



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MONTMORİLLONİT ÜZERİNE BİRİKTİRİLEN PEI-BAKIR NANOPARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE ZARARLI ORGANİK BİLEŞİKLERİN BOZUNMASI İÇİN KATALİTİK OLARAK KULLANILMASI

Büşra BAŞPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MONTMORİLLONİT ÜZERİNE BİRİKTİRİLEN PEI-BAKIR NANOPARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİ VE ZARARLI ORGANİK BİLEŞİKLERİN BOZUNMASI İÇİN KATALİTİK OLARAK KULLANILMASI

Büşra BAŞPINAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2019, 48 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Dr. Öğr. Üy. Türkan ALTUN

Bu çalışmada indirgeyici olarak $NaBH_4$ kullanarak, çeşitli malzemeler (MK10, PEI) ile güçlendirilmiş bakır nanokompozit (Cu-PEI-MK10) sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kompozit, fenton katalizörü olarak kullanılmak amacıyla kimyasal indirgeme metodu ile üretilmiştir. Hazırlanan Cu-PEI-MK10 nanokompoziti, X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), Yüzey Alanı Ölçümü (BET) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazlarıyla karakterize edilmiştir.

Karakterize edilen nanokompozit, heterojen Fenton sisteminde H_2O_2 oksidanı ile reaksiyona girerek oluşturduğu hidroksil radikalleri sayesinde, zararlı tekstil atıklarından Metil Oranj (MO), Metil Sarısı (MS) ve Rodamin B (RhB) boyalarının bozunmasındaki katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Boyaların katalizi UV-Visible Spektrometresi (UV-Vis) kullanılarak tespit edilmiştir. 25 °C'lik reaksiyon sıcaklığında 35 µL H_20_2 (%30), 15 ppm boya ve belirli miktar Cu-PEI-MK10 Fenton-benzeri oksidasyon reaksiyonu sonucund,a 30 dakikada MO'ın yaklaşık %80, MS nın %98, RhB'nin %94 oranında bozunduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma sonucunda, ticari montmorillonit K10 üzerine yüklenen metal tuzlarının heterojen Fenton-benzeri sistemlerde nanokatalizör olarak kullanılması ile toprakların, yeraltı suyunun, tortuların ve endüstriyel atıkların kirlilik bertarafı için ümit vaat eden bir alternatif olması hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: heterojen fenton, ileri oksidasyon süreçleri (AOP), montmorillonit K10, nanokatalizör

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS OF PEI-COPPER NANOPARTICLES DEPOSITED ON MONTMORILLONİTE AND CATALYTIC USE FOR DEGRADATION OF HARMFUL ORGANIC COMPOUNDS

Büşra BAŞPINAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF PHILOSOPHY IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2019, 48 Pages

Jury
Prof. Dr. I. Hilal GUBBUK
Prof. Dr. Mustafa ERSOZ
Asst. Prof. Dr. Turkan ALTUN

In this study, the synthesis of copper nanocomposite (Cu-PEI-MK10) reinforced with various materials (MK10, PEI) was carried out using $NaBH_4$ as reductant. This composite is produced by chemical reduction method for use as fenton catalyst. The Cu-PEI-MK10 was characterized by X-Ray Diffractometer (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM-EDX), Surface Area Measurement (BET) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Characterized nanocomposite reacts with H_2O_2 oxidant in heterogeneous Fenton system to determine the catalytic activity of Methyl Orange (MO), Methyl Yellow (MS) and Rhodamine B (RhB) dyes from harmful textile wastes. The catalysis of the dyes was determined using UV-Visible Spectrometer (UV-Vis). 35 µL H_2O_2 (30%), 15 ppm dye and a certain amount of Cu-PEI-MK10 Fenton-like oxidation reaction were carried out at a reaction temperature of 25 °C. At the end of the 30-minute reaction, it was determined that 80% of MO, 98% of MS and 94% of RhB were degraded.

As a result of this study, using metal salts loaded on commercial montmorillonite K10 as a nanocatalyst in heterogeneous Fenton-like systems is aimed to be a promising alternative for the pollution disposal of soils, groundwater, sediments and industrial wastes.

Keywords: advanced oxidation processes (AOP), heterogeneous fenton, montmorillonite K10, nanocatalyst

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK danışmanlığında hazırlanmış ve Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Öncelikle lisansüstü eğitimim boyunca bilimsel katkıları ve her türlü desteğini üzerimden esirgemeyen, bu tez çalışmasının planlama ve yürütülmesinde büyük katkısı olan danışman hocam sayın Prof. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK'e büyük teşekkürlerimi sunarım. Ek olarak lisansüstü eğitimim boyunca sunduğu engin bilgiler ve imkânlar için sayın hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Üniversitede gerçekleştirdiğim tez çalışmalarımın yürütülmesine imkân sağlayan iş yerim Safa Tarım A.Ş.'ye teşekkürler ederim.

Saygı değer jüri üyelerim Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ ve Dr. Öğretim Üyesi Türkan ALTUN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde BAP 18201136 nolu proje ile maddi destek sağlayan SÜ-BAP programına teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her döneminde olduğu gibi bu dönemde de desteklerini eksik etmeyen annem, babam ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Büşra BAŞPINAR
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Çevre Kirliliği 1
1.2. Boya ve Boyar Maddeler 1
1.3. Atık Sular 5
1.3.1. Tekstil Atık Suları ve Arıtma Teknikleri 5
1.4. İleri Oksidasyon İşlemi (AOP) 7
1.5. Fenton ve Fenton Benzeri Oksidasyon 8
1.5.1. Homojen Fenton Süreci 9
1.5.2. Heterojen Fenton Süreci 10
1.6. Fenton Süreçlerinde Cu Kullanımı 10
1.7. Montmorillonit (MK10) 12
1.8. Polietilenimin (PEI) 14
1.9. Metalik Nanoparçacık ve Sentez Yöntemleri 15
1.10. Metal Nanoparçacık Dolgulu Polimer-Kil Nanokompozitler 18
1.11. Nanokatalizörler 20

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **23**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **28**

3.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar 28
3.2. Deneysel Çalışma 29
3.2.1. Cu-PEI Nanoparçacığının Sentezlenmesi 29
3.2.2. Cu-PEI Nanoparçacığının MK10 Üzerine Biriktirilmesi 30
3.2.3. Cu-PEI-MK10 Nanokompozitinin Karakterizasyonu 30
3.2.4. Cu-PEI-MK10 Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi 32

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **33**

4.1. Nanaoparçacık Karakterizasyonu 33
4.1.1. FTIR ile karakterizasyon 33
4.1.2. XRD 34
4.1.3. SEM-EDX 35
4.1.4 BET 37
4.1.5 TGA 37
4.2. Kataliz Çalışmaları 38

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 42

5.1 Sonuçlar 42
5.2 Öneriler 43

KAYNAKLAR 44

ÖZGEÇMİŞ 48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu
^{0}C	: Santigrat
λ	: Lambda
%	: Yüzde

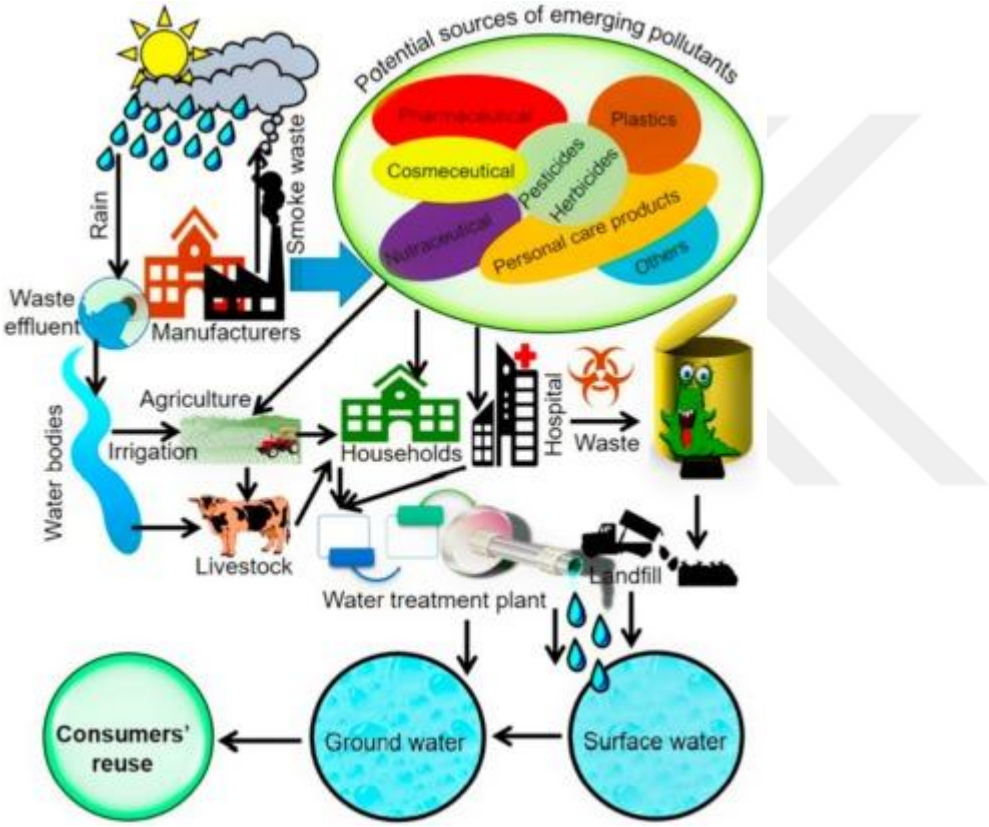
Kısaltmalar

XRD	: X-Işını Kırınımı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrumu
SEM-EDX	: Taramalı Elektron mikroskobu
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
UV-Vis	: UV-Visible Spektrometresi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
MK10	: Montmorillonit K10
MO	: Metil Oranj
MS	: Metil Sarısı
RhB	: Rodamin B
$OH^{\bullet}$	: Hidroksil Radikali
Cu	: Bakır
PEI	: Polietilenimin
AOP	: Advanced Oxidation Process

1. GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği

Endüstri, toplumun ekonomik ve teknolojik gelişimi için önemli bir faktördür. Ancak, gelişen sanayileşme ve mevcut üretim kapasitesinin hızlı bir şekilde büyümesi sonucu artan tehlikeli ve kanserojen kirletici maddeler yaygın çevre kirliliğine neden olmaktadır (Liu ve ark., 2019). Birçok kirlilik hava, su, toprak gibi pek çok kaynağa karışmaktadır.Şekil 1.1'de çeşitli kirleticilerin çevreye salındığında oluşan döndü gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Çevre kirletici (ÇK) kaynaklarının yaşam döngüsü ve yeraltı yerüstü su kirliliği yolları (Bilal ve ark., 2019)

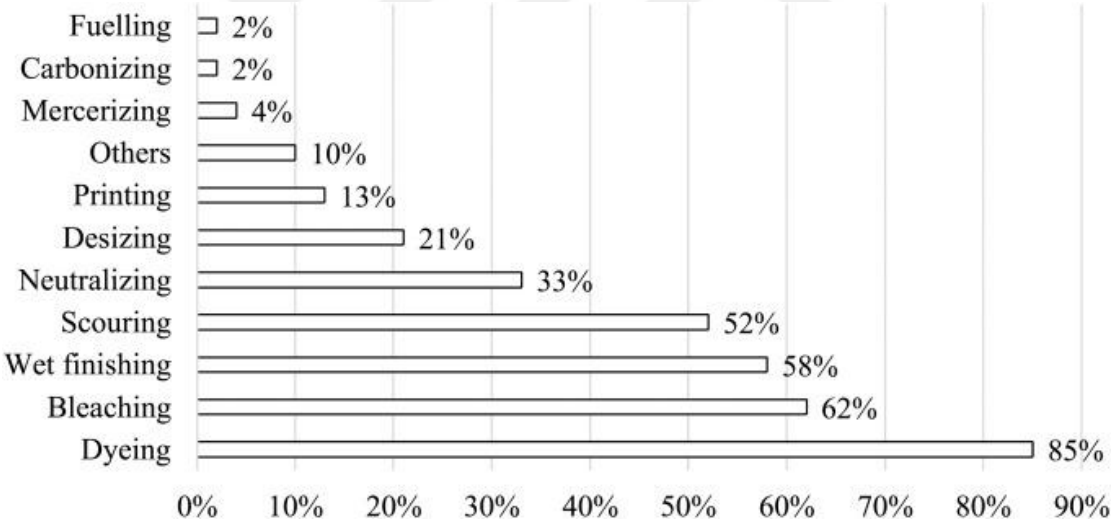
1.2. Boya ve Boyar Maddeler

Boyama işlemi tekstil üretiminde önemli bir adımdır ve pek çok aşamasında boyar maddeler kullanıldığından tekstil atık sularında da önemli ölçüde bu maddelerden bulunur. Tekstil endüstrisinin her işleminin sonunda ortama karışan boya miktarı Şekil 1.2.'de gösterilmektedir. Bu aşamada, ürünler organik boyalar ile renklendirilir. Renklendiriciler doğal ve sentetik boyalar olarak sınıflandırılabilir. Sentetik boyalar kolayca farklı renklerde üretilir ve karakterize edilir, bu da doğal boyalardan daha

yaygın olarak kullanılmalarını sağlar. Kullanılan sentetik boyalar tekstil endüstrisi atıklarının bir parçası haline gelir. Şekil 1.3.'de tekstil atık sularının çevresel etkisi gösterilmektedir.

Sentetik boyalar, kimyasal yapılarına göre (örneğin azo, antrakinon, kükürt, ftalosiyanin ve triarilmetan) ve uygulama şekillerine göre (örn. Reaktif, direkt, dispers, bazik ve vat boyası) göre farklı gruplara ayrılır.

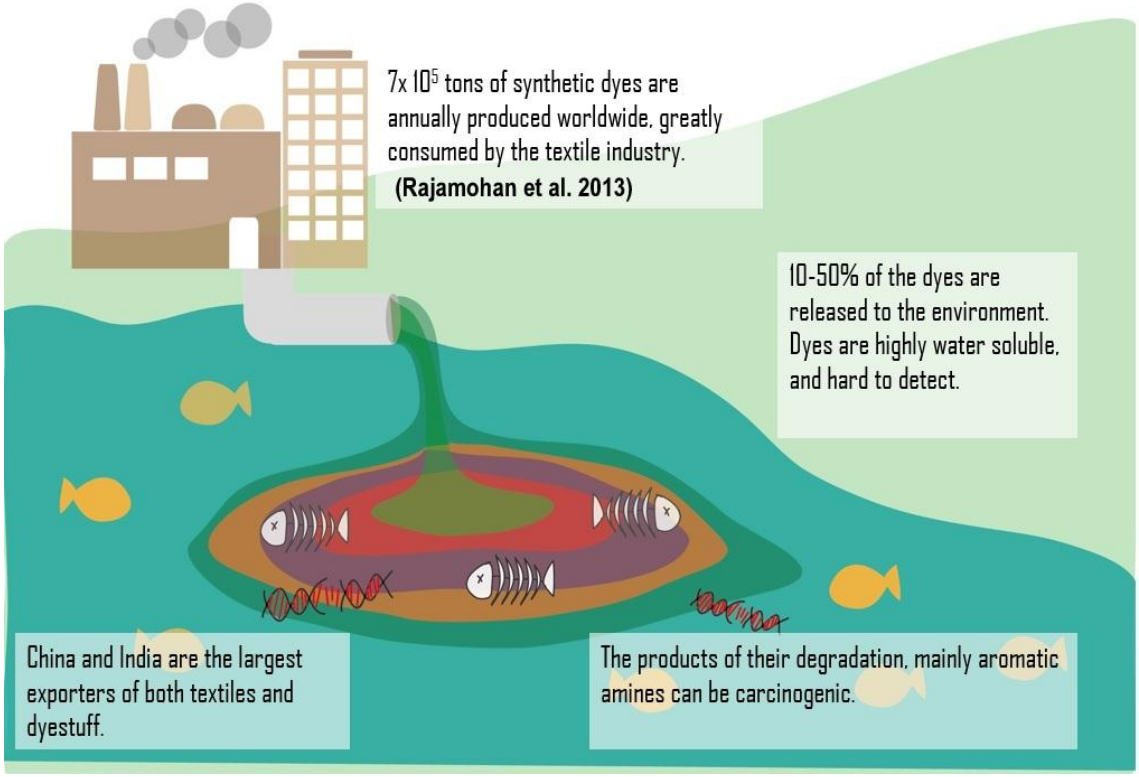
Azo boyaları, azo bağlantısı (–N=N) nedeniyle elektron eksikliği olan ksenobiyotik bileşenlerdir ve birçok durumda, elektron eksikliği üreten ve boyayı mikroorganizmaların parçalanmasına daha az duyarlı hale getiren sülfonik (SO^{3-}) veya diğer elektron çeken gruplara sahiptirler. Tüm boya türleri arasında, azo boyaları % 70 üretim oranı ile dünya çapında en sık kullanılan boyadır (Khehra ve ark., 2006; Solís ve ark., 2012; Katheresan ve ark., 2018; Yaseen ve Scholz, 2019) Azo boyalar, canlı organizmalar için toksik ve/veya mutajen olmaları nedeniyle zararlıdır. Bu boyaların su ekosistemindeki varlığı, ciddi çevre ve sağlık sorunlarının nedenidir (Singh ve ark., 2015).



Şekil 1.2. Tekstil endüstrisinin her bir işleminden boya karışımının deşarj yüzdesi (Katheresan ve ark., 2018)

Boyar maddeler kullanımdan sonra çevreye salındığında oluşan atık maddeler, yeraltı sularına karışarak içme suyu kullanımını engeller ve ekosistem için tehdit oluştururlar. Boya atıkları, sudan daha düşük yoğunlukta olmaları nedeniyle su yüzeyinde görünür bir tabaka oluşturma eğiliminde olduklarından bulanıklığı arttırırlar. Bunun sonucunda fotosentez ve benzeri işlemler için suyun altındaki canlıların ihtiyaç duyduğu güneş ışığının girişini ve solunumu engeller. Suyun kalitesi giderek düşerek bakteriler ve virüsler için üreme alanı haline gelir (Shanker ve ark., 2017).

Cilt ile temas eden boya atıkları cilt tahrişine neden olabilir. Boya atıkları göz yanıkları ve hatta kalıcı göz yaralanmasına neden olmaktadır. Su kaynaklarına boşaltılan boya atıklarında bulunan kimyasallar çevreye buharlaşabilir ve solunması üzerine nefes darlığı veya nefes alma problemi yaratabilmektedir. Boyalar aynı zamanda kanserojen maddelerdir. Sonuç olarak boya atığı bulunan su kaynakları onun günlük kullanım veya tüketiminde tüm canlı yaşam için tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, atık suların zararlı boya atıklarından arıtılması hayvan ve insanlar üzerindeki yıkıcı etkilerini önlemek için önemlidir (Katheresan ve ark., 2018).



Şekil 1.3. Tekstil atık sularının çevresel etkileri (http://2014.igem.org/Team:UCL/Project/About)

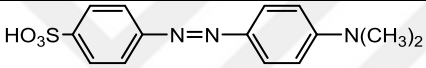
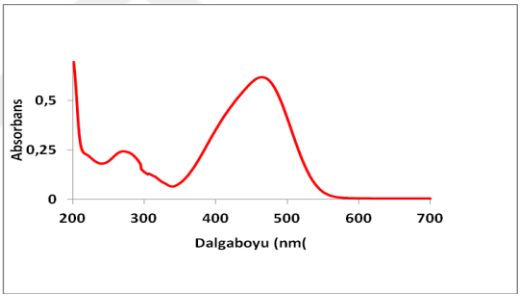
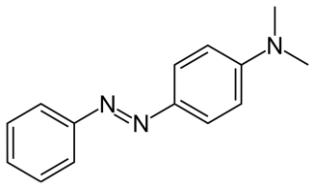
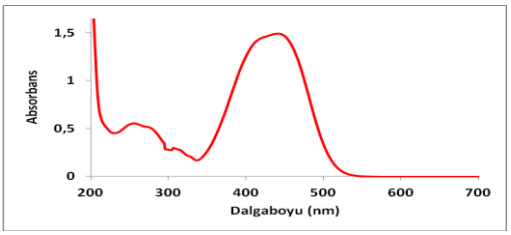
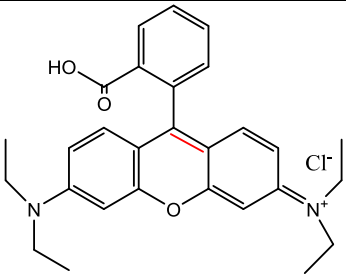
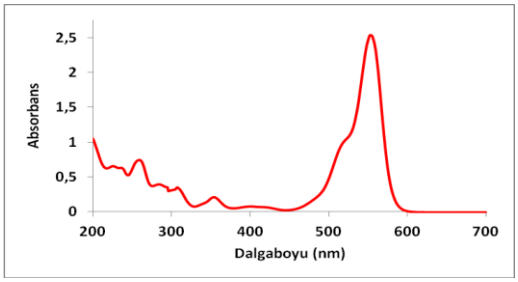
Metil oranj (MO) ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$), 327,33 g/mol molekül kütlesinde, Çizelge 1.1.'de gösterilen molekül yapısına sahip iyi bilinen bir azo boyadır. MO sulu çözeltisi, UV-Vis spektrumu, 465 nm'de güçlü bir karakteristik ve 274 nm'de zayıf bir pike sahiptir (Basahel ve ark., 2015). MO, tekstil, baskı, kağıt, gıda ve ilaç endüstrilerinde ve araştırma laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır ve toksisiteleri nedeniyle sudan uzaklaştırılmaları son derece önemlidir (Haque ve ark., 2011).

Metil sarısı (MS) ($C_{14}H_{15}N_3$), 225,89 g/mol molekül kütlesinde, Çizelge 1.1.'de gösterilen molekül yapısına sahip iyi bir azo boyadır. MS sulu çözeltisinin UV-Vis spektrumu, 408 nm'de bir pik vermektedir (Emmert III ve ark., 2008). MS'nın albino

sıçanlarda yüksek oranda toksik olduğu kanıtlanmış olup sudan uzaklaştırılmaları son derece önemlidir (Singh ve ark., 2015).

Rhodamine B (RhB) ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), 479 g/mol molekül kütlesinde, Çizelge 1.1.'de gösterilen molekül yapısına sahip ksantan sınıfının suda çözünür, bazik bir boyasıdır. RhB, kırmızımsı menekşe renginde olup toz halindedir. RhB sulu çözeltisinin UV-Vis spektrumu, 554 nm'de bir pik vermektedir (Ma ve ark., 2003). RhB, tekstil ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir boyar maddedir.. Kanserojen, nörotoksisite ve kronik toksisite gibi olumsuz etkilerin insanlara ve hayvanlara deneysel olarak zarar verdiği kanıtlanmıştır (Shanker ve ark., 2017). Bu zararlarından dolayı bu renklendiricinin, doğal su kaynaklarını kirletmesinin önlenmesi önemlidir.

Çizelge 1.1. MO, MS ve RhB boyasının molekül yapısı ve UV-Vis Spektrumu

Boyar Madde Adı	Molekül Yapısı	UV-Vis Spektrumu
MO		
MS		
RhB		

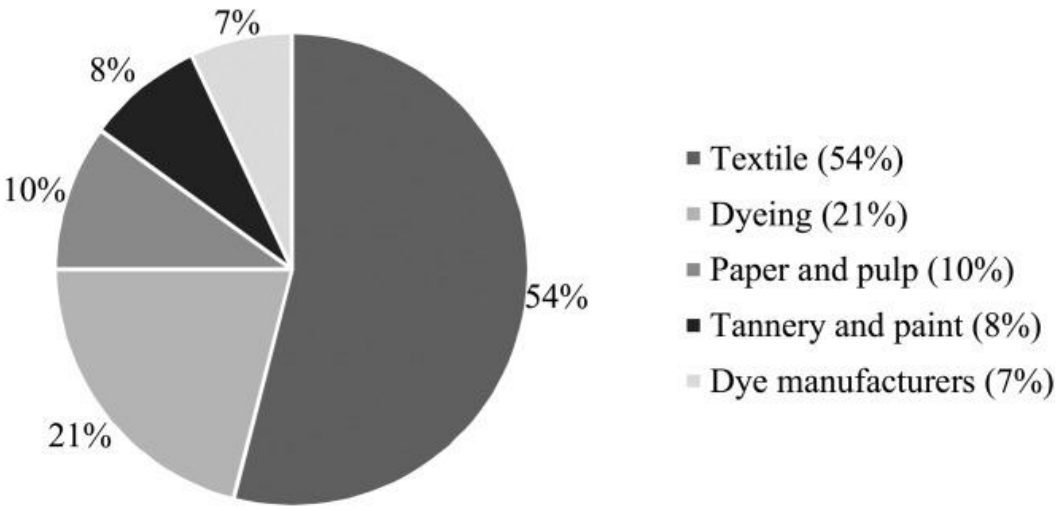
1.3. Atık Sular

Su, yaşamın ilk kökenlerinden gelişmiş insan uygarlığına kadar bilinen tüm yaşam biçimleri için hayati bir materyal olarak kabul edilmektedir (Shahadat ve Isamil, 2018). Su kirliliği, 21. yüzyılın en önemli küresel çevre sorunlarından biridir. Kontrolsüz endüstriyel ve kentsel atık su kütleleri, dere ve nehirlerin su kalitesi üzerinde önemli derecede olumsuz etki yaratmaktadır (Nawaz ve Ahsan, 2014). Pek çok zararlı kimyasal madde, bileşik ve yan ürünleri tüm dünyadaki atık sularda sıklıkla tespit edilmektedir (Reddy, 2017).

Tekstil endüstrisi, boyama ve baskı başta olmak üzere çeşitli imalat işlemlerinde 8000'den fazla kimyasal madde kullanmakta olup bunların yaklaşık 3600 tanesini zararlı tekstil boyaları oluşturmaktadır. Sonuç olarak bu endüstri, zararlı organik ve/veya inorganik kimyasalların yoğun olarak kullanıldığı bir sektör olup tarım endüstrisinden sonra en yüksek temiz su kirleticisi sayılmaktadır (Kant, 2011).

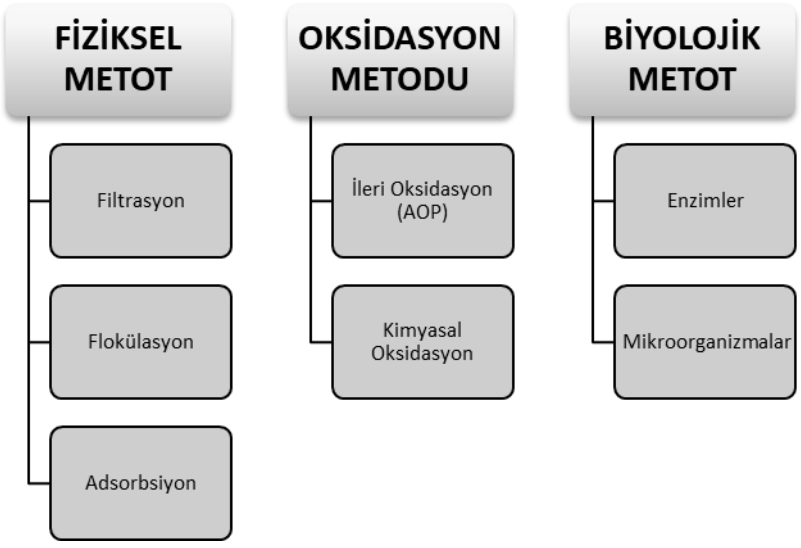
1.3.1. Tekstil Atık Suları ve Arıtma Teknikleri

Tekstil ürünlerine olan talebin artmasıyla birlikte tekstil endüstrisi ve atık suları orantılı bir şekilde artmakta ve bu da onu dünya çapında ciddi kirlilik sorunlarının ana kaynaklarından biri haline getirmektedir (Freitas ve ark., 2018). Şekil 1.4.'de gösterildiği gibi boya atıklarının büyük bir bölümünü tekstil endüstrisi oluşturmaktadır. Dünya Bankası'nın beyanına göre, endüstriyel atık sularının % 17–20'si tekstil endüstrisine aittir (Pavithra ve ark., 2019). Tekstil endüstrilerinde üretim işlemlerinin bir basamağı boyamadır. Boyama, kumaş veya ipliğin, renk vermek için bir boyayla işlenmesidir (Holkar ve ark., 2016). Kumaş tarafından alınması çok zayıf olan bu boyalar, büyük miktarlarda kullanımından dolayı renkli atık suları oluşturmaktadır. Ortalama olarak, 1 kg tekstil ürün üretiminde yaklaşık 200 L su gerekir (Karthik ve Gopalakrishnan, 2014).



Şekil 1.4. Çevrede boya atıklarının bulunmasından sorumlu endüstriler (Katheresan ve ark., 2018)

Boyanın karmaşık ve kararlı yapısı, sadece tekstil atık sularında değil, aynı zamanda her türlü karmaşık matriste de bulunduğu zaman bozunmada daha büyük zorluklar ortaya çıkarmaktadır (Ding ve ark., 2010). Tekstil atık sularında bulunan boyaların toksisite problemi, bunları ekolojik bir sorun haline getirmektedir. Bu nedenle, tekstil atık su arıtımının anlaşılması ve ortaya çıkması ekolojik açıdan oldukça önemli hale gelmektedir. Şekil 1.5.'te gösterildiği gibi tekstil atık sularının arıtılmasında çeşitli metotlar kullanılmaktadır.



Şekil 1.5. Tekstil atık sularındaki boyaların bozunumu için kullanılan teknikleri (Holkar ve ark., 2016)

1.4. İleri Oksidasyon İşlemi (AOP)

Sudaki organik kirleticileri gidermek için gelişmiş oksidasyon prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlem, kirleticilerin daha zararsız yeni ürünlere ayrışması şeklinde gerçekleşmektedir. Organik kirleticilerin atık sularda imhası için AOP (Advanced Oxidation Process) kullanılır. Radikaller, güçlü oksitleyici ajan görevi görür ve atık su kirletici maddelerini tahrip eder ve sonunda bunları toksik olmayan ürünlere dönüştürür (Pavithra ve ark., 2019).

AOP'ler, çok düşük derişimlerde oksidasyona imkân sağlaması, çevre dostu yan ürünlerin üretimi, yeniden kullanılabilirlik, arıtılmış suyun özelliklerinde iyileşme ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük enerji tüketimi gibi çok cazip avantajlar sunar. Birçok AOP, ana oksidasyon maddesi olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanır. H_2O_2, gaz haldeki oksijenden daha etkili bir reaktiftir. Ayrıca kendi kendine ayrıştığında su ve oksijen verdiğinden çevre için bir tehtit oluşturmamaktadır (Herney-Ramirez ve ark., 2010; Bethi ve ark., 2016)

Oksidasyon işlemlerinden bazıları radyasyon, fotoliz ve fotokataliz, sonoliz, elektrokimyasal oksidasyon teknolojileri, Fenton bazlı reaksiyonlar ve ozon bazlı uygulamalardır. Fenton bazlı oksidasyon yöntemi pek çok avantajı ile organik kirleticilerin bozunmasında tercih edilen bir AOP'dir. Fenton oksidasyonu, demir iyonları ve hidrojen peroksitin kullanıldığı gelişmiş bir oksidasyon prosesidir (AOP). H_2O_2 güvenli ve kullanımı kolaydır, nispeten ucuzdur ve su ve oksijene kolayca ayrışır. Benzer şekilde, demir ucuz ve kullanımı güvenlidir. Fenton işlemi, kirletici maddeler için yüksek oranda reaktif oksijen türleri üretmek için kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Klasik Fenton reaksiyonu yoluyla üretilen hidroksil radikalleri ($OH^{\bullet}$), kirletici maddelerin parçalanmasını sağlamaktadır (Bokare ve Choi, 2014; Nidheesh, 2015; Mishra ve ark., 2017). Fenton sürecinde gerçekleşen reaksiyon, aşağıdaki eşitlikte basitçe gösterilmektedir (Munoz ve ark., 2015).

$$\text{Organik Kirletici} + H_2O_2^{\bullet} \xrightarrow{Fe^{2+} / Fe^{3+}} \text{Aramaddeler}$$

$$\text{Aramaddeler} + H_2O_2^{\bullet} \xrightarrow{Fe^{2+} / Fe^{3+}} CO_2 + H_2O + \text{Zararsız bozunma ürünü}$$

Fenton oksidasyon işlemlerinin büyük ilgi ve yaygın uygulanabilirliğinin ana nedenleri şunlardır:

- ✓ Ortamdaki basınç ve sıcaklıkta oksitleyici radikallerin meydana geldiğini ve bu sayede karmaşık reaktör tesislerine gerek kalmaması,

- ✓ Filtreleme ve biyolojik oksidasyon gibi mevcut su arıtma işlemlerine kolay entegre olması,
- ✓ Demir ve H_2O_2 arasındaki hızlı reaksiyon nedeniyle, H_2O_2'nin aktivasyonu ve sonraki $HO^{\bullet}$ jenerasyonu, diğer tüm AOP'ler arasında en kısa reaksiyon süresinde tamamlanması,
- ✓ Ucuz, ulaşabilir reaktiflerin kullanılması ile sürecin düşük maliyetli ve pratik olara uygulanabilmesi,
- ✓ Yüksek mineralizasyon verimliliği sayesinde organik kirleticilerin toksik olmayan CO_2'ye dönüşmesidir.

1.5. Fenton ve Fenton Benzeri Oksidasyon

Fenton oksidasyonu H_2O_2 ile Fe^{2+} arasındaki elektron transferi reaksiyonlarına dayanır. Kaynak olarak Fe^{2+} yerine Fe^{3+} iyonu kullanıldığında reaksiyon benzer şekilde ilerler; ancak süreç "Fenton benzeri oksidasyon" olarak adlandırılır. Her iki oksidasyon süreci de hidrojen peroksidi (Eşitlik 1-7'de gösterildiği gibi) ayrıştırmak için Fe^{2+} veya Fe^{3+} ile birkaç döngüsel reaksiyon içerir.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \quad (k = 63–76\ M^{-1}s^{-1}) \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + OH^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (k = 3.2 \times 10^{8}\ M^{-1}s^{-1}) \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + OOH^{+} + H^{+} \quad (k = 0.001–0.01\ M^{-1}s^{-1}) \quad (3)$$

$$Fe\text{--}OOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OOH^{\bullet} \quad (4)$$

$$Fe^{3+} + OOH^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \quad (5)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2\bullet + H_2O \quad (k = 3.3 \times 10^{7}\ M^{-1}\ s{-}1) \quad (6)$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (k = 6 \times 10^{9} M^{-1}\ s{-}1) \quad (7)$$

Eşitlik (1) ve (3)'ün hız sabitlerindeki fark, Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonların oranları arasındaki farkın bir göstergesidir. Bununla birlikte, Fe^{2+} tüketilir ve Fe^{3+}'a aktarılır aktarılmaz, süreç, Fe^{2+}'ı yeniden düzenleyen Eşitlik (2) tarafından kontrol edilen, sonraki Fe^{3+} reaksiyonlarıyla yayılır. Dolayısıyla Fenton benzeri oksidasyon (H_2O_2/Fe^{3+}), Fenton oksidasyonuna (H_2O_2/Fe^{2+}) kıyasla daha geniş pH ve sıcaklık aralığında çalışma imkanı sayesinde atık suların arıtılmasında daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Eren ve ark., 2010).

Fenton ve Fenton benzeri proseslerini ayırmak imkânsızdır. Çünkü her iki işlemde de Fe^{+2} ve Fe^{+3} mevcuttur. Fenton oksidasyonu Fe^{+2}'nin eklenmesi ve hızlıca

Fe^{+3}'e oksitlenmesi ile başlar. Fenton reaksiyonlarında hidroksil radikalleri çok çabuk oluşur (Eşitlik (1)). Demirin ilk oksidasyon durumu ne olursa olsun böyle davranır. Ancak pratikte büyük fark, Fenton oksidasyonunun başlangıcında hidroksil radikallerinin hızlı bir şekilde üretilmesidir. Oysa Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde hidroksil radikallerinin oluşma hızı yavaştır (Eşitlik (3)). Fenton-benzeri reaksiyon sadece oksidasyon rolü oynamakla kalmayıp demir-hidrokso kompleksleri oluşturarak koagülasyon rolü de oynamaktadır. Fenton-benzeri reaksiyonda Fenton'a göre daha az çamur oluşmaktadır (CEYLAN, 2019).

1.5.1. Homojen Fenton Süreci

Oksidasyon reaksiyonunda H_2O_2 ile reaksiyona giren kaynak olarak demir iyonlarının (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) kullanıldığı Fenton ve Fenton benzeri işlemler "Homojen Fenton Oksidasyonu" olarak adlandırılmaktadır. Sürecin bazı dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Homojen Fenton işleminin ana dezavantajı, sadece asidik ortamda (pH=3) aktivite göstermesidir. Oysa ki pek çok durumda arıtılması istenen atık suyun pH'ı nötr veya alkali olmaktadır. Bu durum atık su arıtımında oksidasyon işleminin kullanılmasını kısıtlayan bir problemdir.
- $HO^{\bullet}$'nin hem organik hem de inorganik substratlara karşı spesifik olmayan yüksek reaktivitesi nedeniyle oksidasyon prosesini olumsuz etkileyen çeşitli rekabetçi işlemler (Eşitlik (2), (6), (7)) oluşmaktadır.
- Eşitlik (1) ve (3) ile oluşan Fe^{3+} iyonları, çözünmez ferrik hidroksit oluşturmak için hidroksit iyonlarıyla reaksiyona girerek, nötr ve nötre yakın pH değerlerine yakın çökeltiler oluşturur. Yüksek miktarda oluşan bu demir çamuru homojen Fenton'un bir diğer dezavantajıdır.
- Ayrıca nötr ortamda yüksek seçiciliğe sahip oksidan olan yüksek değerlikli ferril oksotürler oluşur (Eşitlik (8)).

  $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{IV}O_2+ + H_2O$ (8)

  Bu dezavantajlar, genel oksidasyon verimini düşürür ve bu durumun üstesinden gelebilmek için gereğinden fazla Fe^{2+} iyonu kullanılır (Bokare ve Choi, 2014; Nidheesh, 2015)

1.5.2. Heterojen Fenton Süreci

Homojen Fenton sürecinin endüstriyel atık su çeşitliliğinin tedavisinde etkili olduğu gösterilmesine rağmen bahsedilen dezavantajları nedeniyle oksidasyon süreçlerinde H_2O_2 ile reaksiyona girecek ve benzer reaksiyonlar sergileyecek yeni kaynaklar araştırılmıştır. Bu bağlamda H_2O_2 ile katı bir katalizörün reaksiyonu sonucu oluşan oksidasyon süreci "Heterojen Fenton Oksidasyonu" olarak adlandırılmaktadır (Munoz ve ark., 2015).

Bu oksidasyon türünde, homojen Fenton süreçlerinde kullanılan demir iyonları yerine katı bir katalizör kullanılır. Demir katalizör içerisinde konumlandırılır ve ferik hidroksit çökeltisi (çamur) oluşmadan kirleticilerin bozunmasında etkin rol oynar.

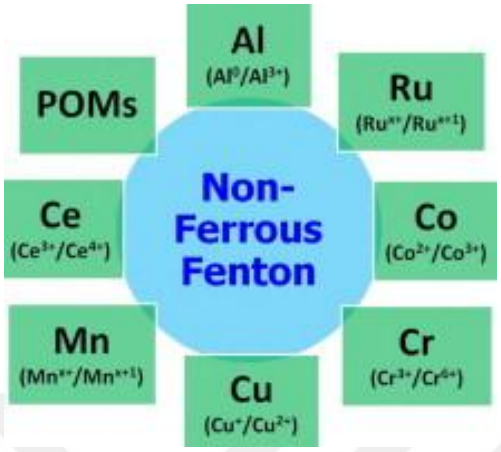
Heterojen Fenton katalizörlerinin gözenekli malzemelerden seçilmesi ile daha fazla kirletici katalizör bünyesine alınmakta ve Fenton süreçlerinde bozunan kirletici miktar daha fazla olmaktadır. Ek olarak katalizörlerin geri dönüşümlü olması heterojen Fenton sürecinin bir diğer avantajıdır. Katalizörlerin çoğu birden fazla kullanımdan sonra bile daha kararlıdır. Heterojen katalizörlerinin geniş pH aralığında verimli olduğu belirlenmiştir (Nidheesh, 2015). Bu özelliği ile de homojen Fenton süreçlerine üstünlük sağlamaktadır.

1.6. Fenton Süreçlerinde Cu Kullanımı

Hem homojen hem de heterojen demir bazlı Fenton AOP'leri bir takım dezavantajlara sahip olduğundan, çalışmalar daha çok H_2O_2'den $OH^{\bullet}$ üretmek için pratik olarak kabul edilebilen ve ekonomik olarak uygun olan Fenton katalizörlerinin kullanılmasına yönelmiştir. Bu bakımdan, H_2O_2'ye etkili bir elektron transferi sağlamak için ideal bir Fenton katalizörü birden fazla oksidasyon sağlaması amacıyla, aktif ve aktif olmayan redoks durumları, katalitik türlerin çökelmesini önlemek için geniş bir pH aralığında kararlı olmalıdır. Çoklu oksidasyon durumları olan elementler, H_2O_2'yi hem homojen hem de heterojen reaksiyon koşullarında nötr pH'da bile verimli bir şekilde ayrıştırır. Kesin aktivasyon mekanizması kesinlikle katalizörün yapısına bağlı olsa da, çözelti pH'ı ve/veya metal ligand kompleksi ile etkili bir şekilde kontrol edilebilir.

Şekil 1.6'da gösterilen, demir içermeyen metal türlerinin redoks reaksiyonları, H_2O_2'nin hem oksidan hem de indirgeyici olarak kullanılmasıyla kolayca başarılır. Bu durum Fenton süreçlerini sadece daha geniş bir çalışma pH aralığına genişletmekle kalmaz, aynı zamanda çökelme sırasında katalizör kaybını azaltır (Bokare ve Choi, 2014).

Cu bazlı Fenton benzeri katalizörler, bakırın redoks özelliklerinin demire benzemesine, buna karşılık onun neden olduğu dezavantajları barındırmaması nedeniyle dikkat çekmektedir (Cheng ve ark., 2018).



Şekil 1.6. Fenton benzeri süreçlerde kullanılan katı metal katalizörler (Bokare ve Choi, 2014)

H_2O_2'ye karşı reaktivitesi bakımından bakır, demir gibi çarpıcı şekilde benzer redoks özellikler göstermektedir. Hem tekdeğerlikli (Cu^+) hem de çiftdeğerlikli (Cu^{2+}) oksidasyon durumları, sırasıyla Fe^{2+}/H_20_2 ve Fe^{3+}/ H_2O_2 reaksiyon sistemlerine benzer şekilde H_20_2 ile kolayca reaksiyona girer (Eşitlik (12) ve (13)).

$$Cu^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + HO_2^{\bullet} + OH^- \qquad (k= 4.6 \times 102\ M\text{-}1s\text{-}1) \qquad (12)$$

$$Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+2} + OH^{\bullet} + OH^- \qquad (k= 1.0 \times 104\ M\text{-}1s\text{-}1) \qquad (13)$$

Demir sulu kompleksi $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ pH değeri 5'den büyük olan ortamlarda çözünmez iken, bakır sulu kompleksi $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ nötr pH koşullarında dahi çözünürdür. Bu, Cu^{2+} /H_2O_2 Fenton benzeri sistemin, sadece asidik durumda çalışan Fe/H redoks sistemine kıyasla daha geniş bir pH aralığı ile daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Ek olarak, organik bozunma ara maddeleri (organik asitler) içeren Cu kompleksleri $HO^{\bullet}$ tarafından kolayca ayrışır, buna karşılık Fe^{3+} kompleksleri oldukça stabildir, kolayca ayrışmazlar. Sonuç olarak, Fe^{3+} tabanlı sistemlerin aksine, Cu^{2+} kompleksleri, Fenton reaksiyonunu engellemez (veya devre dışı bırakmaz) ve organik kirleticilerin tamamının daha zararsız ürünlere dönüştürülmesini sağlar.

Bununla birlikte, Cu^+ ve H_2O_2 (Eşitlik (13)) arasındaki reaksiyon, moleküler oksijen tarafından ciddi şekilde inhibe edilir. Bu reaksiyonda; Cu^+, asidik ve nötr

koşullar altında oksijen ile Cu^{2+} 'a kantitatif olarak oksitlenir (Eşitlik (14)). Bu sayede daha az metal kullanımına imkân sağlar (Bokare ve Choi, 2014).

$$4Cu^{+} + 4H^{+} + O_2 \rightarrow 4Cu^{2+} + 2H_2O \quad (14)$$

1.7. Montmorillonit (MK10)

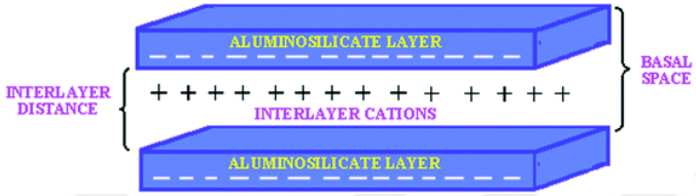
Kil mineralleri, magnezyum, demir, kalsiyum, potasyum veya sodyum ile kimyasal olarak hidratlanmış alüminyum silikatlardan oluşan ince taneli (2 μm'den az parçacık boyutu) doğal kristal toprak malzemeleridir (Moraes ve ark., 2017).

Killer genel olarak katyonik ve anyonik killer olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Katyonik killer yükü dengelemek için ara-katmandaki küçük katyonlarla birlikte negatif yüklü alüminosilikat tabakalardan oluşur. Anyonik killer, aralarında yerleştirilmiş dengeleme anyonları ve su molekülleri bulunan pozitif yüklü brucite-type metal hidroksit katmanlarına sahiptir. Kil mineralleri, temel yapı taşlarının $Si(O,OH)_4$ tetrahedra ve $M(O,OH)_6$ oktahedra olduğu filosilikat ailesinin sulu silikatlarıdır. Bir tetrahedra tabakasının bir oktahedra tabakası ile kombinasyonu 1: 1 mineral tabakasına (kalınlık yaklaşık 0.7 nm) neden olurken; 2:1 tip killerde (kalınlık yaklaşık 1.0 nm), iki tabaka Si-tetrahedra arasına bir oktahedra tabakası sıkıştırılmıştır. Kil mineralleri, oktahedral tabakalarda bulunan katyona bağlı olan, işgal edilen birim hücre başına oktahedral bölgelerin sayısına bağlı olarak, dioktahedral veya trioctahedral olabilir (Cecilia ve ark., 2018).

Sonuç olarak killer, son birkaç on yıl boyunca yeni bir kompozit malzeme sınıfı olarak incelenmiştir. Birçok organik veya inorganik katyonlar, çeşitlendirilmiş malzemelerin sentezinde killerin silikat tabakaları ile birleştirilir (Chen ve ark., 2011). Killer, katalitik olarak aktif (Fe, Cu) fazların destekleri olarak ya da Fenton benzeri reaksiyon için katı heterojen katalizörler olarak kullanımlarına uygun yapısal ve yüzey yükü özelliklerine sahiptir. Bu mineraller, geniş bir pH ve sıcaklık aralığında çalışmaya imkan sağlamakta ve uzun süre aktivitesini koruyabilmektedir (Garrido-Ramírez ve ark., 2010).

Montmorillonit (MK10), $M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)0_{10}(OH)_{2.}nH_20$ molekül formülüne sahip olan bir dioctahedral tabaka türüne sahip, 2:1 smektit tipi kil mineralleri ailesinde sınıflandırılır. Bir oktahedral alümina tabakasının iki tetrahedral silika tabaka arasına sıkıştırıldığı alüminosilikat tabakalardan oluşur. İki katman arasındaki mesafe, ara katman mesafesi veya galeri yüksekliği olarak bilinirken, ara katman mesafesi artı tek

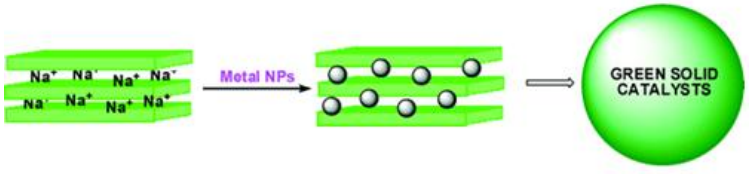
bir alüminosilikat katmanın kalınlığı bazal boşluğu oluşturur (Şekil 1.7.). Alüminosilikat katmanlarında, Si^{4+} iyonlarının üç değerlikli metal katyonları ve Al^{3+} iyonlarının iki değerli metal katyonları ile kısmi izomorf sübstitüsyonu yük eksikliğine neden olur. Bu yük eksikliğini dengelemek için, hidratlanmış alkali ve alkali toprak metal katyonları montmorillonitin ara katman boşluğunu kaplar. Ara katmanlardaki bu katyonlar oldukça değişkendir, bu nedenle montmorillonitin ara kat boşluğundaki çeşitli konuk moleküllerin (metal kompleksleri, metal nanoparçacıklar ve organokatalizörler) barındırabilmesine olanak sağlar (Bee ve ark., 2018).



Şekil 1.7. MK10 kilinde ara tabaka mesafesi ve taban aralığı (Kumar ve ark., 2014)

Genişletilebilir ara tabaka boşluklarına kolayca çeşitli metal katyonları (Fe,Cu vb.) sokulabilir, böylece basit iyon değişimi ile malzemenin asidik doğasını değiştirmeyi mümkün kılar.

Metal nanoparçacıkların sentezi ve küçük boyutlarda tutulması zordur çünkü çoğu durumda kümelenme adı verilen işlemle daha büyük parçacık oluşturma eğilimindedirler. Bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla, metal nanoparçacıkların, uygun destekler üzerine immobilizasyonu, son yıllarda, nanoparçacık aktivitesi ve şeklinin kontrolünü sağlaması nedeniyle büyük ilgiyi çekmiştir. Montmorillonitin tabaka içi boşluğu, aktif okso türlerinin oluşumunu engellemek için de yaygın olarak kullanılabilir. Ek olarak, metal nanoparçacıkların yüzey alanının arttırılması için de kullanılabilir. Bu işlem aynı zamanda aktif bölgelere ulaşmak için organik molekül difüzyon olasılığını da artıracaktır. Şekil 1.8., kil minerallerinin metal katyonlar, bağlı amino grupları ve metal NP'ler tarafından olası modifikasyonunu gösterir (Kumar ve ark., 2014).



Şekil 1.8. Metal nanoparçacıkları ile kil modifikasyonunun şematik gösterimi (Kumar ve ark., 2014)

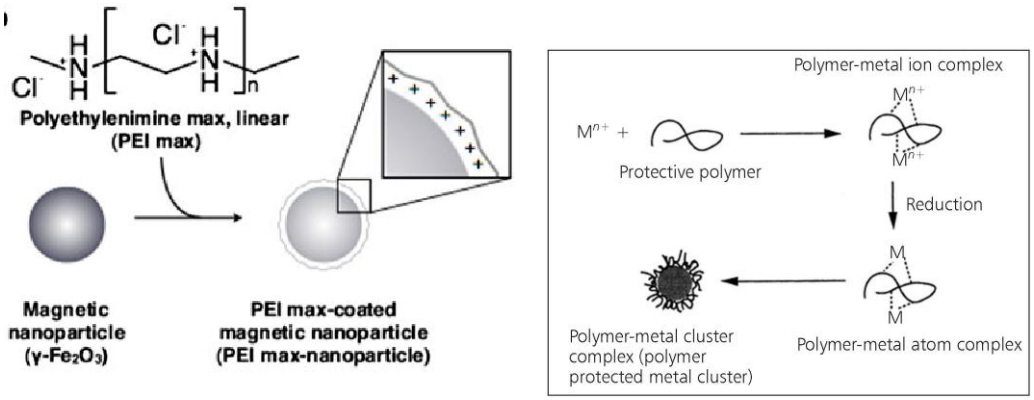
MK10, şişme özelliği sayesinde organik kirleticilerin dönüşümü için istenen mikro-ortamı sağlamaktadır (Zhao ve ark., 2017). Sonuç olarak, doğal olarak oluşan montmorillonit, benzersiz katmanlı yapısı, yüzey yük dağılımı , katyon değişimi, iç içe geçme ve şişme özellikleri bakımından çeşitli nanoparçacıklar için çekici bir ev sahibi haline gelmiştir (Fan ve ark., 2018).

1.8. Polietilenimin (PEI)

Polietilenimin (PEI), endüstride yaygın olarak kullanılan suda çözünür bir polimerdir. PEI uygulamalarının çoğu onların yüzey aktivitesinde ve metal iyonları ile kompleks oluşturma kabiliyetlerinde iyileştirme sağlamaktadır. Her iki etki modu da büyük ölçüde pH'a bağlı katyonik yük yoğunluğunun derecesine tabidir. MK10'a adsorbe edilen PEI, metal iyonların eklenmesini takiben hem koruyucu bir destek hem de indirgeyici bir ajan olarak görev alır. Böylece nano parçacıkların hazırlama işlemini önemli ölçüde kolaylaştırır (Chen ve Kuo, 2006). Ek olarak PEI, metal nano parçacıkların sulu çözeltilerde sentezlenmesini kolaylaştıracak ve onlarla kompleks yapma kabiliyetine sahip amin grupları içermektedir (Kalidhasan ve ark., 2017).

Kil yüzeyi üzerinde yüksek asitlenme oranıyla iyi bir şekilde kaplanmış olan etilenimin zincirleri, PEI polimer çözeltisinde oldukça esnek ve dinamik kalır. PEI polimer çözeltisinde esnek etilenimin bölümleri yerine adsorpsiyon yüzeyinde yamaların oluşumu, kararlı altın parçacıklarının oluşumunu desteklemektedir. Düşük pH değerlerinde altının hızlı indirgenmesi, kil yüzeyindeki daha kolay erişilebilir etilenimin birimlerine bağlanabilir; burada amin işlevli polimerlerin indirgeme işlevi, ilave bir indirgeyici madde eklenmeden metal nanoparçacıkları verir (Chen ve Kuo, 2006).

Sonuç olarak kataliz uygulamalarında ilgi çekici bir malzeme haline gelen kil minerallerinin özellikle polimerler ile yüzey modifikasyonu, yüzeyin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirgin şekilde geliştirdiğinden kompozit malzemelerde katalizör olarak kullanımında tercih edilen bir işlem haline gelmiştir.



Şekil 1.9. Metal bileşiklerinin polietilenimin ile oluşturduğu yapılar (Kami ve ark., 2011; Cookson, 2012)

1.9. Metalik Nanoparçacık ve Sentez Yöntemleri

Metal nanoparçacıkları, aşağıdan yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan aşağıya (top down) yöntemler olarak iki ana şekilde hazırlanabilmektedir (Şekil 1.10. ve Şekil 1.11.). Her iki yöntem arasındaki temel fark, nanoparçacık malzemesinin başlangıç malzemesidir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerde başlangıç maddesi olarak kaba malzeme (bulk material) kullanılırken; aşağıdan yukarıya yöntemlerde atom veya moleküller kullanılmaktadır (Ahmed ve ark., 2016).

Yukarıdan Aşağıya Metod

- *Mekanik Öğütme*
  - Ball Milling
  - Mechanochemical Method
- *Lazer İle Uzaklaştırma*
- *İnce Film Kaplama Yöntemi*
  - Sputtering

Aşağıdan Yukarıya Metod

- *Katı Hal Metodu*
  - Fiziksel Buhar Biriktirme
  - Kimyasal Buhar Biriktirme
- *Sıvı Hal Sentez Metodu*
  - Sol Jel Metodu,
  - Kimyasal İndirgeme
  - Hidrotermal Ve Solvotermal Metod
- *Gaz Faz Metodu*
  - Sprey Piroliz

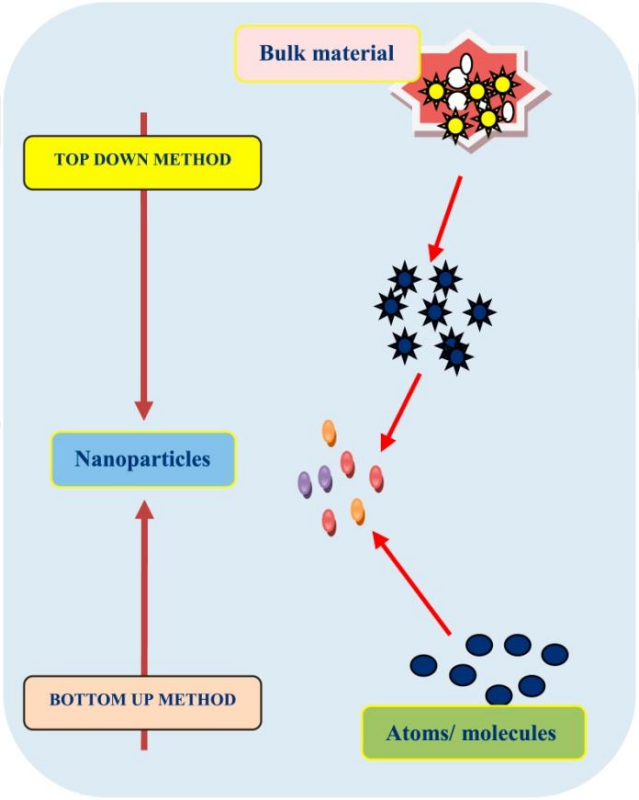
- Lazer İle Uzaklaştırma
- Flame Piroliz

➢ *Biyolojik Metod*

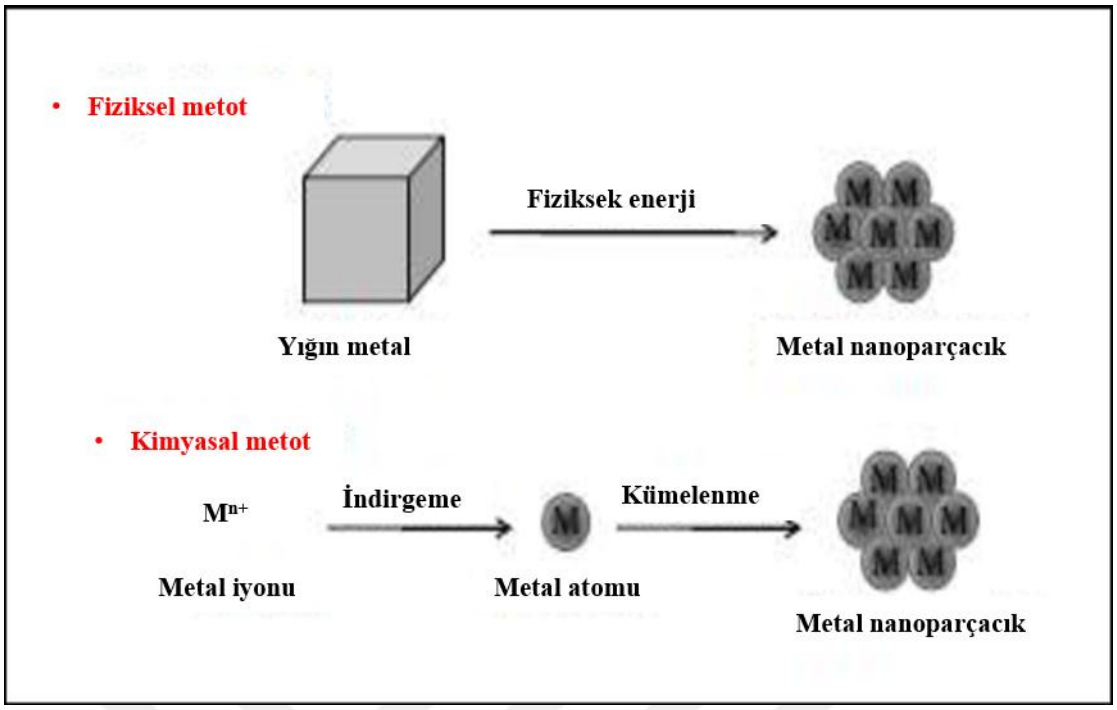
- Bakteri, Fungus, Maya, Alg, Bitki Ekstraktı

➢ *Diğer Metodlar*

- Elektrikle Biriktirme
- Mikrodalga Tekniği
- Süper Kritik Akışkan Çöktürme Prosesi
- Ultra Ses Tekniği



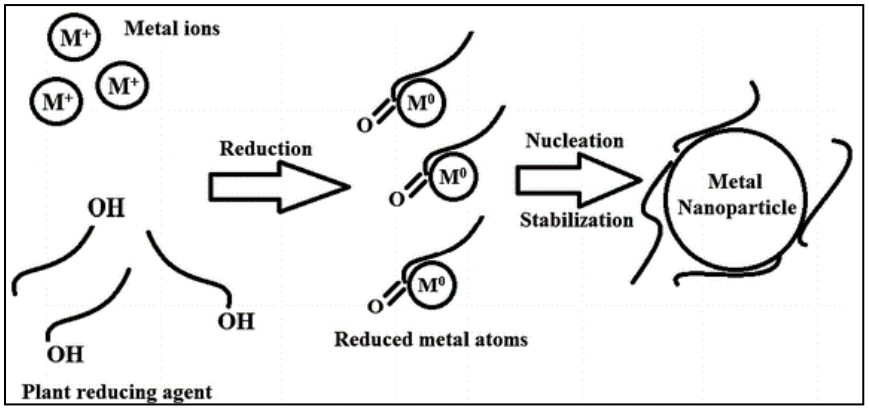
Şekil 1.10. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yönteme genel bir bakış (Jamkhande ve ark., 2019)



Şekil 1.11. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentez reaksiyonlarını şematik gösterimi

Metalik nanoparçacıkların sentez yöntemlerinden olan, kimyasal indirgeme yönteminde, iyonik tuz, farklı indirgeyici maddeler kullanılarak yüzey aktif madde varlığında uygun bir ortamda indirgenir. Sodyum borhidrür gibi bir indirgeyici madde kullanılarak metal nanoparçacıkları sulu çözelti ortamında hazırlanmaktadır. Oluşan parçacıklarda metallerin bir araya kümelenmesini önlemek ve metal dağılımının homojen olmasını sağlamak amacıyla, trisodyum sitrat, sodyum loril sülfat veya bu çalışmada olduğu gibi PEI kullanılmaktadır.

Metal tuzu + İndirgeyici → Metal nanoparçacık



Şekil 1.12. Metal nanoparçacıklarının kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmesi (Keat ve ark., 2015)

1.10. Metal Nanoparçacık Dolgulu Polimer-Kil Nanokompozitler

Nanoteknoloji, boyutu metrenin milyarda biri olan nanometre (nm) mertebesindeki malzemeler ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Boyutları genellikle 1 nm ile 100 nm arasında değişmektedir. Malzemelerin boyutları küçüldükçe, yüzey alanı etkileri son derece önemli hale gelir ve özelliklerinde derin değişikliklere yol açan kuantum etkileri ortaya çıkar. Boyut küçüldükçe malzeme yüzeyinde artan atomların neden olduğu reaktivite, nanoyapıların özelliklerini mikro yapılardan ayıran temel faktörlerden biridir (Adams ve Barbante, 2013). Bu fark sayesinde nano boyuttaki bir malzeme, makro boyutunda gözlenmeyen pek çok kimyasal fiziksel ve biyolojik özellik kazanmaktadır. Malzemelere kazandırdığı bu yeni işlevsellikler sonucunda geniş kullanım alanlarında uygulamaya imkân vermektedir. Nanoteknoloji pek çok eşsiz özelliği sayesinde kompozit alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

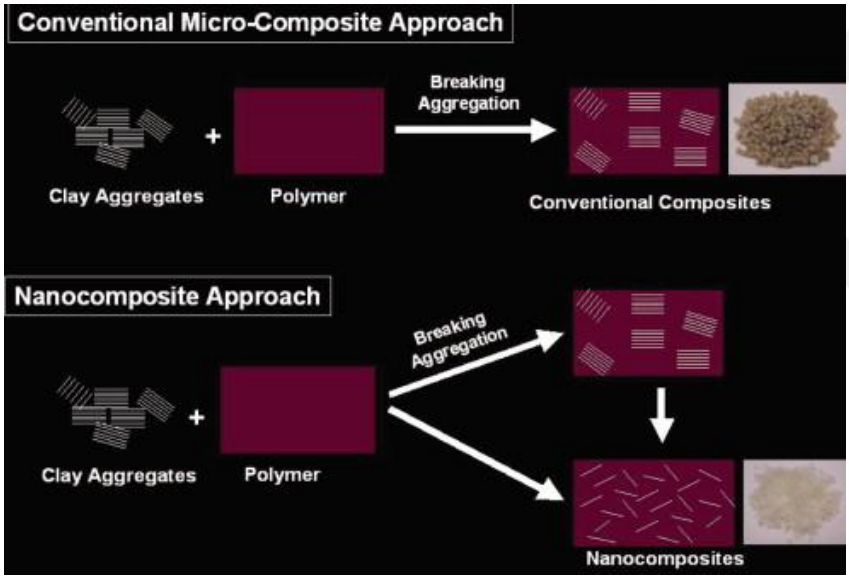
Nanokompozitler, fazlardan en az birinin 100 nm'den daha küçük olduğu katı malzemelerdir. Bir başka deyişle en az iki ayrı fazdan oluşmuş ve fazlardan birinin diğeri içerisinde dağılmış halde bulunduğu nano boyuttaki yapılardır. NKler, yüksek yüzey alanları sayesinde malzemenin özelliklerinde iyileşmelere neden olmaktadır.

Nanokompozit malzemelerin üretiminde polimer, metal, kil ve türevleri matris olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında en yaygın kullanılan polimer ve kil matrisleridir. Metalik nanoparçacıklar, son birkaç yıldır nanoteknoloji alanında yeni bir terminoloji ortaya çıkarmıştır. Metalik nanopartiküllerin hazırlanması ve stabilizasyonu için elektrokimyasal değişiklikler, kimyasal indirgeme ve fotokimyasal indirgeme gibi farklı yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimer-kil nanokompozitler, tipik bir nanoteknoloji örneğidir. Bu malzeme sınıfında, polimerlerin özelliklerini arttırmak için dolgu maddeleri olarak montmorillonit (MK10) gibi smektit tipi killer tercih edilmektedir. Katmanlar yüksek bir boy oranına sahiptir ve her biri yaklaşık 1 nm kalınlığındadır. Yüzlerce veya binlerce katman, bir kil parçacığı oluşturmak için zayıf van der Waals kuvvetleri ile birlikte istiflenir. Böyle bir düzenlenme, killerin bir polimerde çeşitli farklı yapılara göre düzenlenmesini mümkün kılmaktadır (Gao, 2004).

MK10 katman yapısı birçok onun modifiye edilmesine ve çeşitli kompozitler inşa etmesine izin verir. Özellikle, katmanları bir arada tutan van der Waals kuvveti ve elektrostatik kuvvet uygun fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aşılabilir. Polimer özelliklerini iyileştirmek için kullanılan mikro ve nano boyutlu dolgu takviyelerinin

şematik gösterimi şekil 1.13.'de gösterilmektedir. Makro boyutta her bir kül kümelerinin ayrı ayrı bölünememesi kil parçacıklarının mükemmel mekanik özelliklerinin işlevselliğinde negatif etki yarattığından nano boyutta killerin ayrılması ile bu problemin üstesinden gelinmektedir. Polimer-kil nanokompozitlerde, MK10 kümelenmeleri sulu dispersiyonda MK10 parçacıklarına ayrışmaktadır. Bu tür MK10 nano tabakaları yüksek bir en boy oranına ve geniş bir yüzey alanına sahip olduklarından, onların polimer matris içine eklenmesinin ve dağıtılmasının, yüksek oranda iyileştirilmiş mekanik ve mukavemet özellikler, termal stabilite ve alev geciktiriciliğe sahip polimer kil nanokompozitler vermesi beklenmektedir (Zhu ve ark., 2019).



Şekil 1.13. Geleneksel mikro ve nano kompozitlerin imalatında uygulanan farklı yaklaşımlar (Zhu ve ark., 2019)

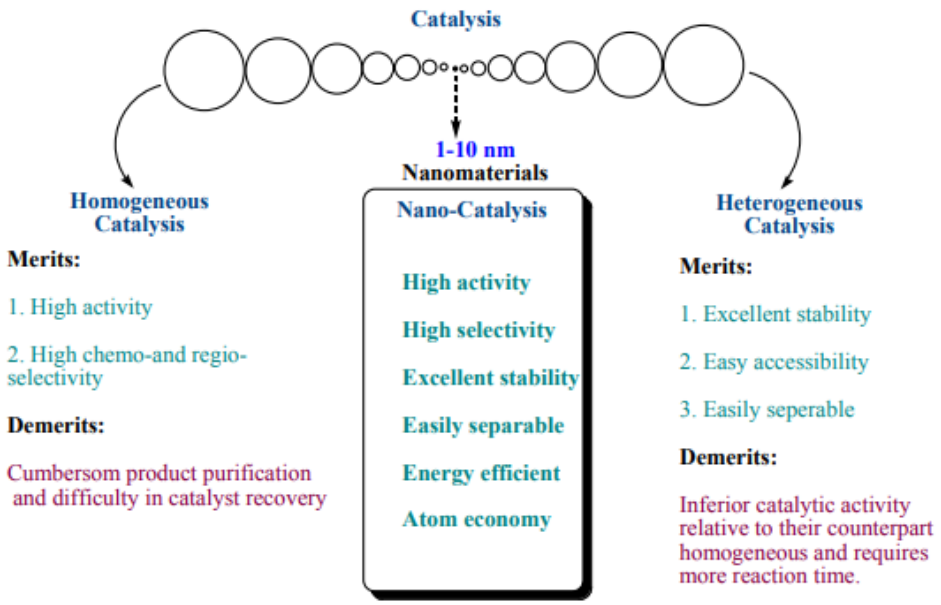
Bu çalışmada da sentezlenen metal nanoparçacıklar polimerik yapıdaki PEI matrisi ile karıştırılarak, metal nanoparçacıkların en büyük problemlerinden biri olan kümelenme problemini engelleyerek homojen ve istenilen nano boyutta parçacık sentezine imkân sağlamaktadır. Daha sonra sentezlenen bu nanoparçacık, ticari olarak modifiye edilmiş yüksek katalitik etkiye sahip MK10 üzerine biriktirilerek katalitik özelliği arttırılacaktır. Sonuç olarak zararlı organik bileşiklerin bozunmasında fenton katalizörü olarak kullanılacak olan metal nanoparçacıklar, polimer (PEI) ve kil (MK10) takviyesi ile katalizör özellikleri iyileştirilmiş bir nanokompozit olarak hazırlanacaktır.

1.11. Nanokatalizörler

Katalizör, kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını arttıran ancak tepkime sonunda değişime uğramayan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Tepkimenin katalizör yardımıyla hızlandırılması işlemi ise kataliz olarak adlandırılmaktadır. Katalizörler; tepkime girdilerinin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla, arttırılmış seçicilik ve daha yüksek verimlilik elde edilmesini sağlayarak, kimyasal reaksiyonların girdi ve enerji ihtiyacını en aza indirgemektedir.

Kataliz işlemleri, nanoparçacıkların öncü uygulamalarından biridir. Alüminyum, demir, titanyum dioksit, kil ve silika gibi çeşitli element ve malzemelerin tümü uzun yıllardır nano ölçekte katalizör olarak kullanılmıştır. Herhangi bir malzemenin nano ölçekli boyutundaki yapı ve şekil özellikleri, bir maddenin katalitik aktivitesini de etkilemektedir. Nanokatalizörlerin bir destek (montmorillonit,bentonit vb.) üzerinde konumlandırılması katalizörün aktivitesinde rol oynamaktadır (Frontera ve ark., 2017).

Nanoparçacıklar, en önemli endüstriyel katalizör olarak kabul edilir ve kimyasal üretimden enerji dönüşümü ve depolanmasına kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nanoparçacıkların katalitik aktivitesi, heterojenliğinden ve bunların boyut ve şekildeki bireysel farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Şekil 1.14., nano ölçekli malzemelerle gösterilen toplu kataliz ve katalizdeki temel farkı temsil eder.

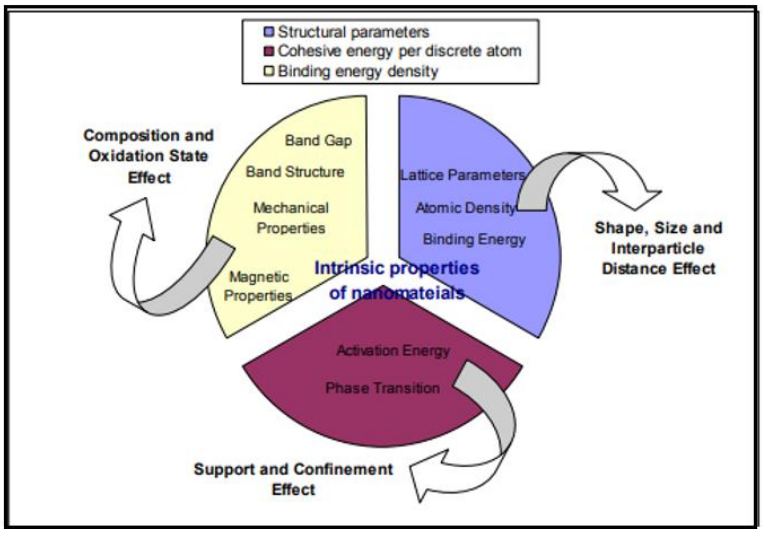


Şekil 1.14. Homojen, heterojen ve nanokatalizörlerin karşılaştırması (Singh ve Tandon, 2014)

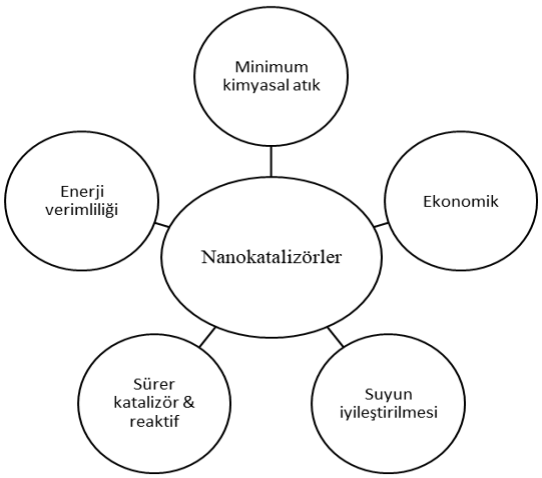
Nanokatalizörler, nanomalzemelerin kendine özgü özelliklerinin kataliz üzerindeki etkisi göz önüne alınarak anlaşılabilir (Şekil 1.15.). Nano bileşenlerin boyut,

şekil, uzamsal dağılım, yüzey özellikleri, elektronik yapı, ısıl ve kimyasal kararlılıklarına bağlı olarak yeni özellik ve aktiviteye sahip katalizörler elde edilebilir. Nanoyapılı katalizörler, sayısız potansiyel faydaları nedeniyle son zamanlarda önemli akademik ve endüstriyel araştırmalara konu olmuştur (Şekil 1.16.).

Homojen sistemlerde sentezlenen nanokatalizörlerin geri kazanılamaması, çevresel bir risk oluşturmaktadır ve sürecin karlılığını tehdit etmektedir. Heterojen kataliz (reaktantlarla farklı fazda olan katalizör), yüksek geri kazanılabilirliğinden dolayı her zaman çevre dostu kataliz olarak kabul edilmektedir. Heterojen katalizörler genellikle katı fazda (bakır, gümüş, paladyum, demir, altın, nikel ve platin vb.) olmaktadır. Bunun yanındakatı ve inert bir matris (silika, kil, zeolit) üzerine de immobilize edilerek sentezlenebilmektedirler (Singh ve Tandon, 2014).



Şekil 1.15. Nanomalzemelerin kendine özgü özelliklerinin katalitik etkinliği üzerine etkisi (Singh ve Tandon, 2014)



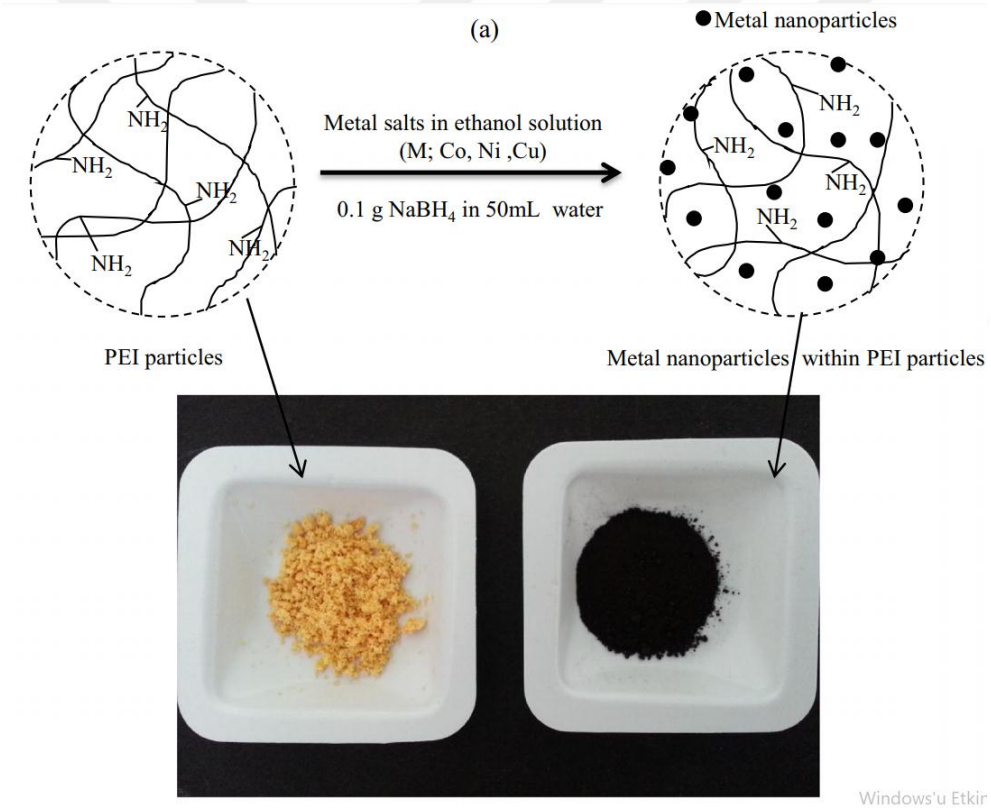
Şekil 1.16. Nanokatalizörün bazı faydaları

Nanoparçacıkların Fenton benzeri reaksiyonların katalizörleri olarak uygulanması, birçok araştırmacı tarafından önerilmektedir. Mikro boyuttaki benzerlerine kıyasla nanoparçacıklar, katalitik olarak aktif bölgelerin maruz kaldığı geniş spesifik yüzeyleri nedeniyle daha yüksek bir katalitik aktivite gösterir (Bethi ve ark., 2016). Nanokatalizörlerin kullanımı, geleneksel kataliz için umut verici bir alternatiftir. Geniş yüzey alanları ve düşük difüzyonel dirençleri nedeniyle nanopartiküller geleneksel heterojen katalizörlerden daha verimlidir (Garrido-Ramírez ve ark., 2010).

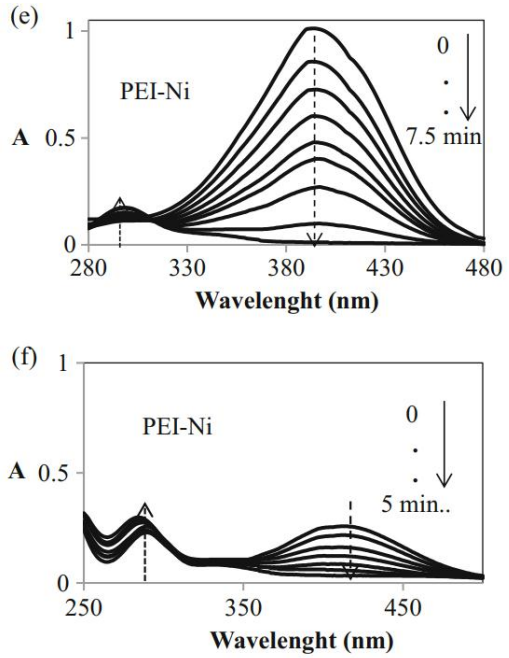
Bu tez çalışmasında kullanılan nanokatalizör, MK10 katı destek matrisi üzerine PEI yardımıyla Cu metalinin tutturulması ile oluşturulan bir nanokompozittir. Montmorrilonitin çözünmez özelliği sayesinde katı fazda bir katalizör olup sulu ortamda heterojen katalizör görevi görmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

(Demirci ve Sahiner, 2015), Ni, Cu ve Co gibi metal nanoparçacıkları polietilenimin (PEI) mikrojelleri içinde hazırlayarak 4-nitrofenol (4-NP) ve 2-nitrofenolün (2-NP); 4-aminofenol (4-AP) ve 2-aminofenol (2-AP) 'ye indirgenmesinde kullanmıştır. Hazırlanan PEI-M kompozit katalizör sisteminin (M = Co, Ni ve Cu) metal nanoparçacık içeriği, 4-NP ve 2-NP'nin daha hızlı ve daha iyi bozunmasını sağlamak için PEI mikrojellerine yükleyerek arttırılmıştır. Reaksiyon oranları, sırasıyla 4-NP ve 2-NP için, UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 400 ve 290 nm'deki yoğunluk değişimlerine karşılık gelen aminofenollere göre ölçülerek hesaplandı. 70 C° sıcaklıkta 4-NP ve 2-NP'nin PEI-Ni ile, sırasıyla 1.2 ve 0.67 dakikalık bir hızda 4-AP ve 2-AP'ye indirgenmiştir. Dahası, PEI-Ni mikrojellerinin ardışık olarak beş kez tekrar kullanıldığında bile neredeyse %100'e yakın etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.



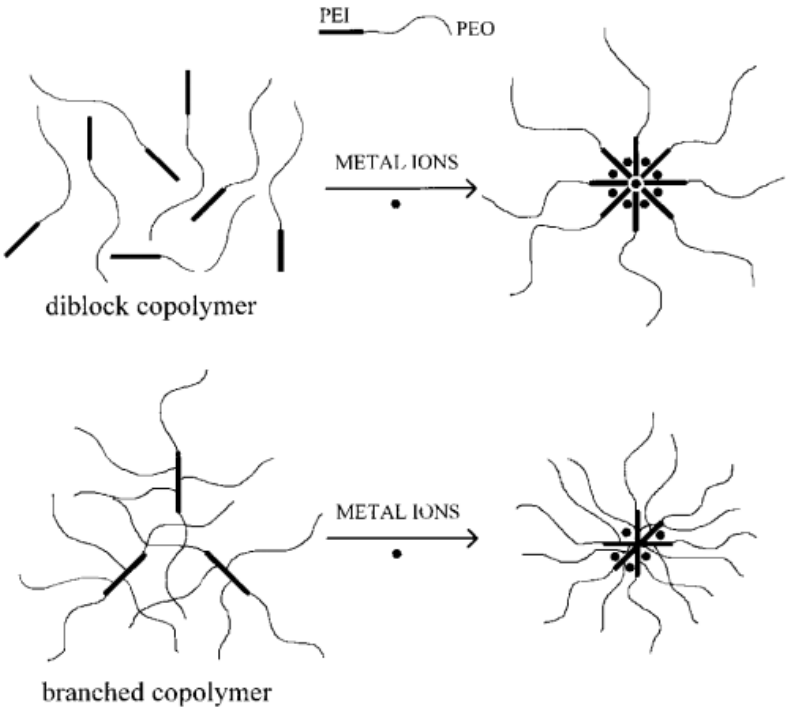
Şekil 2.1. PEI mikrojeller içinde metal nanoparçacık sentezinin şematik gösterimi



Şekil 2.2. (e) 4NP VE (f) 2NP maddelerinin PEI-Ni kompoziti tarafından katalizine ilişkin UV-Vis spektrumları

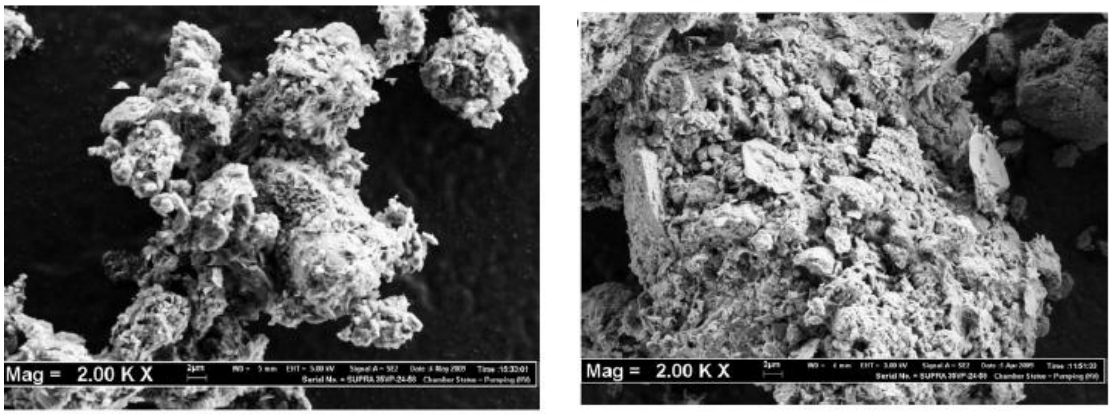
(Signori ve ark., 2010), p-nitrofenolün NaBH4 ile indirgenmesi için yüksek derecede katalitik olarak aktif gümüş NP-polimer kompozitlerinin taranması için yeni ve basit bir yöntem bildirmiştir. Polimer olarak polietilemin (PEI)'nin farklı türevleri ile hazırlanan Ag-NP'nin, literatürde bildirilen diğer Ag-NP katalitik sistemlerden daha yüksek katalitik verime sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

(Sidorov ve ark., 1999), (PEO)n-b-PEI blok kopolimerlerinin, bazı metal bileşiklerin eklenmesinden sonra sulu çözeltide miseller oluşturmasına ilişkin yürüttükleri çalışmada, kopolimer polidispersite derecesinin (ikibloklu ve dallanmış polimer), metal nanoparçacık kararlılığı üzerindeki etkisini incelemiştir. Karşılaştırma sonucunda dallanmış blok kopolimerlerin metal nanoparçacıklar için daha iyi stabilize edici sistemler olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca polimerlerin, metal nanoparçacık sentezinde meydana gelen istenmeyen kümelenmelerin etkin kontrolünü sağladığını bildirmektedirler, şekil..'da ikibloklu ve dallanmış (PEO)n-b-PEI polimerinin metal iyonlarıyla oluşturdukları misel formlar verilmektedir.

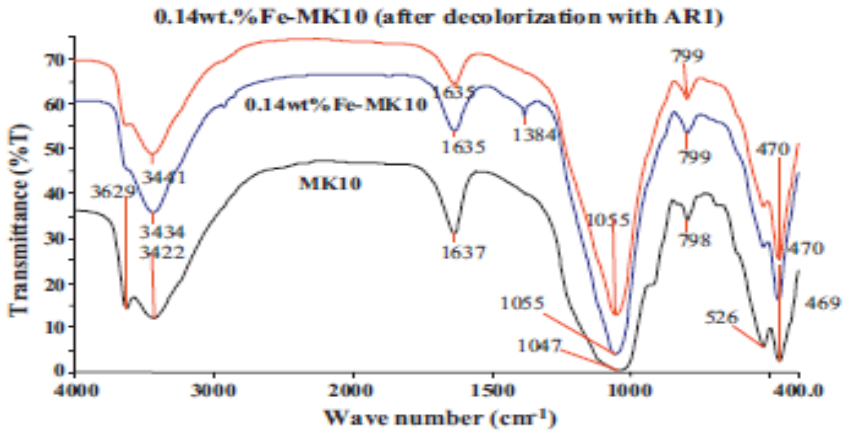


Şekil 2.3. Metal iyonları ile PEI nin misel oluşturmasının şematik gösterimi

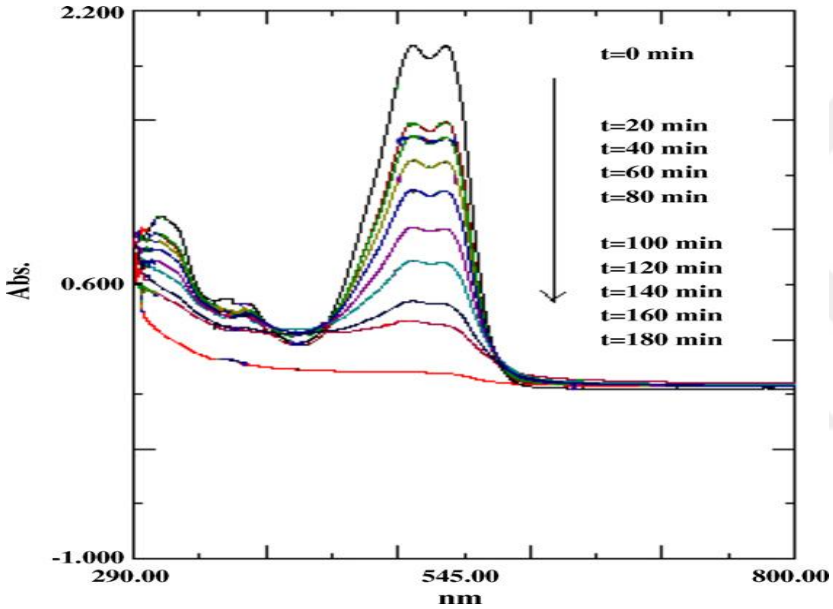
(Daud ve ark., 2010), montmorillonit K10 katalizörü üzerinde immobilize edilmiş Fe (III) oksit kullanarak hidrojen peroksit varlığında Acid Red 1 boyasını renksizleştirmiştir. Çalışma sonucunda 5 g/L katalizörün 16 Mm H_20_2 ile Fenton-benzeri oksidasyonu ile pH 2,5 değerinde AR1 boyasının %99'unu 150 dakikada renksizleştirildiği rapor edilmiştir. Fe-MK10 katalizörü, katalitik aktivitesinin yanı sıra MK10 yüzeyine kuvvetle bağlanan demirler sayesinde tekrar kullanılabilir bir malzeme olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2.4. a) MK10 ve b) 0.14 wt.% Fe–MK10 SEM görüntüsü (büyütme: 2000×)



Şekil 2.5. Örneklerin FTIR spektrumları



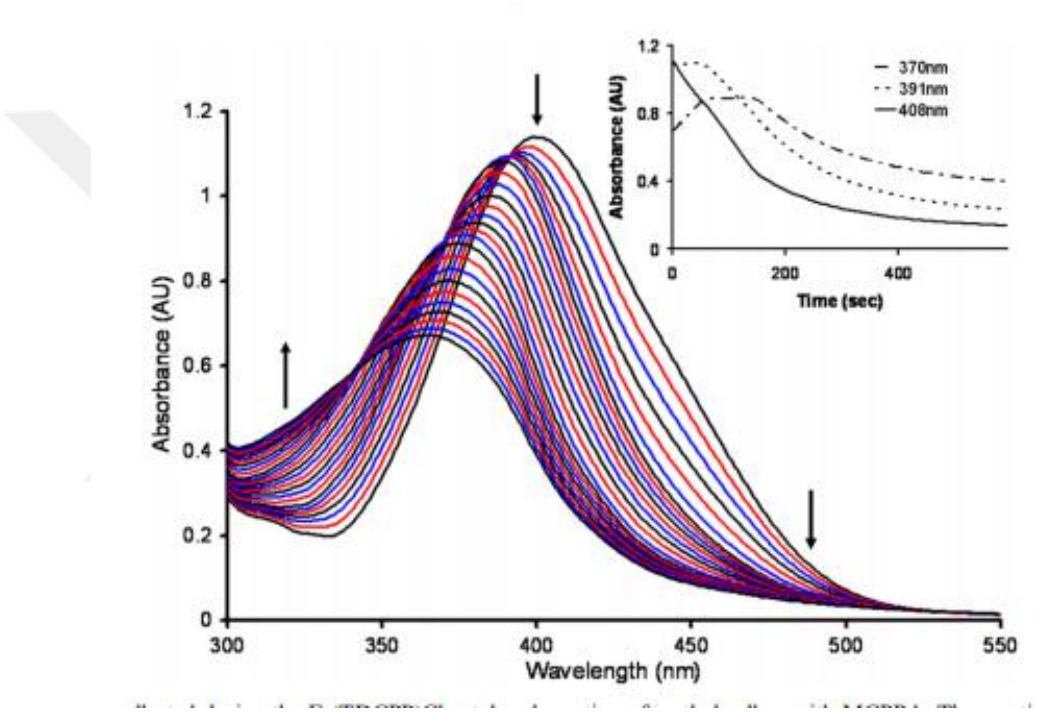
Şekil 2.6. H_2O_2 varlığında AR1 boyasının bozunmasına ilişkin UV-Vis spektrumu

(Xue ve ark., 2009), Fenton benzeri reaksiyon için demir (II, III) oksidin katalitik etkinliği, nötr pH'da Rhodamine B (RhB) kullanılarak incelenmiştir. Heterojen katalizörler olarak iki tip demir (II, III) oksit kullanıldı ve XRD, Mossbauer spektroskopisi, BET yüzey alanı, partikül büyüklüğü ve kimyasal analizler ile karakterize edildi. Hazırlanan katalizörlerin RhB boyasını başarıyla oksidasyona uğrattığı tespit edilmiştir.

(Idrissi ve ark., 2014), Metil Orange renk giderimi, H_2O_2 varlığında bakırın, kil üzerine biriktirilmesiyle hazırlanan katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Cu-kil katalizörleri, X-ışını kırınımı (XRD), elektronik tarama mikroskobu (SEM), x-ışını floresansı (FX) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) ile karakterize edildi. Katalizör aktivitesini ve metil orange uzaklaştırma etkinliğine etki eden önemli faktörler

incelenmiştir (sıcaklık, oksidan konsantrasyonu ve katalizör dozu). Sonuçlar, katalizör en uygun oksidan olan H_2O_2 reaksiyonu sonucu, metil orangenin 2 saat sonra % 94'ünün bozunduğu tespit edildi. Optimum etkinlik gösteren ortam koşulları 25 ° C'lik bir reaksiyon sıcaklığında 2,5 ml H202 ve 4,0 g /L % 5 Cu-kil.

(Emmert III ve ark., 2008), Fe (TDCPP)Cl katalizörü kullanarak, başta metil sarısı (MS) olmak üzere çeşitli azo bileşikler oksidasyon süreci ile bozundurumasına ilişkin çalışmasında; ürünlerin oksidasyon sonucu oluşturduğu ürünler rapor edilmiştir. 50 mM MS, ve %1 Fe(TDCPP)Cl'nin 5 mM MCPBA maddesinin bulunduğu reaksiyon koşullarında MS oksidasyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir.



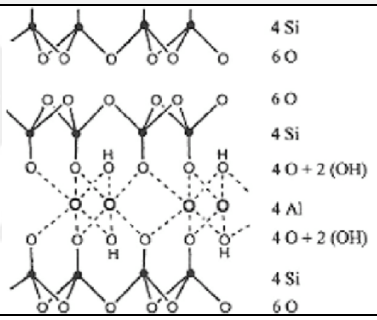
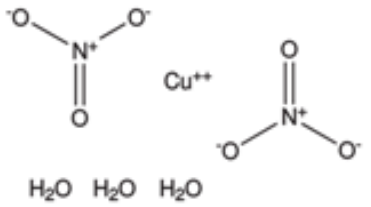
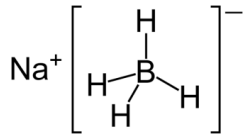
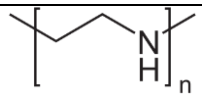
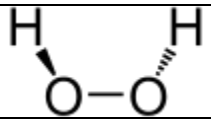
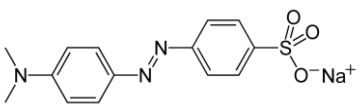
Şekil 2.9. MS'nin oksidasyonuna ilişkin UV-Vis spektrumları

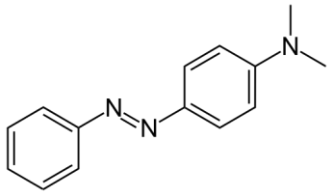
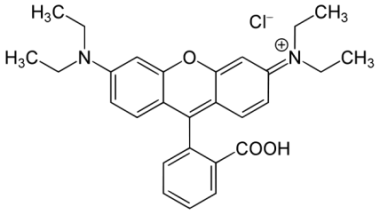
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyal ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda Montmorillonit K10 (MK10), Bakır (II) nitrat trihirat ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$), sodyum borhidrür ($NaBH_4$), polietilenimin $(C_2H_5N)_n$, hidrojen peroksit (H_2O_2) kimyasal madde olarak kullanılmıştır. Kataliz çalışmasında kullanılmak üzere metil oranj, metil sarısı ve rodamin B boyar maddeleri kullanılmıştır. Kullanılan sarf malzemeler, molekül yapıları ve kütleleri ile ve temin edildikleri firmalar çizelge 3.1'de verilmiştir. Tüm deneylerde ultra saf su (direnci 18 MΩ cm) kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin adı, molekül yapısı ve kütlesi ile temin edildikleri üretici firmalar

Adı	Molekül Yapısı	Molekül Kütlesi (g/mol)	Tedarikçi
Montmorillonit K10		360,31	Sigma-Aldrich
Bakır (II) nitrat trihidrat		241,60	Sigma-Aldrich
Sodyum bor hidrür		37,83	Sigma-Aldrich
Polietilenimin, dallanmış		25000	Sigma-Aldrich
Hidrojen peroksit		34,01	Merck
Metil oranj		327,33	Sigma-Aldrich

Metil sarısı		225,289	Sigma-Aldrich
Rhodamin B		479,02	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazların ad, marka/model ve kullanım gerekçeleri

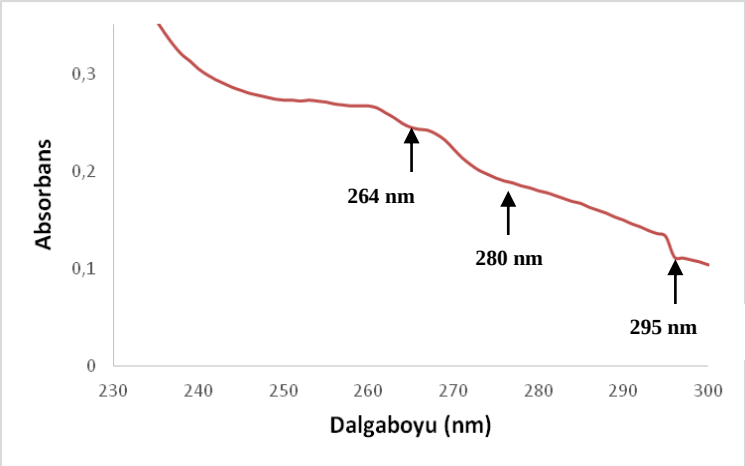
Cihaz Adı	Marka / Model	Kullanım Gerekçesi
XRD	Bruker D8 Advance	Malzemenin kristal yapısının analizi
FTIR	Perkin Elmer model 100 ATR	Malzemenin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi
SEM-EDX	Carl Zeiss EVO-LS 10	Malzeme içerisindeki elektron saçılım ve nitel/nicel elementel analizi
TGA		Malzemede sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımlarının belirlenmesi
BET		Malzemenin yüzey alanı ve mikro gözenek boyut analizi
UV-Vis	Shimadzu UV-1800	Boyar maddelerin kataliz çalışmaları

3.2. Deneysel Çalışma

3.2.1. Cu-PEI Nanoparçacığının Sentezlenmesi

1,6 Mm PEI stok çözeltisi hazırlanmıştır. 4 mL stok PEI çözeltisi ile 5 mL, 250 Mm $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ çözeltisi 5 dakika oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışımın toplam hacmi 40 mL oluncaya kadar saf su ilave edilmiştir. Daha sonra bakır iyonunun bakır oksite indirgemesi için çözeltiye 10 mL, 0,5 M $NaBH_4$ ilave edilmiştir (Kalidhasan ve ark., 2017). Bakır iyonunun indirgenmesi birkaç dakika içinde çözelti renginin maviden koyu maviye dönüşmesi ile gözlenmiştir (Díaz-Visurraga ve ark., 2012), tarafından yapılan çalışmada Cu nanoparçacıklarında görünür aralıkta hiçbir emilim gözlenmediğini, Mie'nin teorisine göre (dipol salınımı), ~264, 280, 288 ve 295 nm'de farklı geniş bantlar gözlendiğini belirtmiştir. Bu doğrultuda,

hazırlanan bakır nanoparçacıkların varlığı UV-Vis spektrometresinde 264 nm ve 295nm'de gözlenen bantlar ile kanıtlanmıştır (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Cu nanoparçacığına ait UV-Vis spektrumu.

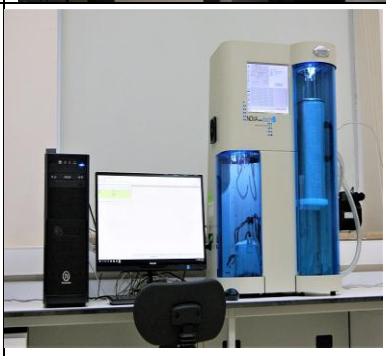
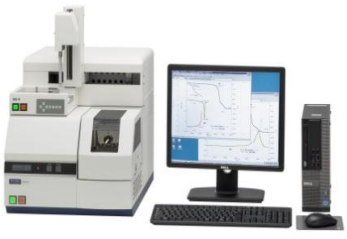
3.2.2. Cu-PEI Nanoparçacığının MK10 Üzerine Biriktirilmesi

10 g MK10 etüvde 2 saat 150 °C'de bekletilerek aktive edilmiş ve daha sonraki kullanımlar için cam şişelerde saklanmıştır. Belirli miktarda MK10 (5 g) ve 20 mL PEI-Cu nanoparçacık çözeltisi 10 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ve ardından 12 saat manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışım daha sonra süzülmüş, süpernatan pH nötr olana kadar su ile yıkanmış ve 60 °C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur (Kalidhasan ve ark., 2017).

3.2.3. Cu-PEI-MK10 Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Cu-PEI-K10 nanokompozitinin, istenilen özelliklere sahip bir malzeme olarak hazırlandığının tespiti için; X-Işını Difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX), Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazlarında karakterize edilmiştir.

Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan cihaz adları ve fotoğrafları ve deney koşulları.

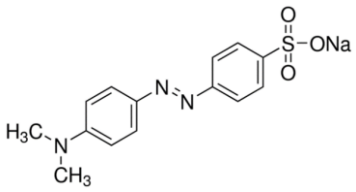
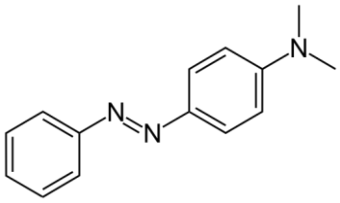
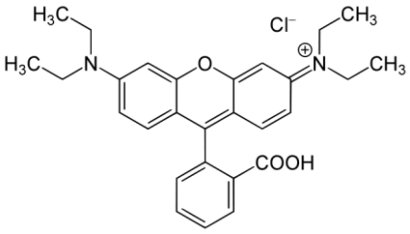
Cihaz Adı	Cihaz Fotoğrafı
XRD	
FTIR	
SEM-EDX	
BET	
TGA	

UV-Vis	

3.2.4. Cu-PEI-MK10 Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi

Yapılan çalışmada çevre kirleticisi olan boyar maddelerden, MO, MS ve RhB, H_2O_2 oksidanı ile Cu-PEI-MK10 nanokatalizörünün fenton reaksiyonları ile indirgenmiş ve çevreye daha zararsız yeni ürünlere dönüştürülmüştür. Heterojen kataliz yolu ile gerçekleşen reaksiyonda 35 µL H_2O_2 (%30) ve 30 mL boya çözeltisi (4×10^{-5} mol L^{-1}) karıştırılmış, ortama uygun miktarda Cu-PEI-MK10 ve su eklenerek indirgenme ortamı oluşturulmuştur. 2 dk bu karışım karıştırıldıktan sonra peryodik sürelerde UV-vis spektrofotometresinde MO, MS ve RhB için sırasıyla 465, 408, 554 nm'deki piklerin değişimi gözlenerek ölçümler alınmış ve indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

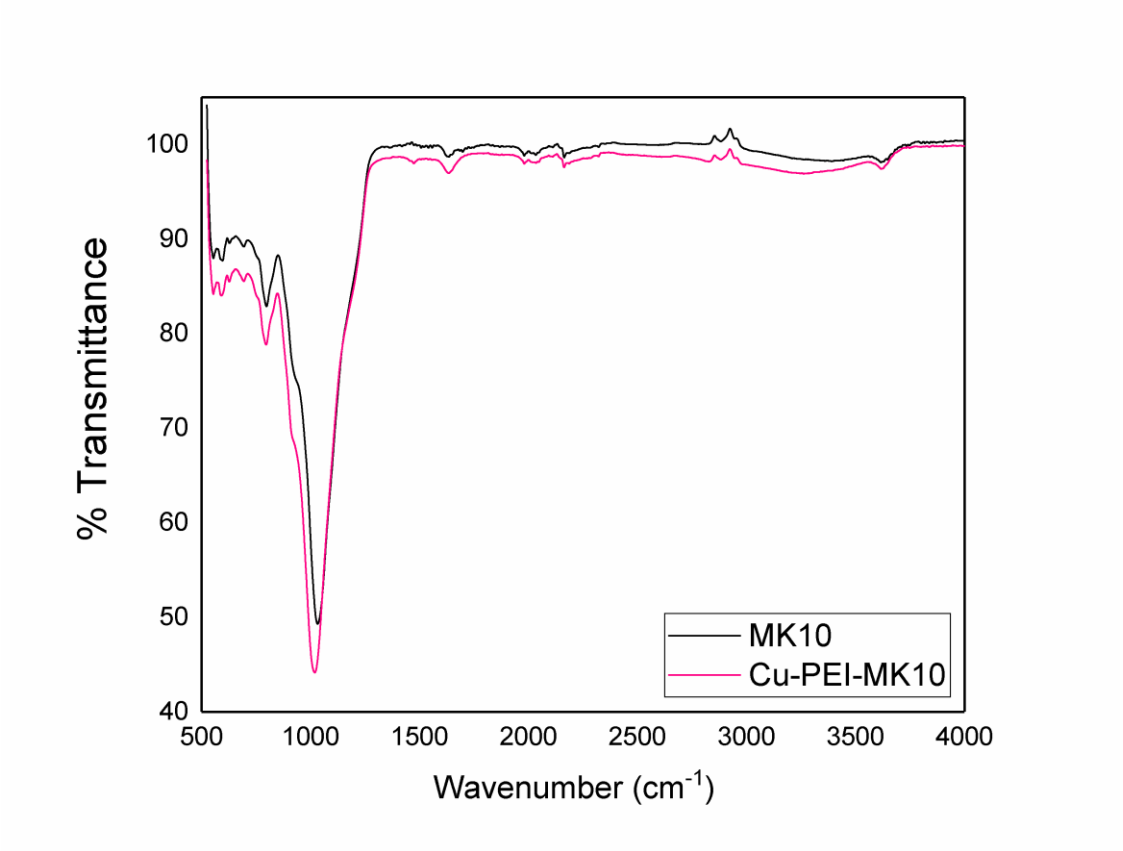
Çizelge 3.4. Boyaların adı, molekül yapısı, maksimum dalga boyları ve kimyasal sınıfı

Boya	Molekül Yapısı	λ_{max} (nm)	Kimyasal Sınıfı
Metil Oranj		465 nm	Azo Boya
Metil Sarısı		408nm	Azo Boya
Rodamin B		554 nm	Bazik Boya

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nanaoparçacık Karakterizasyonu

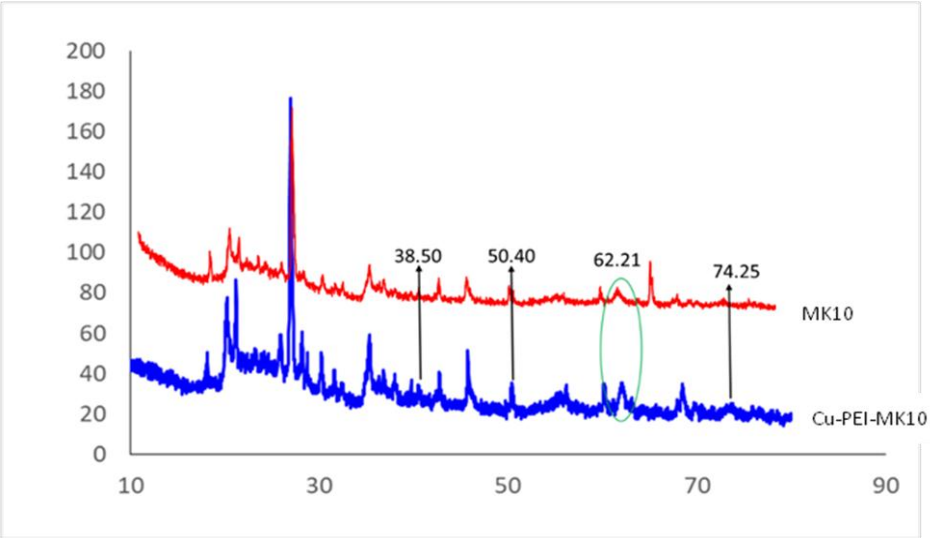
4.1.1. FTIR ile karakterizasyon



Şekil 4.1. MK10 ve Cu-PEI-MK10 a ait FTIR spektrumları.

MK10 ve Cu-PEI-MK10 a ait FTIR spektrumları Şekil 4.1. de görülmektedir. Her iki spektrumda da MK10 a ait karakteristik pik olan 3616 cm−1 (O–H stretching), 3352 cm−1 (inter-layer O–H stretching, H-bonding), 164 cm−1 (H–O–H bending), 1126 and 1036 cm−1 (Si–O stretching), 917 and 799 cm−1 (Al–OH stretching), 597 cm−1 and 450 cm−1 for Si–O pikleri bulunmaktadır. Cu-PEI-MK10 maddesine ait FTIR spektrumu da malzemenin büyük oranda benzerlik içermesi nedeni ile MK10 a ait spektrum ile büyük benzerlik göstermiştir. Bu spektrumda da MK10'un karakteristik pikleri bulunmaktadır ama iki malzeme arasındaki fark tespit edilememiştir. Bu spektrum montmorrilonit yapısının aydınlatılması için kullanılmıştır.

4.1.2. XRD



Şekil 4.2. MK10 ve Cu-PEI-MK10 XRD spektrumu

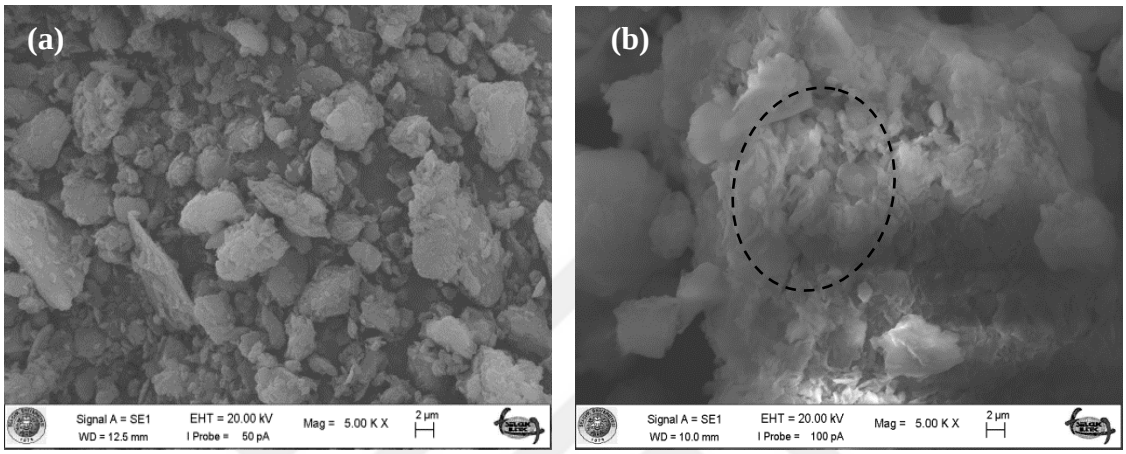
Şekil 4.2 de MK10 ve Cu-PEI-MK10 a ait XRD spektrumları görülmektedir. MK10 a ait XRD spektrumu ile gmodifiye hali olan Cu-PEI-MK10 nanokompozitine ait XRD spektrumu birbirinden oldukça farklı bir görünüm sergilemiştir. MK10 a ait spektrumda 62.21^{o} de görülen pik montmorrilonitin yapısından kaynaklanan karakteristik piktir. Bu pik aynı zamanda Cu-PEI-MK10 spektrumunda görülmektedir. Bunun yanında Cu-PEI-MK10 nanoparçacığına ait spektrumda 2θ değeri 38.50°, 50.40° ve 74.25° te pikler görülmektedir. Bu pikler MK10 a ait spektrumda bulunmamaktadır. Dolayısıyla MK10 un modifiye olduğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir. Ayrıca bu pikler yüzey merkezli kübik yapıda (fcc) kristal bakıra ait olup sırasıyla 111, 200 ve 220 düzlemlerini göstermektedir. Cu-PEI-MK10 nin parçacık büyüklüğü de XRD sonuçlarından hesaplanmış ve Scherrer eşitliği kullanılarak 10.026 nm bulunmuştur. (D_{111}), parçacık büyüklüğü için Scherrer eşitliği;

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta \cos\theta)}$$

Olup, eşitlikte D nm cinsinden parçacık büyüklüğü, β (0.0153) XRD spektrumunda bulunan maksimum yoğunluktaki (111) düzlemindeki pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliğinin ölçüsü, k Kristal şekli ile ilgili sabit (0.94), ve ʎ ve θ radyasyon dalga boyu (0.15406 nm) ve Bragg açısı (19,25o) olarak ifade edilmektedir (Das ve ark., 2018).

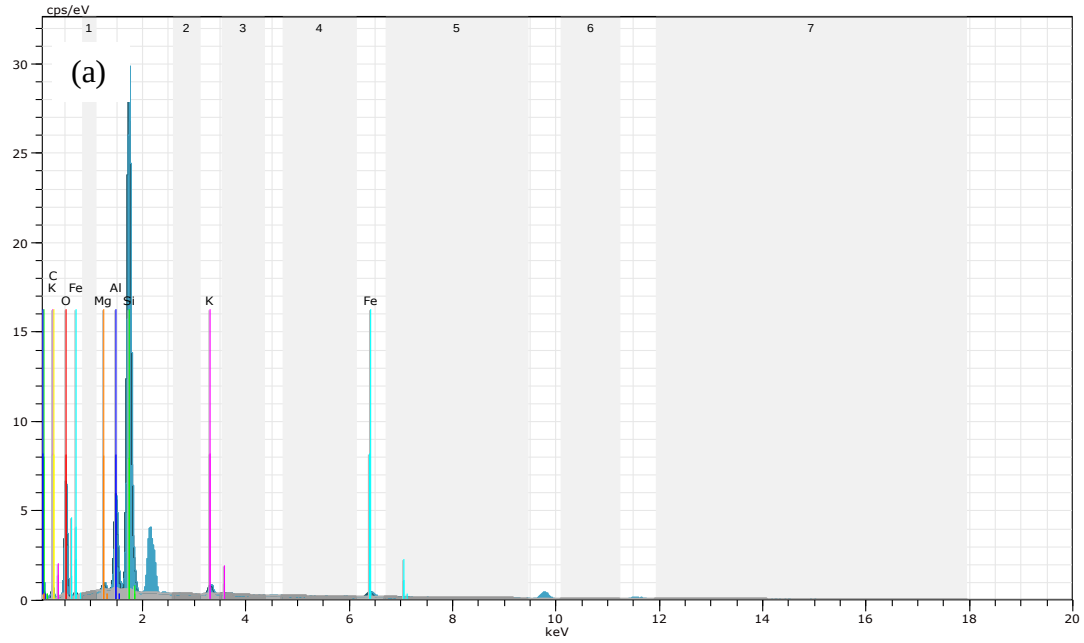
4.1.3. SEM-EDX

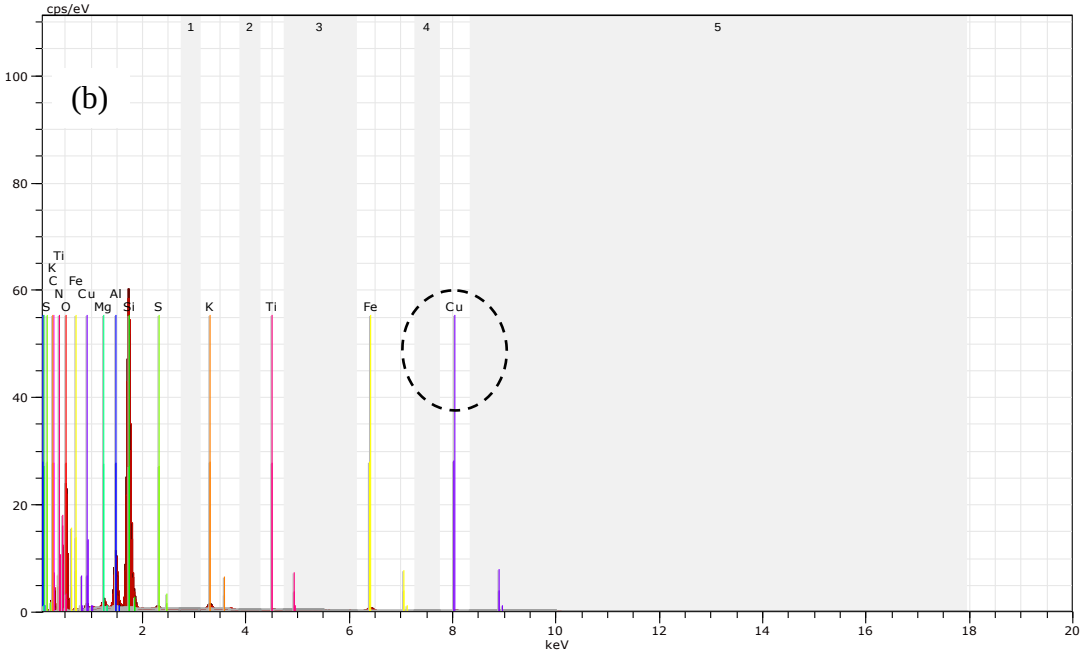
Cu-PEI nanoparçacıklarının MK10 kiline birikimi, SEM-EDX cihazında analiz edilmiştir. Şekil 4.3. (a), MK10 katmanlı yapılarını göstermektedir. Şekil 4.3. (b)'de katman yapılarının soyulması ile oluşan yeni SEM görüntüsü Cu-PEI-MK10 yapısıdır (Kalidhasan ve ark., 2017).

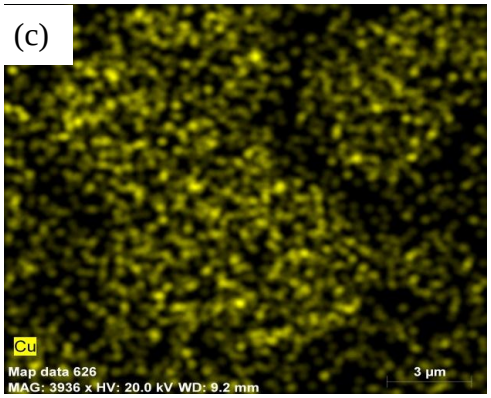


Şekil 4.3. MK10 ve Cu-PEI-MK10 SEM görüntüleri

Şekil 4.4.'de gösterildiği gibi (a)MK10 yapısının EDX yapısında Cu saptanmazken (b)Cu-PEI-MK10 EDX görüntüsünde Cu ölçülmesi, MK10 kilinin Cu ile başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermiştir. Yine Şekil 4.4. (c)'de gösterilen EDX haritalaması da, Cu-PEI-MK10 yapısında Cu birikimini doğrulamıştır.







Şekil 4.4. (a) MK10 ve (b), (c) Cu-PEI-MK10 EDX görüntüleri

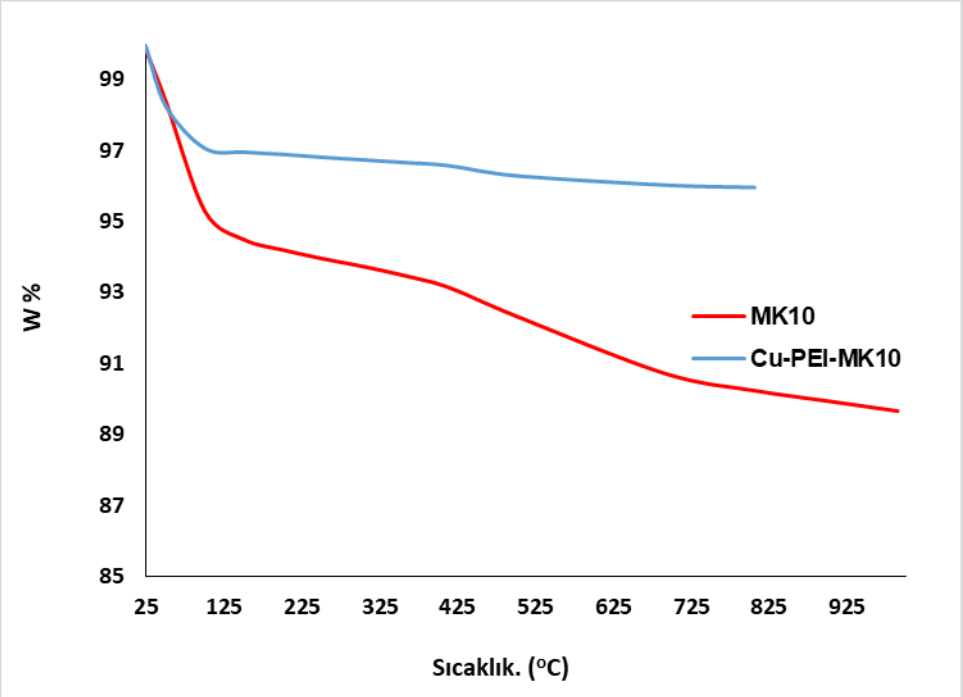
4.1.4 BET

Cu-PEI-MK10 nanokompozitinin yüzey alanı ve gözenek karakterizasyonu BET cihazında yapılmıştır. Elde edilen BET sonuçlarına göre; BET yüzey alanı 140.6827 m^2/g, gözenek hacmi 0.267521 cm^3/g ve gözenek büyüklüğü ise 7.60636 nm olarak bulunmuştur.

4.1.5 TGA

Cu-PEI-MK10 nanokompozitinin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımları TGA cihazı ile belirlenmiştir.

MK10 ve Cu-PEI-MK10 ye ait TGA ölçümleri yapılmış ve bu sayede sentezlenen maddenin termal kararlığı hakkında yorum yapılmıştır. Maddenin termal sağlamlığı ve kararlılığının ölçüsü olan termal analiz eğrilerine bakıldığı zaman bakır iyonları ile modifiye olan MK10 un daha kararlı olduğu, yani bakır modifiyeli nanoparçacığın termal sağlamlığının artırdığı görülmektedir. 25 ^oC ile 900 ^oC arasında yapılan ölçümlerde, Cu-PEI-MK10 nin kütle kaybı %.97, MK10 un ki ise %89 dur. Cu-PEI-MK10 nin kütle kaybının daha az olduğu, yani termal olarak daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin bakır ile MK10 yüzeyinin kuvvetli etkileşimi sayesinde yüzey ısıya karşı daha dayanıklı hale gelmesindendir.



Şekil 4.5. MK10 ve Cu-PEI-MK10'a ait TGA eğrileri

4.2. Kataliz Çalışmaları

Tekstil ve diğer endüstriyel atıklarından yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına karışarak tüm canlı sistemleri için son derece toksik sayılan MO, MS, RhB gibi boyar maddelerin atıksulardan arındırılması gerekmektedir (Rodríguez-Cabo ve ark., 2017). Yapılan tez çalışmasında Cu-PEI-MK10 nanokompozitinin, Fenton oksidasyon reaksiyonları yoluyla boya bozundurulması üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla H_2O_2 oksidan olarak kullanılmış ve kimyasal kataliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Cu-PEI-MK10 kompoziti fenton katalizörü olarak hazırlanmıştır. Katalizör yapısında bulunan MK10, Cu nanoparçacıkların kümelenerek bir araya gelmesini engelleyerek, nano ölçekte gösterdikleri etkinliklerini korumalarını sağlamıştır. Dallanmış PEI ise sahip olduğu amino grupları sayesinde bakır ile komplek yapma özelliğine sahiptir. Bu sayede sulu çözeltilerde kararlı süspansiyonlar oluşturarak Cu nanoparçacıkların sentezlenmesini kolaylaştırmaktadır (Kalidhasan ve ark., 2017). Bu çalışmada sentezlenen CuNPlar, Fenton sürecinde bahsedilen reaksiyon döngüsünde H_2O_2 ile etkileşerek hidroksil radikallerinin ($OH^{\bullet}$) üretiminde rol oynamıştır. Oluşan hidroksil radikali ($HO^{\bullet}$), RH gibi doymamış boya molekülünü parçalayarak boya molekülündeki kromofor veya kromojen yapıyı yok ederler. Böylece bu boyalar kimyasal olarak bozunarak renksiz hale gelirler.

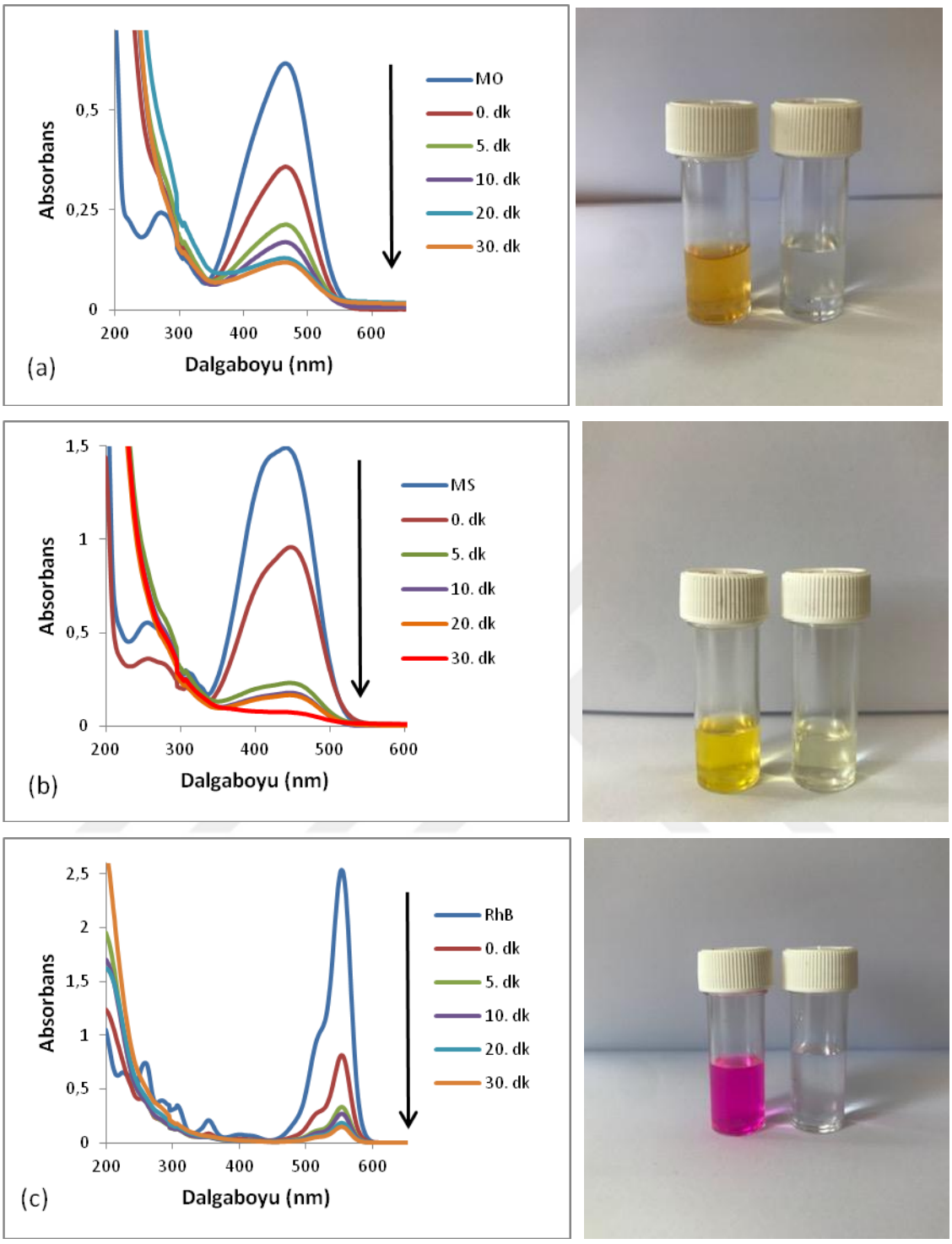
$$\text{Organik Kirletici} + H_2O_2 \xrightarrow{\text{Cu-PEI-MK10}} \text{Ara Maddeler}$$

$$\text{Ara Maddeler} + H_2O_2 \xrightarrow{\text{Cu-PEI-MK10}} \text{İnorganik Tuzlar}$$

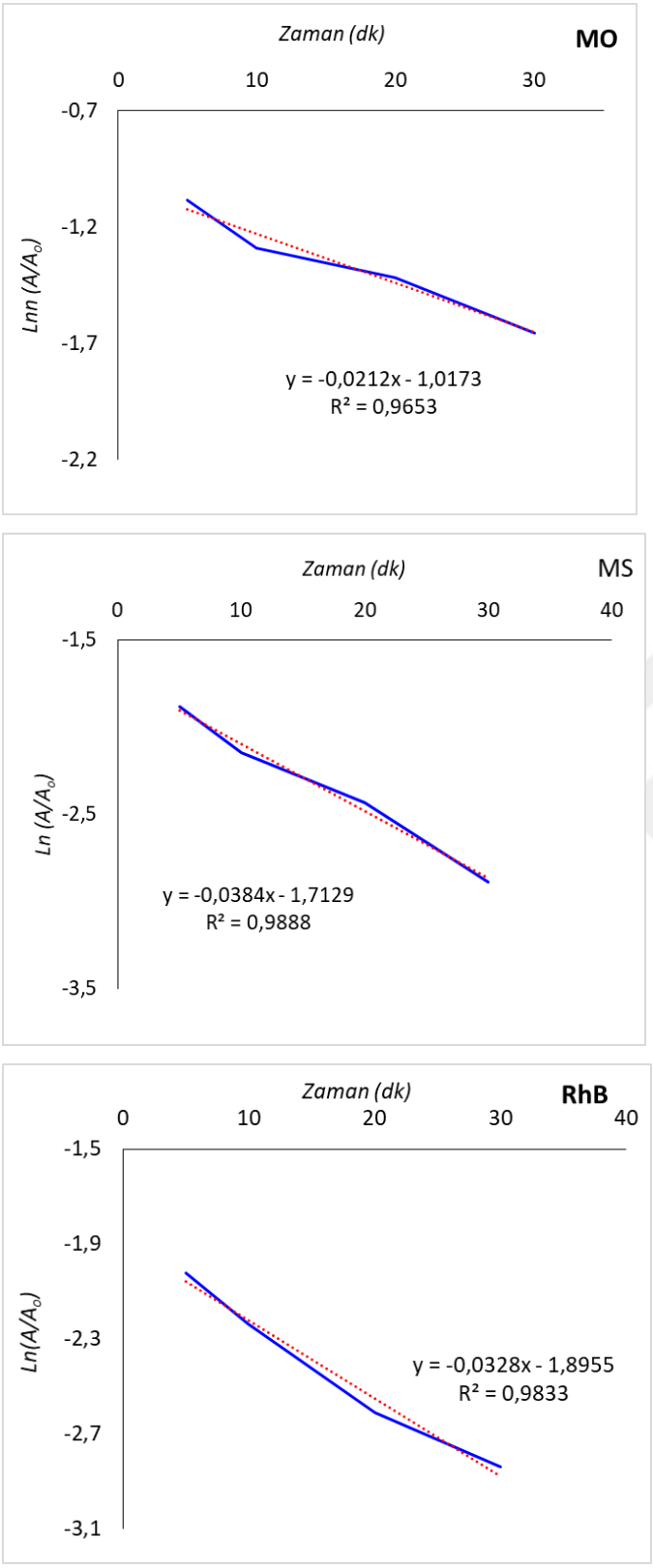
(Munoz ve ark., 2015)

Katalitik oksidasyon çalışmasında H_2O_2 oksidan olarak kullanılmıştır. Hidrojen peroksit (H_2O_2), çeşitli inorganik/organik kirleticilerin tedavisinde güçlü bir oksidan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık sulardan sülfitler, hipokloritler, nitritler, siyanürler ve klor gibi pek çok kirleticicnin uzaklaştırılma işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003).

Bu tez çalışmasında, Cu-PEI-MK10 nanokompozitinin kimyasal katalizör etkinliği, MO, MS, RhB boyalarının bozunması üzerinde denenmiş ve belirlenmiştir. Şekil 4.5'de bu üç boyanın katalitik bozunmasına ait UV–visible spektrumları (a) ve renk değişimleri (b) gösterilmektedir.



Şekil 4.5. (a) MO, (b) MS ve (c) RhB boyalarının bozunmalarına ait UV-VIS spektrumları ve bozunmadan önce ve sonraki renkleri



Şekil 4.6. (a) MO, (b) MS ve (c) Rhb boyalarına ait kinetik eğrileri.

RhB, MO ve MS boyaları için hesaplanan kinetik veriler birinci mertebeden reaksiyon eşitliklerine uygulanmış ve grafikler elde edilmiştir. Bu grafikler Şekil 4.6 da

görülmektedir. Kinetik parametreleri belirlemek için kullanılan, t=0 anında yani başlangıçtaki absorbans A_0 ve t anındaki absorbans A_t, hız sabiti de k olarak ifade edilirse;

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt$$

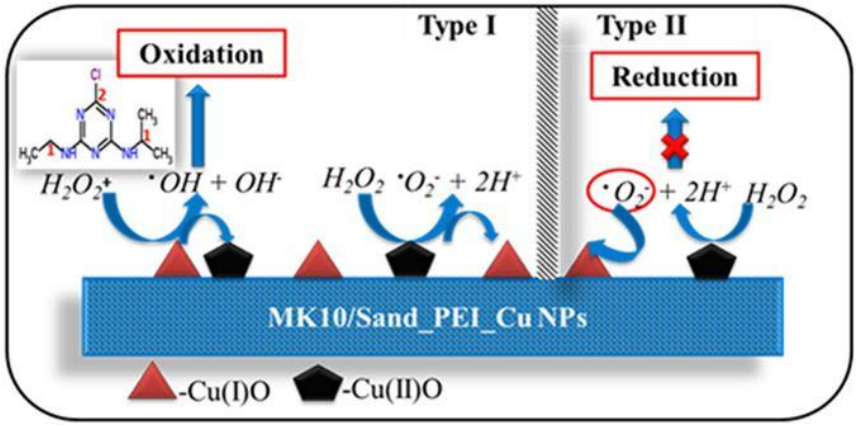
Eşitlikleri kullanılarak hız sabiti hesaplanabilmektedir. Bu eşitliklerde C_0 ve C_t (mg/mL) sırasıyla boya çözeltisinin başlangıç ve son derişimleri, k (min^{-1}) hız sabitini ifade etmektedir. Hız sabiti $Ln(A_t/A_0)$ ile t arasında çizilen grafikten hesaplanabilmektedir. RhB, MO ve MS boyaları için grafiğin eğiminden hesaplanan k değerleri sırasıyla 0.0328, 0.0212 ve 0.0384 tür. Bu değerlerden yola çıkarak bu çalışmada sentezlenen MK10 katkılı naokompozit maddesinin bu boyaların bozunması için kullanılabildiği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında kompozit nanomalzeme olarak bilinen ve birçok uygulama alanına sahip olan Cu-PEI-MK10 nanokompozitinin sentezi kimyasal ıslak yöntem olan çözelti ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen kompozitin detaylı karakterizasyonundan sonra kimyasal katalitik özellikleri araştırılmıştır.

Boyaların degredasyonu için optimum değerler H_2O_2 (%30) için 35 µL, 15 ppm boya (MO, MS, RhB) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitin bilinen miktarına, bu boyalar eklenerek karıştırılmış ve ardından H_2O_2 ile Fenton reaksiyonu gerçekleştirmesi sağlanmıştır. Gerçekleşen reaksiyon sonucunda Cu-PEI-MK10 nankompozitinin fenton katalizörü olarak boyalar üzerindeki katalitik etkisi belirlenmiştir. Bozunma, UV-Vis spektrometresinde λ_{max} değişimi ile takip edilmiştir. Boyaların nanokompozitin fenton katalizörü olarak kullanıldığı işlemde iki reaksiyon mekanizması ile bozulduğu tahmin edilmektedir (oksidasyon ve indirgenme). Demir içermeyen metal tür (Cu) kullanılan bu çalışmada, boyaların bozunumu H_2O_2'nin hem oksidan hem de indirgeyici olarak kullanılmasıyla kolayca başarılır.



Şekil 5.1. Cu-PEI-MK10 nanokompozitinin boya bozunumu için gerçekleştirdiği reaksiyon mekanizmaları (Kalidhasan ve ark., 2017)

Yapılan çalışmalar sonucunda bu malzemenin kullanılacağı alana göre etkin heterojen katalitik özelliğe sahip olduğu ve bunun kullanılan boyaların kimyasal özelliklerine benzerlik taşıyan farklı zararlı maddelerin de bozunmasında kullanılacağı gösterilmiştir. Dolayısıyla istenen katalitik aktiviteye sahip nanokompozitin kimyasal

ıslak yöntem ile ile düşük sıcaklıkta, az miktarda ve çeşitlilikte kimyasal kullanarak sentezlenebileceği ve en uygun nano yapının elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada sentezlenen nanokompozitin üç boya için bozunma çalışmaları kimyasal kataliz yolu ile gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında fotokataliz çalışmaları da yapılıp iki sonucun kıyaslanması sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

Adams, F. C. ve Barbante, C., 2013, Nanoscience, nanotechnology and spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86, 3-13.

Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L. ve Ikram, S., 2016, A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise, *Journal of advanced research*, 7 (1), 17-28.

Bee, S.-L., Abdullah, M., Bee, S.-T., Sin, L. T. ve Rahmat, A., 2018, Polymer nanocomposites based on silylated-montmorillonite: A review, *Progress in Polymer Science*, 85, 57-82.

Bethi, B., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A. ve Gumfekar, S. P., 2016, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 109, 178-189.

Bilal, M., Rasheed, T., Nabeel, F., Iqbal, H. M. ve Zhao, Y., 2019, Hazardous contaminants in the environment and their laccase-assisted degradation–A review, *Journal of environmental management*, 234, 253-264.

Bokare, A. D. ve Choi, W., 2014, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes, *Journal of hazardous materials*, 275, 121-135.

Cecilia, J., García-Sancho, C., Vilarrasa-García, E., Jiménez-Jiménez, J. ve Rodriguez-Castellón, E., 2018, Synthesis, characterization, uses and applications of porous clays heterostructures: a review, *The Chemical Record*, 18 (7-8), 1085-1104.

CEYLAN, D. D. Z., 2019, Fenolik türevlerin substutient tür/sayı ve pozisyonlarının bazı ileri oksidasyon prosesleriyle toksisite giderimi üzerine etkilerinin incelenmesi.

Chen, C.-C. ve Kuo, P.-L., 2006, Gold nanoparticles prepared using polyethylenimine adsorbed onto montmorillonite, *Journal of colloid and interface science*, 293 (1), 101-107.

Chen, J., Li, G., He, Z. ve An, T., 2011, Adsorption and degradation of model volatile organic compounds by a combined titania–montmorillonite–silica photocatalyst, *Journal of hazardous materials*, 190 (1-3), 416-423.

Cheng, M., Lai, C., Liu, Y., Zeng, G., Huang, D., Zhang, C., Qin, L., Hu, L., Zhou, C. ve Xiong, W., 2018, Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 368, 80-92.

Cookson, J., 2012, The preparation of palladium nanoparticles, *Platinum Metals Review*, 56 (2), 83-98.

Das, T. K., Ganguly, S., Bhawal, P., Mondal, S. ve Das, N. C., 2018, A facile green synthesis of silver nanoparticle-decorated hydroxyapatite for efficient catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction, *Research on Chemical Intermediates*, 44 (2), 1189-1208.

Daud, N., Ahmad, M. ve Hameed, B., 2010, Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 165 (1), 111-116.

Demirci, S. ve Sahiner, N., 2015, The use of metal nanoparticle-embedded poly (ethyleneimine) composite microgel in the reduction of nitrophenols, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226 (3), 64.

Díaz-Visurraga, J., Daza, C., Pozo, C., Becerra, A., von Plessing, C. ve García, A., 2012, Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy, *International journal of Nanomedicine*, 7, 3597.

Ding, H., Li, Y., Lu, A., Jin, S., Quan, C., Wang, C., Wang, X., Zeng, C. ve Yan, Y., 2010, Photocatalytically improved azo dye reduction in a microbial fuel cell with rutile-cathode, *Bioresource technology*, 101 (10), 3500-3505.

Emmert III, F. L., Thomas, J., Hon, B. ve Gengenbach, A. J., 2008, Metalloporphyrin catalyzed oxidation of methyl yellow and related azo compounds, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (8), 2243-2251.

Eren, Z., Acar, F. N. ve Ince, N. H., 2010, Fenton and Fenton-like oxidation of CI Basic Yellow 51: a comparative study, *Coloration Technology*, 126 (6), 337-341.

Fan, M., Wang, R., Jia, S., Xing, H., Yang, Q. ve Jia, Z., 2018, Controllable synthesis of iron nanoparticles on polyethylenimine-modified montmorillonite: Dependence on the amine protonation extent, *Applied Clay Science*, 162, 418-427.

Freitas, T. K. F. S., Almeida, C. A., Manholer, D. D., Geraldino, H. C. L., de Souza, M. T. F. ve Garcia, J. C., 2018, Review of utilization plant-based coagulants as alternatives to textile wastewater treatment, In: Detox Fashion, Eds: Springer, p. 27-79.

Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M. ve Antonucci, P., 2017, Supported catalysts for CO2 methanation: a review, *Catalysts*, 7 (2), 59.

Gao, F., 2004, Clay/polymer composites: the story, *Materials today*, 7 (11), 50-55.

Garrido-Ramírez, E., Theng, B. ve Mora, M., 2010, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review, *Applied Clay Science*, 47 (3-4), 182-192.

Haque, E., Jun, J. W. ve Jhung, S. H., 2011, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of hazardous materials*, 185 (1), 507-511.

Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A. ve Madeira, L. M., 2010, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (1-2), 10-26.

Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M. ve Pandit, A. B., 2016, A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches, *Journal of environmental management*, 182, 351-366.

Idrissi, M., Miyah, Y., Lahrichi, A., Chaouch, M. ve Zerrouq, F., 2014, Preparation and characterisation a catalytic system cu-clay for catalytic oxidation of methyl orange with H2O2, *International Journal of Innovative Research in Science. Engineering and Technology*, 3, 2303-2308.

Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H. ve Kalaskar, M. G., 2019, Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 101174.

Kalidhasan, S., Dror, I. ve Berkowitz, B., 2017, Atrazine degradation through PEI-copper nanoparticles deposited onto montmorillonite and sand, *Scientific reports*, 7 (1), 1415.

Kami, D., Takeda, S., Makino, H., Toyoda, M., Itakura, Y., Gojo, S., Kyo, S., Umezawa, A. ve Watanabe, M., 2011, Efficient transfection method using deacylated polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles, *Journal of Artificial Organs*, 14 (3), 215.

Kant, R., 2011, Textile dyeing industry an environmental hazard.

Karthik, T. ve Gopalakrishnan, D., 2014, Environmental analysis of textile value chain: an overview, In: Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing, Eds: Springer, p. 153-188.

Katheresan, V., Kansedo, J. ve Lau, S. Y., 2018, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of environmental chemical engineering*.

Keat, C. L., Aziz, A., Eid, A. M. ve Elmarzugi, N. A., 2015, Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles, *Bioresources and Bioprocessing*, 2 (1), 47.

Khehra, M. S., Saini, H. S., Sharma, D. K., Chadha, B. S. ve Chimni, S. S., 2006, Biodegradation of azo dye CI Acid Red 88 by an anoxic–aerobic sequential bioreactor, *Dyes and Pigments*, 70 (1), 1-7.

Kumar, B. S., Dhakshinamoorthy, A. ve Pitchumani, K., 2014, K10 montmorillonite clays as environmentally benign catalysts for organic reactions, *Catalysis Science & Technology*, 4 (8), 2378-2396.

Liu, L., Bilal, M., Duan, X. ve Iqbal, H. M., 2019, Mitigation of environmental pollution by genetically engineered bacteria—Current challenges and future perspectives, *Science of The Total Environment*.

Ma, Y., Jin, X., Zhou, M., Zhang, Z., Teng, X. ve Chen, H., 2003, Chemiluminescence behavior based on oxidation reaction of rhodamine B with cerium (IV) in sulfuric acid medium, *Analytica chimica acta*, 489 (2), 173-181.

Mishra, N. S., Reddy, R., Kuila, A., Rani, A., Mukherjee, P., Nawaz, A. ve Pichiah, S., 2017, A review on advanced oxidation processes for effective water treatment, *Current World Environment*, 12 (3), 470.

Moraes, J. D. D., Bertolino, S. R. A., Cuffini, S. L., Ducart, D. F., Bretzke, P. E. ve Leonardi, G. R., 2017, Clay minerals: properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—a review, *International journal of pharmaceutics*, 534 (1-2), 213-219.

Munoz, M., De Pedro, Z. M., Casas, J. A. ve Rodriguez, J. J., 2015, Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation–a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 249-265.

Nawaz, M. S. ve Ahsan, M., 2014, Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment, *Alexandria Engineering Journal*, 53 (3), 717-722.

Neyens, E. ve Baeyens, J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of hazardous materials*, 98 (1-3), 33-50.

Nidheesh, P., 2015, Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review, *RSC Advances*, 5 (51), 40552-40577.

Pavithra, K. G., Kumar, S. ve Jaikumar, V., 2019, Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.

Reddy, D. H. K., 2017, Water Pollution Control Technologies.

Rodríguez-Cabo, B., Rodríguez-Palmeiro, I., Corchero, R., Rodil, R., Rodil, E., Arce, A. ve Soto, A., 2017, Photocatalytic degradation of methyl orange, methylene blue and rhodamine B with AgCl nanocatalyst synthesised from its bulk material in the ionic liquid [P6 6 6 14] Cl, *Water Science and Technology*, 75 (1), 128-140.

Shahadat, M. ve Isamil, S., 2018, Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review, *RSC Advances*, 8 (43), 24571-24587.

Shanker, U., Rani, M. ve Jassal, V., 2017, Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials, *Environmental chemistry letters*, 15 (4), 623-642.

Sidorov, S. N., Bronstein, L. M., Valetsky, P. M., Hartmann, J., Cölfen, H., Schnablegger, H. ve Antonietti, M., 1999, Stabilization of metal nanoparticles in aqueous medium by polyethyleneoxide–polyethyleneimine block copolymers, *Journal of colloid and interface science*, 212 (2), 197-211.

Signori, A. M., Santos, K. d. O., Eising, R., Albuquerque, B. L., Giacomelli, F. C. ve Domingos, J. B., 2010, Formation of catalytic silver nanoparticles supported on branched polyethyleneimine derivatives, *Langmuir*, 26 (22), 17772-17779.

Singh, R. L., Singh, P. K. ve Singh, R. P., 2015, Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes–A review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 21-31.

Singh, S. B. ve Tandon, P. K., 2014, Catalysis: a brief review on nano-catalyst, *J Energy Chem Eng*, 2 (3), 106-115.

Solís, M., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N. ve Flores, M., 2012, Microbial decolouration of azo dyes: a review, *Process Biochemistry*, 47 (12), 1723-1748.

Xue, X., Hanna, K. ve Deng, N., 2009, Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide, *Journal of hazardous materials*, 166 (1), 407-414.

Yaseen, D. ve Scholz, M., 2019, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review, *International journal of environmental science and technology*, 16 (2), 1193-1226.

Zhao, S., Jia, H., Nulaji, G., Gao, H., Wang, F. ve Wang, C., 2017, Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on Fe3+-montmorillonite surface under visible light: Degradation kinetics, mechanism, and toxicity assessments, *Chemosphere*, 184, 1346-1354.

Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S. ve Zhang, J. R., 2019, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science*, 169, 48-66.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Büşra Başpınar
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Aksaray / 25.07.1991
Telefon : 0554 940 25 79
Faks : -
e-mail : busrabaspinar@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Hazım Kulak Anadolu Lisesi	2009
Üniversite	:	Dokuz Eylül Üniversitesi	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2015	Semerkand Plastik LTD. ŞTİ.	Ar-Ge ve Kalite Sorumlusu
2017	Safa Tarım A.Ş.	Ar-Ge Uzmanı

UZMANLIK ALANI
Kimya

YABANCI DİLLER
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR
Baspinar, B., Gubbuk, İ.,H., 2018, Demir İyon Modifiyeli Montmorillonit Nanokompozitinin Sentezlenmesi ve Seçili Pestisitlerin Bozunumunda Katalizör Olarak Kullanılması, 1st International Congreass on Plant Bıology, Poster Sunumu, Sözlü Sunum

Baspinar, B., Gubbuk, İ.,H., 2018,Bakır/Montmorillonit Nanokompozitinin Sentezi ve Su Arıtımında Katalizör Olarak Kullanımı, 1st International Congreass on Plant Bıology, Poster Sunumu

Baspinar, B., Gubbuk, İ.,H., 2018, Metal Ion Modified montmorillonite Catalysts on The Degradation of Selected Pesticides, 7th Moleculer Biologyand Biotechnology Congress, Poster Sunumu