΔG^0 değerleri fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ifade eden değer aralıklarının ortasındadır. Bu AV7 boyarmaddesinin adsorpsiyonunun kimyasal bir etki ile gerçekleşmiş fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu açıklar (Özcan ve diğerleri, 2007). ΔH^0 değerinin pozitif bulunması AV7 boyarmaddesinin polimer matrisli kompozit partiküller üzerine adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini ve sıcaklığın artmasıyla dengedeki adsorbe edilen boyarmadde miktarının arttığını ifade ederken pozitif ΔS^0 değeri ise adsorpsiyon işleminin düzensizliğinin arttığını ifade etmektedir (Wu ve diğerleri, 2005; Hameed ve diğerleri, 2007; Wu, 2007)

Çizelge 4.9. Termodinamik parametreler

Çözelti Sıcaklığı (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
277	-23,45		
293	-27,09	17,52	148,73
318	-30,03		
338	-32,44		

4.8 Dekolorizasyon Kinetiği

Langmuir-Hinshelwood (L-H) modeli, organik maddelerin fotokatalitik bozunmadan önce Langmuir modeline göre adsorbe edildiğini kabul eder (Wu, 2007). AV7 boyarmaddesinin polimer matris kompozit partiküllerin yüzeyine adsorpsiyonu bozunma hızını etkiler. Hız ve konsantrasyon arasındaki ilişkiyi ifade eden Langmuir-Hinshelwood denklemi;

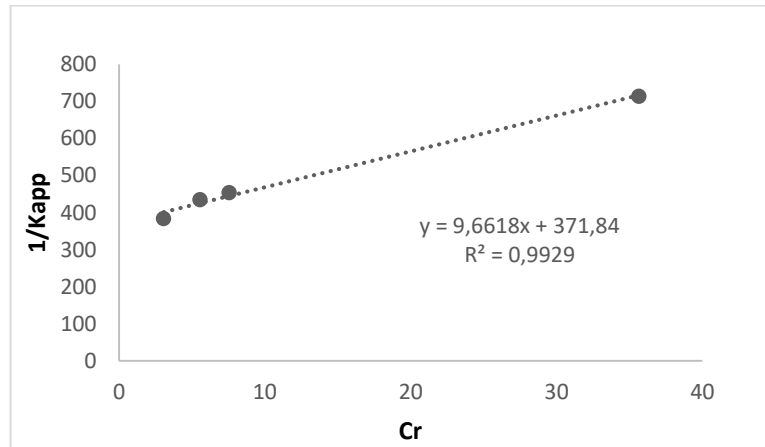
$$k_{app} * C = \frac{K_r * K_s * C}{1 + K_s * C}$$

K_r (mg/L.dk) reaksiyon hızı ve K_s (L/mg) adsorpsiyon sabitleridir.

Denklemin doğrusal formu;

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K_r * K_s} + \frac{C_r}{K_r}$$

$1/k_{app}$ 'ın C_r 'nin bir fonksiyonu olarak ifade edildiği şekil 4.35.'de verilmiştir. Grafik doğrusaldır ($R^2=0.99$) ve bu L-H modelinin geçerliliğini doğrular.



Şekil 4.35. Langmuir-Hinshelwood Modeli

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Manyetik ve fotokatalitik özelliğe sahip polimer partikülleri TiO_2 ve Fe_3O_4 varlığında süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile çapraz bağlı mikro partiküller şeklinde sentezlenmişlerdir.

Sentezlenen polimer matrisli kompozit m-poli(EGDMA-VP)]- TiO_2 partiküllerinin yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edilmiştir. Polimerler mikro boyutlarda ve küresel forma yakındırlar. Ayrıca ESR kullanılarak polimer partiküllerinin manyetik alana duyarlılığı belirlenmiş ve g faktörü 3,63 Olarak bulunmuştur. Yapıda kristal halde bulunan TiO_2 ve Fe_3O_4 'ün varlığını kanıtlamak ve miktarlarını belirlemek için XRD kullanılmıştır. TiO_2 'nin fazlarında bu yöntem ile belirlenmiş ve en fazla fotokatalitik etkinliği en çok olan anataz fazının var olduğu belirlenmiştir. m-poli(EGDMA-VP)]- TiO_2 polimer matrisli kompozit partiküllerinin BET yöntemi ile spesifik yüzey alanları, toplam gözenek hacmi ve gözenelerinin çapları belirlenmiştir. Bu değerler sırası ile $5,982 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,0631 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve $2,812 \text{ nm}$ 'dir.

Karakterizasyonu gerçekleştirilen manyetik ve fotokatalitik özellikteki polimer matrisli m-poli(EGDMA-VP)]- TiO_2 partikülleri asit violet 7 boyarmaddesinin adsorpsiyonu ve fotokatalitik dekolorizasyonu için kullanılmıştır. Polimerin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için pH, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, polimer madde miktarı ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. pH etkisini incelemek için pH 3-5-7-9 çözeltileri hazırlanmış ve denemeler yapılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda maksimum adsorpsiyonun en asidik değer olan pH 3'de gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyona sıcaklığın etkini belirlemek için 4, 25, 45 ve 65 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek 65 °C sıcaklıkla olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun doğasını anlamak için adsorpsiyonun en iyi uyduğu izoterm modeli belirlenmiştir. Langmuir, freudlich ve dubinin rad izoterm modelleri incelenmiş ve adsorpsiyonun langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyonun hangi kinetik modele uyduğunu belirlemek için yalancı birinci, yalancı ikinci ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri incelenmiştir. R^2 değerinin en yüksek olduğu yalancı ikinci dereceden kinetik modeli adsorpsiyonu ifade eden değer olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyonu ifade eden termodinamik parametreler belirlenmiştir ΔG^0 değeri negatif olarak bulunmuştur ve bu adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ifade eder. ΔH^0 değerinin pozitif olması ise gerçekleşen adsorpsiyonun endotermik olduğunu sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun atacağını ifade eder. ΔS^0 değerinin pozitif olması ise düzensizliğin arttığını ifade eder.

Adsorpsiyon sonrasında sulu çözeltide adsorplanmadan kalmış asit violet 7 boyarmaddesinin 366 nm UV ışığı altında fotokatalitik dekolorizasyonu gerçekleştirilmiştir. Düşük boyarmadde konsantrasyonlarında ışık geçirgenliği daha fazla olacağı için dekolorizasyon veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Dekolorizasyon kinetiğini aydınlatmak için langmuir-hins modeli kullanılmıştır ve dekolorizasyon kinetiği bu modele uygun olarak belirlenmiştir.

Asit violet 7 boyarmaddesinin manyetik ve fotokatalitik özellikle polimer matrisli m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ kompozit partikülleri ile uzaklaştırılmasında adsorpsiyon verimi %97 ve dekolorizasyon verimi %100'e yakındır. Yapılan bütün deneyler sonucunda m-poli(EGDMA-VP)-TiO₂ partiküllerinin boyarmaddelerin gideriminde kolay, hızlı, yüksek verimli ve ikincil kirliliğe sebep vermeden kullanılabilceği ortaya çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. *Handbook of Materials Characterization*, 113–145. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955_2_4/COVER
- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., & Guan, C. T. (2004). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes– A review. *Global Nest Journal*, 6(1), 222–230.
- Amat, A., Rosi, F., Miliani, C., Sgamellotti, A., & Fantacci, S. (2011). Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye. *Journal of Molecular Structure*, 993(1–3), 43–51. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2010.11.046>
- Aspland, J. R. (1991). Direct dyes and their application. *Textile Chemist and Colorist*, 23(11), 41-5
- Bai, W., Yao, R., Tian, X., Guan, M., Lai, N., Chen, Q., Xu, Y., & Lin, J. (2018). Sunlight highly photoactive TiO₂@poly-p-phenylene composite microspheres for malachite green degradation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 87, 112–116. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2018.03.018>
- Basan, S. (2013). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi.
- Bel Hadjltaief, H., Ben Ameer, S., Da Costa, P., Ben Zina, M., & Elena Galvez, M. (2018). Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, 152, 148–157. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2017.11.008>
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2020.107891>
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2020.E03271>
- Bharagava, R. N., & Chowdhary, P. (2018). Emerging and eco-friendly approaches for waste management. *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management*, 1–435. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8669-4>
- Billmeyer, F. W. (1963). Textbook of Polymer Science. In *Kobunshi* (Vol. 12, Issue 3). <https://doi.org/10.1295/kobunshi.12.240>
- Brooks, B. (2010). Suspension polymerization processes. *Chemical Engineering and Technology*, 33(11), 1737–1744. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000210>

Chaudhary, V., & Sharma, S. (2019). Suspension polymerization technique: parameters affecting polymer properties and application in oxidation reactions. *Journal of Polymer Research*, 26(5). <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1767-8>

Chavan, R. B. (2011). Environmentally friendly dyes. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*, 1, 515–561. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.515>

Cheremisinoff, N. P. (2001). *Condensed encyclopedia of polymer engineering terms*.

Chung, K. T. (2016). Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, 34(4), 233–261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>

Deng, F., Li, Y., Luo, X., Yang, L., & Tu, X. (2012). Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 395, 183–189. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2011.12.029>

Deryło-Marczewska, A., Goworek, J., & Świątkowski, A. (2000). Influence of the porous structure of activated carbon on adsorption from binary liquid mixtures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 128, 347–354. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80039-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80039-7)

Dqbrowski, A. (1999). Adsorption - its development and application for practical purposes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120, 3–68. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80548-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80548-5)

El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135(3), 174–184. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.02.023>

Errais, E., Duplay, J., Darragi, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., & Morvan, G. (2011). Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275(1–3), 74–81. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.02.031>

Gosavi, V. D., & Sharma, S. (2013). Computer Science and Engineering & Technology An International Peer Review E-3 Journal of Sciences and Technology Available online at www.jecet.org Environmental Science Research Article JECET. *Journal of Environmental Science*, 3(1), 29–039. www.jecet.org

Gunay, A., Dikmen, S., Ersoy, B., & Evcin, A. (2014). *Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu Adsorption of Basic Blue-16 Dye Onto Clay View project Covering Aluminum Parts with Boron Containing Materials View project*. <https://jcharacterization.comandwww.jcharacterization.org>

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016a). *Classification of Dye and Pigments*. 31–45. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016b). *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*. 13–29. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2

Hameed, B. H., Ahmad, A. A., & Aziz, N. (2007). Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, 133(1–3), 195–203. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2007.01.032>

Ho, S. (2022). Low-Cost Adsorbents for the Removal of Phenol/Phenolics, Pesticides, and Dyes from Wastewater Systems: A Review. *Water* 2022, Vol. 14, Page 3203, 14(20), 3203. <https://doi.org/10.3390/W14203203>

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.07.090>

Hu, H., & Xu, K. (2020). Physicochemical technologies for HRP and risk control. *High-Risk Pollutants in Wastewater*, 169–207. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>

Kamat, P. V., & Meisel, D. (2003). Nanoscience opportunities in environmental remediation. *Comptes Rendus Chimie*, 6(8–10), 999–1007. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.06.005>

Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., & Kiatkamjornwong, S. (2010). Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 95(9), 1894–1902. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2010.04.019>

Kansal, S. K., Hassan Ali, A., & Kapoor, S. (2010). Photocatalytic decolorization of biebrieh scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts. *Desalination*, 259(1–3), 147–155. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2010.04.017>

Kara, A., Demirbel, E., Tekin, N., Osman, B., & Beşirli, N. (2015). Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 612–623. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.12.011>

Khalifeh, S. (2020). INTRODUCTION TO POLYMERS FOR ELECTRONIC ENGINEERS. *Polymers in Organic Electronics*, 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-67-3.50006-7>

Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

Kubra, K. T., Salman, M. S., Znad, H., & Hasan, M. N. (2021). Efficient encapsulation of toxic dye from wastewater using biodegradable polymeric adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 329, 115541. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.115541>

Kulkarni, S. V., Blackwell, C. D., Blackard, A. L., Stackhouse, C. W., & Alexander, M. W. (n.d.). *m8? GEPA Project Summary Textile Dyes and Dyeing Equipment: Classification, Properties, and Environmental Aspects*.

Li, C., Tan, J., Fan, X., Zhang, B., Zhang, H., & Zhang, Q. (2015). Magnetically separable one dimensional Fe₃O₄/P(MAA-DVB)/TiO₂ nanochains: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Ceramics International*, 41(3), 3860–3868. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.11.064>

Li, H. hong, Wang, Y. tao, Wang, Y., Wang, H. xia, Sun, K. kai, & Lu, Z. mei. (2019). Bacterial degradation of anthraquinone dyes. *Journal of Zhejiang University: Science B*, 20(6), 528–540. <https://doi.org/10.1631/JZUS.B1900165/METRICS>

Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., & Luo, S. L. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, 83–147. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00004-4>

Liu, Z., Liu, R., Yi, Y., Han, W., Kong, F., & Wang, S. (2019). Photocatalytic degradation of dyes over a xylan/PVA/TiO₂ composite under visible light irradiation. *Carbohydrate Polymers*, 223, 115081. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2019.115081>

Mahmoodi, N. M., Najafi, F., Khorramfar, S., Amini, F., & Arami, M. (2011). Synthesis, characterization and dye removal ability of high capacity polymeric adsorbent: Polyaminoimide homopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 87–94. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2011.10.018>

Mourabet, M., El Boujaady, H., El Rhilassi, A., Ramdane, H., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R., & Taitai, A. (2011). Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 278(1–3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.05.068>

Muthirulan, P., Nirmala Devi, C. K., & Sundaram, M. M. (2013). Facile synthesis of novel hierarchical TiO₂@Poly(o-phenylenediamine) core–shell structures with enhanced photocatalytic performance under solar light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 620–627. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2013.06.025>

Nguyen, T. A., & Juang, R. S. (2013). Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*, 219, 109–117. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.12.102>

Nikraves, B., Shomalnasab, A., Nayyer, A., Aghababaei, N., Zarebi, R., & Ghanbari, F. (2020). UV/Chlorine process for dye degradation in aqueous solution: Mechanism, affecting factors and toxicity evaluation for textile wastewater. *Journal of Environmental*

- Chemical Engineering*, 8(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104244>
- Nishio, J., Tokumura, M., Znad, H. T., & Kawase, Y. (2006). Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 138(1), 106–115. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.039>
- Ozay, O., Ekici, S., Aktas, N., & Sahiner, N. (2011). P(4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO₂²⁺ and Th⁴⁺ from aqueous environments. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3121–3129. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2011.08.004>
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., & Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1–2), 173–179. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.06.138>
- Özdemir, İ., Tekin, N., & Kara, A. (2019). Magnetic porous polymer microspheres: Synthesis, characterization and adsorption performance for the removal of phenol. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1586445>, 56(6), 564–576. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1586445>
- Parale, V. G., Kim, T., Lee, K. Y., Phadtare, V. D., Dhavale, R. P., Jung, H. N. R., & Park, H. H. (2020). Hydrophobic TiO₂–SiO₂ composite aerogels synthesized via in situ epoxy-ring opening polymerization and sol-gel process for enhanced degradation activity. *Ceramics International*, 46(4), 4939–4946. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.10.231>
- Raval, N., Kalyane, D., Maheshwari, R., & Tekade, R. K. (2019). Copolymers and Block Copolymers in Drug Delivery and Therapy. *Basic Fundamentals of Drug Delivery*, 173–201. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00005-4>
- Roy Choudhury, A. K. (2011). 2 - Dyeing of synthetic fibres A2 - Clark, M. BT - Handbook of Textile and Industrial Dyeing. *Woodhead Publishing Series in Textiles*, 2, 40–128. https://books.google.com/books/about/Handbook_of_Textile_and_Industrial_Dyein.html?hl=tr&id=9iFtAgAAQBAJ
- Saçak, M. (2018). *Polimer kimyası*. Gazi Kitabevi.
- Saldívar, E., & Vivaldo, E. (2013). Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing Wiley. In Wiley. <https://www.wiley.com/en/ec/Handbook+of+Polymer+Synthesis,+Characterization,+and+Processing-p-9780470630327>
- Sangareswari, M., & Meenakshi Sundaram, M. (2017). Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment. *Applied Water Science*, 7(4), 1781–1790. <https://doi.org/10.1007/S13201-015-0351-6/SCHEMES/2>

Saral Özdemir, P., Taner ÖZGÜNEY, A., ve Deri Bölümü, A., Bilimler Meslek Yüksekokulu, T., & Tayyip Erdoğan Üniversitesi, R. (2017). Ftalosiyanın esaslı boyarmaddelerin kimyasal yapıları ve fonksiyonel tekstillerin üretilmesinde kullanımı. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 23(7), 809–817. <https://doi.org/10.5505/pajes.2016.77200>

Seçkin, T. (2015). *Polimer Kimyası*. Seçkin yayıncılık.

Tehrani-Bagha, A. R., Mahmoodi, N. M., & Menger, F. M. (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination*, 260(1–3), 34–38. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.004>

Thamaphat, K., Limsuwan, P., & Ngotawornchai, B. (2008). Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Agriculture and Natural Resources*, 42(5), 357–361. <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/anres/article/view/244620>

Vijayakumar, R., Kolytyn, Y., Felner, I., & Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. *Materials Science and Engineering: A*, 286(1), 101–105. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00647-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00647-X)

Wang, D., Zhang, J., Luo, Q., Li, X., Duan, Y., & An, J. (2009). Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO₂ for degradation of methyl orange under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 546–550. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.03.135>

Wang, Q., Fu, S., & Yu, T. (1994). *Qunwang1994*. 19(94), 703–753.

W.D. Callister and D.G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th Edition: Ninth Edition. John Wiley and Sons, Incorporated, 2013

Wu, C. H. (2007). Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 93–100. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.09.083>

Wu, Z., Joo, H., & Lee, K. (2005). Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel. *Chemical Engineering Journal*, 112(1–3), 227–236. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2005.07.011>

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G. (2012). Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*, 286, 41–48. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2011.10.036>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyma Yalçın
Doğum Yeri ve Tarihi :
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Emirsultan Lisesi 2011-2015
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 2015-2020
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı, 2020-2023

Çalıştığı Kurumlar :R.B. Karesi İthalat İhracat Tekstil Sanayi ve Ticaret A.Ş.
Sönmez ASF İplik Dokuma ve Boya San.Tic.A.Ş.

İletişim (e posta) :

Yayımları

YALÇIN, Ş., & KARA, A., (2022). Investigation of Photocatalytic Decolorization Parameters of Acid Violet 7 Dye With poly (ethylene glycol dimethacrylate-2-vinyl pyridine)-TiO₂ Photocatalytic Polymer Microbeads. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 26(1), 115-121.

KARA, A., BOZKURT, Ş. M., YALÇIN, Ş. (2022). Investigation Of The Effect Of Ph For The Adsorption Of Dyes With Cross-Linked Polymer Micro Beads. International Hazar Scientific Researches Conference – III, (s.99-104) ISBN: 978-625-8423-84-6

KARA, A., SEZEN P., YALÇIN, Ş. (2022). Investigation Of The Effect Of Ph On The Adsorption Of Dyes With Cross-Linked Polymers. HODJA AKHMET YASSAWI 6th International Conference On Scientific Research (s.773-778) ISBN:978-625-7464-86-4

KARA, A., UYSAL S.B., YALÇIN, Ş. (2022). Investigation Of The Effect Of Ph For The Adsorption Of Dyes With Cross-Linked Polymer Micro Beads. HODJA AKHMET YASSAWI 6th International Conference On Scientific Research (s.779-784) ISBN:978-625-7464-86-4

KARA, A., ÇAVUŞOĞLU M., YALÇIN, Ş. (2022). Investigation Of The Effect Of Ph For The Adsorption Of Dyes With Cross-Linked Polymer Microbeads. HODJA AKHMET YASSAWI 6th International Conference On Scientific Research (s.785-790) ISBN:978-625-7464-86-4

Proje Ve Patent :

Manetik ve Fotokatalitik polimer partiküllerin sentezi karakterizasyonu ve sulu çözeltiden boyarmaddelerin adsorpsiyon ve dekolorizasyon parametrelerinin araştırılması

‘‘Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Genel Araştırma Projesi’’

Manyetik-Fotokatalitik m-[poli(etilenglikoldimetakrilat-2-vinilpiridin)]-TiO₂ Polimer Matrisli Kompozit Partiküllerinin Tekstil Atık Sularının Arıtılmasında Kullanımı

Patent NO TR2022/007799

PCT/TR2022/050493