

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EDTA MODİFİYE EDİLMİŞ BİFONKSİYONEL TiO_2 'İN SENTEZİ VE
METAL İYONLARININ ADSORPSİYONU İLE ORGANİK BİLEŞİKLERİN
FOTOKATALİTİK YIKIMI AMACIYLA KULLANIMI

Esra PORGALI TÜZER

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

MAYIS-2018

Tezin Başlığı: EDTA modifiye edilmiş bifonksiyonel TiO₂'in sentezi ve metal iyonlarının adsorpsiyonu ile organik bileşiklerin fotokatalitik yıkımı amacıyla kullanımı

Hazırlayan: Esra PORGALI TÜZER

Sınav Tarihi: 3 MAYIS 2018

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:

Prof.Dr. Sema ERDEMOĞLU

İnönü Üniversitesi

Prof.Dr. Bilsen TURAL

Dicle Üniversitesi

Prof.Dr. Servet TURAL

Dicle Üniversitesi

Prof.Dr. Selim ERDOĞAN

İnönü Üniversitesi

Doç.Dr. Funda OKUŞLUK

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘EDTA modifiye edilmiş bifonksiyonel TiO₂’ın sentezi ve metal iyonlarının adsorpsiyonu ile organik bileşiklerin fotokatalitik yıkımı amacıyla kullanımı’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Esra PORGALI TÜZER

ÖZET

Doktora Tezi

EDTA modifiye edilmiş bifonksiyonel TiO_2 'in sentezi ve metal iyonlarının adsorpsiyonu ile organik bileşiklerin fotokatalitik yıkımı amacıyla kullanımı

Esra PORGALI TÜZER

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
218+xiv sayfa
2018

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Bu tez kapsamında, anataz-kristal veya amorf TiO_2 , EDTA katkılı/katkısız olarak sırasıyla reflaks ve sol-jel yöntemle sentezlendi ve eş zamanlı olarak sulu ortamda bulunan Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu ve Disperse Red 65'in fotokatalitik yıkımı için kullanılarak “bifonksiyonel” materyal sentezi amaçlandı. Sentezlenen bu bifonksiyonel materyal ayrıca, farklı matriks ortamlarında bulunan düşük derişimdeki Cu^{2+} iyonlarının katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile ayrılması ve deriştirilmesi amacıyla adsorbent olarak kullanıldı. Sentezlenen bifonksiyonel (adsorbent-SPE/fotokatalizör) materyaller, XRD, BET, SEM-EDX, partikül boyut dağılımı için DLS, UV-Vis spektrofotometre, FTIR ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edildi. Gerek kristal ve gerekse amorf yapılı TiO_2 'e EDTA'nın katkılanmasıyla Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorpsiyon koşulları pH, adsorbent miktarı, süre, kirlilik derişimi, matriks etkisi ve elüsyon çözeltisine karşı optimize edilmiş ve amorf yapılı EDTA- TiO_2 sulu ortamdan bulunan 10 mg/L Cu^{2+} iyonlarını 5 dk gibi kısa bir sürede %90'dan fazla adsorbe etmiştir. Anataz veya amorf yapılı EDTA- TiO_2 ortamda Cu^{2+} yokken düşük fotokatalitik aktivite gösterirken, sulu ortama Cu^{2+} iyonlarının eklenmesiyle fotokatalitik aktivite artmıştır. Amorf yapılı EDTA- TiO_2 Cu^{2+} iyonlarının varlığında Disperse red 65 boyasını 4 saat UV ışık altında UV/Vis ve TOC ölçümlerine göre %100 parçalarken, görünür ışık altında 8 saat sonunda yaklaşık %92 oranında parçalamıştır.

Anahtar kelimeler: Metal iyonu adsorpsiyonu, Cu^{2+} , katı faz ekstraksiyonu (SPE), kristal ve amorf TiO_2 , EDTA katkılı TiO_2 , fotokataliz, Disperse Red 65

ABSTRACT

ph. D. Thesis

Synthesis of EDTA-modified bifunctional TiO₂ and its use for adsorption of metal ions and photocatalytic degradation of organic compounds

ESRA PORGALI TÜZER

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
218+xiv pages

2018

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

In this thesis, anatase TiO₂ as crystal and amorphous phases, doped with EDTA were synthesized by reflux and sol-gel method, respectively. Simultaneous adsorption of Cu²⁺ ions in aqueous media and photocatalytic degradation of Disperse Red 65 using ‘bifunctional’ material synthesis was aimed. Also this synthesized bifunctional material, was used as an adsorbent material to separate and concentrate Cu²⁺ ions at low concentration in different matrix media by solid phase extraction (SPE). The synthesized bifunctional (adsorbent-SPE/photocatalyst) materials were characterized by XRD, BET, SEM-EDX, DLS for particle size distribution, UV-Vis spectrophotometer, FTIR and zeta potential measurements. Both the crystal and the amorphous TiO₂ are doped with EDTA, the adsorption rate and adsorption capacity of Cu²⁺ ions are increased. Adsorption conditions were optimized against to pH, amount of adsorbent, contact time, concentration of Cu²⁺ ions, organic and inorganic matrix effects and type of elution solution and concentration of the amorphous EDTA-TiO₂. 10 mg/L Cu²⁺ ions in the different matrix solutions adsorbed over 90% in a short time of 5 min on the amorphous EDTA-TiO₂. When the anatase or amorphous EDTA-TiO₂, media without Cu²⁺ showed low photocatalytic activity, the addition of Cu²⁺ ions to the aqueous medium increased the photocatalytic activity. In the presence of Cu²⁺ ions, amorphous EDTA-TiO₂ degraded 100% of the Disperse Red 65 dye under UV light in 4 hours, and about 92% under visible light in 8 hours, according to UV/Vis spectrophotometric and TOC analysis.

Key Words: Metal ion adsorption, Cu²⁺, solid phase extraction (SPE), crystal and amorphous TiO₂, EDTA doped TiO₂, photocatalysis, Disperse Red 65

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunu öneren, çalışmanın her aşamasında hem bilimsel hem de manevi desteğini benden esirgemeyen, çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan, bana inanan ve güvenen, bilimsel çalışmalarda öngörülerine inandığım ve olduğum konumdan beni bir adım ötesine götüren sevgili danışman hocam Sayın Prof.Dr. Sema ERDEMOĞLU'na;

Materyallerin sentezlenmesi aşamasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve aynı ortamı paylaştığım hocam Doç.Dr. Funda OKUŞLUK, Arş.Gör.Dr. F. Bilge EMRE ve laboratuvar arkadaşlarım Emrah AKGEYİK, Hatice Çağlar YILMAZ, Ceren İLHAN, Kübra AYHAN ve Ayla KAÇMAZ'a, BET ölçümlerinde benden yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr. Funda ATALAY'a BET ölçümlerini bizzat yapan Dr.Öğr.Üyesi Harun KAYA'a, çok yoğun olmasına rağmen beni hiçbir zaman geri çevirmeyen ve her zaman bana yardımcı olan Sayın Hocam Prof.Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye, yine benden yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr. Burhan ATEŞ'e, tezin bazı çalışmalarında zor anımda benden yardımını esirgemeyen ve elinden geleni yapan Sayın Hocam Prof.Dr. Selim ERDOĞAN'a, benim için her zaman ayrı bir yeri olan, beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan ve her zaman beni destekleyen çok değerli Sayın Hocam Doç.Dr.S.Ebru BÜYÜKTUNCEL'e,

Sentezlenen malzemelerin karakterizasyon ve spektroskopik çalışmalarda bana yardımcı olan İBTAM personellerine,

Tezim boyunca babacan tavırları ile bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve bursiyer olarak yer aldığım 214M432 numaralı TÜBİTAK projesinin yöneticisi olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na ve Maden Mühendisliği Tübitak proje ekibinden Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ, Arş. Gör. Turan UYSAL'a,

214M432 numaralı projede bursiyer olarak yer almamı sağlayan TÜBİTAK'a, tezin deneysel çalışmalarında kullanılan bazı demirbaş ve sarf malzemelerin alımını sağlayarak büyük katkı sunan, 2016/36 ve 2016/60 numaralı güdümlü-araştırma projelerini destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen Ailem'e, tezimin son aşamasında elinden geldiğince beni yalnız bırakmayan ve her türlü desteğini üzerimden eksik etmeyen sevgili eşim Sercan TÜZER'e ve yukarıda ismi geçen herkese SONSUZ TEŞEKKÜRLER.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tez Çalışmasının Amacı.....	12
1.2. Tezin Kapsamı.....	13
1.3. Literatür Özeti.....	14
1.3.1. Fonsiyonel Grup Olarak Kullanılan EDTA ile İlgili Özetler.....	14
1.3.2. Cu^{2+} Kirliliğinin Giderimi İle İlgili Özetler.....	16
1.3.3. Cu^{2+} Zenginleştirmesinde Kullanılan Organik ve İnorganik Adsorbentlerin Özellikleri.....	19
2. KURAMSAL TEMELLER.....	27
2.1. Atık Sular ve Kirlilik Kaynakları	27
2.2. Sularda Ağır Metal Kirlilikleri ve Toksik Etkileri	29
2.3. Atık Sulardan Ağır Metallerin Arıtılmasında Kullanılan Teknikler.....	38
2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	42
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	44
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği ve Kullanılan Modeller.....	46
2.7. Ağır Metallerin Adsorpsiyon ile Giderilmesi.....	48
2.8. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda Nanomateryallerin Kullanımı....	48
2.9. Metaloksitlerin Yüzey Modifikasyonu.....	58
2.10. Cu^{2+} İyonlarının TiO_2 Yüzeyine Tutunma Mekanizması.....	62
2.11. Adsorbentten Ağır Metal İyonlarının Geri Kazanımı ve Materyalin Yeniden Kullanılabilirliği.....	64
2.12. Ağır Metallerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi.....	64
2.12.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon (LLE).....	65
2.12.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE).....	66
2.12.3. Katı faz ekstraksiyon tekniği (SPE).....	67
2.12.4. Mikro Ekstraksiyon Teknikleri.....	70
2.13. Dirençli Organik Kirlilikler.....	71

2.13.1.	Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri.....	72
2.14.	İleri Oksidasyon Teknikleri (İOP).....	73
2.14.1.	Kimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri.....	74
2.14.2.	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri.....	74
2.14.3.	Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri.....	74
2.15.	Heterojen Katalizörlerin Genel Özellikleri.....	76
2.16.	Titanyumdioksidin (TiO ₂) Hazırlanması ve Uygulanması.....	77
2.17.	Sentezlenen Adsorbentlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler.....	81
2.18.	Organik ve İnorganik Maddelerin Tayininde Kullanılan Analitik Teknikler	84
2.19.	Analitik Performans ile İlgili Terimler.....	89
3.	METOT ve YÖNTEM.....	92
3.1.	Materyal.....	92
3.1.1.	Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Reaktifler.....	94
3.1.2.	Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	95
3.1.3.	Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS).....	97
3.1.4.	Fotokatalitik Çalışmalarda Kullanılan Işınlama Ünitesi.....	98
3.2.	Yöntem.....	99
3.2.1.	Hazırlanan Reaktif Çözeltiler.....	99
3.2.2.	Materyalin Sentezi.....	101
3.2.3.	Optimum Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	102
3.2.4.	Sentezlenen Materyalin Katı Faz Ekstraksiyon Uygulamaları.....	105
3.2.5.	Katyon Değiştirici Dowex-50X8 Reçinesi ile Cu ²⁺ 'nin Ayrılması.....	106
3.2.6.	Metot Validasyonu için Standart Referans Maddelerle Yapılan Çalışmalar	107
3.2.7.	Fotokatalitik Deneyisel Çalışma Parametreleri.....	108
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	110
4.1.	Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları	110
4.2.	Sentezlenen Materyallerin Fotokatalitik Aktivitelerine İlişkin Araştırma Bulguları.....	127
4.3.	Sentezlenen Materyallerle, Cu ²⁺ 'nin Sulu Ortamdan Adsorpsiyonu ve Araştırma Bulguları.....	133
4.3.1.	Kristal yapılı EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ 'nin Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi	135
4.3.2.	Adsorbe Olan Cu ²⁺ 'in Kristal Yapılı EDTA-TiO ₂ Üzerinden Desorpsiyonu	141
4.3.3.	Cu ²⁺ Adsorpsiyonu için kristal yapılı EDTA-TiO ₂ 'in Tekrar Kullanılabilirliği.....	143

4.3.4.	Kristal Yapılı EDTA-TiO ₂ Adsorbenti ile Düşük Derişimdeki Cu ²⁺ 'in Kolondan Geri Kazanımı.....	143
4.3.5.	Amorf yapılı EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ 'in Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	145
4.3.6.	Adsorbe Olan Cu ²⁺ 'in Amorf Yapılı EDTA-TiO ₂ Üzerinden Desorpsiyonu	152
4.3.7.	Cu ²⁺ Adsorpsiyonu için Amorf Yapılı EDTA-TiO ₂ 'in Tekrar Kullanılabilirliği.....	154
4.3.8.	Amorf Yapılı EDTA-TiO ₂ ile Düşük Derişimdeki Cu ²⁺ 'in Kolondan Geri Kazanımı.....	155
4.3.9.	Ticari Reçine ile (Dowex-50X8) Cu ²⁺ 'in Ayrılması.....	156
4.4.	Adsorpsiyon İzotermi.....	156
4.5.	Adsorpsiyon Kinetik Modelleri.....	158
4.6.	Sentezlenen EDTA Katkılı TiO ₂ Materyallerinin Analitik Performansı.....	160
4.7.	Metodun Doğruluğunun Standart Referans Madde (CRM) İle Belirlenmesi	162
4.8.	Gerçek Örnek Analizleri.....	163
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	164
5.1.	Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyon Sonuçları.....	164
5.2.	Sentezlenen Materyallerin Optimum Fotokataliz Koşullarının İlişkin Analiz Sonuçları.....	170
5.3.	Sentezlenen Materyallerin Adsorpsiyon Koşullarına İlişkin Analiz Sonuçları.....	179
5.4.	Sentezlenen Materyallerin Düşük Derişimli Cu ²⁺ 'in Ayrılması ve Deriştirilmesi Amacıyla Kolon Uygulamaları.....	189
6.1.	KAYNAKLAR.....	197
	ÖZGEÇMİŞ.....	216

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Kristal ve Amorf TiO_2 'ye ait atom simetri modelleri.....	10
Şekil 1.2.	UV/GB ışık ile EDTA- TiO_2 ile fotokatalizör ve adsorbent olarak bifonksiyonel özellik kazanması.....	12
Şekil 2.1.	Bakır türlerinin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak dağılımı.....	33
Şekil 2.2.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	42
Şekil 2.3.	Langmuir çizgisel izoterm modeli.....	46
Şekil 2.4.	Freundlich izoterm modeli.....	47
Şekil 2.5.	Spesifik adsorpsiyon modelleme.....	50
Şekil 2.6.	Metal iyonu-ligand-destek yüzey etkileşimlerinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 2.7.	EDTA ile modifiye edilen TiO_2 yüzeyinde Cu^{2+} adsorpsiyonunun şematik gösterimi.....	63
Şekil 2.8.	CPE işleminin temel basamakları.....	66
Şekil 2.9.	SPE' da ayırma işlemi.....	68
Şekil 2.10.	Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi.....	70
Şekil 2.11.	Sürekli Akış Mikroekstraksiyon (CFME) Sistemi.....	71
Şekil 2.12.	Heterojen katalizörlerin kirlilikler üzerindeki yıkım mekanizması.....	76
Şekil 2.13.	TiO_2 'nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brookit.....	78
Şekil 2.14.	Atomik absorpsiyon cihazının diyagramı.....	87
Şekil 2.15.	Kalibrasyon grafiğinden LOD, LOQ ve LOL'in belirlenmesi.....	91
Şekil 3.1.	Cu^{2+} 'nin ölçümünde kullanılan FAAS	97
Şekil 3.2.	Petri çözelti kabı (A) ve ışınlamanın yapıldığı solar box (B).....	98
Şekil 3.3.	Reflaks yöntem ile kristal-anataz yapıda EDTA katkılı TiO_2 sentezi.....	101
Şekil 3.4.	Amorf yapıda EDTA katkılı TiO_2 'in sentez şeması.....	102
Şekil 3.5.	Kat faz ekstraksiyonunun işlem basamaklarının şematik gösterimi.....	106
Şekil 3.6.	Fotokatalitik yıkımın şematik gösterimi.....	109
Şekil 4.1.	Kristal yapılı saf TiO_2 ve %3 EDTA- TiO_2 'in XRD toz kırınım deseni.....	110
Şekil 4.2.	Amorf yapılı saf TiO_2 ve %0,3 EDTA- TiO_2 'in XRD toz kırınım deseni.....	111
Şekil 4.3.	EDTA (a), %3 EDTA- TiO_2 (b) ve saf TiO_2 (c)'nin karşılaştırmalı kristal yapıya ait FT-IR spektrumları.....	112
Şekil 4.4.	EDTA (a), %0,3 EDTA- TiO_2 (b) ve saf TiO_2 (c)'nin karşılaştırmalı amorf yapıya ait FT-IR spektrumları.....	113
Şekil 4.5.	Kristal yapılı EDTA- TiO_2 'in adsorpsiyon (a) ve desorpsiyon (b) sonrası FT-IR spektrumları.....	114

Şekil 4.6.	Amorf yapılı EDTA-TiO ₂ 'in adsorpsiyon (a) ve 0,001M EDTA kullanılarak yapılan desorpsiyon (b) çalışması sonrasındaki FT-IR spektrumları.....	115
Şekil 4.7.	Amorf yapılı EDTA-TiO ₂ 'in adsorpsiyon (a) ve 0,001M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon (b) çalışması sonrasındaki FT-IR spektrumları.....	115
Şekil 4.8.	Kristal yapıda; TiO ₂ (a) ve %3 EDTA katkılı TiO ₂ (b)'ye ait SEM ve EDX görüntüleri.....	117
Şekil 4.9.	Amorf yapıda; TiO ₂ (a) ve %0,3 EDTA katkılı TiO ₂ (b)'ye ait SEM ve EDX görüntüleri.....	118
Şekil 4.10.	Kristal yapılı TiO ₂ ve %3 EDTA katkılı TiO ₂ için pH'a bağlı zeta potansiyelleri ve izoelektrik nokta.....	122
Şekil 4.11.	Amorf yapılı TiO ₂ ve %0,3 EDTA katkılı TiO ₂ için pH'a bağlı zeta potansiyelleri ve izoelektrik nokta.....	122
Şekil 4.12.	pH'ın Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	123
Şekil 4.13.	Kristal yapılı TiO ₂ 'e ait partikül boyut dağılımı.....	125
Şekil 4.14.	Kristal yapılı %3 EDTA katkılanmış TiO ₂ 'e ait partikül boyut dağılımı.....	125
Şekil 4.15.	Amorf yapılı TiO ₂ 'e ait partikül boyut dağılımı.....	126
Şekil 4.16.	Amorf yapılı %0,3 EDTA katkılanmış TiO ₂ 'e ait partikül boyut dağılımı.....	126
Şekil 4.17.	EDTA katkılı ve katkısız olarak sentezlenen TiO ₂ 'e ait UV-Vis spektrumları	127
Şekil 4.18.	Disperse red 65'in, Cu ²⁺ içeren ortamda kristal EDTA-TiO ₂ ile farklı sürelerde UV ışık altında fotokatalitik yıkım sürecinin spektrofotometrik izlenmesi.....	131
Şekil 4.19.	Disperse red 65'in, Cu ²⁺ içeren ortamda, amorf EDTA-TiO ₂ ile farklı sürelerde UV ışık altında fotokatalitik yıkım sürecinin spektrofotometrik izlenmesi.....	131
Şekil 4.20.	Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu ²⁺ içeren ortamda EDTA-TiO ₂ ile UV ışık altında zamana bağlı fotokatalitik parçalanma grafiği.....	132
Şekil 4.21.	Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu ²⁺ içeren ortamda EDTA-TiO ₂ ile Vis ışık altında zamana bağlı fotokatalitik parçalanma grafiği.....	132
Şekil 4.22.	Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarının etkisi.....	135
Şekil 4.23.	Adsorpsiyon üzerine pH etkisi.....	136
Şekil 4.24.	Adsorpsiyon üzerine sürenin etkisi.....	137
Şekil 4.25.	Adsorpsiyon üzerine Cu ²⁺ derişimi.....	138
Şekil 4.26.	Adsorpsiyon üzerine Cu ²⁺ çözeltisi hacminin etkisi.....	139
Şekil 4.27.	HCl ve HNO ₃ 'nin farklı derişimlerdeki çözeltilerinin desorpsiyon verimi üzerine etkisinin grafiksel gösterimi.....	142
Şekil 4.28.	Cu ²⁺ 'in adsorpsiyonu üzerine amorf EDTA-TiO ₂ miktarının etkisi.....	146

Şekil 4.29.	Adsorpsiyon üzerine pH etkisi.....	147
Şekil 4.30.	Adsorpsiyon üzerine sürenin etkisi.....	148
Şekil 4.31.	Adsorpsiyon üzerine Cu^{2+} derişiminin etkisi.....	149
Şekil 4.32.	Adsorpsiyon üzerine Cu^{2+} çözeltisi hacminin etkisi.....	150
Şekil 4.33.	Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine sulu ortam sıcaklığının etkisi.....	151
Şekil 4.34.	Amorf EDTA- TiO_2 'den, 0,001M NaOH ve EDTA kullanarak Cu^{2+} desorpsiyonuna sürenin etkisi.....	154
Şekil 4.35.	Kristal yapıli EDTA- TiO_2 ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm grafiğı.....	157
Şekil 4.36.	Amorf yapıli EDTA- TiO_2 ile Cu^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm grafiğı.....	158
Şekil 4.37.	Cu^{2+} 'in EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyonu için pseudo birinci derece hız denklemi	158
Şekil 4.38.	Cu^{2+} 'in EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyonu için pseudo ikinci derece hız denklemi	159
Şekil 4.39.	FAAS ile oluşturulan Cu^{2+} çözeltilerinin kalibrasyon grafiğı.....	161
Şekil 4.40.	FAAS ile oluşturulan Cu^{2+} 'in sulu kalibrasyon grafiğı.....	162
Şekil 5.1.	Görünür ışık altında TiO_2 -adsorbent yük transfer reaksiyonları vasıtasıyla indirgeme mekanizmaları.....	172
Şekil 5.2.	(A) Disperse red 65'in, Cu^{2+} içeren ortamda, amorf EDTA- TiO_2 ile farklı sürelerde UV ışık altında fotokatalitik yıkım sürecinin spektrofotometrik izlenmesi (B) 240 dk UV'de ışınlama sonrası (a), %0,3 EDTA- TiO_2 tozu (b) ve ışınlanma öncesi (c)'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	179
Şekil 5.3.	pH'in Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine etkisi ve EDTA- TiO_2 üzerinde Cu^{2+} 'nin olası adsorpsiyon modeli.....	181
Şekil 5.4.	Bakır türlerinin sulu ortamda pH'ya bağılı olarak dağılım.....	194

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Katkılama maddesi EDTA ve kirlilik maddesi olarak kullanılan Cu^{2+} 'e ait literatür özeti.....	22
Çizelge 1.2.	Kirlilik maddesi olarak kullanılan Cu^{2+} 'e ait literatür özeti.....	24
Çizelge 1.3.	Cu^{2+} 'nin zenginleştirmesinde literatörde yer alan inorganik ve organik adsorbentlerin özellikleri.....	26
Çizelge 2.1.	Tehlikeli ağır metallerin sağlık üzerine etkileri ve tolerans değerleri.....	36
Çizelge 2.2.	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nce (2008) arıtma tesislerine ve derin deşarja gönderilecek atık sularda izin verilen maksimum ağır metal derişimleri.....	37
Çizelge 2.3.	Eser elementlerin içme suyunda kabul edilebilir maksimum değerleri.....	37
Çizelge 2.4.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	42
Çizelge 2.5.	TiO_2 'in fotokatalitik yıkım mekanizmasında yer alan ana reaksiyonlar.....	55
Çizelge 2.6.	Yüzey özellikleri, modifikasyon türleri ve materyalin yüzey özelliklerine etkisi..	58
Çizelge 2.7.	Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri.....	73
Çizelge 2.8.	Bazı alev türlerinin özellikleri.....	88
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	94
Çizelge 3.2.	Disperse red 65 boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri.....	95
Çizelge 3.3.	Kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	96
Çizelge 3.4.	FAAS ile Cu^{2+} 'nin ölçümünde uygulanan koşullar.....	97
Çizelge 3.5.	İnorganik matriks içeriği.....	100
Çizelge 3.6.	Batch teknik ile adsorpsiyon için uygulanan işlemler.....	103
Çizelge 3.7.	Cu^{2+} adsorpsiyonu için uygulanan optimizasyon parametreleri ve bulunan optimum değerler.....	104
Çizelge 3.8.	Mikrodalga ile CRM çözünürleştirilmesinde uygulanan programı.....	108
Çizelge 3.9.	Referans standart maddelerdeki Cu^{2+} 'nin sertifika değerleri.....	108
Çizelge 4.1.	Kristal ve amorf yapıli saf TiO_2 ve EDTA katkılı TiO_2 'in BET yüzey alanları.....	120
Çizelge 4.2.	Kristal ve amorf yapıli saf TiO_2 ile EDTA- TiO_2 'in izoelektrik noktaları.....	123
Çizelge 4.3.	Kristal ve amorf yapıli TiO_2 örneklerinin hesaplanan bant gap enerjileri.....	128
Çizelge 4.4.	Kristal ve amorf yapıli EDTA katkılı TiO_2 'in fotokataliz koşulları.....	128
Çizelge 4.5.	Sulu ortamda Cu^{2+} olmaksızın, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis spekt. ölçümüne göre yıkım oranları.....	129
Çizelge 4.6.	Sulu ortamda 10 mg/L Cu^{2+} varken, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis Spekt. ölçümüne göre yıkım oranları.....	129
Çizelge 4.7.	50 mg/L Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu^{2+} içeren ortamda, fotokatalitik yıkım oranlarının UV/Vis Spekt. ve TOC ölçüm sonuçlarına göre karşılaştırılması.....	130
Çizelge 4.8.	Cu^{2+} 'in adsorpsiyon oranı.....	133

Çizelge 4.9.	Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine, EDTA'nın TiO ₂ 'e katkılanma oranlarının etkisi.....	134
Çizelge 4.10.	EDTA'nın gerçekte TiO ₂ 'li ortama katkılanması.....	134
Çizelge 4.11.	Sulu ortamda EDTA-TiO ₂ oranının, Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	135
Çizelge 4.12.	Cu ²⁺ çözeltisi ve kristal yapıli EDTA-TiO ₂ sulu ortamının başlangıç pH değerleri	136
Çizelge 4.13.	Cu ²⁺ ,in, EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonuna pH etkisi etkisi.....	136
Çizelge 4.14.	Cu ²⁺ ,in, EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi.....	137
Çizelge 4.15.	Cu ²⁺ ,in, EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonu üzerine farklı Cu ²⁺ derişimlerinin etkisi	138
Çizelge 4.16.	Cu ²⁺ ,in, EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi.....	139
Çizelge 4.17.	Kristal yapıda EDTA-TiO ₂ 'in Cu ²⁺ 'yi adsorbe ettiği optimum koşullar.....	139
Çizelge 4.18.	EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ adsorpsiyonuna organik matriks etkisi.....	140
Çizelge 4.19.	EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ adsorpsiyonuna anyon-kasyon matriks etkisi.....	141
Çizelge 4.20.	Cu ²⁺ desorpsiyon çalışmasında kullanılan farklı elüsyon çözeltileri ve geri kazanım yüzdeleri.....	141
Çizelge 4.21.	Farklı derişimlerde HNO ₃ ve HCl'in Cu ²⁺ desorpsiyonu üzerine etkisi.....	142
Çizelge 4.22.	Kristal yapıda EDTA-TiO ₂ 'in Cu ²⁺ 'in adsorpsiyonu için tekrar kullanımı.....	143
Çizelge 4.23.	Kolondan düşük derişimlerdeki Cu ²⁺ ,in geri kazanımı.....	144
Çizelge 4.24.	EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ ,in kolon üzerinde adsorpsiyonuna organik ve kasyon-anyon matriks etkisi.....	145
Çizelge 4.25.	Sulu ortamda amorf yapıda EDTA-TiO ₂ miktarının, Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	145
Çizelge 4.26.	Cu ²⁺ çözeltisi ve amorf yapıli EDTA-TiO ₂ 'in sulu ortamdaki başlangıç pH değerleri.....	146
Çizelge 4.27.	Cu ²⁺ ,in, amorf EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonuna pH etkisi.....	146
Çizelge 4.28.	Cu ²⁺ ,in, amorf EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi.....	147
Çizelge 4.29.	Cu ²⁺ ,in, amorf EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonu üzerine farklı Cu ²⁺ derişimlerinin etkisi.....	148
Çizelge 4.30.	Cu ²⁺ ,in, EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi.....	149
Çizelge 4.31.	Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti sıcaklığının etkisi.....	150
Çizelge 4.32.	Amorf yapıda EDTA-TiO ₂ 'in Cu ²⁺ adsorbe ettiği optimum koşullar.....	151
Çizelge 4.33.	Amorf EDTA-TiO ₂ ile bakırın adsorpsiyonuna organik matriks etkisi.....	152
Çizelge 4.34.	Amorf EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ adsorpsiyonuna anyon-kasyon etkisi.....	152
Çizelge 4.35.	Cu ²⁺ ,in desorpsiyonu için kullanılan farklı elüsyon çözeltileri ve geri kazanımı...	152
Çizelge 4.36.	Farklı derişimlerde EDTA ve NaOH çözeltileri ile amorf EDTA-TiO ₂ 'de Cu ²⁺ desorpsiyonu.....	153
Çizelge 4.37.	Amorf EDTA-TiO ₂ 'den Cu ²⁺ desorpsiyonunda elüsyon süresinin etkisi.....	153
Çizelge 4.38.	Amorf yapıda EDTA-TiO ₂ 'in Cu ²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanım sayısı.....	155

Çizelge 4.39.	Amorf yapılı EDTA-TiO ₂ adsorbenti ile kolondan düşük derişimlerdeki Cu ²⁺ 'in geri kazanımı.....	155
Çizelge 4.40.	Amorf EDTA-TiO ₂ ile Cu ²⁺ 'in, kolon üzerinde adsorpsiyonuna organik ve kation-anyon matriks etkisi.....	156
Çizelge 4.41.	Dowex-50X8 reçinesinde Cu ²⁺ 'in geri kazanımı.....	156
Çizelge 4.42.	Optimum koşullar altında teorik olarak hesaplanan ve Langmuir çizgisel izoterm ile bulunan Cu ²⁺ 'in adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	157
Çizelge 4.43.	Cu ²⁺ 'in EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonu için pseudo birinci derece hız denklemi....	159
Çizelge 4.44.	Cu ²⁺ 'in EDTA-TiO ₂ ile adsorpsiyonu için pseudo ikinci derece hız denklemi....	160
Çizelge 4.45.	Matriks ortamında Cu ²⁺ 'in, FAAS ile tayinine ilişkin validasyon değerleri.....	160
Çizelge 4.46.	Matriks etkisinin olmadığı ortamda Cu ²⁺ 'nin, FAAS ile tayinine ilişkin validasyon değerleri.....	161
Çizelge 4.47.	Çözünürleştirilmiş CRM standart çözeltilerinde adsorpsiyon sonrası elüsyon çözeltilisine geçen Cu ²⁺ derişimleri.....	162
Çizelge 4.48.	Musluk suyu örneklerine Cu ²⁺ , eklendikten sonra geri kazanım oranları.....	163
Çizelge 5.1.	Sentezlenen TiO ₂ örneklerinin bazı fiziksel özellikleri.....	164
Çizelge 5.2.	Amorf ve kristal yapılı saf TiO ₂ ve EDTA katkılı TiO ₂ 'ye ait EDX sonuçları.....	166
Çizelge 5.3.	EDTA'nın gerçekte TiO ₂ 'li ortama katkılanması.....	166
Çizelge 5.4.	Kristal ve amorf yapılı saf TiO ₂ ile EDTA-TiO ₂ 'in izoelektrik noktaları.....	170
Çizelge 5.5.	Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO ₂ 'in fotokataliz koşulları.....	170
Çizelge 5.6.	Sulu ortamda Cu ²⁺ olmaksızın, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis Spekt. ölçümüne göre yıkım oranları.....	171
Çizelge 5.7.	Sulu ortamda 10 mg/L Cu ²⁺ varlığında, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis Spekt. ölçümüne göre yıkım oranları.....	172
Çizelge 5.8.	50 mg/L Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu ²⁺ içeren ortamda, fotokatalitik yıkım oranlarının UV/Vis Spekt. ve TOC ölçüm sonuçlarına göre karşılaştırılması.....	173
Çizelge 5.9.	Disperse red 65'in UV/Vis ışık altında ışınlaması sonrasında adsorbe olan Cu ²⁺ oranları.....	174
Çizelge 5.10.	Farklı asit katalizli şartlar altında amorf TiO ₂ tozlarının bazı fiziksel özellikleri ve boyaların parçalanma yüzdeleri.....	175
Çizelge 5.11.	Amorf TiO ₂ tozlarının bazı fiziksel özellikleri ve boyanın parçalanma yüzdeleri..	175
Çizelge 5.12.	Sentezlenen TiO ₂ 'lerin ve Degussa P25'in bazı fiziksel özellikleri ve Cu ²⁺ varlığında UV/Vis bölgede boyanın parçalanma yüzdeleri.....	176
Çizelge 5.13.	Cu ²⁺ 'in adsorpsiyon oranı.....	180
Çizelge 5.14.	Cu ²⁺ adsorpsiyonu üzerine, EDTA'nın TiO ₂ 'e katkılanma oranlarının etkisi.....	180
Çizelge 5.15.	Kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO ₂ optimum adsorpsiyon koşulları.....	184

Çizelge 5.16.	Cu^{2+} 'in gideriminde kullanılan düşük maliyetli doğal adsorbentler.....	185
Çizelge 5.17.	Bizim ve farklı çalışmalarda Cu^{2+} 'in gideriminde kullanılan sentetik adsorbentler	186
Çizelge 5.18.	Kristal ve amorf yapılı EDTA- TiO_2 optimum adsorpsiyon koşulları.....	189
Çizelge 5.19.	Kristal yapılı EDTA- TiO_2 adsorbenti ile kolondan düşük derişimlerdeki Cu^{2+} 'in geri kazanımı.....	190
Çizelge 5.20.	Amorf yapılı EDTA- TiO_2 adsorbenti ile kolondan düşük derişimlerdeki Cu^{2+} 'in geri kazanımı.....	190
Çizelge 5.21.	Amorf yapıda EDTA- TiO_2 'in Cu^{2+} adsorpsiyonu için tekrar kullanım sayısı.....	191
Çizelge 5.22.	Dowex-50X8 reçinesinde Cu^{2+} 'in geri kazanımı.....	191
Çizelge 5.23.	Çözünürleştirilmiş CRM çözeltilerinde adsorpsiyon sonrası elüsyon çözeltilisine geçen Cu^{2+} derişimleri.....	191
Çizelge 5.24.	Musluk suyu örneklerine Cu^{2+} eklendikten sonra geri kazanım oranları.....	192
Çizelge 5.25.	FAAS tekniği kullanılarak yapılan Cu^{2+} 'in ayırma/zenginleştirmesinde literatürde yer alan bazı adsorbentlerin özellikleri.....	193

SİMGELER VE KISALTMALAR

BET	Spesifik Yüzey Alanı Analizi (Brunauer–Emmett–Teller)
CRM	Referans standart madde
FAAS	Alevli atomik adsorpsiyon cihazı
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
EDTA-TiO ₂	EDTA katkılı titanyum dioksit
EDX	Enerji dispersif X-ray spektroskopisi analizi
AOP	İleri Oksidasyon Prosesi
LOQ	Minimum Ölçüm Limiti
LOD	Minimum Tayin Limiti
NPs	Nano partiküller
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu analizi
TOC	Toplam Organik Karbon
UV-Vis/DRS	Ultraviyole-Görünür bölge/Difüz Yansıma Spektrometrisi
XRD	X-Işınları Kırınımı Yöntemi
XRF	X-ışınları floresans spektroskopisi
POPs	Dirençli organik kirlilikler
•OH	Hidroksil radikali
•O ₂ ⁻	Süperoksit radikali
•HO ₂ ⁻	Perhidroksi radikali
e ⁻ /h ⁺	Elektron/boşluk oranı (rekombinasyon)

1. GİRİŞ

Endüstrileşme ile birlikte başta ağır metaller olmak üzere dirençli organik kirlilikler (*Persistent Organic Pollutants (POPs)*) ve diğer kirleticiler ekosistemi olumsuz yönde etkilemekte ve özellikle sanayisi gelişmiş pek çok ülke için büyük bir atık sorunu oluşturmaktadırlar. Son iki yüzyıldır endüstriyel gelişmeler, enerji üretimi, motorlu araçların kullanımı ve hızlı nüfus artışı, jeolojik ve çevresel değişimler, su kaynaklarında, nehirlerde, havada ve toprakta kirliliğe sebep olmuş ve bu nedenle insan sağlığına ve ekolojiye olan bu olumsuz etkileri gidermek ve problemlerin önüne geçmek için kimyasal, fiziksel ve biyolojik metotların uygulanabilirliği konusundaki araştırmalar son derece önem kazanmıştır. Günümüzde önemli çevre sorunları sıralanacak olursa; temel olarak su ve atık suların arıtılması, yüzey ve yeraltı sularının kirliliği, tehlikeli ve radyoaktif atıkların yönetimi, asit yağmurları, tehlikeli gaz emisyonları, ozon tüketimi ve küresel iklim değişikliği başlıca sorunlardır. Bu sorunların anlaşılması ve önleyici tedbirlerin alınması için temel bilimler ve mühendislik alanlarıyla birlikte multidisipliner çalışmaların yapılması zorunlu hale gelmiştir. Sanayi atıkları; deniz, nehir, akarsu yataklarına boşaltılarak, temiz su kaynaklarına karışmakta ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Endüstriyel ve zirai faaliyetler yanında evsel atık sularla birlikte özellikle biyolojik olarak parçalanamayan ağır metal iyonları ve organik maddeler endüstriyel sulardaki en büyük kirlilik bileşenlerini oluşturmaktadır. Koku, bulanıklık, tat, nitrat, zararlı metal iyonları veya dirençli organik kirliliklerden arındırılmış su kaynaklarının temini tüm Dünya’da kritik bir konu olmuştur. Suyun yaşam için gerekliliğinin yanında, gerek az gelişmiş ülkelerde gerekse endüstrisi gelişmiş ülkelerde bazı hastalıkların kaynağı olabileceği gerçeğinden yola çıkılarak atık sularda kirlilik oluşturan bileşenlerin tespiti ve bunların giderilmesi her geçen gün daha da önem kazanmaktadır (Upadhyay vd., 2017; Huang vd., 2018).

Mevcut tatlı su kaynaklarının %70’i tarımsal, %22’i endüstriyel ve %8’i evsel olarak tüketilmekte ve buna bağlı olarak büyük oranlarda atık su ortaya çıkmaktadır. Sucul ortamda yer alan ağır metal iyonları, klorür veya azot bileşenleri gibi inorganik kirleticiler, boyar maddeler, organik çözücüler, tarım ilaçları vb. kirleticileri içeren atık suların çevreye deşarj edilmesi, içme suları için de tehlike oluşturmaktadır. Günümüzde içme sularında EPA (Avrupa Parlamenterler Örgütü)’nün standartlarına göre 85’ten fazla kimyasal madde, WHO (Dünya Sağlık Örgütü)’nün içme suyu kalitesine göre de 100 den fazla istenmeyen madde bulunmaktadır (Santhosh vd., 2016).

Çoğu organik kirleticilerden farklı olarak, ağır metaller biyolojik olarak parçalanamadıkları ve farklı kimyasal formlarda canlı dokuda birikebildikleri için insanlar ve aynı zamanda tüm ekosistem için çok büyük bir tehlike oluşturmaktadırlar. Bu yönleriyle insan sağlığına ve ekosisteme verdikleri olumsuz etkileri gidermek için, bunların hızlıca ortamdan uzaklaştırılmaları gerekmektedir (Santhosh vd., 2016). En yaygın ağır metaller çoğunlukla cıva, kadmiyum, kurşun, krom, arsenik, çinko, bakır, nikel ve kobalt vb. metallerdir ve bu metallerin iyonları toksik etki gösterebilir ve insan sağlığına ciddi yan etkileri olabilir. Örneğin; kadmiyum çevresel ve mesleki anlamda ciddi problemler oluşturabilen toksik bir ağır metaldir. Akciğerler, böbrekler, karaciğer ve üreme organlarını etkileyen kanserojen ve terotojen kaynağı olarak tanımlanmıştır. Krom, hem Cr^{3+} hem de Cr^{6+} formlarında bulunur. Cr^{6+} , Cr^{3+} dan beş yüz kat daha toksiktir ve cilt hasarı, akciğer kanseri, böbrek, karaciğer ve mide gibi organlarda çeşitli hasarlar oluşturabilir (Tang vd., 2014). Bakır, kurşun ve cıvanın ise beyin ve kemiklerde hasara yol açtığına dair bulgular vardır.

Ağır metaller arasında bakır, enzim faaliyetlerde rol oynayan insan ve diğer canlılar için vazgeçilmez bir mikro besleyici olmasına rağmen vücutta doz aşımı olduğunda, aşırı bakır alımı sonucunda şizofreni, depresyon, otizm ve hafıza kaybı gibi ciddi zihinsel ve nörolojik hastalıklar oluşturabilmektedir. İnsanlar tarafından periyodik alımı sonucunda hepatite, böbrek fonksiyonlarının bozukluğuna, hipertansiyona, gastrointestinal tahrişe ve ayrıca bakırın beyin ve karaciğerde birikmesiyle ortaya çıkan kalıtsal bir hastalık olan *Wilson hastalığı*'na neden olmakta ve bu hastalık tedavi edilmezse çok ciddi hasarlara yol açmaktadır. Bakırın çeşitli yollarla özellikle ilaç tedavisiyle vücuttan atılması gerekir. Vücuda giren bakırın atılması zor olacağından daha vücuda girmeden özellikle içme suyundan veya çevresel sulardan giderilmesi oldukça önemlidir (Xie vd., 2017).

Fabrikalardaki çeşitli endüstriyel atıkların uygunsuz boşaltımı, deniz sularında ağır metal kirliliğinin en önemli kaynaklarından biridir. Bu sorunların giderimi için, çeşitli atık su arıtma teknikleri geliştirilmiştir. Ancak geleneksel metotların uygulamalarında ortaya çıkan teknik veya ekonomik sınırlamalardan dolayı uygulama alanları sınırlı kalmıştır. Örneğin; kimyasal çöktürmeyle büyük bir miktarda tehlikeli atık çamur oluşur, koagülasyon ve flotasyon kısmen etkilidir, iyon değişim ve membran filtrasyonları pahalıdır ve eser elementlerin giderimi kısıtlıdır. Bu nedenle, atık sulardaki metallerin gideriminde daha etkin ve daha az maliyetli metotlara ihtiyaç vardır. Araştırmacılar tarafından önerilen mevcut yöntemler arasında adsorpsiyon en iyi alternatiftir. İşlem kolaylığı, ekonomik olarak uygulanabilirliği, ulaşılabilirliği ve basitliği gibi avantajları yüzünden yaygın olarak kullanılmaktadır (Kurniawan vd., 2006; Suzuki vd., 2007).

Endüstriyel atık sularda metal iyonlarının dışında en önemli kirlilik kaynağı dirençli organik kirleticilerdir (*Persistent Organic Pollutants (POPs)*). Bu kirlilikler, ışık ile fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren, toksik, küresel taşınım özelliğine sahip, doğaya salındığında çok uzun süre bozunmadan kalabilen, belirli kimyasal ve fiziksel özellikler taşıyan, çoğunlukla sentetik karbon kökenli (bisfenol A, dioksin, pestisitler, endokrin bozucular, azo boyar maddeler, çeşitli endüstriyel kimyasallar vb.) organik bileşiklerdir. Bu kimyasallar, bütün dünyada dayanıklı ve toksik organik kirleticiler arasında gösterilmelerine rağmen, yaygın olarak kullanılan kimyasallardır. Son yıllarda, insanlarda özellikle endokrin sistemi bozucu etki gösteren ve biyoteknolojik veya klasik yöntemlerle giderilemeyen bu toksik maddeler üzerine çok sayıda araştırma görülmektedir. Bilinçsiz kullanıldıklarında etki ettikleri organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri (böceklerde direnç sorunu gibi) ve kalıntılar yoluyla insan sağlığına, çevreye ve doğal dengeye olumsuz etkileri nedeniyle günümüzde önemli bir çevre kirleticisi olarak görülmekte ve kullanımlarına bazı sınırlamalar getirilmeye çalışılmaktadır. Bu kimyasallar, özellikle sentetik olarak üretildikleri için fabrika atık suları içerisinde yer almakta ve karsinojen, nörotoksik ve endokrin sistemi bozucu etkiler göstermektedirler. Dirençli organik kirleticiler aynı zamanda canlı organizmaların yağ içeren dokularında biyolojik olarak da birikirler ve zamanla derişimleri artar. Biyolojik birikim nedeniyle hem akut hem de kronik toksik etkiler meydana getirebilirler. Ayrıca bu kirleticiler, besin zinciriyle insanlara geçip, anne aracılığıyla çocuğa aktarılmakta ve bağışıklık, sinir ve üreme sistemi üzerinde olumsuz etkiler gösterip, öğrenme bozuklukları, davranış bozuklukları ve kansere neden olmaktadır (Chiron vd.,1997; Burrows vd., 2002).

Bütün bu olumsuz etkilerden dolayı gerek metal iyonlarına ve gerekse dirençli organik kirliliklere bağlı kirliliklerin atık sulardan giderilmesine ilişkin yöntemlerin uygulanabilirliği oldukça önemlidir. Çeşitli su kaynaklarında farklı derişimlerde bulunan bu organik kirliliklerin giderilmesi ve içme suyu kalitesinin artırılması için fiziksel, biyolojik ve kimyasal oksidasyon işlemleri olmak üzere pek çok metot uygulanmaktadır.

➤ Kararlı organik kimyasalları içeren atık sular biyolojik tekniklerle etkin olarak muamele edilemezler. Çünkü bu kimyasallar, mikroorganizmalar için de toksiktir ve bu nedenle biyo-yıkımları mümkün olmadığı için, daha etkin yıkım ve taşınma metotlarının geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Ayrıca biyolojik giderim yöntemlerinin reaksiyon oranı düşüktür ve sıkı bir sıcaklık ve pH kontrolüne ihtiyaç vardır.

➤ İçme suyunun üretilmesinde farklı yaklaşımlar (klorlama, filtrasyon, koagülasyon, vb.) uygulanmaktadır. Özellikle ozonlama, pestisitlerin taşınması için etkin bir yöntem olarak tanımlanmaktadır (Seul-Yi ve Soo-Jin, 2013; Marc vd., 2004). Kirliliğin kaynağına bağlı olarak fiziksel işlemler (aktif karbon teknolojisi, membran teknolojisi, vb.) biyoyıkım veya kimyasal reaksiyonlar da uygulanabilir. Ancak özellikle adsorpsiyon ve filtrasyon işlemlerinde, organik kirlilik su ortamından uzaklaştırılmasına rağmen “ikincil bir kirlilik” olarak başka bir ortama geçmektedir. Ayrıca, ziraat veya endüstriyel aktivitelerle kirlenmiş atık sular düşük düzeyde kirlenici içeren musluk suyuna benzemez. Kirlenicilerin tamamıyla CO₂ ve H₂O’ya kadar indirgenmesi için daha ileri ve gelişmiş işlemler gereklidir (Chiron vd.,1997).

➤ Kimyasal oksidasyon, bütün organik kirlenicilerin parçalanması için uygun olmayabilir ve yüksek derişimdeki kirlenicilerin yıkımı için ekonomik değildir. Bu nedenle sularda bulunan bu dayanıklı organik kirlenicilerin giderilmesi veya bozunması için çeşitli oksidatif parçalama yani yıkım işlemleri geliştirilmiştir ki, bu yıkım (degradasyon-giderim) metotları iki ana gruba ayrılır:

- Fotokimyasal ileri oksidasyon süreçleri (*Advanced Oxidation Processes- AOPs*): TiO₂/UV, Foto Fenton Reaktifi (FR),
- Ozonlama işlemi: O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂.

Sulardan organik kirlenicilerin yıkımı için, “ileri oksidasyon prosesleri AOPs” olarak bilinen metotlarda, ortamda yüksek reaktivite gösteren serbest radikaller oluşturularak çeşitli kimyasal oksidatif işlemler yapılmaktadır. AOPs amacıyla kullanılan fotokimyasal metotlar; direkt fotoliz ve fotokataliz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. AOPs; •OH radikalının oluşumu üzerine kuruludur. Oluşan hidroksil radikalleri, çoğu organik moleküle seçici olmayan reaktivite göstererek, tamamen veya kısmen parçalar. Ancak bazı durumlarda yıkım tamamen gerçekleşmez, fotooksidasyon süresince daha toksik türler veya kararlı ara ürünler oluşabilir ki, bunlar çevre için daha ciddi problemler oluşturabilirler (Wang vd., 2006).

Günümüzde, ileri oksidasyon teknikleri ile organik kirliliklerin giderilmesinde heterojen fotokatalizörler; ozonlama, Fenton reaktifi (hidrojen peroksit ile Fe³⁺ veya Fe²⁺,nin karışımında oluşur), H₂O₂/UV gibi homojen katalizörlerin kullanıldığı sistemlere göre daha çok tercih edilmektedirler. Çünkü; homojen katalizörlerde sulu H₂O₂’in, hidroksil radikallerine dönüşmesi için 210-230 nm gibi kısa dalga boylarında ışık kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Ozonlama veya Foto-Fenton reaktifi gibi kimyasal oksidasyon basamakları ise bütün organik kirlenicilerin giderilmesi için uygun olmayabilir ve yüksek derişimlerdeki kirlenicilerin giderimi için ekonomik değildir (Malto vd.,2009). Homojen katalizörlerin

kullanımındaki diğ er bir zorluk, peroksit derişimindeki dalgalanmalardır. Hidrojen peroksit ile Fe^{3+} veya Fe^{2+} ,nin karışımında oluşan Fenton Reaktifi (FR) hidroksil radikalleri sağlayan diğ er bir kaynaktır. Ancak bu reaktifler, pH'ın 3-5 olduğu asidik koşullarda organik maddeler için başarılı bir y kseltgeycidir (Chiron vd.,1997).

Son yıllarda atık sulardan dirençli organik kirliliklerin giderimi için, ZnO, Fe_2O_3 , TiO_2 gibi yarı iletken heterojen fotokatalizörlerin kullanıldığı, ileri oksidasyon tekniklerine ilişkin çok sayıda araştırma dikkat çekmektedir. Bu heterojen fotokatalizörler, özellikle 400 nm'nin altında ışığı absorbe ettiklerinde serbest hidroksil radikalleri oluştururlar ve oluşan bu serbest radikaller organik kirleticilerin yıkımı için kullanılırlar. Bu katalizörlerle yıkım; ortam sıcaklığında ve herhangi bir basınç gerektirmeden gerçekleştiği, reaksiyonda gereken oksijen doğrudan atmosferden karşılandığı ve yeniden kullanılma olasılıkları olduğu için oldukça popülerdir. Bunlar içinde TiO_2 en yaygın kullanılan fotokatalizördür. Çünkü: TiO_2 , normal pH aralıklarında suda çözülmez, fotoaktiftir, fotokararlıdır, inerttir, kirleticileri hem oksidatif hem de redüktif yolların her ikisi ile de parçalamaktadır ve ideal bir bant-gap, E_{bg} (bant-boşluk) enerjisine sahiptir. Anataz kristal formundaki TiO_2 , $\lambda < 385$ nm dalga boylarındaki ışığı absorbe ettiğinde, değerlik bandındaki elektronu iletkenlik bandına çıkarır. Bu uyarılma sonucu değerlik bandında pozitif yüklü boşluklar (h^+) oluşur. Bu boşluklar kuvvetli oksitleyicidirler. Suyun ve moleküler oksijenin varlığında hidroksil radikalleri oluştururlar (Devipriya vd.,2005).

TiO_2 , UV ışık altında iyi bir fotokatalitik aktivite göstermesine rağmen, görünür bölgede dirençli organik kirliliklere karşı fotokatalitik aktivitesi düşüktür. Saf TiO_2 'in bant boşluk enerjisi 3,2 eV dur ve sadece UV ışıkta (< 387 nm dalga boyunda) aktiftir. Anataz formundaki TiO_2 , solar ışığın sadece küçük bir kısmını (yaklaşık %5) kullanmaktadır. Bir yarı iletkenin görünür bölge ışınları ile katalitik aktivite gösterebilmesi için sahip olduğu bant enerji aralığının değiştirilmesi gerekir. Bu amaçla genellikle yarı iletkenin sentez aşamasında geçiş grubu elementleri veya ametaller değişik oranlarda ortama ilave edilir (katkılama-doping). Böylece katalizörün uyarılması için gereken ışık UV ışık dışında güneşten de karşılanabilir. Bu amaçla metal veya ametal katkılanmasının (doped) avantajı, ışınlandırma sırasında (h_{DB+}) veya (e_{IB-})'nin yeniden birleşmesini azaltan, ara yük transferinin yani elektron tutulma hızının artırılmasıdır. ışığın etkisiyle, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılan elektronların, iletkenlik bandında kalma süreleri uzar ve fotokatalitik aktivite artar. Bu nedenle özellikle güneş ışığı altında aktive olabilen TiO_2 'in sentezi teknolojik  evre uygulamaları açısından önem kazanmıştır (El-Shahawi ve Hamza, 2010).

Organik kirliliklerin adsorpsiyon veya ileri oksidasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılmasının dışında endüstriyel atık sulardaki toksik metal iyonlarının da ortamdan uzaklaştırılması için aktif karbon, zeolitler, selüloz, chitosan, nano yapılı yarı iletkenler (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO), nano ve biyo kompozitler gibi birçok adsorbent materyal kullanılmaktadır. TiO_2 , kimyasal kararlılık, biyouyumluluk, fiziksel, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle en iyi bilinen ve çokça çalışılan metal oksitlerden birisidir (Puma vd., 2008). TiO_2 tek başına kullanılacağı gibi organik fonksiyonel gruplar bağlanarak, chitosan gibi doğal ya da sentetik polimerlerle kompozit materyal hazırlanarak ya da metal/ametal katkılanarak-doped (Co, Mn, Pt, Ag, S, N vd.) ayrıca core/shell yapılar da veya kompozit oluşturularak adsorbent olarak kullanılabilir. Yapılan çalışmalar tek başına kullanılan TiO_2 'in adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğunu göstermiştir. TiO_2 'nin adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yüzey alanını artırmaya yönelik çalışmalar halen devam etmektedir. Ayrıca genellikle immobilizasyon tekniği ile organik/inorganik fonksiyonel gruplar yüzeye modifiye edilerek hem adsorpsiyon kapasitesinin hem de seçiciliğin artırılması amacıyla pek çok araştırma yapılmaktadır (Janus vd., 2009). Ayrıca nanobilim ve nanoteknolojinin gelişmesi, analitik problemlerin çözüme kavuşması yönünde pek çok önemli katkı sağlamıştır. Partikül büyüklükleri 100 nm kadar olan ve “nanomateriyaller” olarak adlandırılan metal veya metal oksitler yeni katı adsorbentler olarak son yıllarda analitik çalışmalarda kullanılmaktadır. Partiküllerin boyutu küçüldükçe yani makro ya da mikro boyuttan nano boyuta geçildikçe fiziksel, kimyasal ve kuantum özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Nanopartiküllerin ve polimerlerin adsorbent olarak kullanımına yönelik 1999-2017 yılları arasında birçok makale yayınlanmıştır. Nanosorbentlerin geleneksel sorbentlerden en büyük farkı, nanoyapılı moleküllerden oluşmalarıdır. Eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip nano yapılı malzemelerin sorbent olarak kullanılmasının en önemli nedeni, analit/lere karşı yüksek afinite göstermesi, kapasitesinin ve seçiciliğinin son derece iyi olmasıdır. Nanoboyuta indirgeme sonucu yüzey alanı arttığı için katı faz ekstraksiyon (SPE) çalışmalarında oldukça olumlu sonuçlar alınmıştır. Nanomateriyaller, farklı matriks ortamlarında bulunan iyon veya moleküllerin ayrılması, zenginleştirilmesi, matriks problemlerinin giderilmesi, aynı elementin farklı türlerinin ayrılması yani “spesiasyon” amaçlı, kromatografik ayırmalar, sensör yapımı vd., pek çok amaç için kullanılmaktadır. Nanosorbentler, LC, GC gibi bir analitik teknik/lerle kullanılabileceği gibi SPE, katı faz mikroekstraksiyon (SPME) gibi ekstraksiyon işlemleriyle ayırma/zenginleştirme için de kullanılabilirler. Hidrofilik özelliğe sahip nanosorbentler, moleküller arası ve molekül içi güçlü hidrojen bağlarının oluşumu ile ayırma/zenginleştirme tekniklerinde sıkça tercih edilmektedirler. Sonuç olarak yenilikçi analitik yaklaşımlarla,

geleneksel yöntemlerin doğruluk, kesinlik, hassasiyet, seçicilik, hız ve maliyet gibi analitik validasyon parametrelerinin iyileştirilmesi amacıyla nanomateriyallerin geliştirilmesi ve kullanımı oldukça önemlidir (Lopez-Lorente vd., 2016; Soriano vd., 2018). Nanosorbent olarak, yüzey özelliklerine ve işlevselliklerine göre karbonlu ve metalik kökenli nano partiküller (NPs) analitik amaçlı kullanılmaktadır. Bunlar; fulleren, karbon nanotüp (CNT) gibi karbonlu nano malzemeler, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 gibi metaloksitler ve Fe_3O_4 gibi magnetik materyallerdir. Fullerenler ilk defa 1985 yılında keşfedilmiş ve 1990 yılında geniş bir skalada üretimi yapılarak analitik amaçlı kullanılmıştır. Fullerenlerin sorbent olarak analitik kullanımına ilişkin ilk makaleyi “*Fullerenes as Sorbent Materials for Metal Preconcentration*” başlığıyla 1994 yılında Gallego ve ark., yayınlamışlardır. Bu çalışmada C_{60} fullerenleri ile eser düzeydeki kurşunun zenginleştirilmesi sağlanmıştır (Gallego vd., 1994). Son onbeş yılda çevresel kirliliklerin kontrol edilmesine ilişkin nanobilim ve nanoteknolojik uygulamalar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Lyu vd., 2014). Hava, toprak, su gibi birçok çevresel uygulamalarda TiO_2 'inin kullanımı, ideal bir bant gap enerjisine (3,20 eV) sahip olması, UV ışık altında kolaylıkla uyarılması, çevreye dost ve ucuz olmasıdır (Puma vd., 2008). Organik kirliliklerin mineralizasyonunda fotokatalizör olarak, son derece toksik ağır metal iyonlarının gideriminde adsorbent olarak, güneş pilleri ve güneş panellerinde, gıdalarda koruyucu madde olarak, boya endüstrisinde, deterjan, diş macunu kişisel bakım ve temizlik ürünlerinde ve güneş kremlerinde UV ışığa karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır (Diebold, 2003). Birçok özelliğe sahip bu malzemenin, birden çok özelliğinin bir arada kullanılması ile örneğin; onun adsorbent özelliğinden yararlanılarak fotokatalitik verimliliğinin artırıldığına ilişkin literatürde birçok çalışma mevcuttur (Lyu vd., 2014).

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda yukarıda bahsedilen metal oksitler içerisinde TiO_2 , hem “**fotokatalitik**” hem de “**adsorbent**” özelliği gösterdiği için özellikle seçilmiştir. Mevcut özellikleri iyileştirilerek, eş zamanlı olarak adsorbent-katı faz ekstraksiyonu ve fotokatalitik amaçla kullanımı hedeflenmiştir. Fotokatalitik özelliği üzerine çalışmalar halen yoğun bir şekilde sürdürülmesine rağmen, adsorpsiyon ve fotokatalizör özelliğinin bir arada kullanıldığı yani “**bifonksiyonel**” amaçlı kullanımına ilişkin fazla çalışma bulunmamaktadır. Mevcut çalışmalar daha çok, TiO_2 'in sentezi, karakterizasyonu ve farklı alanlardaki uygulamalarına yönelik olup sadece adsorpsiyon veya sadece fotokatalitik uygulamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise;

➤ Kristal yapılı nano TiO_2 'in ve amorf yapılı TiO_2 'in sentezi esnasında EDTA ile modifikasyonu yapılarak adsorpsiyon kapasitesi ve ayrıca sentezlenen materyalin yüzey alanı artırılmıştır. Hazırlanan bu materyallerin,

- Sulu ortamda bulunan metal iyonlarının ayrılmasına yönelik çevresel uygulamalar için
- Adsorpsiyon süreciyle eş zamanlı olarak fotokatalitik aktivitesinin artırılması ve
- Analitik çalışmalarda sulu ortamda bulunan çok düşük derişimlerdeki metal iyonlarını “ayırma ve önderiştirme” yani SPE için kullanımı hedeflenmiştir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında, bütün bu amaçlara yönelik olarak Degussa P25 veya Evonik TiO₂ P25 adı altında ticari olarak satılan ve yüzey alanı 50 m²/g olan TiO₂'in modifiye edilerek kullanıldığı görülmektedir. Ancak yüzey alanını artırmaya yönelik ve sadece UV bölgede değil aynı zamanda görünür bölgede de aktif TiO₂'in sentezi ve fotokatalitik uygulamaları konusunda da oldukça fazla çalışma vardır. Ticari TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi UV ışık altında iyi olmasına rağmen görünür bölgede zayıftır ve ayrıca özellikle metal iyonlarının adsorpsiyonu ve katı faz ekstraksiyonu için kullanımı konusunda da yukarıda bahsedilen adsorbentlere göre daha olumlu sonuçlar alınamamıştır. Bu nedenle metal iyonlarının adsorpsiyonu ve SPE için adsorpsiyon özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik TiO₂'in sentez çalışmaları ve uygulamaları konusunda çalışmalar önem kazanmıştır. Sürdürülen çalışmaların büyük bir çoğunluğunda ticari TiO₂ veya nano boyutta sentezlenen TiO₂'e farklı fonksiyonel gruplar genellikle immobilizasyon tekniğiyle bağlanarak adsorpsiyon kapasitesi, seçici adsorpsiyon özelliği veya yüzey alanı artırılmıştır. Analitik amaçlı kullanımlarda ise metal iyonlarına karşı seçiciliği artırmak amacıyla, sorbent yüzeyine kimyasal veya fiziksel modifikasyonlar yapılarak özellikle metal iyonlarıyla şelat oluşturan ve elektron donoru olarak davranan O, N, S, P gibi atomlar bağlanmaktadır.

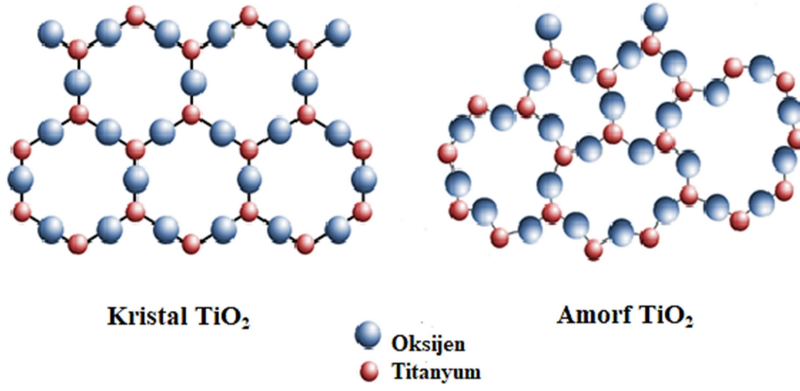
Bütün bu çalışmalarda hazırlanan materyaller ya sadece adsorpsiyon ya da sadece fotokatalizör olarak kullanılmıştır. İki özelliğinin de bir arada eş zamanlı olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça azdır. Bu bilgiler doğrultusunda tez çalışmasında; EDTA modifiye edilmiş kristal yapılı nano TiO₂ ve amorf yapılı TiO₂'in sentezi yapılarak, fotokatalitik özelliğiyle birlikte adsorpsiyon özelliği de gösteren “bifonksiyonel” materyalin hazırlanması hedeflenmiş ve bu iki özelliğinin eş zamanlı olarak kullanıldığı uygulamalar yapılmıştır. Ayrıca analitik uygulamalar için sulu ortamda bulunan düşük derişimlerdeki bakır iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi ve ardından düşük hassasiyetteki alevli atomik adsorbsiyon spektroskopisi (FAAS) ile ölçümü sağlanmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda; TiO₂'in sentezi aşamasında ortama etilen diamin tetraasetik asit (EDTA) katkılanarak, yapılacak olan modifikasyon sonradan değil de sentez aşamasında yapılmıştır. İki değerlik metal iyonlarıyla kuvvetli şelat oluşturmaktan dolayı EDTA modifikasyon için özellikle seçilmiştir. EDTA ile modifiye edilmiş adsorbent materyallerin, adsorpsiyon davranışları iyileşmiştir. Ayrıca

EDTA ikincil bir kirliliğe neden olmadığı, ucuz ve kolay uygulanabilir olduğu için de tercih edilmiştir.

Sun ve Wu 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada; chitosan adsorbent malzemesinin yüzeyini EDTA molekülü ile modifiye ettikten sonra metal iyonlarını ayırmak için kullanmışlardır. EDTA'nın yapısında bulunan N atomları özellikle iki değerlikli metallere karşı güçlü bir affinite gösterir ve bu affinite $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \gg \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+} \gg \text{Mn}^{2+}$ şeklinde sıralanır. EDTA ile yüzey modifikasyonu sonrası adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. (Sun ve Wu., 2014). Diğer yandan kirliliklerin adsorpsiyonu, kirliliklerin oksidasyon mekanizmasını da etkiler. Metal iyonlarının dışında organik kirlilikler de yüzeyde daha fazla adsorbe olabilir ve organik kirleticiler ile foto uyarılmış boşluklar arasındaki reaksiyon artar ve böylece elektron ile boşluklar arasındaki rekombinasyon azaldığından organik kirliliğin fotokatalitik parçalanma verimliliği de artabilir.

Lian ve ark., 20 nm partikül boyutuna sahip TiO_2 'i sentezledikten sonra yüzeyini dithizon ile modifiye ederek, eser düzeydeki Cr^{3+} ve Pb^{2+} 'yı ön deriştirip ardından ICP-OES ile tayin etmişlerdir (Lian vd., 2005). Faisal ve ark., ise mesopor nano TiO_2 'i sentezledikten sonra yüzeyine yine dithizonu bağlayarak Bi^{3+} iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanmışlardır (Faisal vd., 2014).

TiO_2 nano adsorbent materyalinin yüzey modifikasyonu sonrası adsorpsiyon kapasitesinin arttığı çeşitli literatür çalışmalarıyla da desteklenmiştir. Kapasite sadece yüzey modifikasyonu ile değil aynı zamanda faz değişimi, gözeneklilik, makro ya da mikro boyutluluk, taneciklerin dizilimi gibi fiziksel özelliklerle de değişmektedir. TiO_2 'in doğal yapısı, amorf ve kristal fazlarının karışımından oluşmaktadır. TiO_2 'in kristalite kalitesi sol-jel sentez ve kalsinasyon işlemleriyle iyileştirilebilir ve amorf TiO_2 kristal faza (anataz, rutil ve brokit) sıcaklıkla dönüşebilir. Amorf TiO_2 'in yapısal ve elektronik özellikleri son derece iyidir ve daha az işlenmiş olması nedeniyle daha da ucuz bir malzemedir ancak fotokatalitik aktivitesi kristal- anataz yapıya göre düşüktür (Prasai vd., 2012). Şekil 1.1'de kristal ve amorf yapı TiO_2 'in atomik dizilimi verilmiştir.



Şekil 1.1. Kristal ve Amorf TiO₂'ye ait atom simetri modelleri

Amorf TiO₂ düşük fotokatalitik aktiviteye rağmen, büyük yüzey alanına sahip olmasından dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterir. Ayrıca amorf TiO₂'ye iletkenliği yüksek elementler eklenince, ışık etkisiyle elektron iletimini hızlandırdığı için, bant enerjisini düşürür ve fotokatalitik etkinliği artırılabilir. Buna karşın; kristal anataz TiO₂ nın foto katalitik aktivitesi yüksektir ve daha çok fotokatalizör olarak kullanılır. Kristal rutil TiO₂ pigment olarak kullanılırken, brokit TiO₂ düşük sıcaklıklarda kararsız olduğundan pratikte pek kullanılmaz (Buddee vd., 2011).

Kanna ve ark., yaptıkları bir çalışmada; Mn²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺ ve Cu²⁺ gibi metal iyonlarının sanayi atık suyundan uzaklaştırılması için amorf TiO₂'i SPE adsorbent maddesi olarak kullanmışlardır (Kanna vd., 2005). Yine Kanna ve ark., yaptıkları başka bir çalışmada amorf TiO₂'i boya ile kirletilmiş atık suların adsorpsiyon yöntemi ile renksizleştirilmesi için kullanmışlar ve tekrar kullanılabilirliğinin oldukça iyi olduğunu göstermişlerdir (Kanna vd., 2005). Buddee ve ark., 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; foto katalitik aktivitesi düşük olan amorf TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini artırmak için yapıya Fe³⁺ ve Cr³⁺ gibi metal iyonları katkılamaşlardır. Metilen mavisi model boya çözeltisi üzerinde UV ya da görünür ışık altında foto katalitik aktivitesini test etmişlerdir. Metal iyonları ile katkılanmış amorf TiO₂ büyük yüzey alanına sahiptir ve katkılanma, faz yapısını değiştirmemiştir. Ayrıca bant boşluk enerjisini düşürerek görünür bölgeye kaymasını sağlamıştır. Endüstriyel atık su içerisindeki boya kirliliklerinin gideriminde başarıyla kullanılmıştır (Buddee vd., 2011).

Çevresel ve biyolojik örneklerde yer alan farklı derişimlerdeki bakır iyonları, farklı çalışma aralıkları ve dedeksiyon limitleri (LOD) nedeniyle F-AAS, ICP-OES, ET-AAS ve ICP-MS gibi farklı spektroskopik tekniklerle tayin edilmektedir. Bunlar arasında en ucuz ve en basit teknik FAAS'dir. Fakat diğer tekniklere göre LOD yüksektir. Makro ve mikro

bileşenlerin derişimlerini artırmak, yüksek dedeksiyon limitine sahip tekniklerle tayin edilmesini sağlamak, matriks etkisinin giderilmesini, kirliliklerin ortadan kaldırılması veya azaltılmasını sağlamak için ön deriştirme işlemleri yapılmaktadır. Zenginleştirme işlemi, yüksek hassasiyetteki tekniklerde (ICP-MS, ET-AAS) matriks etkisini gidermek için oldukça yararlı iken, düşük hassasiyetli tekniklerde (FAAS) önderiştirme ile elementlerin tayin edilmesi açısından önemlidir. Birçok gerçek numunedeki bakırın tayininde, atomik spektroskopik metotlarla ilişkili olarak kullanılan en popüler zenginleştirme tekniğı, katı faz ekstraksiyon tekniğı (SPE)'dir (Tobiasz ve Walas., 2014).

Soylak ve Yılmaz 2017 yılındaki yaptıkları bir çalışmada, sigara ve gıda örneklerindeki bakırın ayrılmasında, zenginleştirilmesinde Bi₂S₃-MWCNT adsorbent materyali hidrotermal yöntemle sentezlemişler ve Cu²⁺'nin pH:7'de adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Adsorbe olan bakır iyonları 1,5 mL 4 mol/L HNO₃ çözeltisiyle elue edildikten sonra F-AAS ile tayin edilmiştir (Soylak ve Yılmaz, 2017).

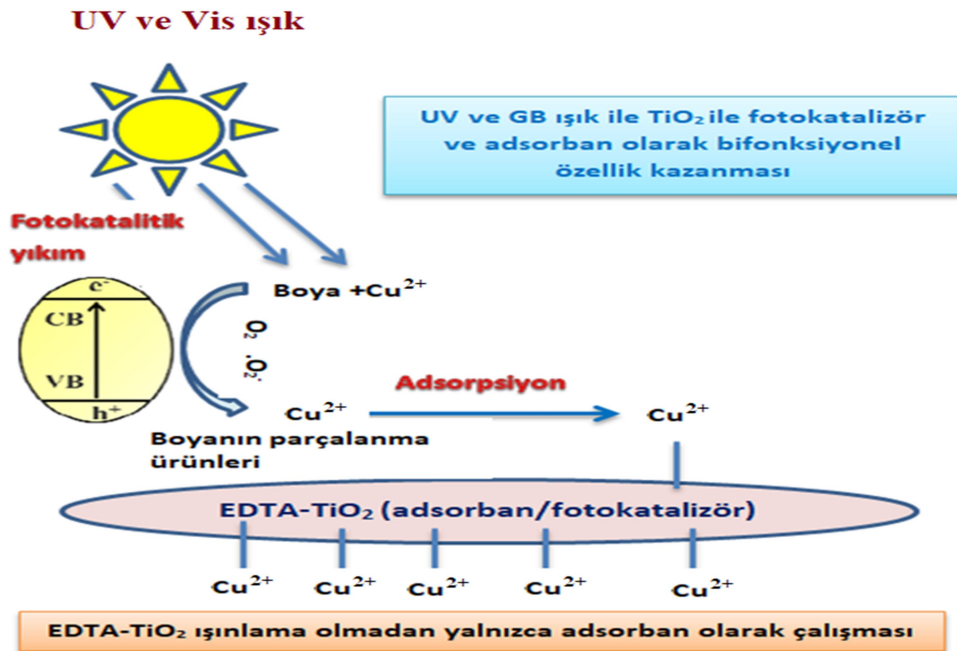
Sonuç olarak, TiO₂'in sentez koşulları değiştirilerek gözenekli ve fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş materyallerin sentezi ile atık sulardan metal iyonu kirliliklerinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ve aynı materyalle eş zamanlı olarak organik kirliliklerin ileri oksidasyonla fotokatalitik parçalanması da sağlanabilir. Laboratuvar ölçekli gerçekleştirilen bu çalışmalar, mühendislik araştırmalarıyla geliştirilerek endüstriyel atık sular için pratikte geniş uygulama alanları da bulabilir. Bu anlamda, bifonksiyonel malzemelerin sentezi ve uygulamalarına yönelerek, bu malzemelerin sanayileşmesine öncülük edecek çalışmalara katkıda bulunmak son derece önemlidir. Sentezlenen materyalin ayrıca LOD'nin altında düşük derişimlerdeki Cu²⁺ iyonlarının SPE ile ayrılması ve önderiştirilmesi ve böylece dedeksiyonuna imkan sağlaması yani; analitik çalışmalar için de kullanılabilir olması uygulama alanını genişletmek bakımından oldukça önemlidir.

Bütün bu çalışmalarla ilgili literatür özetleri 1.3'te kısaca verilmiştir.

1.1. Tez Çalışmasının Amacı

Bu tez çalışmasının amaçları aşağıda kısaca özetlenmiş ve Şekil 1.2’de şematik olarak gösterilmiştir.

- Nano kristal yapılı TiO_2 ve amorf yapılı TiO_2 ’in EDTA ile modifiye edilerek endüstriyel atık sularda en fazla bulunan metal iyonu kirliliklerinin başında gelen Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması,
- Sentezlenen EDTA katkılı/katkısız materyallerin adsorpsiyon süreçleri esnasında eş zamanlı olarak, boyar maddeler gibi dirençli organik kirliliklere karşı fotokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi,
- SPE ile eser düzeydeki Cu^{2+} iyonlarının farklı matriks ortamlarından ayrılması, önderiştirilmesi ve FAAS gibi nispeten yüksek LOD değerine sahip tekniklerle tayinine imkan sağlanması,
- Bütün bu amaçlara yönelik sentezlenen EDTA katkılı/katkısız TiO_2 ’in sentez koşullarının oluşturulması ve sentezlenen materyallerin karakterizasyonlarının yapılması adsorpsiyon/SPE ve fotokatalitik koşulların oluşturulması ve adsorpsiyon-desorpsiyon, tekrar kullanılabilirlik vb. optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi tezin temel amaçları arasındadır.



Şekil 1.2. UV/GB ışık ile EDTA- TiO_2 ile fotokatalizör ve adsorbent olarak bifonksiyonel özellik kazanması

1.2. Tezin Kapsamı

Bu tez kapsamında;

- Nano kristal yapılı ve amorf yapılı TiO_2 'in sentezi aşamasında ortama belli mol oranlarında EDTA katkılanarak TiO_2 modifiye edildi. Kristal yapılı materyal reflaks yöntemle, amorf yapılı materyal ise oda koşullarında sol-jel yöntemle sentezlenirken reaktif derişimleri, sıcaklık, süre gibi çeşitli parametreler dikkate alınarak sentez koşulları optimize edildi.

- Sentezlenen EDTA modifiye edilmiş/edilmemiş kristal veya amorf yapılı TiO_2 , XRD, SEM-EDX, BET, partikül boyut dağılımı için DLS, UV-Vis spektrofotometre, FTIR ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edildi.

- Endüstriyel atık sulardan Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimi hedeflenerek adsorpsiyon koşulları (pH, adsorbent miktarı, süre, kirlilik derişimi, matriks etkisi, desorpsiyon koşulları) model çözeltiler üzerinde araştırılarak, en uygun adsorpsiyon koşulları batch (çalkalama) tekniği ile optimize edildi. Ortamda adsorpsiyon sonrası kalan ve desorpsiyon sonrası elüe edilen Cu^{2+} derişimleri FAAS ile tayin edildi. Ayrıca Langmuir adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlendi. Amorf yapılı EDTA- TiO_2 'in adsorpsiyon kapasitesi kristal yapıya göre oldukça artmıştır.

- Adsorpsiyon sonrası materyalin tekrar kullanılabilirliği test edildi.

- Adsorpsiyon koşullarında, bakır iyonlarının olduğu model çözelti ortamlarına Dispers Red 65 boyar maddesi eklenerek, UV veya görünür ışık altında solar box ünitesi içerisinde sentezlenen materyallerle boyar maddenin CO_2 ve H_2O 'ya kadar fotokatalitik yıkımı sağlandı ve optimum yıkım süresi belirlendi. Fotokatalitik yıkım öncesi ve sonrası ortamda bulunan boya derişimi, UV/Vis spektroskopisi ve toplam organik karbon (TOC) ölçümleriyle tayin edildi. Sadece boya çözeltisi içeren model çözeltilerde fotokatalitik aktivite düşük olmasına rağmen (özellikle amorf yapı için) ortamda Cu^{2+} iyonlarının bulunmasıyla, sentezlenen bütün materyaller için fotokatalitik aktivite artmıştır. Ayrıca EDTA TiO_2 'in adsorpsiyon kapasitesini artırmasına rağmen, fotokatalitik aktiviteye katkıda bulunmamıştır. Fotokatalitik aktivitenin artmasına çözelti ortamında bulunan Cu^{2+} iyonlarının etkisi büyük olmuştur.

- Sentezlenen materyallerin analitik amaçlı kullanımı için model çözeltiler içerisinde yer alan oldukça düşük derişimli Cu^{2+} iyonları SPE ile ayrıldı ve önderiştirilmesi yapıldı. SPE çalışmaları için batch teknik yerine uygulaması daha kolay olan, daha az örnek hacminin kullanıldığı ve kayıpların daha az olduğu kolon tekniği uygulandı. Kolonda ayırma, zenginleştirme ve elüsyon koşulları optimize edildi.

- Analitik çalışmalar için metodun doğruluğu 3 farklı standart referans materyal (CRM) kullanılarak NIST 1547 peach leaves, IAEA 359 cabbage, GBW07605 tea leaves üzerinde test edildi. CRM maddeleri mikrodalga ile çözünürleştirme işlemlerinden sonra sentezlenen materyallerin doldurulduğu kolonlar üzerinde deriştirildi ve 0,001M NaOH ile elue edilerek FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar refere değerlerle oldukça uyumludur. Ayrıca çeşme suyu içerisine de düşük ve yüksek derişimlerde Cu^{2+} iyonları eklenerek (spike) metodun doğruluğu test edildi.

- SPE için kolon uygulamaları sonrası, hazırlanan kolonların tekrar kullanılabilirlikleri test edildi.

- Özellikle amorf yapılı EDTA katkılanmış TiO_2 ile bu kapsamda tezde hedeflendiği gibi adsorpsiyon/SPE ve fotokatalitik özellik gösteren “bifonksiyonel” materyalin sentezi sağlanmış oldu.

1.3. Literatür Özeti

1.3.1 Fonksiyonel grup olarak EDTA ile ilgili özetler

Yang ve ark., Cu^{2+} ’ın TiO_2 üzerindeki davranışı bakır/EDTA’nın farklı oranlarında ve farklı pH’larda incelenmiştir. Deney sonuçlarını diffuse-layer modelleme kullanılarak açıklanmıştır. Cu^{2+} katyonik tip adsorpsiyon gösterir, pH’ın artması ile, adsorpsiyon artar. pH:5,00’in yukarısında bakır çözeltisi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ şeklinde çöker. Sadece ortamda bulunan Cu^{2+} ’ın TiO_2 üzerindeki davranışı (katyonik adsorpsiyon), Cu-EDTA’nın TiO_2 üzerindeki davranışından (anyonik adsorpsiyon) tamamen zıt yöndedir. EDTA’nın ortamda yüksek derişimde bulunması, yüksek pH’larda Cu^{2+} ’ın adsorpsiyonunu düşürürken, tersine düşük pH’larda Cu^{2+} ’ın adsorpsiyonunu artırmıştır. Her bir adsorbent farklı fizikokimyasal özelliğe sahip olduğundan, TiO_2 üzerindeki yüzey yüklerinin farklı olmasından dolayı adsorpsiyon karakterleri de farklılık göstermiştir (Yang vd., 2005).

Wang ve ark., polistren etilen diamin (PS-EDTA) reçinesini, laboratuvar ortamında sentezlemişler ve atık sularındaki Pb^{2+} ve Cu^{2+} adsorpsiyon ile gidermeye çalışmışlardır. Adsorpsiyon çalışması pH:6,00’da ve 120 dk’lık sürede gerçekleşmiştir. Pb^{2+} ve Cu^{2+} için sırasıyla yüzde geri kazanım oranları %99,6 ve %99,8’dir ve adsorpsiyon kapasitesi ise; 42,1 ve 32,1 mg/g’dır. Sonuç olarak; her iki metalin adsorpsiyon ve desorpsiyon yeteneği son derece iyidir ve sentezlenen adsorbent malzeme ucuz bir şekilde elde edilmiştir. Atık sularındaki ağır metallerin giderimi ve geri kazanım oranları yüksek olduğundan iyi bir performans göstermiştir (Wang vd., 2010).

Liu ve ark., EDTA katkılı Fe_3O_4 (EDTA- Fe_3O_4) sentezi için $\text{Fe}_3\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'i Fe iyon kaynağı olarak kullanmışlardır. Katı, etilen glikolde çözdükten sonra, ortama üre ekleyerek hidrotermal ünite de 6 saat 198°C 'de sentez yapmışlardır. Elde edilen bu tozu 50°C 'de 24 saat vakum etüvde kurutmuş ve Cu^{2+} adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Adsorpsiyon etkinliği ve kapasite faktörünü belirlemek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri kullanmışlardır. Langmuir modele göre pH:6,00'da 5 dk sürede elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 46,27 mg/g bulmuşlardır. Sonuç olarak; sentezlenen adsorbentın kararlılığı yüksek, tekrar kullanılabilirliği iyi, ucuz ve etkinliği yüksektir (Liu vd., 2013).

Cui ve ark., EDTA modifiye edilmiş manyetik grafen oksit (EDTA-mGO) kullanarak Pb^{2+} , Hg^{2+} ve Cu^{2+} 'yi sulu ortamdan ayırmışlardır. Başlangıç maddesi olarak Fe_3O_4 kullanılmış ve GO ile kütlece 1:1 oranında karıştırarak 8 saat 200°C 'de hidrotermal ünite de sentez yapılmıştır. EDTA ortama mekanik aktivasyonla oda sıcaklığında 24 saat içinde katılmıştır. Elde edilen toz, ultra saf su ile yıkanmış ve 50°C 'de kurutulmuştur. Burada kullanılan grafen oksitin; fonksiyonel grupları bol ve elektrostatik çekim kuvveti fazladır. Yapıdaki EDTA'nın koordinasyon özelliğinden yararlanılarak kirli sulardaki ağır metallerin adsorpsiyonla giderimini sağlamışlardır. Adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon kinetik modeli ve adsorpsiyon izotermi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada; kompozit EDTA-mGO ile Pb^{2+} , Hg^{2+} ve Cu^{2+} ağır metalleri için geri kazanım verimi > 95 değerinin üzerinde elde edilmiştir. Diğer adsorbentlere göre daha iyi bir performans sergilemiştir. Ayrıca tekrar kullanılabilirliği iyidir (Cui vd., 2015).

Ezzeddine ve ark., 3 tip mezopor silika kullanarak atık sulardaki Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} gibi ağır metallerin giderimi üzerine çalışmışlardır. Sentezlenen silika yapılar EDTA ile farklı oranlarda modifiye edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modele göre 1,33-1,44 mmol/g arasında değişmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi, EDTA'nın modifiye edilme miktarına büyük oranda bağlı olarak değişmektedir (Ezzeddine vd., 2015).

Liu ve ark., EDTA ile modifiye edilmiş $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ kompozit malzemesini, EDTA ile hidroksil grupları arasındaki silanizasyon reaksiyonu ile hazırlamışlardır. Optimum adsorpsiyon koşullarında pH:5,00'de 10 dk gibi kısa bir sürede adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Langmuir modelle hesaplanan Cu^{2+} , Pb^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 0,55 mmol/g ve 0,58 mmol/g'dır. Katyonik matriksin olduğu ortamda Cu^{2+} 'ın adsorpsiyon kapasitesini etkilemezken, Pb^{2+} 'nın adsorpsiyon kapasitesini hafif şekilde etkilemiştir (Liu vd., 2016).

Lqbal ve ark., EDTA fonksiyonize edilmiş mezopor silika (EDTA-SBA-15) 80°C 'de 6 saat reflaks sistemle sentez yapmışlardır. Bu adsorbent ile, nükleer reaktör soğutucusu üzerinde korozyona neden olan Ca^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} metallerinin gideriminde kullanmışlardır

ve metallerin elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1,33; 1,44 ve 1,40 mmol/g'dır. Bu makale silika bağlı adsorbentlarla karşılaştırıldığında özellikle Cu^{2+} 'nın adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir (Lqbal vd., 2017).

Ghasemi ve ark., EDTA ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 süperparamanyetik malzemesini sentezlemişlerdir. Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyon kaynakları olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'i kullanarak sentez işleminine başlamışlardır ve son aşamada 3 mmol EDTA çözeltisini ortama süspanse etmişlerdir. Elde edilen nanopartikülleri manyetik alan uygulanarak ayırmış, su, etil akol ve dietil eter ile yıkayıp, etüvde kurutmuşlardır. Hazırlanan bu adsorbent, çevresel atık sularındaki Ag^+ , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} gibi ağır metallerin gideriminde kullanmışlardır. Optimum adsorpsiyon şartları altındaki metal giderimi %96-104 ve adsorpsiyon kapasitesi 71-169 mg/g arasında değişmektedir. Desorpsiyon çalışmasında farklı konsantrasyonlarda HCl çözeltisini kullanmışlardır. Ayrıca katyonik matriks etkisinin adsorpsiyon verimini ekilemediğini vurgulamışlardır. (Ghasemi vd. 2017).

1.3.2. Cu^{2+} kirliliğinin giderimi ile ilgili özetler

Kongsuwan ve ark., Okalıptüs kabuk artığından aktif karbon hazırlayarak, sanayi atık suyundaki Cu^{2+} ve Pb^{2+} 'nın gideriminde kullanmışlardır. Okalıptüs kabuk artığının 1:1 oranda fosforik asitle (%85 wt/v) emilmesi ile hazırlamışlardır. 500°C 'de 1 saat kül fırında karbonize etmişlerdir. pH:6,00 oluncaya kadar sıcak su ile yıkanan toz, 105°C 'de 4 saat kurutmuşlardır. 100-325 mesh boyutlardaki elekten geçirmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı: $1239,38 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Metallerin Cu^{2+} ve Pb^{2+} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,45 ve 0,53 mmol/g'dır. Yarışmalı metal adsorpsiyonda metaller birbirini etkilemiştir. Aktif karbon ile Pb^{2+} daha fazla afinite göstermiştir ve adsorpsiyonu Cu^{2+} 'ye göre daha iyi olmasına rağmen, ikinci bir metal varlığında onun adsorpsiyonunu düşürmüştür. Burada mekanizma iyon değişimi değil, tamamen adsorpsiyon mekanizmasıdır (Kongsuwan vd., 2009).

Onundi ve ark., Palm çekirdek kabuğundan granüler aktif karbon üretmişlerdir. Bu adsorbent malzeme ile endüstriyel model atık suyundaki Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde kullanmışlardır. 50 mL'lik endüstriyel model atık su çözeltisi içerisine 2,0 mg/L Cu^{2+} , 1,5 mg/L Pb^{2+} and 0,8 mg/L Ni^{2+} metallerini spike ederek, sulu çözeltinin sol miktarı %0,1 (wt/v) ve sulu çözeltinin pH:5,00'e olacak şekilde hazırlamışlardır. Adsorpsiyon çalışmasında Pb^{2+} için 30dk'da, Cu^{2+} ve Ni^{2+} için 75dk'da dengeye gelmiştir. Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1,337 mg/g, 1,581 mg/g, 0,130 mg/g'dır (Onundi vd., 2010).

Li ve ark., GO (grafen oksit) ile modifiye edilmiş Fe_3O_4 (manyetit) nanotozları hazırlayarak sanayi atık suyundaki Cu^{2+} ve fulvik asit gibi organik ve inorganik maddelerin analizini yapmışlardır. GO hazırlanışı; 1g grafit, 1g NaNO_3 ve 40 mL derişik H_2SO_4 buz banyosu içerisinde karıştırılarak Hummer metotla hazırlamışlardır. Vakum altında kurutularak koyu kahverengi GO tozu elde edilmiştir. $\text{GO/Fe}_3\text{O}_4$ hazırlanışı; 0,2 g GO, 1,86 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,96 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeren 250 mL çözeltisi içerisinde dağıtılmış. 80 °C’de N_2 gazı altında kurutmuştur. Amonyak çözeltisi içerisinde $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonları, Fe_3O_4 partiküllerinin sentezi için hızlıca çöktürülmüştür. pH:10’ayarılanarak %30 amonyak çözeltisi eklenerek, sıcaklık 85°C’ye yükseltilmiştir. Çözelti 45 dk karıştırılmış, oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, elde edilen koyu siyah renkli çözelti deiyonize su ve etanol ile yıkanmıştır, 70°C’de vakum altında kurutulmuştur. $\text{GO/Fe}_3\text{O}_4$ adsorbent malzemesinin pH:5,30’da Cu^{2+} için adsorpsiyon kapasitesi 18,26 mg/g bulunmuştur. 5 kez kullanılabilen bu malzemenin 5. Kullanımdan sonra yalnızca adsorpsiyon kapasitesi 17,57 mg/g’a düşmüştür. Bu yönüyle malzemenin tekrar kullanılabilirliği iyidir (Li vd., 2012).

Bekeniyov ve ark., bakteriyel hücre ile modifiye edilmiş doğal ve sentetik Geotit adsorbentini endüstriyel atık sulardaki Cu^{2+} ve Zn^{2+} ağır metallerinin gideriminde kullanmışlardır. Bakteriyel hücre, mikrobiyal ortamda oda sıcaklığında 20 saatte üretilmiştir. Doğal geotitin sadece yapılan işlem tanecik boyutu 40µm’ye düşürülmesi işlemi yapılırken, sentetik geotit için, KOH’li ortamda FeNO_3 ’ın hidrolize gerçekleştirilmiş ve ardından yapının kristalleşmesini sağlamak için 70°C’de 60 saat polipropilen şişede kapalı halde tutulmuştur. Adsorpsiyon çalışmasında emdirme tekniği ile bakteriyel hücre geotite tutturulması sağlanmıştır. Adsorpsiyon ortamına ağır metaller 10-50 mg/L eklenmiştir. Cu^{2+} için pH:5,9’a, Zn^{2+} için pH:7,0’e ayarlanmıştır. Cu^{2+} için adsorpsiyon sonrasında elde edilen kapasite miktarları; bakteri modifiyeli doğal ve sentetik geotit için sırası ile 2,426 ve 3,293 mg/g’dır (Bekeniyov vd., 2015).

Hu ve ark., maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanopartiküller sol-jel yöntemle sentezlemişlerdir. Bu adsorbent malzeme elektrokaplama endüstriyel atık sulardaki Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} gibi toksik ağır metallerin gideriminde kullanılmıştır. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerinin BET yüzey alanı 198 m^2/g olarak bulunmuştur. Metallerin adsorpsiyonu 10 dk içinde dengeye ulaşmıştır. Sulu çözelti içindeki metallerin spesifik ayrımı pH ile yapılmıştır. Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} metalleri sırasıyla pH’ları 2,5; 6,5; 8,5 ve maksimum adsorbsiyon kapasitesi langmuir izoterm modeline göre sırası ile 17,0; 26,8; 23,6mg/g olarak bulunmuştur. 0,01M NaOH çözeltisi ile Cr^{6+} ’un desorpsiyon çalışması ile %92, 0,05M HCl ile Cu^{2+} ’ın desorpsiyon sonrasında %94 verim ile geri kazanımı sağlanmıştır (Hu vd., 2006).

Zhu ve ark., hidrotermal yöntemle silika-mangan nanohibrid yeni nesil bir adsorbent malzeme sentezlemişlerdir ve sulardan Cu^{2+} 'in adsorpsiyon ile giderimi için kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini sentez ortamına eklenen silika miktarının (%7,5-30wt/v) etkilediği görülmüştür. Katkılama oranına göre adsorpsiyon kapasitesi 40-88 mg/g arasında değişmektedir. Sulu çözeltinin pH<4 şekilde sürdürülen bu çalışmanın maksimum adsorpsiyon süresi 25 dakikadır. Ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasında kullanılan bu malzeme, tekrar kullanılabilir malzeme özelliği taşımaktadır (Zhu vd.,2016).

Gupta ve ark., karboksilik grupları ile modifiye edilmiş multi duvarlı karbon nanotüpleri (F-MWCNT) atık sulardaki Cu^{2+} adsorpsiyonla giderimi amacıyla kullanmışlardır. Sentezlenen malzeme FTIR, XRD ve SEM gibi farklı tekniklerle karakterize edilmiş ve optimum koşullarda Cu^{2+} adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Buna göre; 1 saat adsorpsiyon süresince elde edilen Cu^{2+} adsorpsiyon kapasitesi 118,41mg/g'dir ve atık sulardaki Cu^{2+} giderimi %93'dür. Sonuçta; sulu çözeltiden Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için F-MWCNT adsorbenti iyi bir performans göstermiştir (Gupta vd., 2017).

Ojemaye ve ark., azometin gruplarıyla modifiye edilmiş manyetit nanopartiküllerini (Maph-MNP) reflaks yöntemle sentez yapmışlardır. Schiff baz ligandı olarak kullanılan Maph içeriğinde var olan azometin grupları ve kompleks oluşturma yapısı sayesinde geçiş metallerle güçlü bir bağ oluşturarak, metallerle büyük bir afinite gösterir. Bu adsorbentinin TEM ve XRD analiz sonucuna göre ortalama partikül boyutu 18 ± 5 nm başarıyla sağlanmıştır. Adsorpsiyon süresince pH:5,00 sabit tutularak oda sıcaklığında adsorpsiyon olayı 45 dakikada dengeye ulaşmıştır. Tekrar kullanılabilirlik çalışmalarına göre adsorpsiyon/desorpsiyon verimliliği iyidir. Bu adsorbenti evsel ve endüstriyel atık sularında Cu^{2+} etkili ve seçici bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. (Ojemaye vd., 2017).

Wang ve ark., folik asitle modifiye edilmiş manyetit grafen oksit (FA-mGO) nanopartikül sentez malzemesini atık sulardaki Cu^{2+} adsorpsiyon yöntemiyle giderimi için kullanmışlardır. Optimum adsorpsiyon şartları pH:5,00'de 40 dk'da elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 283,29 mg/g'dır. Burada kullanılan folik asit, Cu^{2+} ile şelat bir yapı oluşturur ve elektrostatik çekim kuvveti de nispeten güçlüdür, dolayısıyla adsorpsiyon olayı genel itibariyle iyidir. Ayrıca desorpsiyon ve malzemenin tekrar kullanılabilirliği çevre ve su kaynaklarının korunması açısından iyi bir performans göstermiştir (Wang vd., 2017).

He ve ark., Cu^{2+} , Pb^{2+} , ve Cd^{2+} gibi ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında kullandıkları β -siklodestrin (β -CD) polimer adsorpsiyon malzemesini reflaks yöntemle sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon olayı 5 dk gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L için Cu^{2+} 'in adsorpsiyon kapasitesi 164,43 mg/g olarak

hesaplanmıştır. Bu polimer yapılı adsorbentinin üzerinde yer alan hidroksil grupları üzerindeki H^+ iyonları ile ağır metal iyonlarının yer değiştirmesi ve arada oluşan elektrostatik çekim kuvveti neticesinde adsorpsiyon olayı oldukça iyi bir şekilde gerçekleşmiştir. Yapıya en iyi adsorbe olan metal sıralamasında $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ dur. Sonuç olarak ağır metallerin hızlıca uzaklaştırılmasında etkili bir polimer adsorbent malzemedir (He vd., 2017).

1.3.3. Cu^{2+} zenginleştirmesinde kullanılan organik ve inorganik adsorbentlerin özellikleri

Ferreira ve ark., deniz ve biyolojik atık su örneklerindeki eser düzeydeki Cu^{2+} belirlenmesinde on-line sistemli bir SPE dolgu maddesi sentezlemişlerdir. Kalmagit ajanı ile modifiye edilmiş amberlit-XAD-2 reçinesi mini bir kolona doldurularak Cu^{2+} iyonlarının kimyasal olarak bu adsorbentine tutunmasını sağlamışlardır. Zenginleştirilen Cu^{2+} , 1mol/L HCl çözeltisiyle elüsyonu gerçekleştirilip, FAAS cihazında okutulmuştur. LOD değeri 0,15 $\mu g/L$ bulunmuştur. CRM ile metodun doğruluğu test edilmiştir (Ferreira vd., 2000).

Anthemidis ve ark., adsorbent malzemesi olarak politetra fluoroetilen (PTFE) mini bir kolona içine doldurarak kullanmışlardır ve FAAS'de yapılan ölçümleri $\mu g/L$ seviyesine indirmişlerdir. Adsorbent malzemenin yüzey alanını artırmak ve Cu^{2+} adsorpsiyon performansını güçlendirmek için adsorbent yüzeyi, bakır amonyum pirolidin ditiyo karbomat (APDC) kompleksleştiricisi ile kaplanmıştır. İzobütil metil keton (IBMK) ile Cu^{2+} 'ın elüsyonu gerçekleştirilmiştir. Sisteminin akış hızı 2,3 mL/dk'dır. Bulunan LOD değeri 0,05 $\mu g/L$ ve 2 $\mu g/L$ Cu^{2+} derişiminde kesinlik %1,5'dir. Bu metot meşrubat, deniz ve nehir suyu gibi çeşitli matriks ortamlarındaki eser düzeydeki Cu^{2+} 'ın belirlenmesinde kullanılmıştır. CRM ve geri kazanım çalışmaları ile metodun doğruluğu test edilmiştir (Anthemidis vd., 2001).

Takara ve ark., aktif karbonla doldurdukları mini kolonu ICP-OES ile on-line bir sistem ile Cu^{2+} 'ın zenginleştirmesinde ve ölçümünde kullanmışlardır. Cu^{2+} 'ın kolonda tutulmasını pH:9,50'da sağlamışlardır. Kolon içindeki örneğin akış hızı 20 mL/dk'dır. Otuz katlık bir zenginleştirme faktörü ile elde edilen LOD değeri 0,1 $\mu g/L$ 'dir. Bu metotla fizyolojik sıvılardaki Cu^{2+} , yüksek hassasiyet ve doğrulukla belirlenmiştir (Takara vd., 2005).

Tarley ve ark., su örneklerindeki Cu^{2+} 'ın belirlenmesinde on-line bağlantılı akış enjeksiyonlu termal spreylili atomik absorpsiyon spektroskopi (TS-F-AAS) cihazı kullanmışlardır. Poli üretan (PUF) ile kompleksleştirilen amonyum O,O dietilditiyofosfat (DDTP) adsorbent malzemesini, Cu^{2+} 'nin ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Deneyisel çalışmaları, elde edilen optimum koşulları ve sonuçları full faktöriyel (2^4) dizayn ile

yapmışlardır. Metodun zenginleştirme faktörü 65 ve LOD değeri 0,22 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 'dir. Musluk ve mineral su örneklerindeki Cu^{2+} , başarı ile tespit edilmiştir (Tarley vd., 2005).

Walas ve ark., Cu^{2+} baskılı polimer adsorbent malzemesini nehir, mineral ve musluk gibi su örneklerindeki Cu^{2+} belirlenmesinde kullanmışlardır. Bu adsorbent 60-80 μm iç çapa sahip bir mini kolona doldurmuşlardır. pH:7,00'de Cu^{2+} 'in kolondaki adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında %10 (v/v) HCl ve HNO_3 elüsyon çözeltisi kullanılmıştır. Zenginleştirme faktörü 16 olan yöntemin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,11 mmol/L'dir (Walas vd., 2008).

Soylak ve ark., Cu^{2+} 'in seçici olarak ortamdan ayrılması ve zenginleştirilmesi için multi duvarlı karbon nanotüpü (MWCNT) SPE kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Sulu çözeltideki Cu^{2+} 'in miktarını FAAS cihazı ile belirlemişlerdir. Cu^{2+} 'in pH:7,00'de kolonda tutulması sağlanmıştır. Desorpsiyonda 2M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Zenginleştirme faktörü 60 olan yöntemin LOD 1,46 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. Bu metot, mineral ve musluk suyu gibi çevresel örneklerdeki Cu^{2+} 'in tespit edilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar CRM ve geri kazanım çalışmaları ile doğruluğu test edilmiştir (Soylak vd., 2009).

Moghimi ve ark., akrilik fiber ile modifiye edilmiş nano polya akrilonitril fiber adsorbent malzemesi kullanarak eser düzeydeki Cu^{2+} 'in SPE'de ayrılmasını ve zenginleştirilmesini sağlamışlardır. SPE metodunda metal iyonlarının sulu çözelti pH'ı ve denge zamanı, ilgili analitin ayrılması ve zenginleştirilmesinde çok önemlidir. Bu çalışmada, Cu^{2+} iyonları pH:5-6 arasında kolonda tutulmuş, 100 katlık bir zenginleştirme faktörü ile 60 pg/mL gibi düşük derişimlerde çalışılmıştır ve tüm ölçümler FAAS'de gerçekleştirilmiştir. Musluk suyunda eser düzeyde bulunan Cu^{2+} tespit edilmiştir. Geri kazanım çalışmalarıyla metodun doğruluğu test edilmiştir (Moghimi vd., 2012).

Yılmaz ve ark., deniz ve nehir suyu gibi yüksek tuz matriksinin olduğu ortamdaki ve musluk suyundaki eser düzeydeki Cu^{2+} 'i belirlenmek, Cu^{2+} baskılı polimer SPE adsorbentini geliştirmişlerdir. Çalışmada kullanılan polimer 5-Metil-2tiyozilmetakrilamid (MTMAAm) kullanılmıştır. Ayırma ve zenginleştirme sonrasındaki Cu^{2+} 'in ölçümlerinde FAAS kullanmışlardır. Elde edilen bu adsorbent FTIR, NMR, SEM ile karakterize etmişlerdir. Literatürde yer alan, farklı matriks ortamlarında çalışılmak üzere üretilen baskılı kolon malzemelerine göre yüksek bir seçicilik göstermiştir. Bakır pH:5-6,5 arasında yüksek bir seçicilik göstermektedir. Relatif standart sapma (RSD) değeri %1,4 ve LOD değeri 0,9 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. İki farklı CRM ile yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Su analizleri dışında bu malzeme, hemodiyaliz ve multivitamin takviyeli ilaçlarda Cu^{2+} 'in tespitinde kullanmışlardır (Yılmaz vd., 2013).

Li ve ark., Cu^{2+} baskılı amino grupları ile modifiye edilmiş aktif karbon SPE kolon dolgu malzemesini, doğal su örneklerindeki eser miktarlardaki Cu^{2+} 'in matriks ortamından seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesinde kullanmak üzere geliştirmişlerdir. Zenginleştirilmesi sonrasındaki Cu^{2+} 'in derişimini ICP-OES ile ölçmüşlerdir. Cu^{2+} iyon baskılı ve baskısız kolondan geçirilen Cu^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 26,71 ve 6,86 mg/g bulunmuştur. Desorpsiyon işleminde 0,1M EDTA çözeltisi kullanmışlardır. Metodun doğruluğunu CRM ile test edilerek iyi bir verim elde edilmiştir (Li vd., 2014).



Çizelge 1.1. Katkılama maddesi EDTA ve kirlilik maddesi olarak kullanılan Cu^{2+} 'e ait literatür özeti

Adsorbent	Sentez yöntemi	Kirlilik	Cu^{2+} 'ın optimum adsorpsiyon koşulları	Cu^{2+} 'ın adsorpsiyon kapasite	Örnek matriksi	Kaynak
Ticari TiO_2 (degussa P25)	Ticari malzeme	Cu^{2+}	pH: 5,50 Adsorbent miktarı: %0,2 Adsorpsiyon süresi: 10 saat Kirlilik derişimi: 10^{-3} M Kirlilik hacmi: 100 mL	-	-	Yang vd., 2005
PS-EDTA reçine	klorometil polistiren boncuğu, etilendiamin ve kloroasetat ile sulu fazda sırayla reaksiyona sokarak hazırlanır.	Pb^{2+} Cu^{2+}	pH: 6,00 Adsorbent miktarı: %0,1 Adsorpsiyon süresi: 2 saat Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 100 mL	42,1 mg/g	Sanayi atık su	Wang vd., 2010
EDTA katkılı manyetit nanopartikül (EDTA- Fe_3O_4)	Solvotermal metot (198 °C'de 6 saat)	Cu^{2+}	pH: 6,00 Adsorbent miktarı: %0,01 Adsorpsiyon süresi: 5 dk Kirlilik derişimi: 10 mg/L Kirlilik hacmi: 50 mL	46,27 mg/g	Nehir ve musluk suyu	Liu vd., 2013
EDTA katkılı manyetit grafen oksit nanopartikül (EDTA-mGO)	Hidrotermal metot (200 °C'de 8 saat)	Pb^{2+} Cu^{2+} Hg^{2+}	pH: 5,10 Adsorbent miktarı: %0,4 Adsorpsiyon süresi: 90 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 25 mL	301,2 mg/g	Sanayi atık su	Cui vd., 2015

Çizelge 1.1' in devamı

KIT-6, SBA-15 ve SBA-16 olmak üzere 3 farklı yapıda mezopor silika kullanılmıştır.	Ayrı ayrı sentezlenen silika yapıların EDTA ile modifikasyonunda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak 80 ml 0,1 M EDTA sulu çözeltiye eklenir.	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺ Cd ²⁺	pH: 5-6 Adsorbent miktarı: %0,1 Adsorpsiyon süresi: 2 saat Kirlilik derişimi: 0,47 mmol/L Kirlilik hacmi: 20 mL	1,21 mmol/g	Sanayi atık su	Ezzeddine vd., 2015
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -EDTA	Fe ₃ O ₄ TEOS'lu ortamda elde edilen SiO ₂ ile mekaniksel çalkalama ile kaplanır. Aynı çözelti ortamına EDTA eklenir.	Pb ²⁺ Cu ²⁺	pH: 5,3 Adsorbent miktarı: %0,08 Adsorpsiyon süresi: 24 saat Kirlilik derişimi: 50 mg/L Kirlilik hacmi: 50 mL	0,58 mmol/g	Sanayi atık su	Liu vd., 2016
EDTA katkılı mezopor silika	Reflaks metotla (80°C'de 6 saat) mezopor silika sentezlendi. Katı 1:1 etilen diaminle soxhlet ekstraksiyon sonrasında EDTA çözelti ortamı eklenir.	Co ²⁺ Cu ²⁺ Ni ²⁺	pH: 2,50 Adsorbent miktarı: %0,1 Adsorpsiyon süresi: 2 saat Kirlilik derişimi: 1 mmol/L Kirlilik hacmi: 50 mL	1,40 mmol/g	Nükleer santraldeki radyoaktif maddelerin artırılması	Lqbal vd., 2017
Fe ₃ O ₄ @EDTA nanopartikül	Reflaks metot (25 °C'de 2 saat) EDTA ortama suspanse halinde eklenir.	Ag ⁺ Hg ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	pH: 7,90 Adsorbent miktarı: %0,275 Adsorpsiyon süresi: 10 dk Kirlilik derişimi: 30 mg/L Kirlilik hacmi: 20 mL	tüm ağır metaller için q ≤ 112	Çevresel atık su ve toprak	Ghasemi vd., 2017

Çizelge 1.2. Kirlilik maddesi olarak kullanılan Cu^{2+} 'e ait literatür özeti

Adsorbent	Sentez yöntemi	Kirlilik	Cu^{2+} 'ın optimum adsorpsiyon koşulları	Cu^{2+} 'ın adsorpsiyon kapasite	Örnek matriksi	Kaynak
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartiküller sol-jel yöntemle sentezlenmiştir.	Cu^{2+}	pH: 6,50 adsorbent miktarı: %0,25 adsorpsiyon süresi: 10 dk kirlilik derişimi: 100 mg/L kirlilik hacmi: 40 mL	26,8 mg/g	Elektro- kaplama atık suyu	Hu vd., 2006
Aktif karbon	Okalıptüs kabuğunun fosforik asitli emrilme metodu ile aktif karbon hazırlandı.	Cu^{2+} Pb^{2+}	pH: 5,00 adsorbent miktarı: %0,4 adsorpsiyon süresi: 60 dk kirlilik derişimi: 0,1 mmol/L kirlilik hacmi: 25 mL	0,45 mmol/g	Sanayi atık su	Kongsuwan vd., 2009
Aktif karbon	Palm çekirdeği kabuğun aktivite edilmiş karbon ticari olarak satın alınmıştır.	Cu^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+}	pH: 5,00 adsorbent miktarı: %0,1 adsorpsiyon süresi: 75 dk kirlilik derişimi: 2 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL	1,581 mg/g	Model atık su	Onundi vd., 2010
GO/ Fe_3O_4	GO: buz banyosu içinde grafit katısı $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi içerisinde karıştırılarak hazırlanır. GO/ Fe_3O_4 : 0,2 g GO, $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ iyonlarını içeren çözelti içerisinde dağıtılır. 80°C'de N_2 gazı altında kurutulur.	Cu^{2+} ve fulvik asit	pH: 5,30 adsorbent miktarı: %0,04 adsorpsiyon süresi: 24 saat kirlilik derişimi: 10 mg/L kirlilik hacmi: 10 mL	18,30 mg/g	Sanayi atık su	Li vd., 2012
Bakteri modifiyeli doğal geotit (GP-B) ve sentetiz geotit (GS-B)	Bakteri hücresi 20 saatte üretilmiştir. Metallerinde bulunduğu ortama eklenerek, geotite emdirilmesi sağlanmıştır.	Cu^{2+} Zn^{2+}	pH: 5,90 adsorbent miktarı: %1 adsorpsiyon süresi: - dk kirlilik derişimi: 10 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL	GP-B ile 2,426 mg/g GS-B ile 3,293 mg/g	Sanayi atık su	Bekeniyov vd., 2015

Çizelge 1.2' in devamı

Silika mangan nanohidrid (SMNA)	Hidrotermal sentez yöntemi (160 °C'de 24 saat)	Cu ²⁺	pH < 4 adsorbent miktarı: %0,1 adsorpsiyon süresi: 25 dk kirlilik derişimi: 50 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL	40–88 mg/g	Sanayi atık su	Zhu vd., 2016
Karboksil gruplarıyla modifiye edilmiş MWCNT (F-MWCNT)	Ticari MWCNT ve HNO ₃ mikrodalgada 160 °C'de 30 dk muamele edilerek karboksil gruplarıyla modifiye edilir.	Cu ²⁺	pH: 3,00 adsorbent miktarı: %0,04 adsorpsiyon süresi: 60 dk kirlilik derişimi: 20 mg/L kirlilik hacmi: 25 mL	118,41 mg/g	Sanayi atık su	Gupta vd., 2017
Azometin ile modifiye edilmiş manyetit nanopartiküller (MNP-Maph)	FeCl ₃ .6H ₂ O ve NiCl ₂ .6H ₂ O azot gazı altında 30 dk karıştırılıp, kurutulur. Elde edilen toz 450°C'de 24 saat kalsine edilir.	Cu ²⁺	pH: 5,00 adsorbent miktarı: %0,2 adsorpsiyon süresi: 45 dk kirlilik derişimi: 100 mg/L kirlilik hacmi: 20 mL	34,08 mg/g	Sanayi atık su	Ojemaye vd., 2017
Folik asitle modifiye edilmiş manyetit grafen oksit (FA-mGO)	Solvotermal termal metot (180 °C'de 20 saat)	Cu ²⁺	pH: 5,00 adsorbent miktarı: %0,4 adsorpsiyon süresi: 40 dk kirlilik derişimi: 400 mg/L kirlilik hacmi: 15 mL	283,29 mg/g	Sanayi atık su	Wang vd., 2017
β-siklodestrin (β-CD) polimer	Reflaks metot (85 °C'de 48 saat)	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺	pH: 5,00 adsorbent miktarı: %0,5 adsorpsiyon süresi: 24 saat kirlilik derişimi: 30 mg/L kirlilik hacmi: 100 mL	164,43 mg/g	Sanayi atık su	He vd., 2017

Çizelge 1.3. Cu²⁺ nin zenginleştirmesinde literatürde yer alan inorganik ve organik adsorbentlerin özellikleri

Adsorbent	Mod	Örnek		Elüent			Kapasite, mmol/g	Ölçüm teknîği	LOD, µg/L	Örnek matriks	Kaynak
		hacim, mL	pH	tür	derişim, mol/L	hacim, mL					
Amberlit-XAD-2; kalmagit modifikasyon	Online sistem	13,5	3,7-10	HCl	1	2	0,31	FAAS	0,15	Su: deniz ve biyolojik atık su	Ferreira vd., 2000
PTFE-APDC	Online sistem	12	2-5	MIBK	-	-	-	FAAS	0,05	Su: nehir, musluk	Anthemidis vd., 2001
Aktif karbon	Online sistem	25	8,5-11	HNO ₃	%20	-	0,012	ICP-OES	0,1	Fizyolojik sıvı	Takara vd., 2005
PUF-DDTP	Online sistem	20	3,6	EtOH	%80	-	-	FAAS	0,22	Su: musluk, mineral	Tarley vd., 2005
S-DVB: salen-Cu ile modifikasyon	Online sistem	4	7	HNO ₃	%1	4	0,110	FAAS	9	Su: mineral, musluk, nehir,	Walas vd., 2008
MWCNT	Offline sistem	600	7	HNO ₃	2	10	-	FAAS	1,46	Su: mineral, musluk	Soylak vd., 2009
Poliakrilonitril fiber	Offline sistem	2000	5-6	HCl	10	10	-	FAAS	-	Su: musluk	Moghimi vd., 2012
Cu ²⁺ baskılı polimeri	Offline sistem	100	5-6,5	HNO ₃	0,5	10	0,082	FAAS	0,9	Su: musluk nehir, deniz, multivitamin	Yılmaz vd., 2013
Aktif karbon; amino katkılı	Offline sistem	-	4	EDTA	0,1	2	0,42	ICP-OES	-	Su: musluk, nehir	Li vd., 2014

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Atık Sular ve Kirlilik Kaynakları

Temiz su, yaşayan tüm organizmaların hayatlarını sürdürebilmeleri için en önemli unsurlardan biridir. Dünya yüzeyinin yaklaşık olarak %71'ini kaplayan suyun ancak, %2,5 kadarı tatlı su kaynaklarından oluşmaktadır. Hızlı nüfus artışı ve sanayileşme büyük miktarda atık suya neden olurken, diğer yandan özellikle tarım ilaçlarının tatlı su kaynaklarına karışması ve bu su kaynaklarının ayrıca tarım sulama suyu olarak kullanılması mevcut tatlı su kaynaklarının kirlenmesine ve içme suyunun azalmasına yol açmaktadır. Çoğunlukla gelişmiş ülkelerde sanayileşme ve kentleşmeye bağlı olarak temiz su kaynakları daha çok kirlenmekte ve bunun sonucu olarak pek çok sağlık problemi ortaya çıkmaktadır.

Tüm dünyada su kaynaklarının giderek tükenmesi, ekonomik kalkınma, geçim koşulları ve çevre kalitesi gibi en önemli faktörleri olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle su kirliliğini önleyecek tedbirlerin alınması ve kirli su kaynaklarının temizlenmesi insan sağlığı ve ekolojik ortamda yaşayan tüm organizmalar için gereklidir. Mevcut su kaynaklarının kirlenmesini önlemek ya da kirli suların düşük maliyetli yöntemler geliştirilerek arıtılmasını sağlamak bu noktada önemlidir. Yaklaşık 1,1 milyar insan güvensiz kaynaklarından su tüketmektedir. Dünya bankası, bulaşıcı hastalıkların %21'nin su ile ilgili olduğunu ve 2004 yılında Hindistan'da birçok hastalığın arasında 535.000 kişinin özellikle diyareden öldüğünü bildirmektedir. Sularda yer alan bakteri, virüs, fungus ve alglerin varlığı ile birçok hastalık yayılmaktadır (Rajasulochana vd., 2016).

Genel olarak atık sular, evsel atık su ve endüstriyel atık su olarak sınıflandırılırlar. Evsel atık suda, katı ve sıvı boşaltımdan sonra kanalizasyondan gelen bakteri, toksik ve toksik olmayan organizmalar, sıhhi tesisat çıkışından gelen çöp, deterjan, eser düzeyde ağır metaller vb. maddeler bulunur. Bunun yanı sıra, sanayiden arıtılmamış atık suların salınması, su kirliliğinin ana kaynağıdır. Sanayi kaynaklı atık sular ise, farklı derişimlerdeki organik ve inorganik kirleticiler içerirler. Sanayi kaynaklı atık sularda; kağıt-kağıt hamuru, tekstil boyaları, kimyasal maddeler, pestisitler, aromatik hidrokarbonlar, yağlar, ağır metal iyonları bulunmaktadır. Sanayi kaynaklı bu atık sular; nehir, deniz, okyanus gibi sulara boşaltılır. Ekolojik çevreye salınan bu kirleticiler; bitki, hayvan gibi yaşayan organizmalara zarar verirken, özellikle de insan sağlığı için büyük bir tehlike oluşturmaktadırlar (Carolin vd., 2017).

Evsel atık suyundaki eser düzeydeki metaller, evlere taşınan suyun ulaşımını sağlayan boru malzemelerinden sızan ve bu malzemelerin yapımında rol alan metallerin suya geçişi ile gerçekleşir. Dökme demir ve çelik borular, zamanla korozyona uğrayarak içme suyuna karışır ve içme suyundaki demirin kaynağını oluşturur. Bakır, belediye şebeke borularında nadiren kullanılırken, evdeki sıhhi tesisat ve armatörlerde genellikle kullanılmaktadır (Dündar vd., 2012).

Endüstriyel ve evsel atık suyun temiz su kaynaklarına karışması, hidrokimyasal ve biyolojik koşulların değişmesi sonucunda suyun kalitesi ve ekolojik çevre geri dönüşümsüz olarak etkilenir. Kentsel gelişim ile su tüketimi artar ve atık su hacminde de artış gözlenir. Atık sularındaki en temel problem endüstriyel gelişimlerin artmasıyla atıkların temiz su kaynaklarına ulaşımının hızlı olmasıdır (Zakharov vd., 2015).

Endüstriyel faaliyetler (metalürjik, madencilik, kaplama endüstrisi, pil üretimi ve nükleer alanlar vs.), tarım, deniz taşımacılığı gibi farklı alanlardaki antropolojik faaliyetler atık suyun kaynağını oluşturur (Burakov vd., 2018). Çevre kirliliğinin en önemli kaynağı olan atık suların bünyesinde radyoaktif atıklar, ağır metal bileşikler, siyanür, organik ve çözücüler, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar gibi biyolojik olarak tehlikeli ve toksik birçok bileşeni barındırır (Roccaro vd., 2013; Ariffin vd., 2017). Özellikle ağır metal iyonları ve bileşikler atık sularındaki en önemli kirlletici unsurlar arasında yer almaktadır. Arsenik, antimon, alüminyum, baryum, bor, bakır, çinko, civa, demir, florür, kadmiyum, kurşun, krom, kobalt, kalay, klor, nikel, selenyum, gümüş, molibden, mangan, vanadyum, talyum ve bileşikler önemli çevresel toksik etki yaratırlar (Mohammed vd., 2011) Atık sularındaki endüstriyel kaynaklı başlıca metal kirlilikleri; maden işletmeciliğinden (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrilerinden (demir, çelik, bakır, çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama endüstrisinden, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrilerinden ileri gelmektedir. (Tok, 2009). Kimyasal veya biyolojik olarak parçalanamayan inorganik bileşikler canlı vücudunda birikerek akut ve kronik zehirlenmelere ve hatta ölüme neden olabilirler. Balık yumurtalarının zarar görmesi sonucu balık türlerinde azalma, besin zincirlerine girme ve birikme şeklinde sonuçlara neden olabilir Atık sularda en büyük iki kimyasal kirlletici azot ve fosfordur. Yine atık sularda yer alan genel olarak diğer kimyasal kirlleticiler ise; ağır metal iyonları, deterjanlar ve pestisitlerdir (Dündar, 2012).

Atık su kirliliklerindeki ağır metal iyonlarının gideriminde kimyasal çöktürme, redüksiyon, koagülasyon, flotasyon, membran filtrasyon ve adsorpsiyon gibi birçok klasik teknik kullanılmaktadır. Bunlar arasında adsorpsiyon ucuz olması, fazla ekipman malzeme gerektirmemesi ve kolay uygulanabilir olması nedenleri ile diğer tekniklere göre üstünlük sağladığı için sıkça tercih edilir. Adsorpsiyon tekniğinde; aktif karbon, zeolit, biyosorbent, karbon nanotüp gibi birçok materyal adsorbent olarak kullanılır. Bu adsorbentler; tek başlarına kullanılacağı gibi organik ligandlar ya da karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amin grupları gibi fonksiyonel gruplarla zenginleştirilerek, sulu ortamdaki birçok ağır metal kirliliklerinin ortamdaki uzaklaştırılmasında kullanılırlar (Carolin vd., 2017).

2.2. Sularda Ağır Metal Kirlilikleri ve Toksik Etkileri

Başta endüstriyel atık sular olmak üzere, farklı su kaynaklarında kirlilik oluşturan başlıca elementler aşağıda verilmiştir.

- **Cıva (Hg)**

Hg(0), Hg(I), Hg(II) gibi farklı oksidasyon basamaklarına sahip olan cıva yeryüzünde eser miktarlarda bulunan 16. elementtir. Bu türler serbest halde bulunabildikleri gibi organik/inorganik ligantlar ve organo-cıva bileşikleri monoalkil (metil-Hg, etil-Hg) ve monoaril (fenil-Hg) şeklinde de bulunabilirler. Bunlar arasında organo-cıva türleri en toksik olanlarıdır. Özellikle ekosistemdeki toksik etkiler, metil-Hg'dan kaynaklanmaktadır ve metil-Hg ile onun bileşikleri canlı organizmasında birikmektedirler. Doğal sular gibi çevresel matrislerdeki cıva türleri düşük derişimlerde bulundukları için spesifik çalışmalarda SPE uygulamaları ile zenginleştirilmesi gerekmektedir (Jiang vd., 2012; Das vd., 2012).

Sulardaki Hg(II) bağlı klor, sülfür veya organik asitler şeklinde türleri bulunmaktadır. Kömür ve petrolün yakılması işleminde cıva fungositleri ve katalizörleri kullanılmaktadır. Floresan lambalarda bulunan Hg(0) buharları yüksek uçuculuğa sahip olduklarından kolaylıkla havaya karışırlar. Farklı kimyasal ve biyolojik metotlarla çözünür Hg(II) türlerinin, çözünmez Hg(0) türlerine indirgeyerek adsorbent yüzeyinde Hg(0) türlerinin alıkonması sağlanır. Jiang ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada, selenyum nanopartikülleri, Hg(0) buharlarını adsorbe etmek için yüksek affinite göstermiştir ve bunun

sonucunda HgSe formunda, adsorbent yüzeyinde tutunmasını sağlamışlardır (Jiang vd., 2012; Nancharaiah vd., 2015).

- **Krom (Cr)**

Krom metal kaplama, deri tabaklama, metalürji, boya imalatı gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Krom, Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki önemli oksidasyon basamağı vardır. Cr(III), eser düzeyde glikoz, lipid ve protein metabolizmasında rol oynarken, Cr(VI) genotoksik, mutojenik ve kanserojen etkileri vardır ve dolayısıyla çevresel toksikolojide ve endüstriyel hijyen açısından son derece önemlidir. Cr(VI), tüm pH aralıklarında suda çözülebilen yaşayan organizmalar için son derece toksik ve kanserojen iken, Cr(III) suda az çözünür, sulu ortamda kromhidroksit (Cr(OH)_3) şekline dönüşür, orta dereceli asidik ve alkali pH'lar arasında çökme eğilimindedir, organizmalar için daha az toksik etki gösterir (Das vd., 2012; Nancharaiah vd., 2015).

Nancharaiah vd., 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, Cr(VI)'dan Cr (III)'e mikrobiyal indirgeme yöntemiyle potansiyel bir detoksifikasyon mekanizması geliştirerek sanayi atık sularının arıtılmasını sağlamışlardır. Cr(VI)'nın mikrobiyal olarak indirgenmesi kirletilmiş toprakların ve yeraltı sularının biyolojik olarak arıtılmasında Cr(VI) derişimini nispeten düşük seviyede olması nedeniyle bu metot umut vadetmiştir. Fakat zehirli Cr(VI)'nın sanayi atık suyundan arıtılması oldukça zordur ve dolayısıyla mikroorganizmaların metabolizmasını ve yaşanabilirliğinin etkiler (Nancharaiah vd., 2010).

- **Kobalt (Co)**

Kobalt, yerkabuğunun oluşumunda %0,001 yer alan eser elementlerden biridir. Kobalt, birçok endüstri alanında ve askeri uygulamalarda kullanılır. Uçakların türbin motorlarında kobaltın alaşımları kullanılır. Avrupa birliği (AB) ve birçok ülkede stratejik ve kritik öneme sahip 14. hammaddelerden biridir (Hennebel vd., 2015).

Lityum iyon pillerinin malzemesi olarak kullanılan lityum kobalt oksit (LiCoO_2), cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda, kameralarda ve diğer elektronik cihazlarda güç kaynağı olarak kullanılır. Fazlaca tüketilen bu pillerin tekrardan kobalta dönüşümünü 2009 yılında Xin ve arkadaşları başarı ile sağlamışlardır. Biyohidrometalurji yoluyla (biyolojik liç yöntemi) yapılan bu geri kazanım

çalışmaları, kobaltın kimyasal kullanımını ve atık üretimini azaltılmıştır (Xin vd., 2009).

- **Arsenik (As)**

Doğal sularda arseniğin biyoyararlılığı, fizyolojisi ve toksikolojik etkileri bakımından arsenik türlerinin bilinmesi gereklidir. Arseniğin, sularda inorganik ve organik türleri bulunabilir. İnorganik farklı türleri As(III) (arsenit) ve As(V) (arsenat), organik türleri monometil arsenik asit ve dimetil arsinik asittir. Arseniğin toksisitesi kimyasal yapısına bağlıdır ve genellikle çözünabilir inorganik arsenik türleri organik arsenik türlerine göre daha toksiktir. Çünkü organik arsenik, normal şartlarda vücuttan kolayca atılır. Bunun yanı sıra arsenobetain ve arsenokolin gibi büyük molekül yapısına sahip arsenik türleri toksik değildir. Arsenit, arsenattan 60 kat, inorganik arsenik ise, organik arsenikten 100 kat daha toksiktir.

Arsenik gastrointestinal sistem, solunum sistemi ve oral yollarla vücuda alınır. Vücuttaki arsenik dozu, maruz kalma süresine ve metabolizmasına bağlı olarak farklı biyolojik etkiler gösterir. Düşük dozda bile arsenik oksidatif DNA hasarına ve lipid peroksidasyonu ile sonuçlanan reaktif oksijen ve nitrojen türlerinin oluşmasına sebep olur. Ayrıca arsenik, endokrin bozukluklarına, hücre döngüsü kinetiğinin değişimine neden olur. İnorganik arseniğin gastrointestinal emilim hızı çok yüksektir. En fazla emilim ince bağırsaktan olur. Solunum yoluyla alınan arsenik %80 sistemik emilimle sonuçlanır. Arsenik emildiğinde öncelikle karaciğer, akciğer, böbrek ve kalpte depolanmaktadır. Daha küçük miktarlarda da kas ve sinir dokusunda birikmektedir. Kalp-damar hastalıklarına, cilt rahatsızlıklarına neden olan arsenik toksik ve karsinojeniktir (Templeton vd., 2017; Das vd., 2012).

- **Kurşun (Pb)**

Kurşun, en eski çağlardan beri bilinen en toksik eser elementlerden biridir. Endüstriyel faaliyetler sonucunda bitkide birikir, besin zinciri ile insan vücuduna girerek, bağışıklık, sindirim ve diğer sistemlere zarar vermektedir (Xia vd., 2017). Kurşun, organik ve inorganik formda bulunur. İnorganik kurşun, atmosferde partiküller halinde bulunurken, organik kurşun uçucu olup, çoğunlukla gıda maddeleri ve içme suyuna karışmaktadır. Bu sebeple organik kurşun inorganik kurşuna göre canlı yaşamını daha fazla etkilemektedir. Kurşuna maruz kalma çevresel ve endüstriyel yollarla gerçekleşmektedir.

Kurşun, hem erişkinlerde hem de çocuklarda merkezi sinir sistemini etkilemektedir. Bunun yanı sıra; hematolojik sistemi, kalp-damar sistemini ve böbreklerin de kurşuna duyarlı olması, kurşunun toksitesinin değerlendirilmesinde önemli bir role sahiptir. Uzun süreli kurşuna maruz kalındığında vücutta depolanır. Yetişkinlerde birikmiş olan kurşunun yaklaşık %94'ü diş ve kemiklerde birikir. Yıllar sonra bile, kurşuna maruz kalmış hamile bir kadının vücudundaki kurşun, anne karnından plasentaya ve fetüse kolaylıkla geçer ve yeni doğacak olan bebeğin kurşundan etkilenmesine ve bu etkinin sürmesine neden olur (Al-Khabbas vd., 2017).

- ***Kadmiyum (Cd)***

Kadmiyum, diğer elementlerden oluşan doğal birikimler şeklinde görülür. Aynı zamanda endüstriyel alanda en toksik ağır metallerden biridir. Kaplama, Cd-Ni bataryalar, fosfat gübreleri, stabilizatörler ve Cd alaşımları endüstriyel sektörlerde önemli bir rol oynamaktadır. Düşük konsantrasyonlarda bile Cd bileşikleri, çok zararlıdır. Nehirlerde kadmiyum birikmesi neticesinde "Itai-Itai" hastalığını tetikler ve bu hastalık insanlarda kemiklerin kırılması ve yumuşaması ile sonuçlanır. Ayrıca hepatit, akciğer kanseri gibi hastalıkları tetikler. Solunum sistemine, böbreklere ve üreme organlarına zarar verir. Dolayısıyla atık sulardan kadmiyumun güvenli, ekonomik ve yararlı bir yöntemle uzaklaştırılması gerekir (Carolyn vd., 2017).

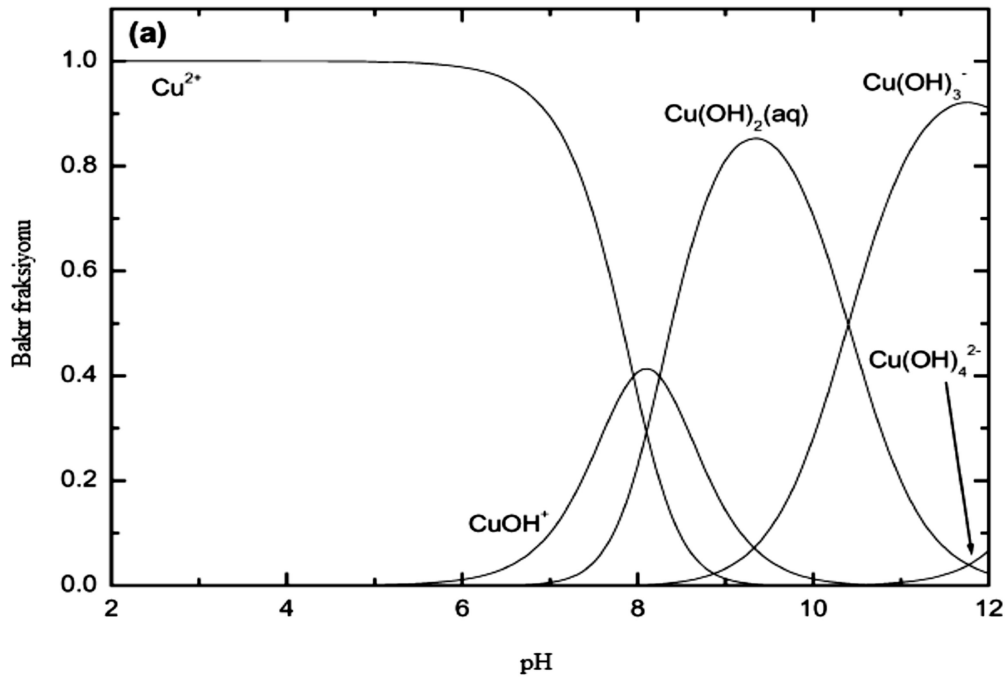
- ***Bakır (Cu)***

Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır, çeşitli kaya ve minerallerde bol bulunmasına rağmen besinlerde mikro düzeyde esansiyel olarak bulunması istenen elementlerinden biridir. Fakat yüksek konsantrasyonları canlılar için potansiyel olarak toksiktir (Nanchaiah vd., 2015; Xie vd., 2017). Çinko ve demirden sonra bakır vücutta en bol bulunan üçüncü eser elementtir (Liu vd., 2017). Bakır, yaşayan tüm organizmaların metabolik süreçlerinin yerine getirilmesinde gereklidir. Oksijen taşıyıcıları (hemosiyanın) ya da redoks katalizörleri (sitokrom oksidaz, amin oksidaz) gibi işlevleri olan, en az 30'dan fazla bakır içeren enzim vardır (Tobiasz vd., 2014; Bost vd., 2016). Bakır; Cu^0 , Cu^{1+} ve Cu^{2+} değerlikli üç tane oksidasyon basamağına sahip bir geçiş metalidir. İletkenlik bakımından bakır, gümüşten sonra ve alüminyumdan önce gelir. Ayrıca bakırın yoğunluğu $8,96 \text{ g/cm}^3$ 'dir ve suyun yoğunluğundan (1 g/cm^3) beş kat daha fazla

yoğunluğa sahip olmasından dolayı ağır metal sınıfında yer almaktadır (Nagajyoti vd., 2010).

Sulu ortamda Cu^{2+} , genellikle baskın tür olarak $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, daha az oranlarda $\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}$ ve $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$ bulunmaktadır. Bu polinükleer türlerin oluşumu yüzünden düşük pH'da Cu^{2+} hidroliz olmaktadır. Alkali ortamlarda ise Cu^{2+} hidroksit oluştuğu için $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ türleri ortamda baskındır. Genellikle düşük sıcaklıklarda Cu^{2+} değerliğinde daha fazla bulunur. Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} gibi oksidasyon basamaklarının kararlılığı kimyasal ortama çok duyarlıdır. Cu^{2+} türü elektron diziliminden dolayı Cu^+ türüne göre sulu ortamda daha kararlı kompleksler oluştururlar (Erdoğan, 2008).



Şekil 2.1. Bakır türlerinin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak dağılımı

Bakırın fizyolojik açıdan önemi

Bakır insan vücudunda çeşitli biyolojik süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır. Canlı hücrelerde enzimlerin normal işleyişinde ve hücre içi metabolik dengesinin korumasında insan vücudunda optimum koşullarda bakır iyonları bulunmalıdır (Liu vd., 2017). Bakır vücut işlevleri açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri, akciğer, kaslarda, kemik ve iskelet sisteminde, plazmanın temel bileşenlerindendir. İnsan vücudunda yaklaşık ortalama 100-150 mg bulunan bakırın %90'a yakını kas, kemik ve karaciğerde depolanmış haldedir. Vitaminler, aminoasitler, ve yağ

asitlerinin normal koşullarda metabolizmadaki tepkimelerin vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzimin yapı taşıdır. Metalloenzimlerin yapısında bulunan bakır, insan metabolizmasında biyokatalizör olarak pek çok işleve sahiptir, spesifik proteinlerin ve enzimlerin kofaktörüdür. Sitokrom C oksidaz, dopamin β -hidroksilaz, ürat oksidaz, süperoksit dismutaz, tirozinaz, amin oksidaz ve askorbik asit oksidaz bilinen bakır metalloenzimlerinin başlıcalarıdır (Bost vd., 2016). Kırmızı kan hücrelerinin oluşumunda görevlidir. Demirin vücutta kullanılmasında rolü vardır ve bakır olmazsa demir hemoglobine bağlanamaz. Bakır insan vücudunda tüm organ ve dokularda bulunmaktadır. Enerji oluşumunda görevlidir. Karaciğerde, beyin, kalp, mide ve bağırsağın çeşitli kısımlarında yüksek derişimlerde bulunur. Sinir iletiminin sağlanmasında kimyasal maddelerin sentezinde kullanılmaktadır. Vücutta protein sentezi için gereklidir. Birçok hormonun sentezinde yer alan bakır özellikle melanin hormonunun sentezinde görev alır (Bost vd., 2016). Oksidatif stresi yani serbest radikallerin oluşumunu engelleyen 2. tip antioksidanlardır ve bunlar “bakır süpürücüler” olarak adlandırılır (Martinez vd., 2017). Eser miktardaki bakır önce ince bağırsaklardan emilir, emilen bakır serum albüminine ve aminoasitlere gevşek bir şekilde bağlanarak tüm vücuda dağılır. Bakır-albümin bakır-histidin kompleksleri halinde karaciğere gelen bakır, parankim hücrelerinde seruloplazmin sentezinde kullanılır. Memeli plazmasındaki bakırın yaklaşık %90’ı bakır metalloproteini ve seruloplazmin formundadır (Özbolat vd., 2016).

Yukarıda da bahsedildiği gibi eser düzeyde bakır vücut için gerekli olmasına rağmen, bakırın aşırısı vücutta zarar verir. Dünya sağlık örgütüne göre Cu^{2+} ’ın maksimum kabul edilebilir limit değeri 2,0 mg/L’dir (Çizelge 2.3). Limit değerin üzerindeki bakır, mide kramplarına, kusmaya, bulantıya ve ishale sebep olurken, uzun süreli bakıra maruz kalındığında ise karaciğer ve böbrek dokusu zarar görür. İnsan vücudundaki mekanizmanın çalışmasında katalizör görevi gören bakır, her ne kadar belli seviyede tutulması gerekse de, 1 yaşın altındaki çocuklarda bakırın toksik etkilerinden kolaylıkla etkilenebilirler (Al-Saydeh vd., 2017). Bakır, memelilerin dokularında birikebilen ve dokulardaki derişimi kritik değerlere ulaştığında toksik etkiler gösterebilen bir metaldir. Mesleki olarak bakır iyonlarına maruz kalma sıklıkla görülmektedir ve bu durumda patolojik değişikliklere neden olur. Çalışma ortamında bakır bulaşması bu “*metal ateşi*” olarak bilinen grip benzeri duruma neden olmaktadır. Burunda mukoza tabakasındaki epital hücrelerinin ve salgı bezlerinin kaybı ile sonuçlanmaktadır. Aşırı hassasiyetten ileri gelen bu durum iki

gün içerisinde geçer. Burun, ağız ve göz tahrişine, baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale ayrıca ergenlerde zeka geriliğine neden olan bakır, çeşitli nedenlerle yüksek miktarlarda uzun süre alımı kronik bakır zehirlenmesi sonucunda “*Wilson Hastalığına*” neden olmaktadır (Liu vd., 2017). Bakır, beyin ve karaciğerde birikir. Normalde dışkıyla ve çok azı idrar ile atılır. Geriye kalan bakır vücudun karaciğer, beyin, böbrek ve kornea da birikir. Karaciğer sirozu, beyin hasarı, böbrek hastalığı ve katarakt gibi çeşitli hastalıklara neden olur. (Gupta vd., 2017). Bakırla ilgili en ciddi zehirlenmeler oral yolla olmaktadır. Bakır içeren kapların yemek hazırlama ve servis edilmesinde kullanımı “bakır zehirlenmesine” neden olabilir. Bulantı, kusma, midede yanma ve diyare, bakır zehirlenmesinin belirtileridir (Xie vd., 2017). Bakırın fazlasının vücuda alımı nasıl ki zehirlenmelere ve hastalıklara yol açıyorsa, bakırın vücuda az alınması da bağırsakta emilim bozukluğuna yol açar. Bu durumda kansızlık, cilt ve kemik kusurları ve çocuklarda gelişim bozukluğu ile zeka geriliği görülür.

Bakır çeşitli birçok gıda, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakır bileşiklerinin çoğu ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanır. Suda çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdit oluşturmaktadırlar. Genellikle bu bileşikler, tarım uygulamalarındaki kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadırlar. Havadaki bakır derişimi oldukça düşüktür, bundan dolayı soluma ile bakıra maruz kalma ihtimali düşüktür. Fakat bakır işletim tesisleri yakınlarında yaşayan kişiler, soluma yoluyla bakıra daha fazla maruz kalmaktadırlar. Bakırdan yapılmış tesisata sahip evlerde yaşayan kişiler, diğer kişilere oranla daha fazla bakır miktarına maruz kalmaktadırlar, bunun sebebi ise bakırın zamanla korozyona uğramış borulardan içme suyuna geçmesidir (Gupta vd., 2017).

Bakırın, insan sağlığı üzerindeki etkilerinden dolayı tespiti oldukça önemlidir. Bu nedenle bakırın kantitatif tayini için yüksek duyarlıklı analitik tekniklere ihtiyaç vardır. Bunlar; Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Salınımı (ICP-AES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS) ve voltametrik metotlar kullanılmaktadır. Fakat bunlara arasında kullanım kolaylığı açısından da düşünüldüğünde literatürde, en çok AAS ile yapılmış makaleler yayınlanmıştır (Tobiasz vd., 2014).

Bakırın endüstriyel kullanım alanları ve etkileri

Bakır fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çeşitli sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın en önemli özelliği yüksek elektrik ve ısı iletkenliklerine sahip olmasıdır. Ayrıca aşınmaya ve korozyona karşı oldukça dirençlidir. Çekilebilme ve dövülebilme özelliklerine sahip olması ise, kaplama olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Pirinç ve bronz gibi alaşımları da birçok alanda kullanılmaktadır. Bu anlamda bakır, elektrik sanayiden inşaat sektörüne, kimya sanayinden kuyumculuk sektörüne kadar pek çok alanda sıkça kullanıldığı için, çevre kirleticiliği de fazla olmaktadır. Bakırın, madencilikte, araba mezarlıklarında, soğutma suyu rezervuarlarında, otomotiv sanayinde vasıtaların fren balatalarında, metal kaplama ve işletme sanayinde, yarıiletken üretiminde, döküm sanayinde, bakır ihtiva eden pestisitlerde, dam ve çatı malzemelerinde, su dağıtım borularının hammaddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir (Kartal vd., 2004; Tobiasz vd., 2014; Nancharaiyah vd., 2015). Ağır metallerin sağlık üzerine etkileri ve vücutta bulunabileceği maksimum tolerans değerler aşağıdaki Çizelge 2.1’de verilirken, Türkiye’de atık sularda ve içme sularında müsaade edilen en yüksek ağır metal derişimleri Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tehlikeli ağır metallerin sağlık üzerine etkileri ve tolerans değerleri (Burakov vd., 2018)

Ağır metaller	Sağlık üzerine etkileri	Tolerans değeri, mg/L
Hg	Romatoid artrit, dolaşım ve sinir sistemi bozuklukları	$3,0 \times 10^{-5}$
Cr	Baş ağrısı, diyare, bulantı ve kanserojenik etkiler	0,05
Cd	Böbrek hastalıkları ve hasarı, kanserojenik etkiler	0,01
Cu	Karaciğer hasarı, wilson hastalığı, uykusuzluk	0,25
As	Deri ve damar hastalıkları, visseral kanser	0,05
Pb	Beyin-damar hastalıkları, böbrek, dolaşım ve sinir bozuklukları	$6,0 \times 10^{-3}$
Ni	Dermatit, kronik Astım, kanserojenik	0,20
Zn	Depresyon, letarji, nörolojik bulgular, anemi	0,80

Çizelge 2.2. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nce (2008) arıtma tesislerine ve derin deşarja gönderilecek atık sularda izin verilen maksimum ağır metal derişimleri

Ağır metaller, (mg/L)	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerindeki toplam metal miktarı	Kanalizasyon sistemlerin derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerindeki toplam metal miktarı
Cu	2	2
Pb	3	3
Cd	2	2
Cr	5	5
Hg	0,2	0,2
Ni	5	5
Zn	10	10
Sn	5	5
Ag	5	5

Çizelge 2.3. Eser elementlerin içme suyunda kabul edilebilir maksimum değerleri (İSKİ su kalite raporu, 2017).

İÇME SUYU KALİTE PARAMETRE DEĞERLERİ (Kabul Edilebilir Maksimum Değerler)			
Standartlar, (mg/L)	TSE 266 Türk Standartları Enstitüsü	EC Avrupa Birliği	WHO Dünya Sağlık Teşkilatı
Cu	2,0	2,0	2,0
B	1,0	2,0	2,0
Ni	0,02	0,02	0,02
As	0,01	0,01	0,01
Cd	0,005	0,005	0,003
Cr	0,05	0,05	0,05
F	1,50	1,50	1,50
Pb	0,01	0,01	0,01
Br	0,01	0,01	0,025
Se	0,01	0,01	0,01
Sb	0,005	0,005	0,005

Yukarıda ağır metallerin toksik etkileri verilmiş olmasına rağmen; elementlerin sadece toplam derişimlerinin verilmesinin toksititeyi açıklamak için tek başına yeterli olmadığı gerçeği her zaman göz önünde bulundurulmalıdır. Farklı su kaynaklarında

bulunan element iyonlarının toksitesini, sadece derişimleri değil aynı zamanda kimyasal formları da etkilemektedir. Bir elementin **“toksitesi”** ya da **“biyoyararlılığı”** özellikle kimyasal formlarıyla ilgili olduğu için son otuz yılda **“spesiasyon-türlendirme”** kavramı kimyasal olarak ayrıca önem kazanmıştır. Kimyasal olarak **“spesiasyon”** bir elementin her bir farklı türünün (fiziksel, kimyasal ya da morfolojik durumu gibi) tanımlanmasını öngören bir terimdir. Elementlerin toplam derişimlerinin verilmesi yararlı olmasına rağmen, söz konusu elementin farklı her bir fraksiyonunun tanımlanması için kullanılan **“element spesiasyonu”** kavramı toksikoloji ya da biyoyararlılık için daha da önemli hale gelmektedir. Özellikle ağır metal iyonlarının toksitesinin, biyoyararlılığının, ekolojik denge içerisinde mobilitelerinin ve diğer kritik özelliklerinin belirlenmesi daha da önem kazanmaktadır. Böylece belirli bir sistem içindeki elementin kimyasını tamamen anlamak için, element türlerinin toksitesinin ve biyoyararlılıklarının belirlmesine yönelik nitel ve nicel analizler yani **“spesiasyon analizleri”** daha da anlamlı ve yararlı olmaktadır.

Çevresel örneklerdeki eser elementlerin bulunabilirliği ve dağılımlarının tayini, organizmada birikmeleri, biyoyararlılıkları ve bunların yaşayan tüm organizmalar için toksisitelerinin belirlenmesi, yalnızca eser element spesiasyon analizleri ile mümkündür. Ancak spesiasyon analizlerindeki temel problem; toksik elementlerin biyokimyasal olarak birikmesi ve taşınmasının anlaşılması için toplam derişimlerinin belirlenmesinin yanında ilgili elementin çok düşük derişimlerdeki türünün (ppm’in de altında ppb gibi) matriksten ayrılması ve dedekte edilmesidir. Bu nedenle spesiasyon analizlerinde uygulanan ayırma-zenginleştirme ve ölçüm teknikleri oldukça önemlidir. Analitik yöntemlerin duyarlılıklarını artırabilmek için sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) yerine daha çok tercih edilen katı faz ekstraksiyon (SPE) metodlarıyla ile yüksek zenginleştirme faktörleri elde edilir (Das vd., 2012; Kiss vd., 2017).

2.3. Atık Sulardan Ağır Metallerin Arıtılmasında Kullanılan Teknikler

Bakır ve diğer ağır metal iyonlarının, doğal veya insan kaynaklı olarak kirletilmiş sulardan arıtılmasında iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran filtrasyon (ters ozmos, nano filtrasyon, ultra filtrasyon ve elektro-diyaliz vs.) koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyon teknikleri gibi pek çok yöntem uygulanmaktadır. Ağır metal iyonları ile kirletilmiş suları, bu teknikler

kullanılarak elementlerin geri kazanımı hedeflenmektedir. Bu teknikler aşağıda kısaca verilmiştir.

- ***İyon Değiştirme***

Bu teknikle atık suyundaki ağır metal iyonlarının gideriminde ya da kazanımında iyon değiştirici bir polimer ya da reçineden yararlanılır. Bu amaçla kullanılan reçinelerde, fonksiyonel gruplar çapraz kovalent bağlar ile reçineye tutturulmuştur. Reçinenin içyapısı iyonların transferine elverişli boşluk mevcuttur. Doğal ve sentetik olarak bulunan bu reçineler, hidrojen iyonu ile metal katyonlarını değiştirme özelliğine sahip katyonik iyon değiştirici reçinelerdir. Zeolit, alüminyum ve silikalı kristal yapıları malzemelerdir. Doğal katyonik reçine olan zeolitler, atık sularda ağır metallerin gideriminde sıkça kullanılmıştır. Bu yöntemde çamur oluşumu olmaz, basit ve az ekipman gerektiren yöntemin uygulanabilirliği kolaydır ve kısa sürede yapılmaktadır. Fakat yüksek maliyetli olması, tüm metal iyonlarına uygulanamaması nedenlerinden dolayı tek başına yeterli bir yöntem değildir (Kurniawan vd., 2006; Carolin vd., 2017).

- ***Kimyasal Çöktürme***

Bu teknikle ağır metal iyonları, bazı spesifik kimyasal reaksiyonlar ile çöktürülür. Kalıntı çökeltiler, sedimentasyon veya filtrasyon ile sudan ayrılabilir. Genel olarak, kimyasal çöktürme işlemleri hidroksit ve sülfür çöktürmesidir. Bu yöntem; yüksek derişimli ağır metal iyonlarının gideriminde uygun iken, düşük derişimli ağır metallerin giderimi için uygun değildir (Fu ve Wang, 2011).

- ***Koagülasyon ve Flokülasyon***

Atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan başka bir teknik ise koagülasyon ve flokülasyondur. ***Koagülasyon;*** kolloidleri birbirinden uzaklaştırıp, onları nötralleştirerek, kararsızlaştırılmasıdır. Genel olarak alüminyum, demir sülfat ve demir klorürün atık sulardan uzaklaştırılmasında bu yöntem kullanılır. Koagülasyonun dezavantajı; yalnızca hidrofobik kolloidler ve süspanse partiküller için uygun olmasıdır (Chang ve Wang, 2007; Fu ve Wang, 2011).

Flokülasyon; floklar arasında köprüler oluşturmak için polimerlerin kullanılmasını içeren bir tekniktir. Bu yolla, partiküller büyük aglomerler veya kümeler halinde bağlanırlar. Süspanse hale gelen partiküller daha büyük partiküllerle

topaklaştırılır ve bunlar filtrasyon veya flotasyon ile giderilir. Bu yöntemin dezavantajı; flotasyonun oluşması için büyük miktarlarda koagülant ve flokülant maddeye ihtiyaç duyulması yöntemin maliyetini artırır. (Fu ve Wang, 2011).

- ***Sedimentasyon***

Sedimentasyon, yer çekiminin etkisi ile, suda askıda kalan katı maddenin çöktürülüp, bu parçacıkların ayrılmasıdır (Cancino-Madariaga vd., 2011). Fiziksel arıtma tekniği olarak kullanılan bu teknikte, gravimetrik kuvvetlerle suda askıda kalan katıların sedimentasyon yöntemiyle giderilmesidir. Sedimentasyon olayı oldukça yavaş bir olaydır. Yerçekim kuvvetine merkezkaç kuvveti uygulanarak ya da çeşitli koagülantlar eklenerek bu olay hızlandırılabilir. Atık su arıtma tesislerinde, katı maddelerin uzaklaştırılmasında biyolojik ve aktif çamur oluşumu ile arıtım prosesleri birleştirilmiş olan bu teknikte, sedimentasyon tankları kullanılmaktadır. Teknik, sürekli aktif çamur kullanılması, koagülantın zehirli etkilerinin olması, yöntemin tek başına uygulanamaması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Jover-Smet vd., 2017).

- ***Membran Filtrasyon***

Farklı membran türleri ile membran filtreleme teknolojisi ağır metallerin gideriminde iyi bir teknolojidir. Yüksek verimlilik, kolay kullanım ve yerden tasarruf özelliklerine sahip olması diğer tekniklere göre avantaj sağlar. Bu teknik, atık sularından metallerin gideriminde ultra filtrasyon, ters ozmos, nano filtrasyon ve elektro-diyaliz gibi membran tekniklerini içerir. Elektro-diyaliz haricindeki diğer tekniklerdeki ayırma işlemlerinde yüksek işlem basıncına ihtiyaç duyulur. Elektro-diyalizde ayırma işlemlerinde itici güç olarak, elektriksel potansiyel farkı uygulanır. Membran ayırma teknikleri yüksek maliyetli olması, karmaşık işlemler içermesi, düşük geçirgenlik gibi bazı dezavantajlardan dolayı kullanımı pek yaygın değildir (Fu ve Wang, 2011).

- ***Flotasyon***

Flotasyon, mineral kaynaklı çözünmüş hava, iyon ve çöktürücü kabarcıklar kullanılarak ağır metallerin sıvı fazdan ayrılmasında kullanılan bir yöntemdir (Fu ve Wang, 2011). Bu yöntem, metal seçiciliğinin ve metal iyonlarını giderim veriminin yüksek olması, alıkonma oranının ve işlem maliyetinin düşük olması, daha konsantre

çamur üretimi gibi birkaç avantaja sahip olmasına rağmen, başlangıç sermaye maliyeti, bakım ve işçilik maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı bazı dezavantajları da vardır (Rubio vd., 2002).

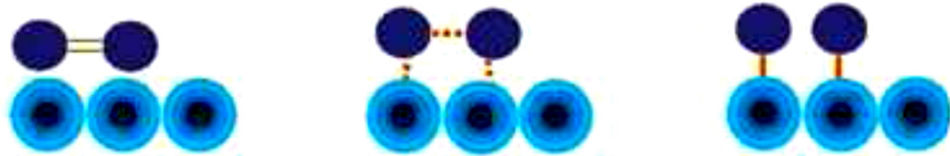
- ***Elektrokimyasal Yöntemler***

Elektrokimyasal yöntemin temel prensibi, bir katot yüzeyine metal iyonlarının kaplanması ve metallerin geri kazanımıdır. Bu tekniğin uygulanması, nispeten büyük sermaye yatırımı ve pahalı elektrik temini gerektirdiğinden uygulanabilirliği yaygın değildir (Fu ve Wang, 2011).

- **Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, tasarım-çalışma esnekliği ve yüksek kalitede arıtma sağlama imkanı nedeniyle oldukça tercih edilen bir tekniktir. Bunlara ek olarak, uygun desorpsiyon işlemi ile rejenere edilebilir ve tekrar kullanılabilirler (Fu ve Wang, 2011).

Adsorpsiyon, bir yüzey olayıdır. İki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeydeki belirli bir bileşenin derişimindeki artış olarak tanımlanır (Faust ve Aly, 1998). Her katı yüzeyde bulunan doymamış ve dengesiz moleküller adsorpsiyon sebebidir. Katı bir yüzey sıvı veya gazla temas ettiğinde, katı yüzey güçleri sıvı veya gaz yüzey kuvvetleri ile etkileşime girer. Katı faz yüzeyi, sıvı veya gaz faz yüzeyindeki molekül, atom veya iyonları bünyesinde tutar. Yüzeydeki bu olaya adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon da rol oynayan iki tür kuvvet vardır; zayıf olan fiziksel kuvvetler (dipol momentleri, polarizasyon kuvvetleri, dağılma kuvvetleri veya kısa mesafeli itici etkileşimler) ve Valans kuvvetleri olan kuvvetli bağlara sahip kimyasal kuvvetlerdir. Adsorpsiyon kuvvetlerine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyondan partiküller zayıf Van der Waals kuvvetleriyle adsorbent yüzeyine bağlanır. Öte yandan; kimyasal adsorpsiyonda, kimyasal reaksiyon sonrasında adsorbent yüzeyinde elektronların paylaşımı ve değişimi söz konusudur ve kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondan (Şekil 2.2 ve Çizelge 2.4) daha güçlüdür (Bansal ve Goyal, 2005).



Fiziksel adsorpsiyon

Geçiş hali

Kimyasal adsorpsiyon

Şekil 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon

Çizelge 2.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Bansal ve Goyal, 2005)

Karşılaştırma kriterleri	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Etkili kuvvetler	zayıf Van der Waals	kimyasal bağ
Aktivasyon enerjisi	gerektirir	gerektirmez
Sıcaklık	artıkça artar	artıkça azalır
Oluşum bağımlılığı	doğada spesifik değil	doğada spesifik
Adsorpsiyon tabaka	Tekli ya da çoklu	yalnızca tekli

2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Sulu ortamdaki metal iyonlarının adsorpsiyonu farklı amaçlarla, fiziksel ve kimyasal faktörlere bağlı olarak değişir. Bunlar arasında adsorbent yapısı, temas süresi, pH etkisi, adsorbentin miktarı, kirlilik derişimi, ortam sıcaklığı sayılabilir.

- *Adsorbent yapısının etkisi*

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbentin spesifik yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin büyük olması için adsorbentin partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması gerekir. Uygun adsorbent, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik artıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbentin yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır (mg/g). Adsorpsiyona etki eden diğer önemli bir özellik de adsorbentin parçacık boyutudur. Birçok çalışma, parçacık boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir (Yang, 2003).

- ***Adsorbent miktarının etkisi***

Çözelti içindeki adsorbent miktarının artması ile genellikle metal giderim verimliliği artar ve adsorpsiyon kapasitesi azalır. Yüksek dozdaki adsorbentin adsorpsiyon yapan yüzeylerinin daha fazla olduğu düşünülerek, fazla miktarda metal iyonlarını tutacağı düşünülse de; adsorpsiyon sitelerinin üstüste binmesi ve aglomerasyon olayından dolayı adsorpsiyon kapasitesi azalabilir. Sonuçta; metal iyonları için toplam yüzey alanı azalır ve difüzyon yol uzunluğu artar (Garg vd., 2008).

- ***pH etkisi***

Adsorpsiyon süresince pH önemli bir parametredir. Özellikle metal spesiasyonunda en kritik belirleyici faktördür. Adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların spesifik metal türlerine bağlanma noktalarına rekabet etmesini sağlar.

Sulu çözelti pH'ının asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu bütünüyle etkiler. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorbent yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Çözelti pH'sındaki değişimler adsorbentin yüzey yükünü değiştirir. Çözelti pH'ı izoelektrik noktasında iken kirliliklerin adsorpsiyonu minimum düzeydedir (Barakat vd., 2005).

- ***Sıcaklığın Etkisi***

Sıcaklık adsorpsiyonda önemli bir etkidir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez. Normal sıcaklık değişimleri ise; su ve atık su arıtmında adsorpsiyon işleminde çok küçük etkilere yol açar (Filiz, 2007).

- ***Diğer iyonların varlığının etkisi***

Sular, özellikle de atık sular, çok fazla çözünmüş iyon içerirler ve bu iyonlar hedef metal iyonlarının adsorpsiyonunu oldukça etkiler. Analitle, adsorpsiyon için yarışan bu iyonların varlığında 3 ihtimal söz konusudur:

a) İyonlar birbirlerinden etkilenmeyebilirler, böylece tek tek olduklarındaki adsorpsiyon davranışlarını gösterebilirler,

b) Adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbent yüzeyini önceden kapladığından, diğerinin adsorpsiyon davranışını engelleyici konuma geçebilir ya da c) Birlikte iken, tek tek olduklarından daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler. Karışım halindeki ağır metaller adsorplanacak yüzeye doğru bir yarış içindedirler, her biri farklı yüzeylere yönelir ve yarış, adsorplanacak uygun yüzey bulunamadığında sona erer. Metal iyonlarının cinsine göre yarışan metallerin adsorplanma öncelik sırası değişir (Filiz, 2007).

- **Temas süresi**

Temas süresi; adsorbent madde üzerinde metal iyonlarının adsorplama miktarını etkileyen en önemli parametredir. Genel olarak metal giderimi adsorpsiyon sürecinin ilk aşamasında nispeten hızlı iken, sonraki aşamada metal iyonlarının oluşturduğu büyük sayıdaki mevcut alanlar yüzünden adsorpsiyon yavaşlar. Bu metal iyonlarının giderimine karşı zaman eğrilerinin; tek (tabaka), pürüzsüz ve sürekli doygunlaşmaya doğru görülmesine neden olur. Bu durumdan dolayı adsorbent yüzeyinde metal iyonlarının tek tabakalı olduğu ileri sürülür (Yang, 2003).

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon devam eder. Sabit sıcaklıkta, birim adsorbent miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “*adsorpsiyon izotermi*” olarak bilinir. Gazlarda mol yüzdesi ve kısmi basınç, çözeltilerde derişim kütle birimi (mg/L, mg/g) olarak verilir.

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorbent maddenin birim kütle sinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşittir;

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

Formüldeki C_e ; adsorplananın denge derişimi (mg/L), q_e ; adsorpsiyon kapasitesi (mg/g, mol/g), C_o ; adsorplanan maddenin başlangıç derişimi (mg/L, mol/L), V ; çözelti hacmi (L), m ; adsorbent miktarı (g)’dır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda dengeyi belirlemek amacıyla *Langmuir*, *Freundlich* ve *Brunauer-Emmett-Teller(BET)* izotermi olmak üzere başlıca 3

matematiksel model bulunmaktadır. Adsorpsiyon izotermi; 2 faz dengede iken katı faza adsorbe olan molekül miktarı ve çözeltideki moleküllerin derişimi arasında ilişki kurulmasını sağlar. Bu izotermiler;

- ✓ alternatifler arasından en uygun adsorbenti seçmek,
- ✓ bir filtre içindeki adsorbentin ömrünü tespit etmek,
- ✓ adsorbentin geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılabilirler.

• *Langmuir Adsorpsiyon Modeli*

Amerikan fizikokimyacı Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Bu çalışmasıyla 1932 yılında yüzey kimyasına olan katkılarından dolayı Nobel ödülü almıştır. Adsorplayıcı yüzeyinde belli sayıda adsorpsiyon alanları vardır. Her bir adsorpsiyon alanında en fazla bir molekül adsorplanır. Bu nedenle tek tabaka adsorpsiyonu olarak tanımlanır.

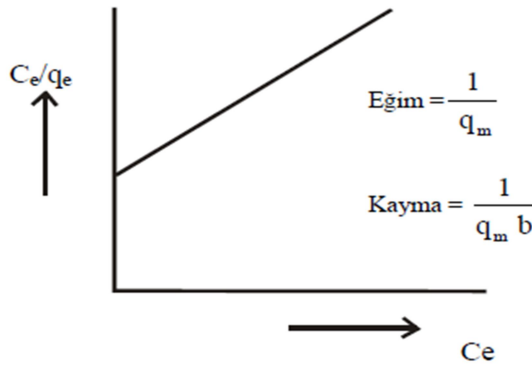
Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Bu denklem düzenlenerek çizgisel hale getirilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$$

Formüldeki q_e ; denge anında adsorplanan miktar (mg/g), C_e ; adsorplananın denge derişimi (mg/L) ve q_m ile b ise; Langmuir sabitleridir. q_m , adsorplayıcının tek tabakalı olarak adsorplama kapasitesine ilişkin bir sabit, b ise; adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabittir.



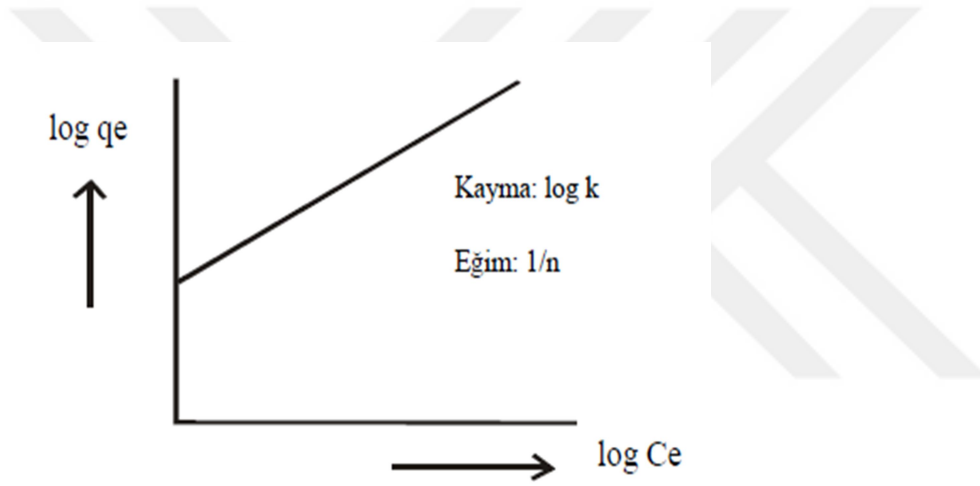
Şekil 2.3. Langmuir çizgisel izoterm modeli

- **Freundlich Adsorpsiyon Modeli**

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından deneysel çalışmalar sonucu türetilmiştir. Adsorplayıcı yüzeyi adsorpsiyon alanları ve enerjileri bakımından heterojendir. Yani adsorplanan maddenin derişimi arttıkça adsorplanan miktar artar. Adsorplanan miktar ile denge derişimi arasında üstel bir bağıntı vardır. Çizgisel hale getirilmiş Freundlich Denklemini;

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

$\log C_e$ değerlerine karşılık $\log q_e$ değerleri grafiğe geçilirse (Şekil 2.4) eğimi $1/n$ ve kayma değeri $\log k$ olan bir doğru elde edilir. Eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve k değerleri bulunur (Yang vd., 2003).



Şekil 2.4. Freundlich izoterm model

- **BET Adsorpsiyon Modeli**

Gazların adsorpsiyonunda kullanılan diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller' in çalışmalarıdır. N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10} gibi bu altı gazın kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında kullanılan ilk sistematik çalışmadır. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelinin genişletilmiş halidir (Seyitoğlu, 2011).

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği ve Kullanılan Modeller

Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresini ve reaksiyon mekanizmasını belirlemek için reaksiyon sistemini açıklayan hız eşitlikleri gerekmektedir. Bu amaçla bir çok denge eşitlikleri türetilmiştir.

Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Modeli

Lagergren 1898 yılında okzalik asit ile malonik asidin kömür üzerindeki adsorpsiyonunu incelemiş ve *Birinci Derece Hız* denklemini türetmiştir. Bu bağıntı adsorpsiyon kapasitesini temel alan ilk kinetik modeldir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

eşitliğinde q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve t anındaki adsorpsiyon kapasiteleridir. k_1 (dk^{-1}) birinci derece hız sabitidir. Yukarıdaki eşitliği $t=0$ da $q_t=0$ ve $t=t$ de $q_t=q_t$ sınır şartlarıyla integre edilirse,

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t$$

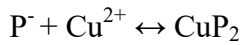
Eşitliği elde edilir. Bu eşitlik düzenlenerek,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

eşitliği elde edilir. Lagergren denklemi gibi adsorpsiyon kapasitesi ile geliştirilen kinetik denklemlerini diğer denklemlerden ayırmak için bu gibi denklemlere yalancı (pseudo) kinetik denklemleri denilmektedir.

Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Modeli

1995 yılında, Ho tarafından geliştirilen ve özellikle divalent metal iyonlarının adsorpsiyonu incelendiği kinetik modeldir. Adsorbent üzerindeki aldehit, keton, asit ve fenoller gibi polar fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasında kimyasal bağ oluşur. Böylece katyon değişimi gerçekleşir. Divalent metal iyonlarıyla adsorbent üzerindeki fonksiyonel gruplar arasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdakiler gibidir.



Burada P^- ve HP turba yüzeyindeki aktif bölgelerdir. Bu reaksiyonlar için esas varsayım adsorpsiyon prosesinin ikinci derece olduğu ve hızı sınırlayan adımın, divalent metal iyonlarıyla adsorban arasındaki elektron değişimi veya paylaşımını içeren kimyasal adsorpsiyon adımı olduğudur.

$t=0$ da $q_t=0$ ve $t=t$ de $q_t=q_t$ sınır şartlarıyla integre edilirse,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t$$
$$V_0 = k_2 q_e^2$$

V_0 : mg/(g dk) başlangıç adsorpsiyon hızıdır ve sabitler t/q_t ile t arasında çizilecek grafikte hesaplanabilir. H_0 'nın ikinci derece hız denklemi de çözelti konsantrasyonundan adsorpsiyon kapasitesini temel aldığı için yalancı ikinci derece hız denklemi olarak adlandırılmaktadır. Bu eşitlik metal iyonlarının, boyaların, herbisitlerin, yağların ve organik maddelerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda başarılı bir şekilde kullanılabilir (Ho vd., 1999; Qiu vd., 2009).

2.7. Ağır Metallerin Adsorpsiyon ile Giderilmesi

Farklı su kaynaklarında özellikle atık sulardan ağır metal iyonlarının gideriminde daha önce de bahsedildiği gibi kimyasal çöktürme, koagülasyon, flotasyon, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, mikrobiyal degradasyon, solvent ekstraksiyonu gibi pek çok metot vardır (Kurniawan vd., 2006; Suzuki vd., 2007). Bununla birlikte, bu yöntemlerin uygulanması, teknik veya ekonomik dezavantajlardan dolayı sınırlı olabilmektedir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajları metalleri tamamen giderilmemesi, yüksek işlem maliyeti, toksik ve diğer atık ürünlerin oluşmasıdır (Saygıdeğer, 2005; Demirbaş ve Sulak, 2008).

Adsorpsiyon uygulamaları, daha verimli, daha etkili ve ekonomik olduğundan son yıllarda hem akademik hem de endüstriyel çevrede çokça tercih edilmektedir. Kullanılan adsorbentın yapısına bağlı olarak fizosorpsiyon (Van der Waals bağları) veya kemisorpsiyona (güçlü kovalent bağları) dayalı pek çok adsorbent mevcuttur. Kullanım kolaylığı, rejenerasyonla tekrar kullanılabilir olması, çamur oluşmaması ve düşük maliyetlerinden dolayı yeni adsorbentların hazırlanması ve uygulamaları üzerine çok sayıda çalışma halen yoğun bir şekilde sürdürülmektedir

2.8. Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonunda Nanomateryallerin Kullanımı

20. yy.'ın ikinci yarısında itibaren yapılan bilimsel çalışmalarla, malzemelerin boyutlarının “*nanometre*” yani metrenin milyarda biri mertebesindeki boyutlara küçültüldüğünde maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişikliklerin olabileceği görüldü. Yunanca “*cüce*” anlamına gelen “*nano*” 1-100 nm aralığındaki maddelerle ilgilenir ve ilk kez 1959'da Richard Feynman tarafından “*nanoteknoloji*” kavramı ifade edilmiştir. Bu konudaki en önemli makalesi ise 1992'de “*There is plenty of room at the bottom*” adı ile yayınlanmıştır (Feynman, 1992). Bir malzemenin nano boyuta indirgenmesi kuantum özelliklerini değiştirdiği için daha üstün kimyasal, fiziksel, manyetik ve elektronik özelliklere sahip olmaktadır.

Özellikle iki binli yıllardan itibaren, nanomateriyal ve nanoteknoloji hemen hemen her alanda hayatımıza girdi ve son yirmi yılda tıp, ilaç, elektronik, gıda endüstrisi, tarım, biyoteknoloji, yapı malzemeleri gibi bilim ve teknolojinin olduğu pek çok alanda yaygın bir kullanım alanı buldu. Nanoteknolojinin hızlı gelişimiyle, nanomateriyallerin çevresel uygulama alanındaki kullanımına olan ilgi artmış ve bu kapsamdaki araştırmalarda çoğalmıştır. Adsorbent veya katalizör olarak kullanılan nanomateriyallerin eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerine sahip olmasından dolayı diğer mikro ve makro boyutlu malzemelere göre;

- ✓ son derece büyük spesifik yüzey alanına sahiptirler,
- ✓ düşük sıcaklıklarda modifiye edilebilme özellikleri vardır,
- ✓ diğer malzemelere kıyasla kısa partikül-difüzyon mesafeleri vardır,
- ✓ ayarlanabilir gözenek boyutu ve yüzey kimyasına sahiptirler.

Bu özelliklerinden dolayı özellikle atık sulardan ağır metallerin giderimi üzerine yapılan çalışmalar geniş çaplı araştırmalara konu olmuştur (Majedi vd., 2016; Ahmadi vd., 2017).

Nanomateriyaller, küçük partikül boyutlarına sahip oldukları için yüzey enerjileri ve yüzey alanları büyüktür. Bu anlamda daha aktif olan atomların serbest haldeki atom, iyon ve molekülle etkileşimleri de daha fazla olur. Bu özelliklerinden dolayı nanomateriyaller sadece atık sulardan istenmeyen çözünmüş iyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaz, aynı zamanda, büyük yüzey alan/hacim oranına sahip olmalarından dolayı analitik kimyada özellikle “ayırma/zenginleştirme” amacıyla örnek hazırlama basamaklarında katı faz ekstraksiyonu (SPE) amacıyla da kullanılmaktadırlar. Nanoadsorbentler,

- ✓ kolaylıkla modifiye edilebilmeleri ve tekrar kullanılabilirliklerinin iyi olması,
- ✓ adsorpsiyon kapasitelerinin ve zenginleştirme faktörünün yüksek olması

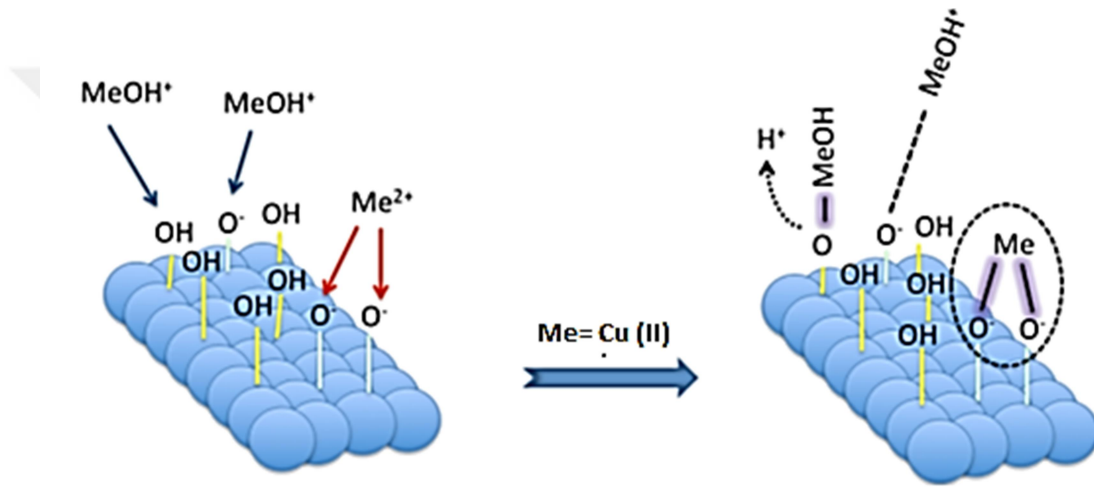
gibi avantajlarından dolayı diğer adsorbentlere göre üstünlük sağlarlar (Ahmadi vd., 2017; Tarafdar vd., 2015).

Ancak nanomateriyallerin, adsorbent olarak kullanımında küçük partiküllerin büyük yüzey serbest enerjisine sahip olmasından dolayı bazı sınırlamalar söz konusudur. Bu durum ya aglomerasyona ya da diğer moleküllerin yüzey serbest enerjilerinin düşmesine neden olur. Aglomerasyon, adsorbentin spesifik yüzey alanını azalttığı için istenmez. Ayrıca işlem akış hızının yüksek olması, küçük partiküllü materyallerin akış hızlarının azalmasına, ekstraksiyon zamanının

uzamasına, kolon basıncının artmasına, böylelikle adsorbentin sıkışmasına neden olur.

Adsorbent olarak kullanılan, birbirinden farklı bileşenlere sahip nanomateriyaller özellikle analitik kimyada örnek hazırlamada iki temel amaç doğrultusunda kullanılırlar. Bunlar;

- örnekten matriksin ya da analitin ayrılmasında ve temizlenmesinde kullanılırken ayrıca analitin zenginleştirilmesi içinde kullanılır. Sonuç olarak ölçüm cihazındaki sinyalin iyileşmesini (S/N oranının artmasını) sağlar,
- uygulanan analitik metodun seçiciliğini artırır (Majedi vd., 2016).



Şekil 2.5. Spesifik adsorpsiyon modelleme

Nanomateriyaller, yukarıda belirtilen katı faz ekstraksiyonunda nanoadsorbent olarak analitik amaçla kullanımları dışında, ağır metaller ile kirletilmiş sulardan, metal iyonlarının etkili, ucuz ve hızlı bir şekilde giderilmesini sağlamak için çevresel amaçla da kullanılmaktadırlar. Bu spesifik nanomateriyallerin iki önemli özelliği vardır. Bunlardan ilki; geleneksel adsorbentler ile kıyaslandığında büyük bir yüzey alanına sahip olmasıdır, ikincisi ise, bu nanomateriyaller, analizlenecek metale karşı bir kimyasal grup ya da gruplarla modifiye edilerek mevcut yüzey alanı artırılabilir ve aynı zamanda analizlenecek metale karşı büyük bir afinite oluşturarak, daha hızlı bir şekilde metalin giderimi sağlanabilir (Savage vd., 2005).

Bu amaçlar için kullanılacak olan nanomateriyaller boyutlarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılmıştır.

Boyuta göre sınıflandırma

1-100 nm arasındaki nanomateriyaller boyut skalasına göre adlandırılabilirler. Bu materiyaller nanokristal yapısında olup; aşağıda belirtilen boyutlarda olabilirler.

- ✓ Sıfır boyutlu (boyutsuz) (nanopartiküller),
- ✓ Tek-boyutlu (nanotüpler, nanorodlar, nanoteller),
- ✓ İki-boyutlu (nanofilmler, nanotabakalar ve nanokaplamalar),
- ✓ Üç-boyutlu (bulk nanomateriyaller)

Bileşimlerine göre sınıflandırma

Bileşimine göre sınıflandırılan nanomateriyaller, metalik ve onların oksitlerinin karışımları, manyetik, karbonlu, silikonlu bileşikler veya polimerik nanomateriyallerden oluşabilirler. Tüm bu nanomateriyaller farklı örnek hazırlama metodlarıyla oluşturulmaktadır. Fonksiyonel malzeme olarak değerlendirilen ve seçici adsorpsiyonu sağlayan nano malzemeler 4 sınıf altında toplanabilir. Bunlar;

- ✓ manyetik nanomalzemeler (Fe, Ni, Co, Fe_3O_4 , Fe_2O_3),
- ✓ karbonlu nanomalzemeler (karbon nanotüp, grafen, fulleren vs.),
- ✓ metal/metal oksit nanomalzemeler (Au, Pt, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO vs.),
- ✓ zeolitler,
- ✓ dendrimerlerdir (Bang vd., 2005; Ahmadi, 2017).

• Manyetik Nanomalzemeler

Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında ortamdan kolaylıkla ayrılabilme yeteneğine sahip manyetik nanopartiküller, Fe, Ni ve Co ve onların oksitlerinden oluşurlar. Manyetik özelliğe sahip bu nanopartiküller, katı faz ekstraksiyonu (SPE) için en ilgi çeken yapılardır. Bu nanopartiküller adsorbentler ya da core/shell nanopartiküler manyetik taşıyıcılar olarak kullanılırlar. Bu nanopartiküller arasında manyetit (Fe_3O_4) ve hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sentez kolaylığı, maliyetinin düşük olması ve biyoyumluluğu nedeniyle daha fazla ilgi görmüşlerdir (Beveridge vd., 2011; Reddy vd., 2012; Kaur vd., 2014).

• Karbonlu Nanomalzemeler

1985’de fulleren C_{60} ’ın keşfedilmesiyle özellikle nanoadsorbent olarak karbon nanomalzemelerin uygulamalarına başlanmıştır. Bu uygulamalardan ağırlıklı olarak; grafen, grafen oksit (GO), fullerenler, karbon nanotüpler ve aktif karbon üzerine odaklanılmıştır.

Fullerenler: Genellikle 6 karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanarak oluşturduğu içi boş, küresel, silindirik ve halkasal yapılardır. Sulu ve organik çözeltiler içindeki çözünürlüğünün az olması, maliyetinin fazla olması, erişebilirliğinin zor olmasından dolayı bu nanomalzemelerin uygulanabilirliği sınırlıdır. Yine de düşük aglomerasyon eğiliminde olmalarından dolayı, SPE adsorbent malzemesi olarak uygulama alanı bulmuştur (Wen vd., 2014; Ahmadi vd., 2017).

Karbon nanotüpler (CNTs): Karbon elementinin allotropları olan CNTs, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ya da çok (multi) duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) yapıdaki grafen levhaların silindir hale getirilmiş şeklidir. İç çapı 20-100 nm, boyut uzunluğu 1 cm kadar ulaşabilen CNTs, büyük yüzey alanına sahiptir, π - π etkileşimi fazla, nispeten düşük fiyatlı, kolaylıkla modifiye edilebilme özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda adsorbent malzeme olarak kullanılmaktadır (Ahmadi vd., 2017).

Grafen (G) ve grafen oksit (GO): Grafen (G), hekzagonal yapı içerisinde düzenli karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesi yaptığı ve mevcut tüm karbon allotroplarının temel yapıtaşı olan tek katmanlı ve bir atom kalınlığındaki nano boyutta parçacıktır.

Grafen oksit (GO), karboksil, hidroksil, keton ve epoksi vs. gibi fonksiyonel grupları içeren grafit levha olarak düşünülebilir. GO, büyük yüzey alanına, büyük mekanik güce, çok yönlü yüzey modifikasyonu yapılabilme özelliğine sahip olmasından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Ancak karbon nanotüpün sahip olduğu birçok özelliğe sahip olan grafen, adsorbent olarak düşünüldüğünde hidrofobiktir ve su içerisinde dağılmaz. Diğer taraftan yapısında fonksiyonel oksijen grupları bulunması nedeniyle GO, hidrofiliktir ve su içerisinde kolaylıkla dağılır ve adsorbent malzeme olarak kullanılabilir (Yazıcı vd., 2016; Ahmadi vd., 2017).

Aktif karbon: Özellikle bitki kökenli, karbonlu yapıların önce karbonizasyonu, ardından aktivasyon süreci ile elde edilir. Karbonizasyon, karbonlu maddelerin havasız ortamda pirolizleme işlemidir. Termal işlemler neticesinde geniş yüzey alanlı, gözenekli yapıda ve ayarlanabilir gözenek boyutunda olan aktif karbon, düşük maliyetlidir ve bu yönleri ile ticari aktif karbona göre üstünlük sağlar. Kömür, linyit, kayısı çekirdeği gibi biyokütleyle sahip karbonlu maddelerden aktif karbon üretilerek, özellikle atık sularında bulunan metalik kirliliklerin gideriminde adsorbent olarak kullanılır (Küçükgül 2004; Carolin vd., 2017).

- **Zeolitler**

Zeolitler, adsorpsiyon işlemi için en iyi adsorbe edicilerdir. Zeolitler, gözenekli yapıya sahip olup, moleküler elekli, su gibi küçük molekülleri adsorbe etme yeteneğine sahip yapılardır. Yaklaşık 40 çeşit doğal zeolit bulunmaktadır, bunlardan klinoptilolit, mordenit, filipsit, kabaşit ve eriyonit gibi yaklaşık 12 türü ticari değere sahiptir (Wahono vd., 2014).

Doğal zeolitler, Na, K, Mg, Ca ve Fe gibi alkali, toprak alkali ve su molekülleri içeren kanallara ve boşlukları olan, kristal silika (SiO_2) ve alüminyum dioksit (Al_2O_3) içeren doğal minerallerdir. Ayrıca kararlılıkları yüksek, adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliği iyi, aktif mikrogözenekli ve büyük spesifik yüzey alanı gibi benzersiz özelliklere sahiptirler (Gultom vd., 2016).

- **Dendrimerler**

Dendrimerler, üniform yapılı çok dallı polimerik makro moleküllerdir. Dendrimerlerin sentezi, merkezi bir çekirdek üstüne, sürekli yan dalların kademeli olarak eklenmesi ile gerçekleşir. Dendrimerlerin yapısını, kendi fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük oranda etkiler. Eşsiz özelliklerinden dolayı, çevresel uygulamalarda ağır metallerin gideriminde, nanopartiküllerin sentezinde, nanoyapılı ilaçların iletiminde uygulama alanı bulmuştur. Düşük toksisiteye sahip dendrimerler, kolaylıkla erişilebilen, düşük maliyetli yapılardır. Aşırı dallı yapıya sahip olmasından dolayı diğer moleküllerin sıkıştırılması ile çok sayıda moleküller arası boşluklar oluşmuştur ve ayrıca sayısız uç gruplara sahiptirler. Yüksek çözünürlük, yüksek reaktivite, düşük viskozite gibi ilginç yapısı ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok araştırmacının dikkatini çekmektedir (Maleki vd., 2016).

- **Metalik Nanopartiküller**

Çok çeşitli inorganik türler içeren geçiş metali (Au, Ag, Pt vs.) ve metaloksit (TiO_2 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MnO vs.) nanopartikülleri; büyük yüzey alanlı, kimyasal olarak kararlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyük olması gibi eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Metal ve metaloksitler tek başlarına kullanılabildiği gibi, birbirleriyle karışım halinde, modifiye veya kaplama şeklinde de kullanılarak yukarıda sayılan özellikler daha da iyileştirilebilir (Niemeyer vd., 2001; Pradeep vd., 2009).

Ağır metallerin adsorpsiyonu için en yaygın kullanılan nanomateryal TiO_2 'dir. Boyalarda, plastik sanayide, gıdalarda, kozmetikte, keskin bir beyaz renk verdiği için diş macununda, UV ışığa karşı koruyucu özelliğinden dolayı güneş kremlerinde kullanılır (Bang vd., 2005; Ahmadi 2017). Deneysel şartlara bağlı olarak sentezlenen TiO_2 , yapısal olarak kristal ya da amorf nanopartiküller olarak iki kategoriye ayırmak mümkündür.

Kristal Yapılı TiO_2 Nanopartikülleri

Yaklaşık 40 yıldır, hava ve özellikle suda bulunan dirençli organik kirliliklerin parçalanması için anataz yapıdaki TiO_2 'in kullanımı üzerine oldukça yoğun çalışmalar literatürde mevcuttur. TiO_2 üzerine bu kadar yoğun çalışmaların sürdürülmesinde; bir yarı iletken olarak uygun bant boşluk enerjisine sahip olması (E_{bg}), toksik olmaması, kararlı olması, düşük enerjili, düşük fiyatlı olması, yüksek oksidasyon gücüne sahip olması ve kolay hazırlanması gibi pek çok etken söz konusudur. Fotokatalitik çalışmalarda yoğun olarak yer alan TiO_2 , polar bir yüzeye sahiptir, kristal yapılı nano boyutlu (genellikle 4-50 nm) bir materyal olduğundan, sulu çözelti içinde küçük partiküllerin aglomerasyon eğiliminden dolayı, etkin yüzey alanını ve fotokatalitik özelliğini az da olsa kaybeder (Jiuhui vd., 2008; Alipour vd., 2018).

TiO_2 üzerine UV ışık gönderildiğinde, TiO_2 'in değerlik bandındaki elektronlar (e^-) iletkenlik bandına geç ederler ve değerlik bandında pozitif boşluklar (h^+) oluşur. Çizelge 2.5'ten de görüldüğü gibi h^+ 'lar, su (H_2O) ve hidroksil (OH^-) iyonları reaksiyona girerek hidroksil radikalini ($\cdot\text{OH}$) oluştururken, iletkenlik bandındaki e^- 'lar oksijen (O_2) atomları ile reaksiyona girerek süper oksit radikallerini ($\cdot\text{O}^-$) oluştururlar. Bu radikaller organik kirletici moleküller ile oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına katılır ve onları CO_2 ve H_2O moleküllerine dönüştürerek, parçalanmasını sağlarlar (Alipour vd., 2018).

Çizelge 2.5. TiO₂'in fotokatalitik yıkım mekanizmasında yer alan ana reaksiyonlar (Alipour vd., 2018).

Reaksiyon	Aşamalar
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	Yarı iletkenin foton ile uyarılması
$e^- (\text{CB}) + h^+ (\text{VB}) \rightarrow \text{rekombinasyon} + \text{ısı}$	Elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftinin oluşması
$\text{OH}^- (\text{yüzey}) + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}^-$	OH ⁻ 'in oksidasyonu
$\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$	O ₂ ' in redoksasyonu
$\cdot\text{OH}^- + \text{RH} \rightarrow \cdot\text{R}^- + \text{H}_2\text{O}$	Organik kirliliğin yıkımı

CB: iletkenlik bandı

VB: değerlik bandı

TiO₂, 3,0-3,2 eV geniş bant aralığı yüzünden yalnızca UV bölgede aktiftir. TiO₂ yüksek enerjili UV ışıkla uyarıldığında, güneş ışığının yalnızca %4,5-5'ini absorplar. TiO₂'in fotokatalitik aktivitesini artırmak, yalnızca UV bölgede değil, görünür bölgede de aktif olmasını sağlamak için metal, ametal veya geçiş grubu metalleri kristal yapıya katkılanarak, fotokatalitik aktivite artırılmaya çalışılır. Bu katkılarla bant-boşluk enerjileri düşürülür ya da kristal kusurlar oluşturularak, elektronik geçişlerde uyarılmış elektronların iletkenlik bandında kalma süreleri artırılmaya çalışılır.

Ametal katkılanması; Azot (N), kükürt (S), karbon (C) gibi ametallerin TiO₂ yarıiletkenine katkılanması, oksijenin 2p bölgesi ile katkılanan ametalin d bölgeleri arasında e^- aktarımı gerçekleştiğinden, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki geçiş için gerekli enerjiyi düşürüp, görünür ışıktaki aktif olmasını sağlar.

Metal (özellikle geçiş metal) katkılanması; Fe, Co, Ni, Mn, V, Cu, Zn gibi geçiş metallerinin TiO₂'e katkılanması fotokatalitik etkinliği artırarak, elektronik yapıdaki değişimler ile birlikte ışığın UV absorpsiyon bölgesinden görünür bölgeye kaymasını sağlar. Absorpsiyon bölgesinin değişmesi ile, geçiş metallerindeki d elektronları TiO₂ elektronlarının değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini hızlandırır, böylelikle bant boşluk enerjisi düşer ve görünür ışığı daha çok absorplar (Abdullah vd., 2017).

Bir fotokatalizör olarak nanoboyutlu TiO₂'in, sulu çözeltilerde süspanse olan ince partiküllerinin ortamdan ayrılması zor olduğundan dolayı geri kazanımı düşüktür ve pratik uygulamalarda bu “ayırma” probleminden dolayı bazı sınırlamalar vardır. Bundan dolayı ince film çalışmaları ile TiO₂'i uygun destek maddesi üzerine sabitleyerek, bu sorunun üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır. Ancak fotokatalizörü

destek maddelerine sabitlemek, mevcut yüzey alanını azalttığı için ve fotokatalitik parçalanma olayı fotokatalizör yüzeyinde gerçekleştiğinden, fotokatalitik reaksiyon verimliliği film uygulamalarında daha düşüktür.

TiO₂ yüzeyine ayrıca gözenekli bir adsorbent destek maddesinin uygulanması, kirlletici moleküllerin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonunu artıracığından ve serbest radikal oluşturacak yüzeylerin de artmasına yol açacağından fotokatalitik aktivite artabilir. Ayrıca fotokatalitik yükseltgenme esnasında oluşan toksik reaksiyon ara ürünlerini de adsorbe ederek, mineralizasyon oranını yükseltir. Sonuçta; TiO₂ yüzeyine uygulanan destek maddesi hangi tip adsorbent malzeme olursa olsun, fotokatalitik aktiviteyi artırır. Adsorbent malzeme katkılı yarı iletken fotokatalizörlerin kullanımıyla, organik kirlleticiler ile daha iyi bir temas sağlanır. Bu özellikle su arıtma teknolojilerinde organik kirleticilerin giderimindeki engellerin azaltılmasında iyi bir yaklaşım olabilir. Literatürde TiO₂/karbon bazlı gözenekli materyaller, TiO₂/alümina, TiO₂/zeolit gibi farklı yapıdaki TiO₂/adsorbent destek materyali ile organik kirliliklerin giderimine ilişkin çok sayıda çalışmalar mevcuttur (Alipour vd., 2018).

TiO₂ her ne kadar organik kirliliklerin fotokatalitik parçalanma ile gideriminde fotokatalizör olarak kullanılsa da, onun özellikle atık sularda ağır metallerin giderimindeki uygulamaları da literatürde karşımıza sıkça çıkmaktadır. TiO₂'nin adsorpsiyon özelliği vardır, fakat düşüktür. Adsorpsiyon özelliğinin iyileştirilmesi için onun organik ligandlar, organik polimerler, silanlar, organofosforlu bileşikler gibi fonksiyonel gruplar ile yüzeyinin modifiye edilmesi gerekir (Treccani vd., 2013; Lu ve Astruc, 2018).

Amorf Yapılı TiO₂ Nanopartikülleri

Yarı iletken materyaller arasında özellikle TiO₂, yukarıda bahsedilen avantajlarından dolayı dirençli organik kirliliklerin, ileri oksidasyon yoluyla parçalanmasında yaygın olarak çalışılan bir heterojen fotokatalizördür. TiO₂ bir fotokatalizör olarak, başta tekstil boyar maddeleri olmak üzere organik kirliliklerin yıkımı için kullanılırken, inorganik kirliliklerinde gideriminde de adsorpsiyon amacıyla kullanılır. Özellikle amorf yapıda oluşturulan TiO₂ nanopartiküller (ANP), kristal yapılu TiO₂ nanopartikülleri (KNP) ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir (Hitam vd., 2018).

- ✓ Az miktarda kimyasal ve ekipman kullanılarak kolaylıkla sentezlenmektedirler.
- ✓ Amorf yapıların sentezi düşük sıcaklıklarda hatta oda sıcaklığında (25°C) hazırlanır ve sentez sonrasında kalsinasyon işlemi yani ısıtım işlemi gerektirmez. Belli özelliklerin değiştirilip, spesifiklik kazandırılması için çok geniş bir yelpazede katkı madde/leri kullanılabilir.
- ✓ Spesifik yüzey alanı büyük, partikül boyutu küçük ve gözenekli yapıda olması özellikle ağır metal kirliliklerinin adsorpsiyonla gideriminde etkilidir.
- ✓ Spesifik yüzey alanının büyük olması yalnızca UV bölgede organik kirliliklerin fotokatalitik aktivitesini artırır. Ag, Cu, Au, Pt, W, Ti, Ni ve Cr gibi iletkenliği yüksek metallerin katkılanması ANP'lerin bant gap enerjisini düşürerek, görünür bölgede de aktivitesini artırır (Buddee vd., 2011; Kaur vd., 2012; Hoang vd., 2012; Deshmane vd., 2015; Hitam vd., 2018).

ANP'lerin yapısal özellikleri

Amorf yapıların ortak yapısal özellikleri aşağıda verilmiştir.

- 1) ANP'ler küresel şekillere sahiptir. Çekirdek ve çekirdeğin üstünü kapladığı yüzey kabuğu olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. KNP'ler ile kıyaslandığında daha gözenekli bir yapıdadırlar. Bulk (yığın, küme) yapıya yakın, daha sık istiflenmiş atomik düzlemler yapısına sahiptirler.
- 2) Yüzey kabuğu, belli bir koordinata sahip değildir, düzensiz yapıda sarkan bağlar da dahil olmak üzere büyük miktarda yapısal kusurlar içerir ve bu durum yüzey olaylarında rol oynayarak, yüzey aktif bölgeleri gibi görev yaparlar. ANP'ler yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi, metal adsorpsiyon kapasitesinin büyük olması gibi çeşitli uygulamalarda, yüzey olaylarının kaynağı olarak gösterilir.
- 3) Serbest yüzeyli camlar gibi, katmanlı bir yapı sergiler, düşük ve yüksek yoğunluklu tabakalar içerirler (Hoang vd., 2012).

Amorf nano TiO_2 nanopartiküller; Ti koordinat noktasını sahip oktahedral yapıdadır, termal olarak yarı kararsızdır. İstenildiği zaman deneysel koşullara bağlı olarak, özellikle kalsinasyon işlemi ile kristal faza kolaylıkla geçebilir (Li vd., 2015).

ANP'lerin kullanım alanları

ANP'ler eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğundan birçok alanda kullanılmaktadır.

- Güneş pillerinde ve yarı iletkenlerin elektrokimyasal uygulamalarında elektrot olarak,
- yüksek dielektrik sabitine sahip olduğundan kapasitörlerde, ince film yapısı olarak,
- yapısında bulunan süperhidrofiliklerden dolayı kendi-kendini temizleme teknolojilerinde,
- kendi-kendini şarj edebilen sodyum iyon bataryalarında anot olarak,
- düşük sıcaklıklarda oksijen sensörü olarak,
- spesifik yüzey alanın büyük ve gözenekli yapıda olması özellikle atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde,
- organik kirliliklerin ve boyanın fotokatalitik olarak parçalanmasında,
- magnetik ANP'ler ilaç taşıyıcı, doku onarımı, hücre marker-biyomarker (etiketleme), hipertermi (yüksek ateşle tedavi) yönteminde kullanılırlar (Hoang vd., 2012; Kaur vd., 2012; Li vd., 2015; Hitam vd., 2018).

2.9. Metaloksitlerin Yüzey Modifikasyonu

Yüzey özellikleri materyalin pek çok davranışını ve genel performansını belirlediğinden, yüzeyin modifikasyonu, adsorbent malzeme ile analit arasındaki etkileşimini artırmak ve bu etkileşimi kontrol altına almak adına son derece önemli bir adımdır. Malzeme yüzeyi değiştirilerek, geniş bir işlevsellik kazandırılır ve böylece materyalin uygulama alanı artırılabilir. Sonuçta, materyal yüzeylerinin modifiye edilmesi akademik çalışmalarda ve endüstriyel malzeme üretiminde önemli bir amaç haline gelmiştir (Çizelge 2.6) (Treccani vd., 2013).

Çizelge 2.6. Yüzey özellikleri, modifikasyon türleri ve materyalin yüzey özelliklerine etkisi (Treccani vd., 2013)

Yüzey özellikleri	Modifikasyon tipi	Ayarlanan özellikler
Morfoloji	Fiziksel	Pürüzlülük/topoloji
Kimyasal bileşim	İnorganik	Yüzey yükü
Kristallik	Organik	Yüzey enerjisi
Çözünürlük	Biyomoleküller	Reaktiflik
Yüzey değişimi		Katalitik aktivite Biyouyumluluk/biyoaktivite

Alümina (Al_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2), titanyum dioksit (TiO_2), silisyum dioksit (SiO_2), demir oksit (Fe_2O_3) ve bakır oksit (CuO) gibi nano boyutlu metal oksitler fiziksel ve kimyasal olarak eşsiz özelliklere sahiptir. Nano partiküllü (NP) metal oksitlerin en önemli problemi yapışma ve aglomera olmasıdır. Özellikle organik moleküller ile yüzeyi modifiye edilmiş NP metal oksitlerle, bu problemin üstesinden gelinebilir. Sonuçta nanopartiküllerin yüzey enerjisi düşer ve aglomera olma eğilimleri azalır. Ayrıca malzemelerin yüzey modifikasyonu yapılarak, o malzemenin yüzey enerjisi, reaktivitesi, yüzey yükü, biyouyumluluğu gibi yüzey morfolojileri değiştirilip, çevresel, analitik, biyomedikal, biyomühendislik gibi pek çok alanda materyalin uygulanabilirliği artırılmış olur. Materyalin, fiziksel (doku mühendisliği), kimyasal (çevresel ve analitik) ve biyolojik (biyosensör) alanda yüzey modifikasyonu yapılmaktadır. Fiziksel modifikasyonun sakıncası, Van der Waals ve hidrojen bağı yüzünden kararsız bir yapı gösterir.

Kimyasal modifikasyon yöntemleri; iyon bombardıman, asit veya bazik çözelti ile muamele, sol-jel yöntemiyle, malzeme yüzeyine organik fonksiyonel grupların (fizosorpsiyon veya kovalent) bağlanmasıdır. Materyalin yüzey modifikasyonu yapılarak;

- ✓ analiz maddesi ile materyalin etkinliğinin artırılması,
- ✓ yüzeyin daha güçlü olması,
- ✓ malzemenin biyouyumluluğunun artırılması,
- ✓ nanopartiküllerin kararlılığının artırılması
- ✓ materyalin yüzey özelliklerinin adapte edilebilirliğinin artırılması sağlanır.

Kimyasal modifikasyonda, düşük molekül ağırlıklı farklı organik veya inorganik maddeler ya da polimer maddeler kullanılır. Farklı organik ve inorganik maddelerden oluşan metal oksit modifierleri vardır. Metal oksitlerin modifikasyonunda ise karboksilik asitler, polimerler, silanlar, organofosforlu bileşikler ve organik maddeler kullanılabilir.

- **Polimer/copolimer**

NPs metal oksit yüzeyinde kovalent bağ ile dallanma polimer zinciri “*grafting to*” ya da “*grafting from*” metotları ile oluşturulur. “*Grafting to* (saç ekme gibi)” yönteminde polimer teli dışarıda yapılıp, sonra yüzeye bağlanırken, “*Grafting from*

(*saçın büyümesi gibi*)'' metotta, polimer zincirler belli bir yüzeyde oluşturulup, o yüzeyde zamanla polimer zincirinin büyümesi sağlanır (Mallakpour vd., 2015).

Polietilen glikol (PEG) tekrarlanan birimlerden $(-CH_2-CH_2-O-)$ oluşan bir lineer polimerdir. NPs modifiye etmekte kullanılan bu polimer, organik polar ve apolar çözücüler içerisinde ve hatta su içerisinde de kolaylıkla çözünebilir. Büyük sterik stabilizasyona sahip olan PEG ile modifiye edilen NPs özellikle aglomerasyonu azaltma özelliğine sahiptir (Knop vd., 2010).

- **Silanlar**

Metal oksit NP'leri modifiye etmek için sık sık kullanılan organosilanların iki farklı fonksiyonel grubu vardır. Bu fonksiyonel gruplardan biri organik maddelerle, diğeri inorganik maddelerle reaksiyona girer. Silanların yapısı $X-(CH_2)_n-Si-R_3$ şeklindedir. Buradaki X- fonksiyonel organik grupları (amino, metokril, epoksi vs), R- hidrolize edilebilen grupları (metoksi, etoksi vs.) temsil eder. Metal oksit NP'ler yüzeyinde bulunan -OH ile silan coupling ajanların trialkoksi grupları arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir. Örneğin hidrofobik özelliğe sahip bir polimer yüzey ile metal oksit NP'lerin modifikasyonu, hidrofilik yüzeyinin uyumluluğunu artırır (Mallakpour vd., 2015).

- **Organofosforlu Bileşikler**

Fosforik asit, alkilfosforik asit ve onların tuzları metal oksit NP'leri modifiye etmede kullanılır. Heterokondenzasyon ve koordinasyon yoluyla metal-oksit-fosfat (M-O-P) bağları oluşturur. Fosforik asit ve fosfanatlar metal oksit yüzeyinde birden fazla tabaka ve özellikle de son tabakada kararlı organik kabuk oluştururlar. Organofosfor, metal oksit yüzeyinde -OH grubu ile reaksiyona girerse sadece tek tabaka oluşumu görülür ve fosfat-oksit-fosfat (P-O-P) olduğu için tabaka katmanları oluşmaz (Mallakpour vd., 2015). Ultra ince hidrit ve kendi kendine tabakalaşma özelliğine sahip fosforik asit, hafniyum oksit ve alüminyum oksit gibi metal oksitler ile modifiye edilerek, onlara mükemmel dielektrik ve arayüz özellikleri kazandırılmış olur (Ma vd., 2012).

- **Karboksilik asitler**

Karboksilik asitin karboksilat kısmı, koordinasyon bağları ile metal atomuna bağlanarak bir ligand gibi hareket eder. Bu yapılar tek çekirdekli ve iki dişli

karboksilat-metal koordinasyonunu oluşturur (Mallakpour vd., 2015). Nakayama vd., 2008 yılında yaptıkları bir çalışmada; TiO_2 yüzeyini organik çözücü içerisinde önce karboksilik asit ile sonrada amin grupları ile modifiye etmişlerdir ve modifikasyon sonrasında aglomerasyon görülmemiştir (Nakayama vd., 2008).

Organik ligandlar: Ağır metallerin biyojeokimyasal davranışı onun kimyasal spesiasyonuna bağlıdır ve bu ağır metallerle kompleks oluşturan pek çok organik veya inorganik ligand sentetik ya da doğal olarak bulunur. Organik ligandlar, doğal ortamlarda bulunan metal iyonlarına karşı yüksek afinite gösterirler. Bu organik ligandların bazıları aşağıda verilmiştir.

- Dietiltriaininpenta asetik asit (DTPA),
- Glikol eterdiamin tetraasetik asit (EDGA),
- Etilen diamin tetraasetik asit (EDTA),
- Etilen diamin disukinat (EDAS),
- Nitrilo triasetik asit (NTA),
- Düşük molekül ağırlıklı organik asitler (okzalik/fumarik/sitrik/tartarik asit),
- Hümik maddeler (Hümin, fülvik asit ve hümik asit)

Doğal ortamda bulunan organik ligandlar, çevresel kirliliğe yol açan ve sağlık üzerinde toksik etkiler gösteren ağır metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik ve afinite göstererek onların bu olumsuz etkilerini azaltabilirler. Literatür araştırmalarına bakıldığında EDTA, düşük molekül ağırlıklı organik maddeler ve hümik maddeler en çok çalışılan organik ligandlar arasında yer almaktadırlar.

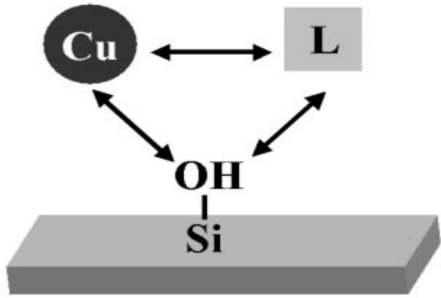
• Etilen diamin tetraasetik asit (EDTA)

Bir poliamino karboksilik asit bileşiği olan EDTA'nın çift bağlı azot atomlarına $N=N$ amin grupları ve karboksilat gruplarının uçlarına oksijen atomu bağlıdır. Metal iyonlarına karşı yüksek afinite gösteren EDTA, iki amino ve dört karboksil olmak üzere toplamda altı dişli organik bir ligandır. Bu güçlü ligandlar, metal iyonlarını çevreleyerek metal-şelat yapısını oluşturur. EDTA'nın metaller ile güçlü şelat yapı oluşturması; doku/yapısal özellikler, pH, redoks potansiyeli, katyon değiştirme kapasitesi gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Metal:EDTA kompleksinin oluşmasında stokiyometrik oran ayrıca önemlidir. EDTA $2+$ değerlikli metaller ile bire-bir oranında reaksiyona girer. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} gibi katyonlar ortamda bulunan EDTA ile kompleks oluşturmak için

yarışır. EDTA'nın spesifik bir metale bağlanarak kompleks yapı oluşturabilmesi için ortam pH'sı oldukça önemlidir. Ortam pH'ı değiştirilerek, EDTA'nın ilgili metale bağlanma afinitesi artırılarak, ilgili metale spesifiklik kazandırılır (Shahid vd., 2012).

2.10. Cu^{2+} İyonlarının TiO_2 Yüzeyine Tutunma Mekanizması

Farklı deneysel koşullarda oksit yüzeyindeki metal iyonlarının adsorpsiyon mekanizması ya da sulu çözelti içindeki serbest halde bulunan iyonların hareketinin incelenmesi, sulu çözelti kimyasının en önemli konularından birisidir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi özellikle organik moleküllerin metal iyonlarına bağlanması, kimyasal olarak adsorbe olmuş ya da serbest halde bulunan metal iyonlarının ara yüzeydeki ligandlar vasıtasıyla koordinasyon bağı oluşturmaları ve sonuç olarak metal oksit yüzeyine tutunmasıyla sağlanır. Boujday ve ark.'ları yaptıkları bir çalışmada, silika yüzeyini, aminometil pirilidin (amp) iki dişli ligandı ile modifiye ederek Cu^{2+} adsorpsiyonunu sağlamışlardır. Sonuçta; Cu^{2+} iyonları, silika destek yüzeyi ve organik ligandı içeren SiOH-Cu(amp)_2 üçlü kompleks yapısını oluşturarak yüzeye adsorbe olmuşlardır (Boujday vd., 2003).



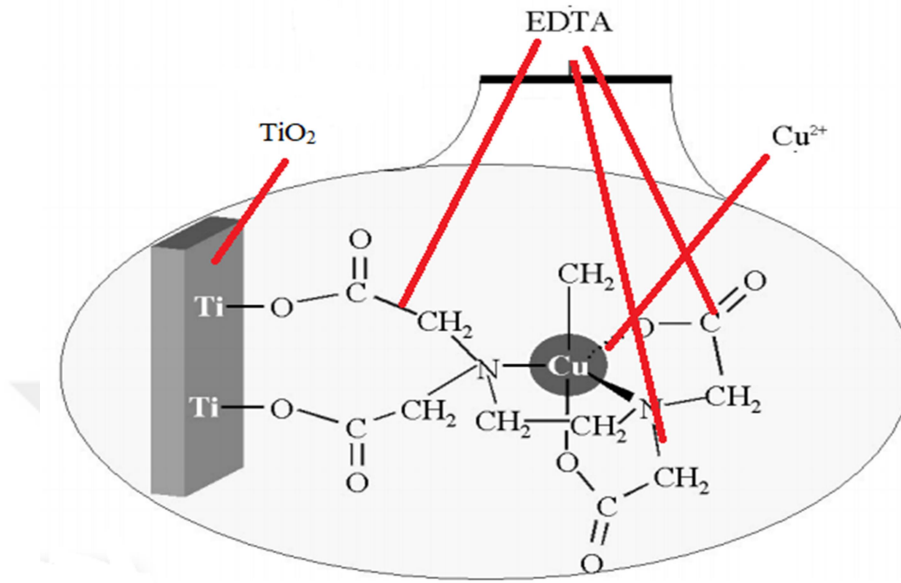
Şekil 2.6. Metal iyonu-ligand-destek yüzey etkileşimlerinin şematik gösterimi (yüzeyde H^+ olmayabilir, Si yerine başka bir geçiş elementi de olabilir)

Bir adsorbent yüzeyinde üç tip kompleks oluşum mekanizması vardır. Bunlar;

- Metal-destek maddesi,
- Metal-ligand,
- Ligand-destek maddesi

Bu üç oluşumda da doymuş halkalı hidrokarbonları içeren organik yapıları birden fazla liganda sahip kompleksleştirici ajanlar kullanılabilir.

Şekil 2.7’de, destek (metaloksit) yüzeyine ait Ti^{4+} iyonları ile EDTA ligandına ait karboksilat grupları arasında koordinasyon bağının oluştuğu ve üçüncü tip ligand-destek maddesi yüzey etkileşimlerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 2.7. EDTA ile modifiye edilen TiO_2 yüzeyinde Cu^{2+} adsorpsiyonunun şematik gösterimi (Boujday vd., 2003)

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi, EDTA’nın altı dişinin dört tanesinin Cu^{2+} ile, geriye kalan iki dişiyse TiO_2 metaloksit yüzeyine bağlandığı görülmektedir. Cu^{2+} iyonları TiO_2 metaloksit yüzeyine dolaylı yoldan bağlanmıştır. EDTA, ara yüzeydeki bağlanma yerleri vasıtasıyla Cu^{2+} iyonları ve TiO_2 metaloksit yüzeyi ile koordinasyon bağı yaparak $TiO_2-Cu(EDTA)_2$ üçlü kompleks yapı oluşturmaktadır (Schlapfer vd., 2001). Geçiş metallerinin çoğunda bu kadar güçlü kompleks oluşum mekanizmasını görmek mümkün değildir, ancak spesifik ligand/yüzey etkileşimleri görülmektedir. Örneğin; büyük molekül ağırlığına sahip organik ligandlar, özellikle aromatik halkalar içerir ve bu da bazı yüzeylerde hidrofobik etkileşimlere neden olur.

Oldukça bilinen bir başka etkileşim türü, hidrojen bağı etkileşimleridir. Hidrojen bağının donör olarak kullanıldığı, su (H_2O), amin (NH_3) ve alkil amin ($R-NH_2$) ligandları, elektropozitif geçiş metal katyonlarının asitliğini artırarak, metalin yüzey koordinasyonunu sağlar (Boujday vd., 2003).

2.11.Adsorbentten Ağır Metal İyonlarının Geri Kazanımı ve Materyalin Yeniden Kullanılabilirliği

Metal iyonlarının adsorbent tarafından tutulması kadar, materyalden desorpsiyonu ve yeniden kazanılması da oldukça önemlidir. Çünkü desorpsiyon işlemi aynı zamanda adsorbentin yeniden kullanımını sağlayarak, kirli sulardan ağır metal iyonlarının tekrar uzaklaştırılması açısından yani döngüsel işlemin yapılması ve atık su temizleme maliyetinin düşürülmesi açısından oldukça önemlidir. Tutunmuş metal iyonlarının adsorbentten tekrar kazanılması işlemlerinde kullanılacak olan kimyasal reaktiflerin, adsorbent yüzeyinde önemli derecede fiziksel ve kimyasal değişiklikler veya hasarlar oluşturmamasına dikkat etmek gerekir. Bu nedenle; adsorbentin tekrar kullanımını artırmak için zararsız, çok derişik olmayan kimyasal çözücülerin kullanılması tavsiye edilir.

Desorpsiyonda genel olarak, yarışmalı iyon çifti ajanları (NaCl , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), kation değıştiriciler (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) ve kompleksleştirici ajanların (EDTA , NTA) yer aldığı kimyasal çözücüler kullanılır (Vilar vd., 2007). Bunlar arasında seyreltik asit çözeltileri, nispeten zararlı olmadıkları ve herhangi bir çökeltme meydana getirmedikleri için sıkça kullanılırlar. Fakat asitlerin doğrudan kullanımlarının, bazı hassas adsorbentlerin yapısında kimyasal bozulmaya veya mekanik hasara neden olabileceğini unutmamak gerekir (Saeed ve Iqbal, 2003).

Desorpsiyon çözeltilerinin derişimi, adsorbent miktarı ve desorbe edici ajan hacminin oranı (S/L oranı) desorpsiyon prosedüründe önemli diğer parametrelerdir. Genel olarak; derişimin artması ve S/L oranının azalması desorpsiyon verimini artırırken yine de; optimum desorpsiyon koşullarının belirlenmesinde maliyet, bir diğer önemli parametredir (Jeon ve Kwang, 2007).

2.12. Ağır Metallerin Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

Tayini yapılacak eser düzeydeki (mg/L veya $\mu\text{g/L}$) analitin, dedeksiyon limiti üstünde doğru olarak analiz edilebilmesi için, karmaşık matriks ortamından seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi gerekebilir. Böylelikle, eser düzeydeki metal iyonlarının derişimi artırılarak, analitik sinyaldeki sinyal/gürültü (S/N) oranının yükseltilmesi sağlanıp, cihazın dedeksiyon limiti yükseltilir. Bu şekilde matriks etkisi de azaltılarak uygulanan metodun kesinliği (daha tekrarlanır analitik ölçümlerin alınması) artırılır. Eser düzeydeki metal iyonları uygun ortama alınarak, matriksten

gelebilecek girişimler giderilmiş ve yöntemin duyarlılığı artırılmış olur. Sonuç olarak, uygulanan analitik yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği artırılmış olur.

Sularda yer alan eser düzeydeki ağır metal iyonlarının ayırma ve zenginleştirme yoluyla tayinine ilişkin literatürde çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu amaçla kullanılan ayırma ve zenginleştirme tekniklerinin başında, sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Sperling vd., 2010), bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Majedi vd., 2014), katı faz ekstraksiyonu (Su vd., 2014) ve mikro katı faz ekstraksiyonu (Fragueiro vd., 2004) gibi yöntemler yer almaktadır.

2.12.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon (LLE)

Birbirleri ile karışmayan iki sıvı faz arasında analitin dağılma katsayısından yararlanılarak yapılan ve bilinen en eski geleneksel ayırma ve zenginleştirme tekniklerden biridir (De la Calle vd., 2016). Genellikle ekstraksiyonda biri sulu faz, diğeri organik faz olmak üzere (hekzan, etilasetat, dietileter, kloroform vs.) iki fazdan oluşur. İyonların sulu fazdan, organik faza diferansiyel göçüne bağlı olarak birbiriyle karışmayan çözücüler arasında dağılma oranlarına bağlı olarak gerçekleşir (Vieira, vd., 2009; Majedi vd., 2016).

Toprak ve sediment örneklerindeki eser düzeydeki metal iyonlarının toksisitesi, biyoyararlılığı, mobilitesi gibi karakteristik özelliklerine sahip bu örneklerin sulu çözeltileri için sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulanır. Özellikle redoks tepkimelerine bağlı olarak Arsenik, cıva ve selenyumun spesiasyon analizlerinde, oksidasyon basamaklarındaki değişikliklerden dolayı daha ayrı biyojeokimyasal fazlar oluşabileceği için analizlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi daha uygun olabilir.

İdrar ve su örneklerindeki organik ve inorganik arsenik türlerinin ayrılması ve zenginleştirilmesinde geleneksel LLE metodu uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi kademeli olarak yapılırken, inorganik arsenik türleri önce kloroform ile sonra su ile ekstrakte edilmiştir. Toplam arsenik türleri ise; seyreltik dikromat ile ekstrakte edilirken, organik arsenik türleri, bulunan miktarlardan fark hesabı yapılarak bulunur. Ekstraksiyon sonrasındaki ölçümler GF-AAS ile yapılmıştır (Vieira, vd., 2009).

Geleneksel yöntemler birçok dezavantajlara sahiptir. Bunlar;

- büyük hacimde/miktarda örneklere gerek duyulması,
- zenginleştirme faktörlerinin düşük olması,
- otomasyon zorluğu,

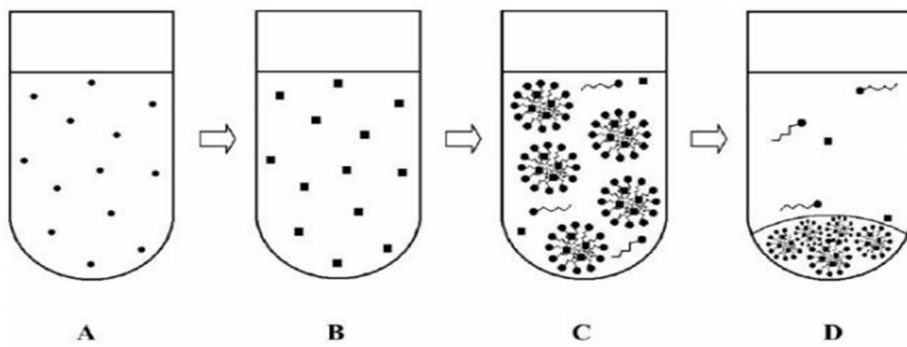
- analiz metodunun çok basamaklı, karmaşık ve zaman alıcı olması,
- fazla miktarda kimyasalların ve organik çözücülerin kullanılması nedeniyle fazlaca atık oluşturması ve buna bağlı olarak da çevre kirliliğine sebep olurken, maliyeti de artırır (Rezaee vd., 2006; Seresthi vd., 2011).

2.12.2. Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu (CPE)

Non-iyonik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde miseller oluşturması ve bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtıldığında bulanıklaşması özelliğine dayanır. Bu yöntemle ilk olarak organik kirleticilerin zenginleştirilmesi ve analizlenmesi için yapılmıştır. İnorganik maddelerin yani metallerin analizinde ise metal-ligand komplekslerinin oluşturulması gerekir. Bu metodun avantajları:

- ✓ yüzey aktif maddenin ucuz olması,
- ✓ organik çözücülerin kullanılması,
- ✓ hızlı ve güvenli olması,
- ✓ uygulaması basit, toksisitesi az, düşük maliyetli ve çoğu tayin metodu ile uyumlu,
- ✓ yüksek zenginleştirme faktörlerinin elde edilmesi ve
- ✓ yüksek ekstraksiyon verimliliği sağlar.

Tani vd., 1997 yıllarının sonlarına doğru ekstrant olarak sürfektanları ilk olarak uygulayan gruptur. CPE, bir yüzey aktif maddesinin bir sıvıdan diğer sıvıya ısıtılarak aktarılmasını içerir. Sürfektan molekülleri ile miseller oluşturulur ve bulutlanma noktası üzerindeki sıcaklığına kadar ısıtılarak, aglomerasyon oluşturulur. Bu özellik, misellerin analite bağlanması için kullanılır. CPE ayrıca nanopartiküllerin spesiasyon çalışmalarında yine ayırma/zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır (Tani vd., 1997; De la Calle vd., 2016).



Şekil 2.8. CPE işleminin temel basamakları (Katsoyannos vd., 2005)

Şekil 2.8’de CPE’nin temel basamakları görülmektedir. Burada;

- (A) sulu çözeltide serbest halde bulunan metal iyonları,
- (B) kompleksleştirici ajan ilavesiyle oluşan metal-ligand kompleksleri,
- (C) ortama sürfaktan eklenmesiyle, metal şelatlarının misel merkezlerinde tutulması,
- (D) bulutlanma noktası sıcaklığına kadar ısıtma ve santrifüj işlemlerinden sonra sürfaktanca zengin fazın ayrılması işlemlerini içerir.

Öncelikle analitin uygun bir kompleksleştirici ile kompleks oluşturması sağlanır. Metal-ligand kompleksi oluştuktan sonra ortama sürfaktan, faz ayrımını kolaylaştırmak için de ortama elektrolit eklenir. Çözeltinin sıcaklığı bulutlanma noktasına kadar yükseltilir. Faz ayrımını kolaylaştırmak için çözeltiler belli bir süre soğuk ortamda bekletilir. Özellikle sürfaktanların viskozitesi artacağından, sürfaktanca zengin fazın ayrılması kolaylaşır. Uygun analiz tekniği ile ölçümü alınmadan önce sürfaktanca zengin fazın viskozitesini azaltmak için uygun bir çözücüyle seyreltilir. Sonrasında ilgili analitin ölçümü alınır (Ulusoy, 2012).

2.12.3. Katı faz ekstraksiyon tekniği (SPE)

SPE ile kolondan geçirilen analit iyonları veya molekülleri ile adsorbent arasında kimyasal veya fiziksel bir etkileşim meydana getirilir. Eser düzeydeki ağır metalleri ayırma ve zenginleştirme amacı ile kullanılan geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna alternatif olarak son yıllarda katı-faz ekstraksiyon (SPE) metodu daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Bu durumun nedenleri arasında ise;

- ✓ harcanan çözelti hacminin azalması,
- ✓ büyük zenginleştirme faktörlerinin sağlanması,
- ✓ ekstraksiyon süresinin belirgin anlamda kısalması,
- ✓ az ekipman gerektirmesi,
- ✓ işlem kolaylığı ve otomasyona imkan sağlamasıdır.

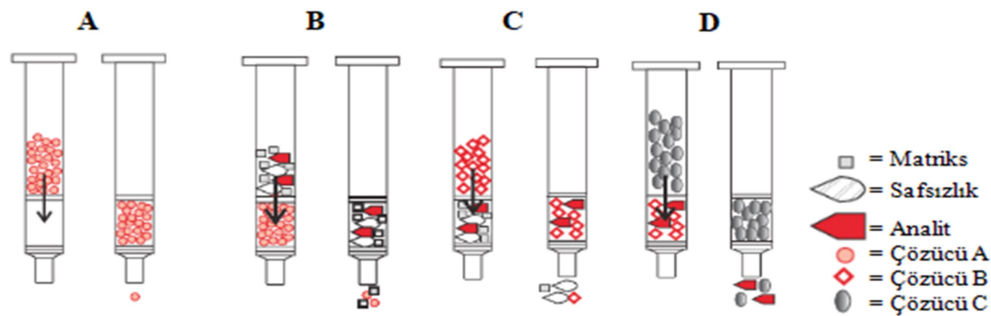
Analitlerin bir adsorbent tarafından tutunması, tutulan analitlerin küçük hacimlerdeki organik bir ekstraksiyon çözeltisi ile geri kazanılması esasına dayalı bu teknikte yüksek zenginleştirme faktörü elde edilir. Özellikle element spesiasyonunda, seçici adsorbent ya da elüent kullanılır. Şelatlaştırıcı ajanları (EDTA, APDC vs.) ile modifiye edilmiş adsorbent yaygın olarak kullanılmaktadır. Metallerin spesiasyonu analizlerinde ICP-MS, ICP-OES, GF-AAS, F-AAS, HG-AAS gibi spektroskopik yöntemler ile SPE tekniğinin birlikte uygulandığı çok sayıda çalışma mevcuttur ve halen yoğun bir şekilde devam etmektedir (Vieira vd., 2009).

Girişim yapan maddeleri uzaklaştırmak, analitin zenginleştirilmesi, deniz suyu gibi örneklerin tuzunun uzaklaştırılması, çözücü değişimi, in situ türevlendirme, örneği taşıma ve depolama amaçları için yaygın olarak kullanılmaktadır.

SPE metodunda, örnek molekülleri ile adsorbent arasında kimyasal veya fiziksel bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşim genellikle iyon değişimi veya adsorpsiyon olayı ile gerçekleşir.

SPE metodu, 4 temel prensipte gerçekleştirilir;

- A. Şartlandırma;** pH, iyonik şiddet ve polarite gibi özellikler yönünden örnek ve elüsyon çözeltisine benzer bir çözeltiyle şartlandırılması gerekir.
- B. Örneğin uygulanması;** analiti içeren örnek çözeltisi katı faz üzerinde adsorplanması sağlanır.
- C. Dolgu maddesinin yıkanması;** adsorbent madde üzerinde tutulan maddelerin uygun çözücüler kullanılarak uzaklaştırılması,
- D. Analitin geri kazanılması;** analitin katı fazdan ayrılmasını sağlayan bir elüsyon çözeltisinin kullanılmasıdır (Yavuz vd., 2006).



Şekil 2.9. SPE’da ayırma işlemi **A:**dolgu maddesinin şartlanması **B:**örnek uygulanması **C:**dolgu maddesinin yıkanması **D:**analitin geri kazanımı (Porgalı, 2010).

Bu metot, kolon tekniği (sürekli sistem) veya çalkalama (kesikli sistem) tekniği olarak uygulanabilir.

- **Çalkalama (batch) tekniği (kesikli sistem)**

Tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorbent) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik veya ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri

kazanıldıktan sonra tayin edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan da tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorbentin uygun bir çözücü ile çözelti haline dönüştürülmesi gereklidir.

- ***Kolon tekniği (Sürekli sistem)***

Katı faz ekstraksiyon yönteminde en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmelerinde genellikle 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bazı katı faz ekstraksiyon tekniklerinde kullanılan kolonlar camdan yapılmış musluklu bir boru olup, musluğun üstünde katı faz tutucusu gözenekli disk veya cam pamuğu desteği bulunur. Bu destek üzerine sabit faz olarak katı madde yerleştirilir. Genellikle sabit faz olarak kullanılacak bu katının üzerine de cam pamuğu desteği konulur. Sabit fazın kolona iyice yerleşmesi, hareketli fazın kolondan geçmesi ile sağlanır. Kolon, elüsyon çözeltisine yakın bir çözelti ile şartlandırıldıktan sonra hazırlanan örnek çözeltisi kolondan belirli akış hızı ile geçirilir. Kolonda tutunan tayin elementlerini geri kazanmak için kolona küçük bir hacimde (5-10 mL) çözücü (geri alma çözeltisi) ilave edilir ve bir ölçülü balonda toplanır. Kolondan geri kazanılan tayin elementleri uygun bir analiz yöntemi ile tayin edilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir (Kalfa, 2009).

2.12.4. Mikro Ekstraksiyon Teknikleri

Eser düzeydeki metal iyonların analizinde, organik çözücüyü en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını kolaylaştırmak ve kullanılan ekipman düzeneğini minimize etmek için geliştirilen teknikler grubudur. Diğer tekniklere göre oldukça hızlı, kullanımı kolay, ucuz ve birçok analitik tekniğe uygulanabilir olması yönüyle büyük avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca organik çözücü hacminin en aza indirilmesi ile çevre dostudur.

- **Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME)**

Hava ya da su matrisindeki maddeleri, ergitilmiş silika üzerine polimer kaplı fibere ekstre eden basit, hızlı, duyarlı ve organik çözücünden bağımsız bir örnek hazırlama yöntemidir. Polidimetilsiloksan, divinilbenzen, poliakrilat, karboksilen gibi maddeler, fiber üretiminde kullanılırlar. Tek basamaklı olan bu yöntemde, su veya gaz fazındaki analitler bir fiber üzerine adsorplandıktan sonra, analitler uygun

bir çözücü ile (etanol, asetonitril vb.) veya GC enjeksiyon bölmesinde yapılan termal desorpsiyon işlemi ile geri kazanılırlar (Alver vd., 2012).

Organometalik bileşiklerin spesiasyon analizlerinde SPME ile yapılmış literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu yöntemde sodyum tetraborat kullanılarak sulu ortamda etil türevleri oluşturulur ve organometalik bileşiklerin hızlı spesiasyon analizleri yapılır. Bu yöntem, LLE ile karşılaştırıldığında hızlı olması, organik solvent kullanılmaması ve analitik yöntemler ile coupling (bağdaştırıcı) olarak kullanılabilmesi yönünden avantaj sağlamaktadır (Vieira vd., 2009).

- **Asılı Damla Mikroekstraksiyon (SDME)**

Bu yöntemde, sıvı veya gaz örnek içerisinde 1-10 μ L hacminde ekstraksiyon çözücüsü enjektör ucunda asılı kalır. Bu damla analit/analitler ile temas ettirilerek pasif difüzyon yoluyla enjektör içerisine alınır ve HPLC, GC, CE gibi uygun bir yöntemle analiz edilir.

Bu teknik, basitçe uygulanabilir olması, mikro düzeyde çözücü kullanılması ve türev oluşturabilme imkanı sağladığından dolayı popülerdir. Diğer yönden damla yüzeyinin sınırlı olması, çözücü damlasının kararsız ve ekstraksiyon kinetiğinin olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir (Ahmadi vd., 2006; Alver vd., 2012).

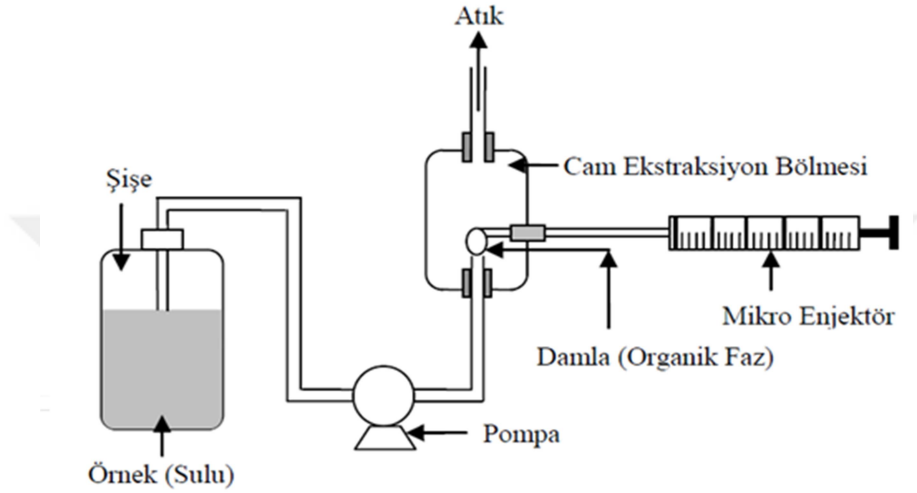
İnorganik analitlerin ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde; direkt tek damla mikro ekstraksiyon (direkt-SDME), tepe boşluğu tek damla mikro ekstraksiyon (HS-SDME), sıvı-sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (LLLME) ve sürekli akış mikro ekstraksiyonu (CFME) gibi dört farklı modda yöntem geliştirilmiştir. Bu teknik, son yıllarda organik kirliliklerin giderimi çalışmalarında ve birkaç metalin spesiasyon analizi çalışmalarında atomik spektroskopik metotlarla birleştirilerek kullanılmıştır (Vieira vd., 2009).



Şekil 2.10. Asılı damla mikroekstraksiyon sistemi (Ahmadi vd., 2006).

- **Sürekli Akış Mikroekstraksiyon (CFME)**

Bu yöntemde organik damla bir enjektör ile sisteme örnek taşıyan polietereeterketon (PEEK) veya politetrafloroetilen (Teflon, PTFE) bağlantı borusunun ucuna bırakılır. Örnek, pompa ile sürekli olarak damla üzerine gönderilir ve sistemden dışarı atılır. Atılan örnek, tekrar sisteme verilerek örnek hacmi çok daha fazla azaltılabilir. Hem difüzyon hem de moleküler momentum, ekstraksiyon etkinliğine katkıda bulunur.



Şekil 2.11. Sürekli Akış Mikroekstraksiyon (CFME) Sistemi (Mester vd., 2005).

Bu yöntem organik çözücünün tam bir damla olması ve sürekli olarak yeni örnek çözeltisi ile temas halinde olması nedeniyle statik SDME'ye göre daha fazla zenginleştirme faktörü elde edilmesini sağlar. Ayrıca yüksek zenginleştirme faktörleri sağlanabildiğinden dolayı, küçük hacimli örnekler ile çalışılabilir.

Yöntem sulu örneklerden PAH'ların, pestisitlerin, uçucu organik bileşiklerin ve inorganik bileşiklerin tayininde kullanılmaktadır. SDME yöntemleri ile ekstrakte edilen maddelerin tayininde GC ve HPLC'nin yanı sıra mikro düzeyde metallerin ölçüme izin veren ET-AAS ve ETV-ICP-OES/MS gibi cihazlar kullanılabilir. Son yıllarda CE, SDME sonrası hem iyonik hem de nötral bileşikler için son derece cazip bir ayırma tekniği haline gelmiştir (Mester vd., 2005; Alver vd., 2012).

2.13. Dirençli Organik Kirlilikler

Bazı organik kirlilikler, hava, toprak ve su tarafından taşınıp doğada uzun süre kalarak insan sağlığına ve çevreye zarar verebilecek seviyelerdedir. Bu kirlilikler, hayvan ve insanlarda kronik toksik etki gösteren ve çevreye karşı dirençli olan bir

grup organik kimyasallardır. Bu kimyasallar, biraz da uçucu olduklarından çevreye çeşitli yollarla kolayca yayılmaktadır. Fotolitik, kimyasal ya da biyolojik parçalanmalara karşı oldukça direnç gösteren bu kirliliklere, “**dirençli organik kirlilik (POPs)**” denilmiştir. POPs sürekli doğaya yayılmakta, insanların endokrin sistemini etkileyerek toksik etkiye sebep olmaktadır. POPs kullanıldıkları yerleri etkiledikleri gibi atmosfere yayılarak çok uzaklarda dahi etkilerini göstermektedirler.

Azo boyar maddeler, pestisitler, bisfenol A, dioksinler vb. kimyasallar, tüm dünyada dayanıklı ve toksik organik kirleticiler arasında gösterilmelerine rağmen, yaygın olarak kullanılan kimyasallardır. Bilinçsizce kullanıldıklarında etki ettikleri organizmalarda dayanıklılık oluşturabilme riskleri (böceklerde direnç sorunu gibi) ve kalıntı yoluyla insan sağlığına, çevreye olumsuz etkilerinden dolayı günümüzde önemli bir çevre kirleticileri olarak görülmektedir ve kullanımlarına bazı sınırlamalar getirilmeye çalışılmaktadır. Bu kirleticilerin çevrede uzun süre bozulmadan kalarak hava, su, toprak aracılığıyla taşınıp, insan ve ekolojik yaşamı tehdit ettiği fark edilmiştir.

POPs, hava ve suda eser düzeyde bulunmalarından dolayı, insanlar için doğrudan temastan ziyade, organizmalarda zamanla birikerek insan sağlığında büyük risk oluşturmaktadır. Bu maddelere uzun süreli ve yüksek dozda maruz kalındığında, doğuştan hastalıklarda artış, kısırlık sorunları, hastalığa karşı direnç zayıflığı, zeka düzeyinde düşüş, endokrin sisteminde bozukluklar ve bazı kanser türlerinin ortaya çıktığı görülmüştür (Venny vd., 2012; Zhang vd., 2013; Bogdal vd., 2013).

2.13.1. Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri

Derişimleri hangi düzeyde olursa olsun, su kaynaklarımızın korunması ve içme suyu kalitesinin artırılması için dayanıklı toksik kimyasalların ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla organik kirleticilerin özellikle su ortamından giderilmesinde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır (Seul-Yi vd., 2013). Bu yöntemler Çizelge 2.7’de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 2.7. Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri

Dirençli Organik Kirliliklerin Giderim Yöntemleri	
Fiziksel Yöntemler	• Seyreltme • Çöktürme • Yüzdürme • Filtrasyon
Termal Yöntemler	• Distilasyon • Yakma • Piroliz
Fiziko-Kimyasal Yöntemler	• Nötralizasyon • Çöktürme • Flotasyon
Biyolojik Yöntemler	• Aerobik • Anaerobik
Kimyasal Yöntemler	• Koagülasyon
İleri Oksidasyon Yöntemleri	
Homojen Katalizörlü	Heterojen Katalizörlü
Fotokimyasal homojen yöntemler	
• Yüksek pH’da ozonlama • H₂O₂/UV prosesi • O₃/UV prosesi • O₃/H₂O₂/UV prosesi	• UV/yarı iletken
Fotokimyasal olmayan homojen yöntemler	
• Fenton prosesi • O₃/H₂O₂ prosesi	

2.14. İleri Oksidasyon Teknikleri (AOP)

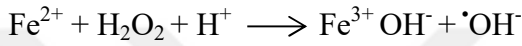
Büyük oranda organik kirleticiler tarafından kirlenmiş suların arıtımında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında önemli bir yere sahip olan ileri oksidasyon prosesleri, organik kirliliğin CO₂ ve H₂O’ya indirgenmesini sağlar. Suların arıtımında dirençli organik kirliliklere, etkili bir şekilde İOP’ın

uygulanabilmesi için normal basınç altında, oda sıcaklığında, yeterli derişimlerdeki hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) veya süperoksit ($\cdot\text{O}_2^-$) gibi güçlü radikallerin in situ ortamda oluşması gereklidir (Rauf vd., 2011). İleri oksidasyon proseslerinde kimyasal, fotokimyasal, elektrokimyasal reaksiyonlar başlığı altında verilmiştir.

2.14.1. Kimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri

Fenton reaktifi

Fenton reaktiflerinin (H_2O_2 ve Fe^{2+}) asidik ortamda hidroksil radikali oluşturma esasına dayanır. Fenton prosesinin verimli bir şekilde uygulanabilmesi için atık su ortam pH'sının yaklaşık 2,8-3,0 arasında olması gerekir.



Demirin yükseltgenmesi ile sonuçlanan reaksiyon ile hidroksil radikali oluşturulur. Organik kirlilikleri giderme oranı ve mineralizasyon derecesi görünür ışın ve yakın UV bölge ışınlamasıyla artırılır ve işlem Fenton reaksiyonu olarak bilinir.

2.14.2. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

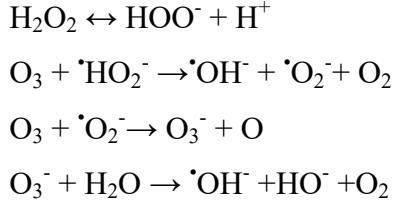
Elektron transferine dayalı bu teknikte, toksik ve dirençli organik kirliliklerin parçalanabilmesinde önemli bir rol oynayan hidroksil radikalının üretimi için etkili bir yoldur. $\cdot\text{OH}$ radikalleri, elektrokimyasal olarak ya doğrudan ya da Fenton elektrokatalitik olarak in situ oluşturularak dolaylı yoldan üretilir.

2.14.3. Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Basit, temiz, nispeten ucuz olması gibi avantajlar sunan bu teknik, genel olarak kimyasal teknolojilerde daha etkilidir.

➤ *$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi*

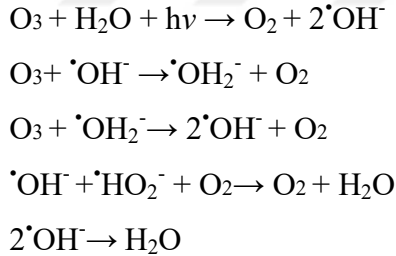
Kuvvetli bir oksitleyici olan hidrojen peroksit, UV ışık altında fotolize uğrar. H_2O_2 'ın ayrışması ile $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$ ve $\cdot\text{O}_2^-$ radikallerinin oluşumunu hızlandırır. Oluşan radikaller ortamda bulunan kompleks kirliliklere saldırarak kimyasal yapılarını yıkıma uğratar.



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesi ile yeraltı sularının arıtımında, trikloretilen, tetrakloretilen, benzen vs. organik kirliliklerin ve siyanürün giderilmesinde, bazı azo boyaların renk gideriminde ve parçalanmasında kullanılır (Sillanpaa vd., 2011).

➤ *O_3/UV prosesi*

Atık suları arıtmak içinde önemli bir potansiyele sahip olan bu proses başka bir deyişle; fotolitik ozonlama, sudaki toksik ve dayanıklı organik kirlilikleri yıkmak ve yükseltgemek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Ozonun parçalama katsayısı 253,7 nm'dir ve 200-360 nm arasındaki UV ışınları adsorbe ederek $\cdot\text{OH}^-$ radikallerinin oluşumuna yol açar. Ayrıca bu yöntem pestisitler, endokrin bozucular, farmasötik bileşikler, antibiyotikler, sürfaktanlar, boyar maddeler ve nitrobenzen gibi organik kirliliklerin mevcut olduğu atık suların arıtılmasında kullanılan bir prosestir.



➤ *Heterojen fotokatalizörler (TiO_2/UV)*

Yarı iletkenlerin, UV ya da görünür ışığın bir arada kullanıldığı bir işlemde suda bulunan organik kirleticilerin giderimi fotokatalitik yıkım ile sağlanır. Organik kirleticilerin CO_2 , H_2O ve HCl gibi anorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bu yöntemin birçok avantajları vardır. Bunlar;

- ✓ reaksiyon için gereken oksijen doğrudan atmosferden karşılanır,
- ✓ katalizörün ışıkla uyarılması için gereken enerji güneşten karşılanabilir,
- ✓ fotokatalitik yıkım ortam sıcaklığında ve herhangi bir basınç gerektirmeden gerçekleşir,

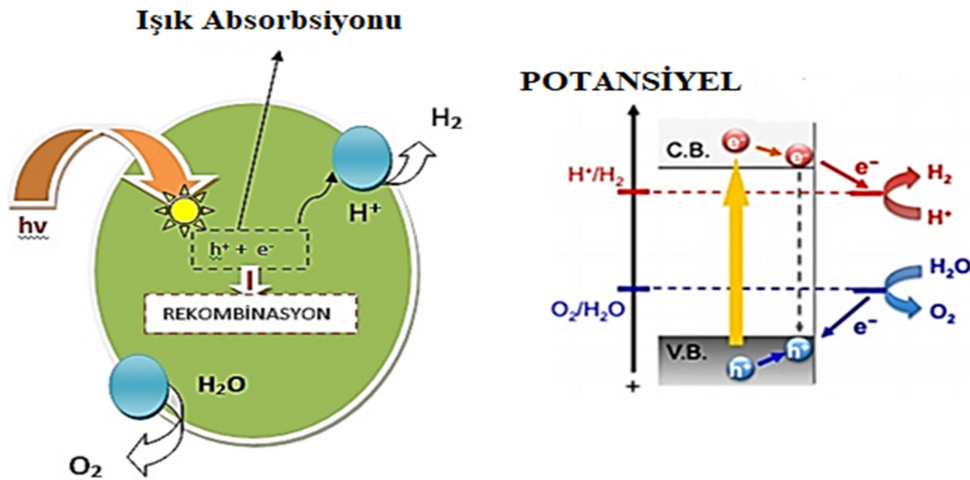
- ✓ oksidasyon tam olarak gerçekleştiğinde, ortamda CO_2 , H_2O ve HCl gibi anorganik türler oluşur,
- ✓ katalizörler nispeten ucuzdur, aralarında toksik olmayanlar ve yeniden kullanılabilenler vardır (Chiron vd., 2000).

2.15. Heterojen katalizörlerin genel özellikleri

TiO_2 , ZnO , Bi_2WO_6 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , BiTiO_3 , SrTiO_3 , ZnWO_4 , CuS/ZnS , WO_3 , Ag_2CO_3 , ZnS vb gibi metal oksitler, yarı iletkenlerin katalitik aktifliğinde kullanılırlar. Bu yarı iletkenler boş bir iletkenlik bandı ve dolu bir valans bandına sahiptir ve fotonları absorblarlar. Yarı iletkenin bant boşluğuna eşit veya daha fazla foton enerjisine sahip olduğunda, bir elektron valans bandından iletkenlik bandına uyarılır. Değerlik bandında pozitif yüklü bir elektron boşluğu (h^+) oluşurken, iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu (e^-) oluşur. Bu boşluklar elektron gibi parçacık özelliği gösterir.

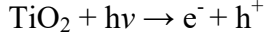
Heterojen katalizörler arasında TiO_2 , kimyasal olarak son derece karardır, üretimi kolay ve ucuzdur. Metal veya ametal katkıları ile sentezlenen anataz yapıdaki TiO_2 sadece UV ışık altında değil, görünür bölgede de aktif hale getirilebilir.

Organik kirliliklerin ve TiO_2 'in bulunduğu çözelti ortamına UV ışık gönderilerek gerçekleşen fotokatalitik yıkım süreci 4 aşamada gerçekleşmektedir.

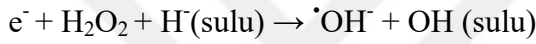
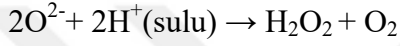
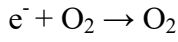
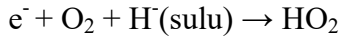
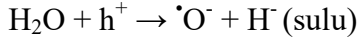


Şekil.2.12. Heterojen katalizörlerin kirlilikler üzerindeki yıkım mekanizması

İlk aşamada, yarı iletken yüzeyde foton absorpsiyonu ile elektron boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur.

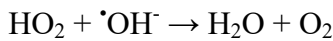
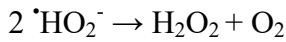
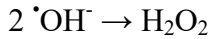


İkinci aşamada, yarı iletken yüzeyde oluşan aktif (e^-/h^+) çiftleri H_2O , OH^- iyonları ve ortamda bulunan O_2 molekülleriyle reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ ve $\cdot\text{HO}_2^-$ anyon radikalleri oluşur.



Üçüncü aşamada, oluşan radikaller, ortamda bulunan organik kirliliklere atak yaparak CO_2 ve H_2O 'ya kadar oksitlenmesini sağlar.

Son aşamada ise; oluşan radikallerin bu ortamda birbirleriyle etkileşerek yeni tür ve radikallerin oluşması istenmemektedir (Seul-Yi vd., 2013; Ahmed vd., 2011; Sillanpaa vd.,2011; Gupta vd., 2011).

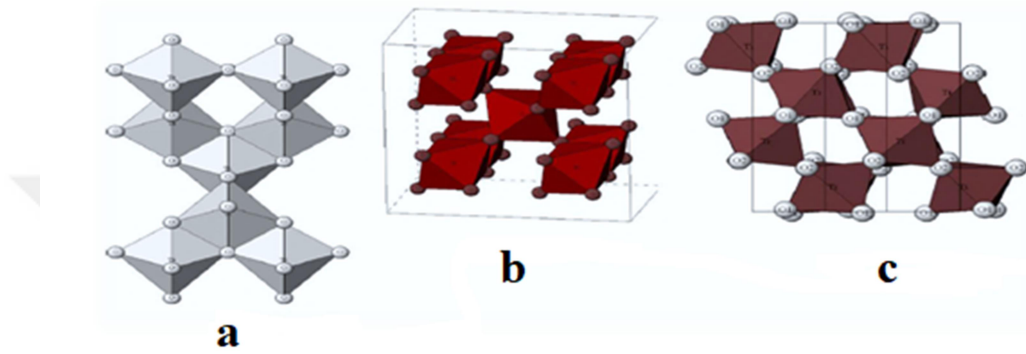


2.16. Titanyumdioksidin (TiO_2) Hazırlanması ve Uygulanması

TiO_2 , kimyasal kararlılık, biyo uyumluluk, fiziksel, optik ve elektriksel özellikler nedeniyle en iyi bilinen ve çokça çalışılan metal oksitlerdendir. Aynı zamanda geniş bantlı bir yarı iletkenidir.

TiO_2 'in birtakım kristal fazları vardır. Bunlardan en önemlileri anataz (3,2 eV), rutil (3,02 eV) ve brokittir (2,96 eV). Bu kristal fazların kimyasal bileşenleri aynıdır, fakat kristalografik karakterleri farklıdır. Rutil TiO_2 'nin yapısında doğal olarak bulunan, refraktif indeksi yüksek ve kimyasal olarak inert bir yapıdadır. Tetragonal kristal yapıya sahip rutil; plastik, kağıt, gıda ve parlak beyaz renk isteyen diğer

uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Rutil nano ölçekli partiküllerin, UV ışığı adsorpsiyonunda oldukça etkili olmasından ötürü cilt hasarına karşı güneş kremlerinde kullanılır. Diğer iki form anataz ve brokittir. Anataz tetragonal bir yapıya sahiptir ve UV ışınlanması altında bir fotokatalizör olarak kullanılır (Puma vd., 2008). Brokit ortorombik bir kristal yapıya sahiptir ve fotokatalitik etki göstermez. Yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 915°C’de anataz kendiliğinden rutil yapıya, yaklaşık 750°C’de brokite döner.



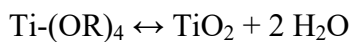
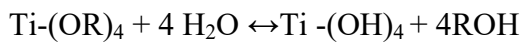
Şekil 2.13. TiO₂'nin kristal yapıları a) Anataz, b) Rutil, c) Brookit (Rauf vd., 2011).

Titanyum dioksit; hidroliz, alev sentezi, çökeltme, hidrotermal ve sol-jel yöntem gibi çeşitli kimyasal metotlarla laboratuvarlarda yüzeysel olarak hazırlanabilir (Kanna ve Wongnawa, 2008).

- **Sol-jel yöntemi**

Bu yöntem, metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucunda elde edilir. Kolloidal süspansiyonun oluşumu yani sol eldesi, solün jelleşmesi ve ardından nano yapılu jel kolloidal çözeltilerinin kalsinasyonunu içermektedir. Az ekipman ve düşük maliyet ile son derece saf ve homojen ürünler elde edilebilir (Yu vd., 2005).

Sol-jel yöntemi ile metal oksit üretiminde izlenen ilk temel aşama metal alkoksit çözeltisinin hidrolizidir. Hidroliz tepkimesini başlatıcı olarak titanyum alkoksit aşağıdaki denklemlerle temsil edilmektedir;



İlk adımda oluşan tepkime, titanyum alkoksitin hidrolizidir. Asidik veya bazik ortamlarda suyun oksijeninin, titanyuma nükleofilik etkisiyle hidroliz oluşur ve alkoksi grupları ($^{\circ}\text{OR}$) ile hidroksil grupları ($^{\circ}\text{OH}$) yer değiştirir. Bu tepkimenin ters tepkimesi ise esterifikasyon tepkimesidir. Hidroliz tepkimesi kondenzasyon tepkimesi ile birlikte eşzamanlı gerçekleşmektedir. Alkoksi titanlar ile su, birbirleriyle karışmadığı için tepkimenin gerçekleşmesi amacıyla homojenleştirici olarak genellikle alkol kullanılır. Kütle transferi tarafından kısıtlanan hidroliz tepkimesi, katalitik olarak hızlandırılarak kondenzasyon tepkimesi ile dengeli bir polimerizasyon sürdürülebilir. Bu amaçla; asidik katalizörler (HCl , H_2SO_4 vb.) kullanılır. Tepkimenin hızlandırılması için asit katalizörler ve tepkime stokiyometresinden daha fazla miktarda su kullanılabilir. Başlangıçta karışıma katılan su miktarı tepkimenin göreceli hızlarında etkili olmaktadır. Hidroliz ve kondensasyon tepkimelerinin göreceli hızları son yapıyı belirler. Toplam tepkimede dört mol su harcanır ve tepkimenin tamamlanmasıyla iki mol su tekrar kazanılır. Bir mol metal alkoksitin tamamlanan kondensasyonundan net olarak dört mol alkol oluşur. Böylelikle, metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon ile ilişkili olarak kütle miktarında yüksek bir düşüş olur (Avcıata, 2009).

Bu yöntem basittir, fakat yalnızca büyük aglomeratlar ile amorf bir jel çözeltisi oluşur. TiO_2 'nin ince partiküllerini elde etmek ve küçük nükleitlerin aglamerasyonunu önlemek için, yöntemin uygulanması esnasında birkaç değişiklik yapmak gerekir. Birçok çözücü arasında etanol, propanol gibi alkol kullanımı önemlidir. Nispeten düşük su konsantrasyonları ile çöken TiO_2 partikülleri, küresel yapıda ve üniform boyuttadır. Dahası, titanyum alkoksit, suda kuvvetlice hidroliz olduğundan hidroliz tepkimesini yavaşlatmak için su oranı düşürülebilir ancak hidroliz tepkimesini bu düşük su oranlarında gerçekleştirmek için katalizör görevi gören çeşitli asitler HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 kullanmak gerekebilir (Kanna ve Wongnawa, 2008).

Tanecik boyutu, partikül morfolojisi, mikro yapılar, faz bileşimi, kristalizite ve spesifik yüzey alanı gibi malzemenin yüzey özellikleri, TiO_2 üretimi esnasındaki hazırlama metoduna ve deneysel parametrelere güçlü bir şekilde bağlıdır. Sentezlenen TiO_2 bazı, hidratlı su molekülleri ile amorf formda bulunur. Geniş yüzey alanı adsorbent üzerinde hedef moleküllerin adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Amorf TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi, kristal TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinden düşüktür. Kristal TiO_2 tozları hazırlamak amacıyla sol-jel işlemi sonrası tozlar 400-

700°C’de kalsinasyon işlemi yapılır. Fotokatalizör yüzeyinde reaktif alanların daha çok oluşmasıyla fotokatalitik aktivite artırmak için, kristalitesinin yüksek olması istenir. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısı işlemler partikül boyutunu artırırken, spesifik yüzey alanını azaltır, mezopor yapıyı çökertir (Jiang vd., 2006; Wang vd., 2007).

- **Hidrotermal yöntem**

Sol-jel yönteminin modifiye edilmiş hali olarak kabul edilir. Heterojen kimyasal bir reaksiyonun çözücü ortamında sabit basınç ve sıcaklık altında gerçekleştirilmesi işlemidir. En önemli farkı, yarı iletken tanecik sentez tepkimesinin yüksek basınçta 150-200°C gibi nispeten düşük sıcaklıkta sonlandırılmasıdır. Hidrotermal yöntemle sentezlenen tozlar daha az aglomere olan homojen dağılıma sahip taneciklerden oluşur ve son derece saf ve yüksek kristal yapıya sahiptir. Taneciklerin yapıları kontrol edilebilmekte, nano partikül büyüklüğüne sahip tanecikler elde edilmektedir. Sentez kapalı ortamda yapıldığından, sentez için kullanılan çözücülerde kayıplar olmamaktadır. Hidrotermal ünitenin en büyük dezavantajı; sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır (Reddy vd., 2012).

- **Reflaks yöntem**

Reaksiyon, geri soğutuculu bir sistem içerisinde gerçekleştirilir. Kap, çözücünün kaynama noktasına yakın, nispeten düşük bir sıcaklığa kadar ısıtılır ve kaba monte edilen geri soğutucu sistem yardımıyla açık atmosferde, çözücü tekrar reaksiyon ortamına alınır. Bu işlem reaksiyon süresinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklık, düşük maliyet ve kalsinasyon basamağına ihtiyaç duyulmadan nano kristal yapıya sahip taneciklerin elde edilmesi, bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstünlükleri arasında sayılabilir. Bu yöntem daha çok film çalışmaları için kullanılmaktadır (Kaur vd., 2014).

Amorf TiO₂ sentezinde, sol-jel sentez yöntemi, reflaks sentez yöntem, hidrotermal sentez yöntemi vs. gibi kristal TiO₂ sentezinde kullanılan tüm sentez yöntemleri kullanılabilir, ama genel olarak sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Amorf TiO₂ nanopartiküller genel olarak 25-80°C arasındaki sıcaklıklarda sentezlenir. Partikül boyutu kontrol edilmeyecek ise; kalsinasyon işlemi uygulanmaz, partikül boyutu kontrol edilecek ise; kalsinasyon işlemi uygulanır. Her ne kadar boyut kontrol

edilebileceği mümkün olsa da, disperse olan amorf TiO₂ nanopartiküllerinin boyutlarını kontrol edebilmek oldukça zordur. (Li vd., 2015).

2.17. Sentezlenen Adsorbentlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

• X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)

X-Işını Difraksiyon (XRD) spektroskopisi isminden de anlaşılacağı üzere X-ışını denilen ultraviyole ışıdan daha kuvvetli, fakat gama ışınından daha zayıf enerjili ışınlarının kırılması esasına dayanan bir tekniktir. Kırılmanın gerçekleşmesi için atom tabakaları arasındaki mesafenin ışının dalga boyu ile aynı mesafede olması ve ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapıda olması gerekir. XRD optik mikroskopi yöntemleri ile belirlenemeyecek kadar küçük tane boyutuna sahip minerallerin, kristal yapı özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir tekniktir. Çalışma prensibi öğütülmüş numuneye, X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verileri toplaması esasına dayanır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler, çok hassas biçimde ve çok kısa sürede izlenebilmektedir. XRD'yi çok kullanışlı yapan olgu, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır. Bu metot ile cevherlerin, kristal yapı malzemelerin, ince filmlerin, polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Analiz numunesinin kristal büyüklüğü Scherrer eşitliğinden hesaplanmaktadır.

$$D = K\lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

D:Dikey doğrultudaki kristal yüzeyinin ortalama kalınlığı, K:Scherrer constant.(eğer partiküller dairesel ise 0,9), λ :X-ışınlarının dalga boyu, B:maksimum pik yüksekliğinin tam ortasına gelen pik genişliği, θ : kırılma açısı (deg)

Genel olarak malzemenin kristal yapısı, büyüklüğü, doğrultusu, mükemmelliği veya fazın saflığının belirlenmesinde bu metottan yararlanılır (Rajaratnam, 2008; Lin vd., 2014).

• Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümlerinin temel prensibi, birincil elektron ışınları tarafından uyarılan yüzeyden yayılan ikincil elektronların ortaya çıkmasıyla yüzey şeklinin bir görüntüsünün oluşturulmasıdır. Numune boyutu en fazla 0,5 cm çapında ve 1,5 cm yüksekliğinde ve vakuma dayanıklı olmalıdır. İletken

olmayan numunelerin kaplanması gereklidir. Numune tutucu ile numune arasında iyi bir elektrik iletkenliği olmalıdır. SEM'in uygulanma prensibi, elektronların ışını, örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar, örneğe göre birkaç yüz volt daha fazla pozitif voltajda tutulan anotta toplanır. Anotta toplanan akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır (Sever, 2011).

- **Enerji dağılımı X-ışınları ünitesi (EDX)**

SEM ile beraber kullanılan ve elektron bombardımanı ile uyarılan elementin yaymış olduğu X-ışınlarının ayrı bir dedektörde toplanmasıdır. Örnekte var olan elementlerin kimyasal analizi için kullanılan bir tekniktir. Bir element, yeteri kadar enerjiye sahip elektronlar ile bombardıman edildiğinde, o elemente özgü karakteristik ışın çizgi spektrumu oluşur. Bu spektrumun en şiddetli çizgileri $K\alpha$ ve $K\beta$ çizgileridir. Bu çizgiler, ışınımı yayan elemente özgü belirli dalga boylarına sahip olduğundan dolayı her zaman karakteristik çizgiler olarak tanımlanırlar. X-ışınları spektrometresi tekniği ile element analizi yapılır. X-ışınları difraksiyon tekniği ise numunede mevcut olan değişik bileşikler ve fazları ortaya çıkarır. (Faz, kristal yapı ve/veya bileşim bakımından farklı olan bölgelere denir.)Yapı içerisinde oluşan fazların ve % atomik dağılımlarının belirlenmesinde kullanılır (Lin vd., 2014; Özgül, 2016).

- **Fourier Dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR Analizleri)**

Moleküllerin titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimlerini ifade eder. Bu spektroskopik teknik ile istenilen moleküllerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal ve fonksiyonel grupların bilgilerine ulaşılır. Örnek hazırlama aşaması gerekmeyen, örneğe zarar vermeden hızlı, hassas ve etkin ölçümlerinin yapıldığı, diğer tekniklere nazaran daha düşük maliyetli bir yöntemdir (Özgül, 2016). Nanomalzeme uygulamalarında FT-IR, nanopartikül yüzeyine bağlı molekülün veya fonksiyonel grupların ya da nanopartikülün kendisine ait karakteristik spektral bantlarının konjugasyonunu, nanopartikülün yüzeyine bağlı molekülün bağlanma yerini, bağlanma şeklini belirlemek için kullanılır (Lin vd., 2014)

- **Spesifik Yüzey Alanı Analizi (BET)**

Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu teknik, çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi; Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Bu model gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. BET yönteminde; adsorbanın, sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan m^2/g olarak ifade edilir. Yüzey alanını belirlemede genellikle N_2 gazı kullanılır ve 77 K'de ölçülür. Kullanılan diğer bir yöntem, oda sıcaklığında (10-25°C) CO_2 adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde, CO_2 'in tüm yüzeylere ulaşabilmesinden dolayı daha yüksek yüzey alanları saptanmaktadır (Karaman, 2010).

- **Partikül Boyut Dağılımının Belirlenmesi (Zetasizer)**

Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerdeki elektrokinetik potansiyeldir. Bir madde, sıvı içine yerleştirildiğinde "*elektiriksel çift tabaka*" adı verilen bir yapı görülür. Parçacığın etrafında oluşan elektiriksel çift tabaka ile birlikte "*hidrodinamik çap*" adı verilen bir büyüklükte oluşur, hidrodinamik çap, her zaman parçacık boyutundan büyüktür. Elektiriksel çift tabakada oluşan ilk tabaka, maddenin yüzeyine adsorbe edilmiş iyonlardan oluşur. İkinci tabaka, bu yüzey yüküne Coulomb kuvvetleriyle bağlı olan iyonlardan oluşan bir bulut halindedir. Tanecik hareket ettiğinde bu tabaka da taneciğin bir parçası gibi hareket eder ve tanecik etrafında bir kayma düzlemi oluşur. Zeta potansiyeli bu kısma ait bir elektrik potansiyelidir (Metinyurt, 2011). Çözücü sıvı ile parçacık arasında bir potansiyel oluşur. Bu potansiyel parçacık ile çözücü sıvısı arasındaki mesafeyle değişir ve bu potansiyel "*Zeta potansiyeli*" olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin ölçülebilmesi için süspansiyona bir elektrik alan uygulanır. Tanecikler, zeta potansiyellerine bağlı olarak belli bir hızla zıt yönlü elektroda doğru ilerlerler. Bu hız ölçülerek zeta potansiyelinin büyüklüğü de ölçülmüş olur. Hareket eden taneciklerin hızı; uygulanan elektrik alan şiddetine, ortamın dielektrik sabitine, ortamın viskozitesine ve zeta potansiyeline bağlıdır. Henry eşitliği kullanılarak, parçacıkların zeta potansiyeli hesaplanır.

$$U_E: 2\varepsilon f(ka)/3\eta$$

U_E : elektroforetik hareketlilik, z : zeta potansiyel, η : viskozite, ε : dielektrik sabiti, $f(ka)$: henry fonksiyonu, k : elektiriksel çift tabakanın kalınlığındaki ($1/K$), a : parçacığın yarıçapı. ka : fonksiyonu parçacığın yarıçapının elektiriksel çift tabaka

kalınlığına oranıdır. Bu Henry fonksiyonu; ortamın polaritesine bağılı olarak; apolar ortamlar için 1,0 polar ortamlar için ise 1,5'tir.

Yüksek zeta potansiyeli, yeterince küçük boyutlu ve düşük yoğunluğa sahip olan moleküller ve tanecikler için kararlılığın bir göstergesidir. Eğer süspansiyon içerisindeki parçacıklar çok büyük negatif veya pozitif zeta potansiyele sahiplerse; birbirlerini iterler ve çökme eğilimi göstermezler. Eğer küçük zeta potansiyel değerlerine sahipler ise; bir araya gelme eğilimleri ve çökme olasılıkları yüksektir. Bir süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyelinin ± 30 mV'den büyük olması gerekmektedir.

Zeta potansiyel değerini etkileyen en önemli parameter pH'dır. Kolloidal sistemlerde genellikle zeta potansiyeli; yüksek pH'larda negatif veya düşük pH'larda pozitif değer alır. Zeta potansiyelin sıfır olduğu yere '*izoelektrik nokta*' denir ve süspansiyonun en kararsız olduğu pH noktasıdır (Lin vd., 2014).

2.18. Organik ve İnorganik Maddelerin Tayininde Kullanılan Analitik Teknikler

• Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometri

UV-Vis moleküler absorpsiyon spektrometrisi; biyolojik, çevresel ve farmakolojik örneklerdeki kromofor yapıdaki organik bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknik kolay, nispeten düşük maliyetli ve kesinliği yüksektir. Kantitatif analizlerde, metal veya ametal iyon derişimleri, spesifik organik bileşenlerin derişimleri belirlenirken, kalitatif analizlerde ise, kromofor yapı içeren bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarının referans spektrumlar ile karşılaştırıp, nitel bir veri elde edilir.

UV-Vis moleküler absorpsiyon spektrometrisinde, örnekten ultraviyole veya görünür ışık geçirilir. Işık demetinin bir kısmı olduğu gibi geçerken, bir kısmı ise örnek tarafından absorplanır. Geçirgenlik (T), P/P_0 ile; absorbans (A) ise $-\log T$ ile belirtilir. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analit derişimi ile doğrusal olarak değişir. Bunun sonucu Beer yasası aşağıdaki eşitlik ile verilebilir:

$$A = -\log T = \log (P_0/P) = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Formüldeki C: analit derişimi, b: ışın yolu, ϵ : absorplayıcı türün molar absorptivitesi, P_0 : örnek hücreğine gelen ışık şiddeti, P: örnek hücrelerinden geçen ışık şiddetidir.

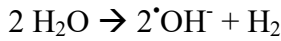
Bu yöntemde tungsten, döteryum, cıva buhar, hidrojen, ksenon, kuvars lamba gibi sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Ultraviyole veya görünür alanda

absorpsiyon genellikle bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır; bunun sonucu olarak absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türdeki bağların tipleri ile ilişkilendirilebilir. Bu yüzden moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupları tanımak için yararlıdır; ancak daha önemlisi UV-Vis absorpsiyon spektroskopisinin ışık absorplayan gruplar taşıyan bileşiklerin kantitatif tayinine uygulanmasında önemli hale gelir (Skoog vd., 1998).

- **Toplam organik karbon analizörü (TOC ölçümleri)**

TOC, homojenize edilen sulu çözelti örneğinin inorganik karbonlara ayrılmasını sağlamak için asitlendirilmesi ve yüksek sıcaklıklarda (750 °C) katalitik olarak yakılması sonucu oluşan CO₂ gaz miktarının ölçümüne dayalı bir tekniktir. Yüksek sıcaklıklarda yakma işlemi ile örnekteki karbonatların uzaklaştırılması sağlanır. Bu ölçüm tekniğinde, örnek molekül yapısına bağlı kalmadan her türlü organik yapıli maddelerin varlığı tespit edilir. Bu yöntemle; arıtma suları, ilaç ve benzeri maddeler, tekstil atık suyundaki boyar maddeler gibi geniş bir örnek yelpazesindeki karbonlu yapıya sahip her türlü maddenin analizinin yapılması mümkündür.

Karbonlu yapıya sahip maddeler belli bir dalga boyunda UV ışığı ile okside olurlar. Aşağıda verilen denkleğe göre oksidasyon sonrasında CO₂ açığa çıkar.



TOC ölçmek için 2 genel yaklaşım vardır;

1. İnorganik karbon ve organik karbon toplamı olan toplam karbon (TC) ölçülür. Toplam karbondan (TC), inorganik karbon (TIC) çıkarılarak TOC belirlenir.

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

2. Herhangi bir organik karbon ölçümü yapılmadan önce ilk örnekten TIC temizlenir. Fakat bu TIC temizleme adımında bazı organik moleküllerde temizlenir (benzen, toluen, sikloheksan, kloroform gibi temizlenen organik yapılar gibi) ve uzaklaşan organik karbon (POC) olarak ölçülür. Örnekte kalan organik madde CO₂'e yükseltgenir ve temizlenemeyen organik karbon (NPOC) olarak ölçülür. Bu yaklaşımda TOC, POC ve NPOC'nin toplamıdır.

Örneğin, TOC cihazı ile ölçümü iki aşamada gerçekleşir. Bunlardan ilki; sıvı örnekteki organik içeriğin mineralizasyonu sağlanmasıdır. İkincisi; örnek matrisine bağlı olarak seçilen dedektör ile CO₂ miktarının belirlenmesidir. TOC cihazında,

iletkenlik dedektörü, IR dedektörleri, CO₂ elektrot dedektörleri, alev iyonizasyon dedektörleri (FID) kullanılmaktadır.

Sıvı örnekteki organik içeriğin mineralizasyon işleminde, TOC analizörlerinin yıkımı için sabit akışta yüksek saflıkta O₂ gereklidir. Bir partikül filtresi üzerinden oksijen ısıtılmış katalizör üzerine akar, bu yüzden hidrokarbonlar tamamen yakılır. Oksijen varlığında yükseltgenme reaksiyonları artar. Redoks reaksiyonları 680-1000 °C aralığında sıcaklıklarda yapılır. Örnekler, seramik ya da cam tüpe yüklenir, sonra bu örnekler, tüp fırının sıcak kısmına taşınır. CO₂ ve H₂O kurutucu bir sistemle kaldırılır (Visco vd., 2005; Shi vd., 2010).

- **Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Yöntemi**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser (µg/mL) ve ultra eser (<µg/mL) seviyelerindeki element veya metallerin yüksek kesinlik ve doğrulukla belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Biyolojik, klinik, çevresel ve gıda gibi geniş bir yelpazede yer alan örneklerin analizi yapılabilmektedir. Bu yöntemle 70'e yakın element veya metalin kantitatif ölçümü alınabilir. Alev başlığı değiştirip, grafit fırınla yapılan ölçümlerde ultra eser (ng/mL, µg/mL) düzeyindeki örneklerin analizi yapılırken, Hg gibi uçuculuğu yüksek metallerin analizi soğuk-buhar AAS ile yapılabilmektedir. Se ve As gibi kovalent yapılı, gözlenebilme sınırı düşük elementlerin analizinde ise, hidrür atomlaştırıcılar kullanılarak analizleri gerçekleştirilir. Asidik ortamda (NaBH₄) bu metallerin uçucu hidrürleri oluşturulur ve HG-AAS ile analizleri yapılır.

AAS'nin temel prensibi; spesifik bir dalga boyunda, dar bir bant aralığındaki ışık, atomlar üzerine gönderilir, atomlar ise; gönderilen bu ışığı adsorplayıp, yüksek enerjili seviyelere geçerler. Bu geçiş; atomun konsantrasyonu ile ilişkilidir.

$$T = P/P_0$$

Formüldeki T:geçirgenlik, P:örnek içerisinden geçen ışık şiddeti, P₀:örnekten geçmeden önceki ışık şiddetidir.

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-k.b}$$

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \log \frac{P_0}{P} \quad \log \frac{1}{T} = k.b \cdot \log e = 0,43 kb$$

b: ışık yolu (cm), k: atomik absorpsiyon katsayısı, A: absorbans (g/L.cm)'dir.

Beer-Lambert yasasına göre; adsorbentler, elementin konsantrasyonu (c) ve ışının absorplayıcı ortamda katettiği yolla (b) doğru orantılıdır.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

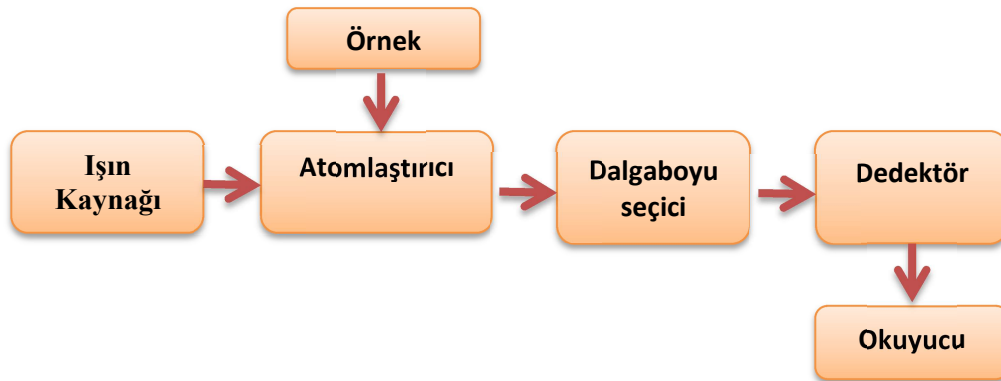
ϵ : molar absorptivite katsayısı (g/mol.cm), c: elementin konsantrasyonu (mol/L)'dur.

Elementin konsantrasyonuna bağlı olarak ışının şiddetindeki değişim absorbans etkilemektedir. Işının şiddetindeki değişime bağlı olarak cihaz, logaritmik değeri absorbansa dönüştürür.

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) diyagramı Şekil 2.14'de gösterilmektedir. FAAS verilen bir örnek aşağıdaki diyagramı takip etmektedir.

Genel olarak bu cihaz,

- ✓ atomlar tarafından absorplanacak ışınları yayan ışın kaynağı,
- ✓ örnekten serbest atomların oluşmasını sağlayan atomlaştırıcı,
- ✓ dalga boyu seçicisi (monokromator),
- ✓ ışın sinyallerini algılayan ve elektrik akımına dönüştüren elektronik devreler (dedektörler),
- ✓ bilgisayar vb. yardımcı donanımlar gibi bileşenlerden oluşmaktadır.



Şekil 2.14. Atomik absorpsiyon cihazının diyagramı

Beer-Lambert yasası, seyreltik çözeltilerinin açıklanmasında genel olarak kullanılır. Fakat yüksek derişimlerde (>0,01 mol/L) her taneciğin, komşu taneciklerdeki yük dağılımının etkilenmesinden dolayı, kullanılan dalga boyundaki ışınların absorplanma derecesini değiştirir. Etkileşim derecesi, konsantrasyona bağlı olduğundan, konsantrasyon ile absorbans arasındaki doğrusal ilişkiyi bozar. Bu

durumda Beer-Lambert yasasından sapmalar gözlenir. Bu yasa, seyreltik çözeltiler ile çalışmayı öngörür.

FAAS’de örnek alev ortamına spreya ya da aerosol şeklinde gönderilir. Alev, yanıcı ve yakıcı gaz karışımının belli oranlarda karışmasıyla oluşur. FAAS’de oluşturulan gaz genellikle asetilen-hava veya nitroz oksit-asetilen gaz karışımından oluşmaktadır. Asetilen-hava gaz karışımıyla periyodik tablodaki yaklaşık 40-50 elementin analizi, nitroz oksit-asetilen gaz karışımı ile de 10-20 elementin analizi yapılır. Aşağıdaki Çizelge 2.8’de gaz karışımına göre alev sıcaklıkları ve yanma hızları verilmiştir (Settle, 1997).

Çizelge 2.8. Bazı alev türlerinin özellikleri

Yakıcı Gaz	Yanıcı Gaz	Alev Sıcaklığı, °C	Yanma Hızı, cm/s
Asetilen	Hava	2300	160
Hidrojen	Hava	2050	320
Propan	Hava	1930	45
Hidrojen	N ₂ O	2650	390
Asetilen	N ₂ O	2950	285
Asetilen	Oksijen	3180	1130

Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu teknik, elektrik akımı yardımıyla yüksek sıcaklıklara ısıtılan bir grafit tüp içerisinde atomlaştırılan analit atomlarının yaptığı absorpsiyonun ölçülmesi ilkesine dayanır.

Alev gibi diğer atomlaştırıcı teknikleri ile karşılaştırıldığında ilk olarak; büyük örnek hacimleri gerekir. İkinci olarak; alevin belli bir bölümünde az miktarda atom oluştuğu için, atomlaşma oranı düşüktür, hassasiyeti azdır. Üçüncü olarak; bazı örneklerde matriks etkisinden dolayı örnekteki analitin ölçümü alınamaz. Atomlaştırma metotları arasında grafit fırın, kullanışlı ve son derece iyi tasarlanmış bir sistemdir. Alevli AAS’deki iyonların atomlara dönüştürülmesini sağlayan alev brülör başlığı grafit fırın silindirik tüpü ile yer değiştirilmesine izin veren sistemler çok eskilerden beri mevcuttur. Grafit fırın silindirik tüpü yatay olarak konumlandırılmıştır ve fırının tam merkezinde küçük bir boşluk kısmına örnek yerleştirilir. Örneğin üzerinden ışık hüzmesi geçer. Burada örnek, bir kapiler boru vasıtasıyla sulu çözeltiden emme şekilde değil de, tüp içinde küçük çukur bir platforma, örnek

enjeksiyon yoluyla verilir. Küçük hacimdeki örneğe sınırlı sürede ışığın belli bir bölümü temas eder. Örnek hacmi 1-50 µL arasında değişir. Küçük hacimlerde örneğin verilmesi ve grafit fırının büyük bir tüple kaplı olması havanın oksidasyonundan etkilenmeden çok yüksek sıcaklıklara çıkmasını sağlar. Büyük tüp ile grafit fırının yer aldığı tüp arasından argon, azot gibi inert bir gaz geçer. Örneğin sızmasını önlemek ve tüpü daha fazla korunmasını sağlamak için grafit fırın üzeri pirolitik kaplıdır. Tüpün her iki ucuna halkalar ve pencereler takılarak tüm sistemin sızdırmazlığı sağlanır. Buradaki tüp bir ısıtma elemanı olarak hareket eder. Buradaki halkalar, bir güç kaynağına elektrik iletimini sağlar. Bu güç kaynağı, üç basamaklı sıcaklık programına göre kontrol edilir. Sıcaklık programı ile örneğin önce kurutulması, ikinci aşamada örneğin küledilmesi ve son aşamada 2500 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda örneğin atomlaştırılması sağlanır.

Yöntemin avantajları;

- küçük bir örnek hacminin kullanılması,
- %0,1 alev sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta grafit fırında atomlaşma neredeyse %100 verim elde edilir, dedeksiyon limiti yüksektir.

Yöntemin dez avantajları;

- fırın içinde sık sık matriks ve zeminin absorpsiyonu olduğundan alev ile karşılaştırıldığında tekrarlılığı düşüktür. Matriks etkisine karşı çözeltiye standart eklemesi yapılır, sürekli kaynak düzeltmesi ve zemin düzeltmesi yapılarak, zemin etkileri azaltılmış olur (Kenkel, 1994).

2.19. Analitik Performans İle İlgili Terimler

Bir analitik bulgunun güvenilirliği metot geliştirme, kararlılık çalışmasında yabancı madde profili ve dataların değerlendirilmesi açısından son derece önemlidir. Analitik validasyon, rutin analizlerde ve kararlılık çalışmalarında güvenilir ve tekrar edilebilir sonuçların elde edilebilmesi açısından gereklidir. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ve ISO'nun (The International Organization for Standardization) önerilerine göre analitik performans ile ilgili bazı terimler ve tanımları aşağıda kısaca açıklanmıştır (Daksh vd., 2015).

- **Duyarlık**

Örneğin, her türlü safsızlığın ve bozucu etkilerin yanında etkilenmeden doğru bir şekilde analizlenebilmesidir. Bir metodun duyarlılığı (hassasiyeti), kalibrasyon grafiğini eğrisinin eğimi ile tayin edilir. En küçük konsantrasyonlardaki değişmeler,

büyük cevap fonksiyonu oluşturuyorsa, metodun duyarlılığının yüksek olduğu söylenir (Daksh vd., 2015).

Atomik absorpsiyonda ise, özel olarak duyarlık, tayin elementinin net %1’lik absorpsiyonuna veya 0,0044’lük absorbands değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmaktadır. Duyarlık, ışık kaynağı, alev sistemi ve atomlaşma verimi gibi faktörlere bağlıdır (Kalfa 2009).

- **Doğruluk**

Doğruluk, “gerçek” veya “gerçek olarak kabul edilen değere yakınlık” olarak tanımlanır ve hata (bias) ile belirlenir. Analitik işlemlerde çeşitli hataların olması nedeni ile gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Tayin elementi için ölçümün doğruluğu, standart referans maddeler (CRM) ile, geri kazanım testleri sonucunda veya bağımsız analitik yöntemler kullanılarak kontrol edilir.

- **Kesinlik**

Kesinlik, bir seri ölçüm arasındaki uyuşmanın yakınlığı ifade eder. Analitik işlemler sonrasında birbirine yakın sonuçların tekrarlanabilirliği, kesinliği gösterir. Yaygın olarak kullanılan kesinliğin ölçüsü standart sapma ile verilir. Tekrarlanabilirlik, orta kesinlik, tekrar üretilebilirlik üç farklı seviyede değerlendirilir (Magnusson ve Örnemark, 2014).

- **Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ)**

Bir numunedeki sinyal/gürültü oranına karşılık gelen en küçük analit derişim LOD iken, kalibrasyon eğrisinde doğrusallığın başladığı noktadaki derişimde LOQ olarak kabul edilir. LOD ve LOQ farklı yöntemler ile belirlenebilmektedir. Tayin elementini içermeyen tanık örneklerden elde edilen absorbands değerlerinin standart sapmasının 3 katı LOD’e karşılık gelen derişim iken, 10 katı LOQ’e karşılık gelen derişimdir.

Gözlenebilme sınırı cihazın duyarlılığına bağlıdır. Ayrıca, genellikle gürültü diye tanımlanan, zemindeki değişmeler olarak isimlendirdiğimiz ikinci bir değişkene de bağlıdır. Duyarlık çoğunlukla doğal bir sabitken, gürültü alete bağlı olarak ortaya çıkan bir değişkendir. Gözlenebilme sınırı aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$X = \bar{X}_{b1} + 3.s_{b1}$$

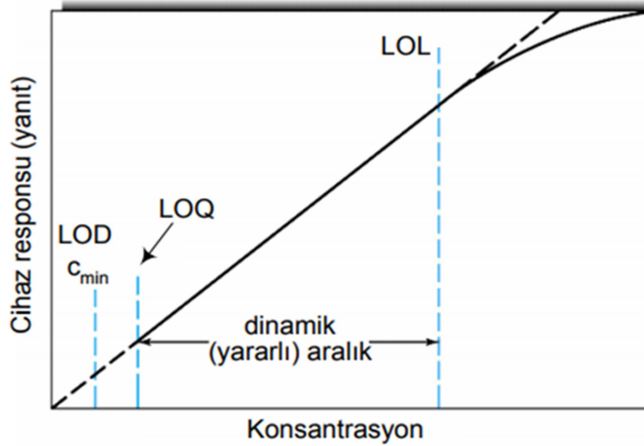
LOD hesaplaması için kullanılan farklı metotlar bulunmaktadır:

- I. Tayin limiti genellikle sinyal/gürültü oranının 3 katı olarak alınır.
- II. Kör örnek 10 kere ölçülür veya kör örneğe tayin limitine yakın derişimde örnek ilave edilir ve 10 ölçme yapılır. Ölçüm değerlerinin standart sapması

(s) hesaplanır. Tayin limiti $+3s$ veya kör örneğe ilave edilen derişim $+3s$ olarak hesaplanır (Settle, 1997).

Zenginleştirme işlemlerinin en önemli amaçlarından biri de çalışılan analitin gözlenebilme sınırını düşürmektir. Bu nedenle, zenginleştirme çalışmalarında tayin elementi için zenginleştirme yapılmadan bulunan gözlenebilme sınırı, analiz elementi için bulunan zenginleştirme katsayısına bölünerek zenginleştirme yapılmış yöntemin gözlenebilme sınırı bulunur (Sahayam, 2002).

Tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırının (LOD) 3-10 katı olarak alınır. Örnek içindeki analitin doğru ve kesin olarak ölçülebildiği en düşük derişimdir ve genellikle sinyal:gürültü düzeyinin yaklaşık 10 katı olarak kabul edilir. Aşağıdaki formül ile hesaplanır.



Şekil 2.15. Kalibrasyon grafiğinden LOD, LOQ ve LOL'in belirlenmesi (http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_6_kalibrasyon.pdf)

- **Çalışma aralığı (LOL)**

Çalışma aralığı, metodun uygulama aralığının belirlenmesi için yapılır. Kalibrasyon eğrisinde ölçülen analitin miktarı (konsantrasyonu) ve dedektör yanıtının doğru orantılı olarak görüldüğü aralıktır. Metot geçerli kılma çalışmalarında analitin konsantrasyonları bu aralık dikkate alınarak planlanır.

Belli derişimlerde standart çözeltiler hazırlanarak, cihazın cevap sinyaline karşı standart çözelti derişimleri kalibrasyon grafiğine geçirilir. Elde edilen koralasyon katsayısı $> 99\%$ dan büyük olmalıdır. Bu ölçüt, çalışma aralığının doğrusal (lineer) olup-olmadığı tespit edilir (Daksh vd., 2015; Magnusson ve Örnemark, 2014; ICH, 2005; Yılmaz, 2012)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tez kapsamında materyal olarak; EDTA katkılanmış nano-TiO₂ reflaks yöntemle sentezlendi. Sentezlenen materyalin, hem adsorpsiyon/katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile metal iyonlarını uzaklaştırması, hem de fotokatalizör olarak, organik kirliliklerin CO₂ ve H₂O'ya kadar fotokatalitik yıkım sağlaması, yani **bifonksiyonel** malzeme özelliği taşınması hedeflendi. Sentezlenen materyalin bifonksiyonel performansı,

- ✓ **Atık sulardan toksik metal iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimi,**
- ✓ **Farklı matrikslerde bulunan eser düzeydeki metal iyonlarının katı faz ekstraksiyon yoluyla ayırımı ve zenginleştirilmesi,**
(tez çalışmasında her iki amaç için de Cu²⁺ iyonları seçildi) ve
- ✓ Ayrıca sulu ortamda bulunan organik kirliliklerin **fotokatalitik yıkımı** (bu çalışmada Disperse red 65 boyası kullanıldı) üzerinden test edildi.

Tez kapsamında uygulanan yöntemler ve yapılan deneysel çalışmalar aşağıda verilen başlıklar altında toplanabilir.

- Sentez çalışmalarında saf nano TiO₂ ve farklı oranlarda EDTA katkılanmış nano-TiO₂ kristal-anataz ve amorf olacak şekilde iki farklı yapıda sentezlendi. Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon oranı dikkate alınarak en uygun EDTA katkılama oranına karar verildi.
- Sentezlenen adsorbent-SPE/fotokatalizör materyaller, XRD, BET, SEM-EDX, partikül boyut dağılımı için DLS, UV-Vis spektrofotometre, FTIR ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edildi.
- Sentezlenen kristal/amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂'in sulu ortamda Cu²⁺ iyonlarını maksimum adsorbe ettiği optimum koşullar araştırıldı. Bu amaçla; hazırlanan model çözeltilerde batch teknik uygulanarak; adsorbent miktarı, pH, Cu²⁺ derişimi, adsorpsiyon süresi, organik ve inorganik matriks etkisi gibi parametreler test edilerek en uygun adsorpsiyon koşulları belirlenmeye çalışıldı.
- Optimum adsorpsiyon koşullarında, kristal veya amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂'de adsorbe olan Cu²⁺ iyonlarının adsorbent üzerinden desorpsiyonu için farklı tür ve derişimlerde elüsyon çözeltileri kullanılarak geri kazanım (recovery) çalışmaları yapıldı.

- Optimum adsorpsiyon koşullarında Cu^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitesi gerek kristal yapılı ve gerekse amorf yapılı saf TiO_2 ve EDTA katkılı TiO_2 için ayrı ayrı belirlendi.
- Sentezlenen materyallerin, “katı faz ekstraksiyonu” için analitik amaçla ayırma ve zenginleştirme de kullanılabilirliği referans standart materyaller kullanılarak test edildi. Ayrıca çeşme suyuna belirli derişimlerde Cu^{2+} iyonları eklenerek (spike), sentezlenen materyaller için adsorpsiyon, elüsyon ve geri kazanım oranları test edildi.
- Sentezlenen materyallerin adsorpsiyon amacıyla tekrar kullanılabilirliği ve aktif olarak kullanım sayısı belirlendi.
- Sentezlenen materyallerle Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu sadece batch teknikle değil, özellikle katı faz ekstraksiyonu için kolon tekniği de uygulanarak adsorpsiyon ve desorpsiyon/geri kazanım çalışmaları yapıldı.
- Sentezlenen materyallerin adsorpsiyon dışında fotokatalizör olarak da kullanımı hedeflenen kristal/amorf EDTA- TiO_2 ’in fotokatalitik performansı Disperse red 65 boyası üzerinde test edildi. Materyalin fotokatalitik aktivitesi adı geçen boya için gerek UV ve gerekse görünür ışık altında ayrı ayrı belirlendi. Fotokatalitik yıkım süresince ortamda kalan boya derişimi UV/Vis spektrofotometre ile toplam organik karbon miktarı ise TOC analizleri ile belirlendi.

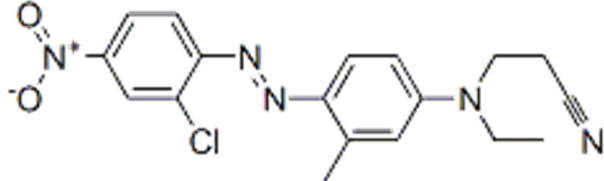
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktifler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal	Formülü	Firma adı
Titanyum (IV) izopropoksit, %97	$Ti(OPr^i)_4$	Alfa Aesar
2-Propanol, %99,5	C_3H_8O	Sigma-Aldrich
Etanol, %99,8	C_2H_5OH	Lab-Kim
Sülfürik asit, %95-97	H_2SO_4	Merck
Nitrik asit, %65	HNO_3	Merck
Hidroklorik asit, %37	HCl	Merck
Asetik asit, %99	CH_3COOH	Merck
Fosforik Asit, %85	H_3PO_4	Merck
Potasyum klorür	KCl	Merck
Potasyum Nitrat	KNO_3	Merck
Magnezyum klorürhekzahidrat	$MgCl_2.6H_2O$	Merck
Sodyum dihidrojenfosfat	H_2NaPO_4	Merck
Kalsiyum sülfat dihidrat	$Ca_2SO_4.2H_2O$	Merck
Potasyum karbonat	K_2CO_3	Merck
Sodyum hidroksit	$NaOH$	Merck
Etilendiamin tetraasetikasit, EDTA	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Sigma-Aldrich
Bakır(II)nitrat trihidrat	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Chem-lab
Kobalt(II) nitrat hekhahidrat	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	Chem-lab
Kadmiyum(II) nitrat tetrahidrat	$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	Chem-lab
Kurşun(II) nitrat	$Pb(NO_3)_2$	Chem-lab
Dowex-50X8 reçinesi	-	Fluka 1320785

Sentezlenen kristal /amorf yapılı EDTA katkılı TiO_2 'in hem UV bölgede hem de görünür bölgede fotokatalitik aktivitesini belirlemek amacıyla kullanılan Disperse red 65 boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Disperse red 65 boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri
(<http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-red-65.html>)

Adı	Disperse red 65
Sinonimleri	Disperse Scarlet E-GR, Disperse Scarlet GR, Disperse Red GR
Molekül formülü	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{O}_2$
Molekül ağırlığı	371,82 g/mol
Suda çözünürlüğü	% 99,98
Cas kayıt numarası	16586-43-9
Molekül yapısı	
EC#	240-641-5
Dalga boyu	503,4875 nm
Toz rengi	Kırmızı
Moleküler yapısı	Tek azo sınıfı

3.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihazın adı	Markası	Kullanım amacı
Analitik terazi	Ohyo JL-180	Kimyasalların miktar olarak ölçülmesinde kullanıldı.
Magnetik karıştırıcı	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic-660/H	Sentezlenen TiO ₂ 'lerin su içerisinde dağıtılmasında kullanıldı.
Santrifüj cihazı	Hettich zentrifugen universal 320R	Adsorpsiyon sonrasında katı-sıvı ayrımının yapılmasında kullanıldı.
pH metre	Hanna instruments HI 2211	pH ölçümünde kullanıldı.
Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı	Heidolph MR 3001	TiO ₂ 'lerin reflaks ortamda sentezlenmesinde kullanıldı.
Hidrotermal ünite	Berghof BTR-2000A	Nano boyutlu malzemelerin sentezlenmesinde kullanıldı.
Vakum etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen TiO ₂ 'lerin kurutulmasında kullanıldı.
UV/Vis spektrofotometresi	Varian Carry 50	Fotokatalitik parçalanma sırasında boya derişiminin belirlenmesinde kullanıldı.
TOC	Teledyne Tekmar TOC Torch	Fotokatalitik parçalanma sonrasında ortamda kalan karbon derişimini belirleme de kullanıldı.
BET yüzey alanı ölçüm cihazı	Micromeritics Instrument Corp. Gemini VII 3.03, serial # 679	TiO ₂ 'lerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanıldı.
Partikül boyut analiz cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen TiO ₂ 'lerin sulu ortamda parçacık boyut dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
FT-IR ölçüm cihazı	Perkin Elmer Spectrum One	Sentezlenen nano malzemelerin infrared bölgedeki soğurum piklerini görmek için kullanıldı.
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Dijital LEO-EVO 40	TiO ₂ 'lerin tanecik yapısının ve element dağılımının belirlenmesinde kullanıldı.
X-Ray difraktometre (XRD)	Rigaku Geigerflex D-Max/B Model	Sentezlenen TiO ₂ 'lerin kristal yapılarının belirlenmesi ve boyutlarının hesaplanmasında kullanıldı.
Mikrodalga ile çözünürleştirme	HP-500 CEM MARS 5 (Corp. Mathews NC, USA)	Referans standart maddelerin çözünürleştirilmesinde kullanıldı.
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (F-AAS)	Philips Marka, PU 9100	Çözümlerdeki metal iyonlarını derişimlerini belirlemek için kullanıldı.

3.1.3. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS)

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası ortamda kalan bakır iyonu derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlendi. Ölçüm koşulları Çizelge 3.4’de verilmiştir. Ölçümlerde Fe, Cu, Zn kombine oyuk katot lambası (S&J Junier, part no: 893009) kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. FAAS ile Cu^{2+} ’nin ölçümünde uygulanan koşullar

Parametreler	
Örnek verme hızı, L/dk	5
Hava akış hızı, L/dk	30
Asetilen akış hızı, L/dk	15
Lamba akımı, mA	10
Dalga boyu, nm	324,8
Bant genişliği, nm	0,5

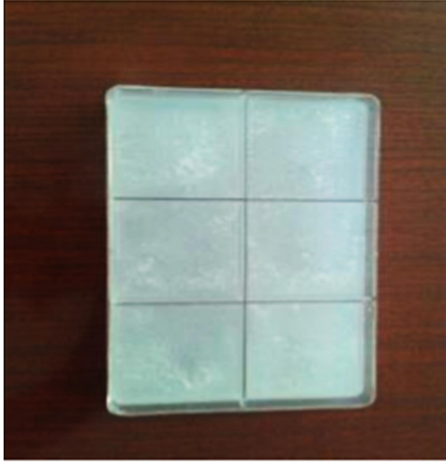


Şekil 3.1. Cu^{2+} iyonlarının ölçümünde kullanılan FAAS

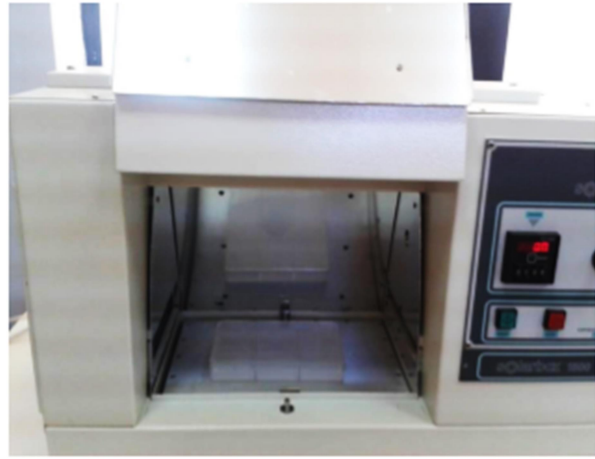
3.1.4. Fotokatalitik çalışmalarda kullanılan ışınlama ünitesi

Fotokatalitik çalışmalarda için ışınlama ünitesi olarak Erichsen marka 1500 model solar box kullanılmıştır. ışınlama kaynağı olarak Xe lamba kullanılırken, görünür bölgede ışınlamalar için, çözelti kabının üzerine cut-off filtre (şeffaf sarı filtre) yerleştirilmiş ve sadece görünür ışıgın geçmesi sağlanmıştır. Böylece hem UV-C hem de görünür bölge için UV-A ışık altında çalışmak mümkün olmaktadır.

ışınlama süresince çözeltilerde buharlaşmadan dolayı, çözelti hacminde bir miktar azalma olabilir. Bu kaybı olabildiğince azaltmak için, ışınlama ünitesinde çözelti kaplarının konulduğı yerin altından, soğutma amacıyla su geçirilerek, çözeltinin buharlaşması engellenir. Ayrıca ünitenin içinde bulunan soğutucu bir fan, ortam sıcaklığının sabit kalmasını sağlamaktadır.



(A)



(B)

Şekil 3.2. Petri (üzeri kapaklı, şeffaf, bölmeli polistiren) çözelti kabı (A) ve ışınlamanın yapıldığı solar box ünitesi (B)

3.2. Yöntem

3.2.1. Hazırlanan Reaktif Çözeltiler

Deneyleerde kullanılan bütün çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasallardan ultra saf su ($18,3 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ elektrik direnci, $0,055 \text{ }\mu\text{S/cm}$ 25°C için iletkenlik değeri) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler koyu renkli cam şişelerde veya polietilen saklama kaplarında buzdolabında muhafaza edildi.

- **Stok ve standart Cu^{2+} çözeltilerinin hazırlanması:**

1000 mg/L'lik Cu^{2+} stok çözeltisi: 3,802 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ katısının 500 mL %3'lik HNO_3 içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. Bu stok çözeltiliden ayrıca 250 mg/L'lik ara stok çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla 1000 mg/L ana stok çözeltisinden 25 mL alınarak saf su ile balon jojede toplam hacim 100 mL'ye tamamlandı. Bu Cu^{2+} çözeltilerinin uygun seyreltilmeleri yapılarak, adsorpsiyon çalışmaları için kullanıldı.

Standart çözeltiler için ise, 250 mg/L'lik ara stok çözeltisinden uygun hacimler alınarak 1-5 mg/L derişim aralığında standart Cu^{2+} çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler FAAS'de kalibrasyon grafiğini oluşturmak için kullanıldı.

- **Disperse red 65 çözeltisinin hazırlanması:**

1000 mg/L Disperse red çözeltisi: 0,1 g boya 100 mL deiyonize saf su içerisinde ultrasonik banyo içerisinde çözülerek hazırlandı. 50 mg/L boya çözeltisi ise 1,25 mL stok çözeltinin deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

- **Nitrik asit çözeltisi:** 1,0 mol/L; 2,0 mol/L; 3,0 mol/L derişimlerindeki asit çözeltileri için yoğunluğu 1,41 g/mL ve moleköl ağırlığı 63 g/mol olan %65'lik nitrik asit çözeltisinden 6,87 mL, 13,74 mL ve 20,61 mL alındı ve toplam hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

- **Hidroklorik asit çözeltisi:** 1,0 mol/L ve 2,0 mol/L derişimlerindeki asit çözeltileri yoğunluğu 1,19 g/mL ve moleköl ağırlığı 36,5 g/mol olan %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 83 mL ve 16,6 mL alındı ve toplam hacim deiyonize su ile 100 mL'ye tamamlandı.

- **Sülfürik asit çözeltisi:** 1,0 mol/L derişimindeki çözelti, yoğunluğu 1,84 g/mL ve molekül ağırlığı 98,08 g/mol olan % 95’lik sülfürik asit çözeltisinden 5,4 mL alınarak ve toplam hacim deiyonize su ile 100 mL’ye tamamlanarak hazırlandı.

- **EDTA çözeltisi:** TiO₂’e katkılarlamak için 0,001 mol/L, 0,01 mol/L ve 0,1 mol/L derişimindeki EDTA için, 0,03720 g, 0,3720 g ve 3,720 g EDTA de iyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL’ye tamamlandı.

- **NaOH çözeltisi:** 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,1 mol/L ve 1 mol/L NaOH çözeltisi; sırasıyla 0,004 g, 0,04 g, 0,4 g ve 4,0 g NaOH’in deiyonize suda çözülerek toplam hacmin 100 mL’ye tamamlanmasıyla hazırlandı.

- **Organik matriks çözeltisinin hazırlanması:** Adsorpsiyon çalışmalarında organik matriksin etkisini araştırmak için; 100 mol/L derişiminde gallik asit ve tannik asit bir arada hazırlandı. Bu amaçla 0,01 g gallik asit ve 0,01 g tannik asit birlikte deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 100 mL’ye tamamlandı. İstenilen derişimler için uygun seyreltilmeler yapıldı.

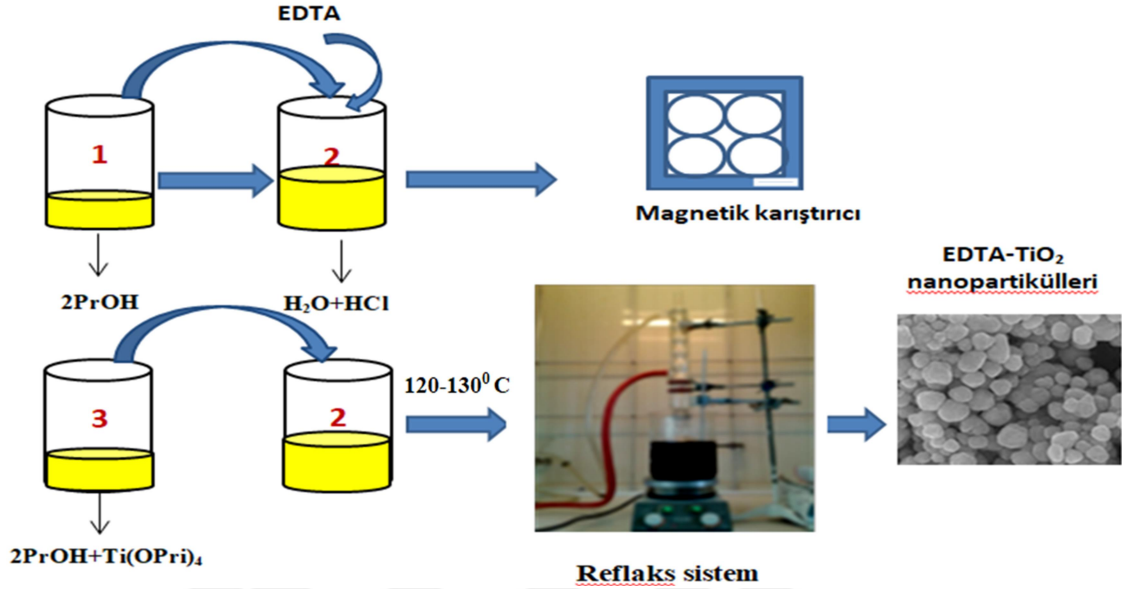
- **İnorganik matriks için çözeltilerin hazırlanması:** Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺, K⁺ iyonlarının birlikte 100 mg/L’lik çözeltisini hazırlamak için; 0,0836 g MgCl₂.6H₂O; 0,0522 g H₂NaPO₄; 0,0429 g Ca₂SO₄.2H₂O ve 0,0259 g KNO₃ deiyonize suda çözülerek toplam hacim 100 mL’ye seyreltildi. Aynı çözelti aynı zamanda 28,7 mg/L Cl⁻; 17,9 mg/L SO₄²⁻; 16,3 mg/L NO₃⁻ ve 12,6 mg/L PO₄³⁻ içerir. 10 ve 25 mg/L katyon içeriği bu stok çözeltinin deiyonize su ile seyreltilmesiyle hazırlandı.

Çizelge 3.5. İnorganik matriks içeriği

Katyon türü	Hesaplanan miktar, mg/L	Anyon türü	Ortamda bulunan miktar, mg/L
Mg ²⁺	100	Cl ⁻	28,7
Na ⁺	100	PO ₄ ³⁻	12,6
Ca ²⁺	100	SO ₄ ²⁻	17,9
K ⁺	100	NO ₃ ⁻	16,3

3.2.2. Materyalin Sentezi

- Reflaks yöntem ile EDTA katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin sentezi



Şekil 3.3. Reflaks yöntem ile kristal-anataz yapıda EDTA katkılı TiO_2 sentezi

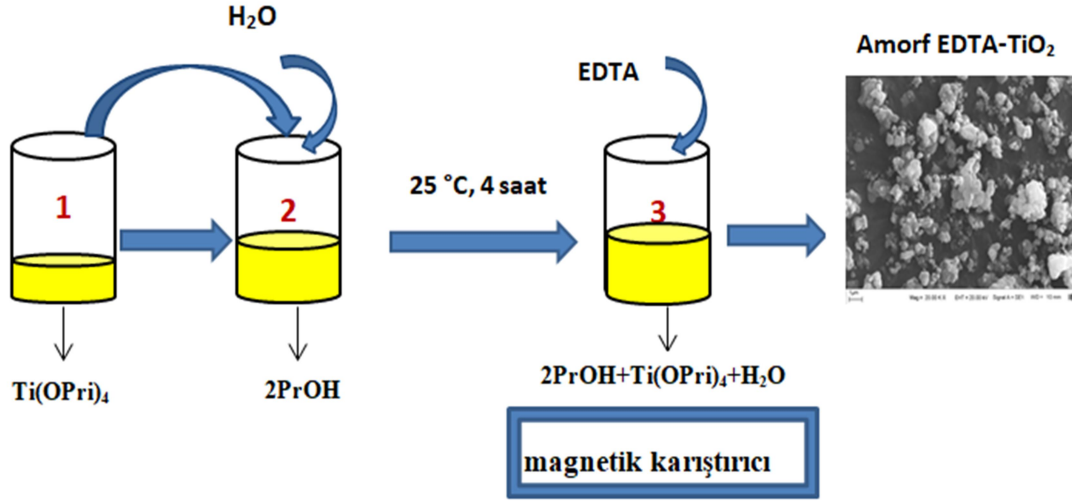
3 nolu çözeltide, mol oranı, 2-PrOH/ $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ (n/n): 10 olacak şekilde $\text{Ti}(\text{OPri})_4$, 2-PrOH içerisinde, manyetik karıştırıcı üzerinde 500 rpm'de çözülünceye kadar karıştırıldı.

2 nolu çözeltide, 500 mL'lik balon içerisinde $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OPri})_4$ (n/n): 10 ve $\text{HCl}/\text{Ti}(\text{OPri})_4$ (n/n): 0,15 olacak şekilde hazırlanan karışım 500 rpm'de manyetik karıştırıcı üzerinde en az 15 dk karıştırıldı. EDTA katkılı partiküllerin sentezinde ise EDTA/ $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ (% n/n):1-5 olacak şekilde ortama eklenmiştir.

3 nolu çözelti çok yavaş bir şekilde damla damla **2 nolu çözeltiye** eklendi. Damlatma işlemi bittikten sonra yine 500 rpm'de 15 dk karıştırma işlemi uygulandı. Homojen bir karışma sağlandıktan sonra reflaks sistemde (yağ banyosu içerisinde geri soğutucu altında) 6 saat 110 °C'de ısıtma işlemi uygulandı. Isıtmadan sonra karışım oda sıcaklığında bırakılarak soğuması için bekletildi. Sonrasında ortamda bulunan alkolü uzaklaştırmak için 9000 rpm'de santrifüjlendi. Sentezlenen adsorbent 80 °C'de en az iki gün vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu.

Farklı % mol oranlarında ortama eklenen EDTA'nın tamamının sentez aşamasında kristal yapısına girmesi mümkün değildir. Teorik olarak hesaplanan ve sentez ortamında bulunan EDTA'nın bu değerleri “**nominal değerlerdir**”. Yapıya giren EDTA oranı yaklaşık olarak EDX analizleriyle belirlenebilir.

- **Sol-jel yöntemiyle amorf yapıda EDTA katkılı TiO₂ Sentezi**



Şekil 3.4. Amorf yapıda EDTA katkılı TiO₂'in sentez şeması

Amorf yapıda TiO₂ mol oranları; 2-PrOH/Ti(OPrⁱ)₄ (n/n): 23,07, H₂O/ Ti(OPrⁱ)₄ (n/n): 3,26 EDTA/Ti(OPrⁱ)₄ (% n/n): 0,2-3 olacak şekilde yukarıdaki şemada yer alan sıralamaya göre sol-jel yöntemi uygulanarak sentezlenmiştir

Ti(OPrⁱ)₄, 2-PrOH içerisinde damla damla eklenerek dağıtıldı. 20 dk karıştırılıp, homojenlik sağlandıktan sonra çözelti ortamına su ilavesi yapıldı. Oda sıcaklığında (25°C) magnetik karıştırıcı düşük hızda (200-300 rpm) 4 saat karıştırıldı. Ortamda bulunan alkol 900 rpm hızda sentifüjlenerek uzaklaştırıldı. Sentezlenen materyal 105 °C'de 1 gece vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu.

3.2.3. Optimum Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Kristal veya amorf yapıdaki saf TiO₂ ve EDTA katkılı TiO₂ adsorbent materyalleri kullanılarak, sulu model çözeltilerden Cu²⁺ iyonlarının uzaklaştırılması için

uygulanen işlemler ve test edilen deneysel parametreler Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Batch teknik ile adsorpsiyon için uygulanan işlemler

Kristal/Amorf yapıda saf TiO ₂ veya EDTA katkılı TiO ₂	
Kristal yapılı	Amorf yapılı
%3 EDTA katkılı TiO ₂ az miktarda distile su içerisinde disperse edildi ve 10 mg/L Cu ²⁺ çözeltisi içerisinde toplam hacim deiyonize su ile 10 mL’ye tamamlandı.	%0,3 EDTA katkılı TiO ₂ az miktarda distile su içerisinde disperse edildi ve 10 mg/L Cu ²⁺ çözeltisi içerisinde toplam hacim deiyonize su ile 10 mL’ye tamamlandı.
Çözeltiler 25 mL’lik behere alınarak, düşük karıştırıcı hızında (130 rpm) magnetik karıştırıcıda statik olarak karıştırıldı ve farklı adsorpsiyon süreleri uygulandı.	Çözeltiler 25 mL’lik behere alınarak düşük karıştırıcı hızında (130 rpm) magnetik karıştırıcıda statik olarak karıştırıldı ve farklı adsorpsiyon süreleri uygulandı.
Çözeltiler 15 mL’lik santifüj tüpüne alınarak, 7000 rpm de, 10 dk santifüjlendi.	Çözeltiler 15 mL’lik santifüj tüpüne alınarak, 7000 rpm de, 10 dk santifüjlendi.
Her bir adsorpsiyon parametresi sonrasında alınan süzüntüde kalan Cu ²⁺ derişimi FAAS ile belirlendi.	Her bir adsorpsiyon parametresi sonrasında alınan süzüntüde kalan Cu ²⁺ derişimi FAAS ile belirlendi.
Desorpsiyon çalışmalarında ise; adsorbe olan Cu ²⁺ , farklı elüsyon çözeltileri ve süre kullanılarak tekrar çözelti içerisine alındı ve santrifüjlendikten sonra çözeltide geri kazanılan Cu ²⁺ derişimi FAAS ile belirlendi.	Desorpsiyon çalışmalarında ise; adsorbe olan Cu ²⁺ , farklı elüsyon çözeltileri ve süre kullanılarak tekrar çözelti içerisine alındı ve santrifüjlendikten sonra çözeltide geri kazanılan Cu ²⁺ derişimi FAAS ile belirlendi.

Çizelge 3.7. Cu^{2+} adsorpsiyonu için uygulanan optimizasyon parametreleri ve bulunan optimum değerler (Kırmızı ile gösterilen değerler)

İşlem parametreleri	Değerler		Amaç
	Kristal yapı	Amorf yapı	
Adsorbent miktarı, %	0,5 1 2 3 4	0,05 0,1 0,2 0,3 0,4	Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine farklı adsorbent miktarlarının etkisi belirlendi.
pH etkisi	2 2,80 3 4 5 6 7	2 2,95 3 4 5 6 7	Adsorpsiyon için en önemli parametrelerden biri olan pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisini görmek için farklı pH değerlerinde çalışıldı.
Çözelti sıcaklığının etkisi, °C	25 40 60 80 100	25 40 60 80 100	Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine çeşitli çözelti sıcaklıklarının etkisi araştırıldı.
Adsorpsiyon süresi, dk	0 5 10 15 30 45 60 90	0 5 10 15 30 45 60 90	Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi dikkate alınarak çalışıldı.
Başlangıç derişiminin etkisi, mg/L	0,5 1 2,5 5,0 10 15 20	0,5 1 2,5 5,0 10 15 20	Farklı Cu^{2+} derişimlerinin adsorpsiyon üzerine etkisini görmek amacıyla çalışıldı.
Kirlilik hacminin etkisi, mL	10 20 30 40 50	10 20 30 40 50	Adsorpsiyon üzerine, Cu^{2+} içeren çözeltilerin farklı hacimlerinin etkisini görmek amacıyla çalışıldı.
Organik matris etkisi	Gallik asit veya Tannik asit 10 ve 25 mg/L		Küçük veya büyük molekül kütlelerine sahip organik iyonların Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırıldı.
$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , CaSO_4	Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ PO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 10 ve 25 mg/L		Çözelti ortamındaki anyon ve katyon iyonlarının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırıldı.

3.2.4. Sentezlenen Materyallerin Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Uygulamaları

Sentezlenen materyalin, farklı matriks ortamlarında FAAS ile doğrudan okunamayacak kadar düşük derişimlerde bulunan, yani dedeksiyon limitinin altında bulunan metal iyonlarını tayin etmek için ayırma ve zenginleştirme amacıyla da kullanımı hedeflenmiştir. Materyalin katı faz ekstraksiyonu (SPE) için kullanımı hem batch (çalkalama) hem de kolon tekniği kullanılarak test edilmiştir.

- **Çalkalama (batch) tekniği**

Cu^{2+} çözeltisinin bulunduğu çözelti ortamına sentezlenen adsorbent madde belli bir oranda katılarak adsorpsiyon dengesi sağlanıncaya kadar statik olarak karıştırıldı. Adsorpsiyon çözeltisi santifüjlendi ve süzüntü adsorbentten ayrıldı. Adsorbent yüzeyinde tutunmuş olan Cu^{2+} iyonları uygun bir çözücü kullanılarak elue edildi ve elüsyon çözeltisi içerisindeki Cu^{2+} derişimi FAAS ile tayin edildi. Böylece geri kazanım verimine bakıldı.

- **Kolon tekniği**

Sentezlenen adsorbent materyali, 5 mL hacimde ve 1 cm çapında polietilen küçük kolonlara dolduruldu. Adsorbentin, çalışma esnasında akıp gitmesini önlemek için, 2 frit arasına sıkıştırıldı.

Kolon tekniğinde işlem basamakları Şekil 3.5’de verilmiştir. Kolonlar Şekil 3.5’de verilen monifolda yerleştirilmiştir. Kolon tekniği, kolonun şartlandırılması, örneğin yüklenmesi ve son olarak kolona adsorbe olan analit/analitlerin uygun bir elüsyon çözeltisi ile alımı sağlanmıştır.

İlk aşamada; elüsyon çözeltisi veya benzer yapıda bir çözelti ya da deiyonize su ile şartlandırma işlemi yapılır.

İkinci aşamada, örneğin kolona yüklenmesi sağlanır. Burada örnek ne kadar yavaş yüklenirse, adsorbent madde ile etkileşimi o kadar iyi olacaktır ve bu durum verimin de artmasına neden olacaktır bu nedenle 0,1 mL/dk akış hızında çalışılmıştır.

Son aşamada; elüsyon işlemi ile adsorbe olmuş Cu^{2+} iyonlarının kolondan alınması sağlandı.

Amaç sadece ayırmak ise; örnek ile elüsyon çözeltisi bire bir hacminde kullanılır. Eğer amaç hem ayırıp hem de analitin zenginleştirilmesi ise; elüsyon çözeltisi örnek

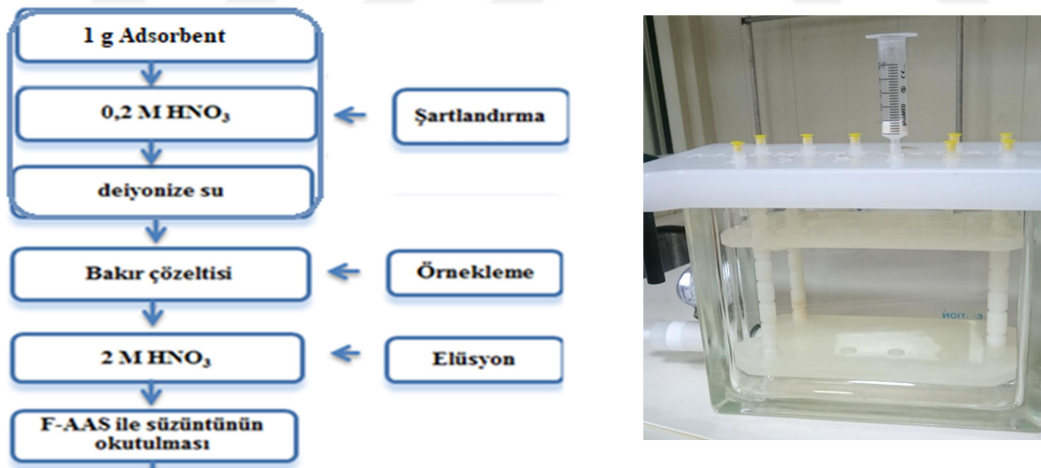
çözeltisine göre daha az miktardaki hacimde toplanır. Bu işlem sonrasında zenginleştirme faktörü hesaplanır. Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya zenginleştirme katsayısı

$$F = \frac{Q_T}{Q_T^0}$$

F, zenginleştirme faktörü, Q_T^0 ve Q_T sırasıyla zenginleştirmeden önceki ve sonraki eser elementin miktarlarıdır.

3.2.5. Katyon değiştirici Dowex-50X8 reçinesi ile Cu^{2+} 'nin ayrılması

Cu^{2+} iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi çalışmalarında EDTA katkılı TiO_2 ile karşılaştırma amacıyla ayrıca ticari bir reçine ile çalışıldı. Bu amaçla kuvvetli asidik bir katyon değiştirici reçine olan Dowex-50X8 reçinesi seçildi. Reçine 20-50 mesh'lik partikül büyüklüğüne sahiptir. Katyonik bakırın ayrılması için kullanılan H^+ formulu Dowex-50X8 reçinesi, kullanılmadan önce, 0,2 M HNO_3 ve ardından saf su ile şartlandırıldıktan sonra 1,00 g reçine, iç çapı 1 cm olan polietilen kolonlara doldurulmuştur. Kolon doldurulduktan sonra saf suyla yıkanmış ve örnekteki Cu^{2+} iyonlarının ayrılması için hazır hale getirilmiştir.



Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon oranının hesaplanması ve materyalin adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması

Cu²⁺ iyonlarının başlangıç ve adsorpsiyon sonrasında ortamda kalan derişimine bağılı olarak; % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi aşığıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% G = \left[\frac{C_o - C_e}{C_o} \right] \times 100$$

C_o ve C_e: Cu²⁺ iyonlarının başlangıç ve denge derişimi derişimi (mg/L)

$$q_{max} = \left[\frac{C_o - C_e}{m} \right] \times V$$

q_{max}: adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), V: çözelti hacmi (mL), m: adsorbent miktarı (g)

Ayrıca Cu²⁺ iyonlarının kapasitesi adsorpsiyon izoterminden hesaplandı. Elde edilen kapasite oranları Çizelge 4.42’de verilmiştir.

3.2.6. Metot Validasyonu için Standart Referans Maddelerle Yapılan Çalışmalar

Sentezlenen nanomateriyallerin, Cu²⁺ adsorpsiyon veya katı faz ekstraksiyonu amacıyla kullanımında analitik performansını test etmek ve uygulanan metodun doğruluğunu valide etmek için standart referans maddeler kullanılmıştır. Bu amaçla referans materyal olarak *NIST 1547 peach leaves*, *IAEA 359 cabbage* ve *GBW07605 tea leaves* kullanıldı.

Kolay uygulanır olması, kısa sürede çözünürleştirme sağlaması ve element kayıplarını en aza indirmek için, örneklere mikrodalga ile çözünürleştirme yöntemi uygulandı. HNO₃ ve H₂O₂ asitleri ve bunların farklı karışımları çözünürleştirme için kullanıldı. Bu amaçla kurutulmuş 0,5 g referans madde örnekleri alınarak mikrodalga çözünürleştirme kapları içerisine konuldu ve örnekler üzerine 6 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklendikten sonra, Çizelge 3.8’de belirtilen basınç ve süre programları uygulandı. Çözünürleştirme sonrası FAAS ile Cu²⁺ iyonlarının tayini yapıldı. Tayin edilen Cu²⁺ iyonlarının, referans standart maddelerdeki değerleri mg/kg olarak Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.8. Mikrodalga ile standart referans maddelerin (CRM) çözünürleştirilmesinde uygulanan programı (Madeja vd., 2015)

Aşamalar	Basınç, W	Süre, dk
1.	250	4
2.	0	5
3.	250	6
4.	400	5
5.	0	5
6.	600	4
7.	0	5
8.	600	4
9.	0	5

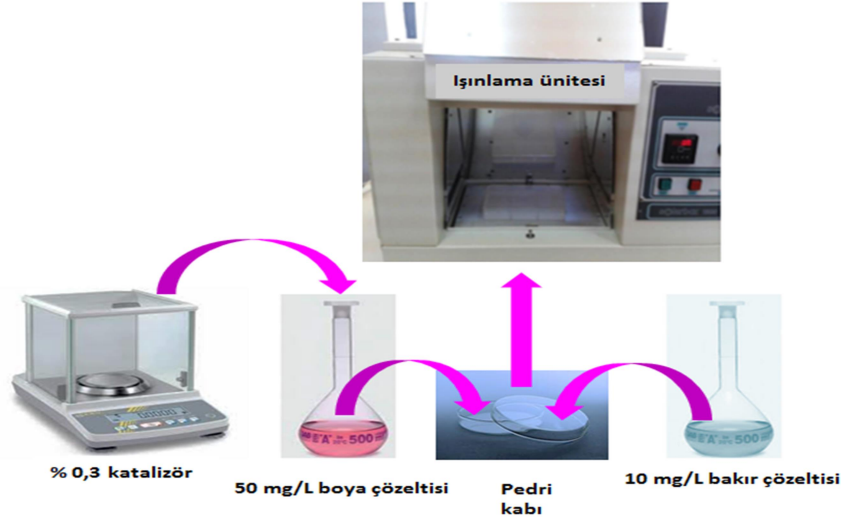
Çizelge 3.9. Referans standart maddelerdeki Cu^{2+} 'nin sertifika değerleri

Referans madde	NIST 1547 peach leaves	IAEA 359 cabbage	GBW07605 tea leaves
Cu^{2+} , mg/kg	3,70±0,40	5,67±0,18	17,3±1,00

3.2.7. Fotokatalitik Deneysel Çalışma Parametreleri

Adsorpsiyon amacıyla sentezlenen materyalin, fotokatalitik aktivitesi organik kirlilik olarak Disperse red 65 boyası üzerinde test edildi. Fotokatalitik çalışmalarda boyanın bulunduğu ortama Cu^{2+} iyonları da eklenerek ışınlama yapıldı ve ışınlama sonrası ortamda kalan boya derişimi UV/Vis spektrofotometresi ile belirlenirken Cu^{2+} derişimi ise FAAS ile tayin edildi. Böylece sentezlenen nanomateryallerin Cu^{2+} adsorpsiyonu ve Disperse red 65 boyası üzerinde fotokatalitik performansı eş zamanlı olarak belirlendi. Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO_2 sırasıyla %3 ve %0,3 (0,75 g ve 0,075 g) olacak şekilde tartılıp, 50 mg/L Disperse red 65 boya içeren 25 mL çözelti içerisine konuldu. Petri kabına alınan sol çözeltileri, ışınlama öncesi 30 dk boyanın adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için karanlıkta bekletildi ve berrak süzüntüde adsorpsiyon sonrası kalan boya derişimi UV/Vis spektrofotometre ile belirlendi ve böylece başlangıç derişimi bulundu. Solarbox'a yerleştirilen çözeltiler UV ışık altında ya da görünür ışık

altında farklı ışınlama sürelerinde ışınlandıktan sonra kalan boya derişimi yine UV/Vis spektrofotometresi ve TOC cihazı ile izlendi.



Şekil 3.6. Fotokatalitik yıkımın şematik gösterimi

Malzemenin bifonksiyonel özelliği araştırılırken, yukarıda hazırlanan çözeltilerin içerisine 10 mg/L Cu^{2+} çözeltisi ilave edilerek, toplam hacim ve katalizör miktarı değiştirilmeden, boya çözeltisinin varlığında aynı işlemler tekrarlandı.

Sentezlenen nanomateryallerle boyanın fotokatalitik işlem sonrası parçalanma oranı aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\% \text{ Parçalanma} = \frac{Co - Ci}{Co} \times 10$$

Co: boya çözeltisinin ışınlamadan önceki derişimi (mg/L), Ci: boyanın ışınlama sonrası derişimi (mg/L) Co: boya çözeltisinin ışınlamadan önceki karbon derişimi, mg/L

Toplam organik karbon (TOC) derişimi yüzdesi, aşağıdaki eşitliği göre boya çözeltisindeki karbon derişiminin azalmasından hesaplanır.

$$\% \text{ Parçalanma} = \frac{Co - Ci}{Co - Cx} \times 10$$

Ci: boyanın ışınlama sonrası karbon derişimi (mg/L), Cx: matriksin ışınlama sonrası karbon derişimi (mg/L).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

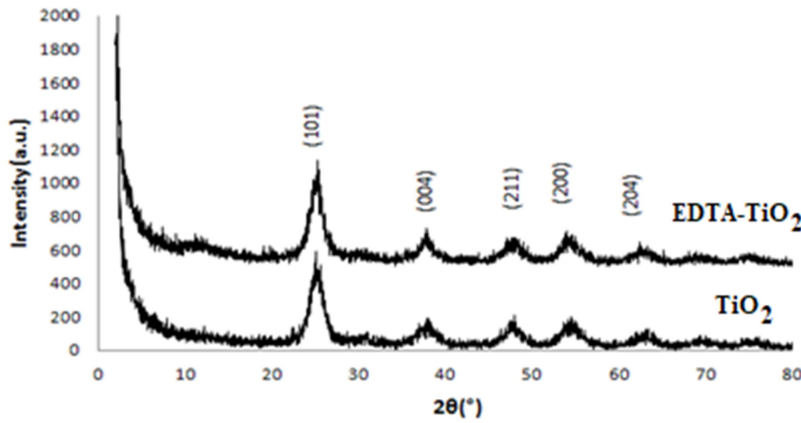
4.1. Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları

- **X-Işınları Difraktometresi Kırınım (XRD) Analizleri**

Sentezlenen materyalin kristal faz analizini ve kristal büyüklüğünü belirlemek için X-ışınları kırınım spektroskopisi kullanıldı. Örnekler ince toz haline getirilerek cam örnek tutucu üzerine yapıştırıldıktan sonra cihaza verildi. Ölçümler $\text{CuK}\alpha$ (0,1548 nm) ışını kullanılarak ve $2\theta = 2-80^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızı ile yapıldı. Ön testlerde Cu^{2+} ,nin, kristal yapılar için %3 (n/n) oranında EDTA katkılanmış nano TiO_2 (EDTA- TiO_2), amorf yapılar için ise %0,3(n/n) oranında EDTA katkılanmış TiO_2 üzerinde en yüksek adsorpsiyon oranına sahip olduğu görüldü ve sadece bu tozların karakterizasyonu yapıldı.

A) Kristal yapılı TiO_2

Şekil 4.1’de verilen 2θ değerleri, uluslararası standart PDF# 21-1272 verileri ile karşılaştırıldığında; reflaks yöntemle sentezlenen saf TiO_2 ve %3 EDTA katkılı TiO_2 ’in (EDTA- TiO_2) $2\theta=25,28^\circ$, $37,86^\circ$, $47,10^\circ$, $47,82^\circ$, $54,54^\circ$ karşılık gelen (101), (004), (200), (211), (204) fazlara bire bir uyduğu ve anataz yapıda olduğu görülmektedir (Bala vd., 2005).



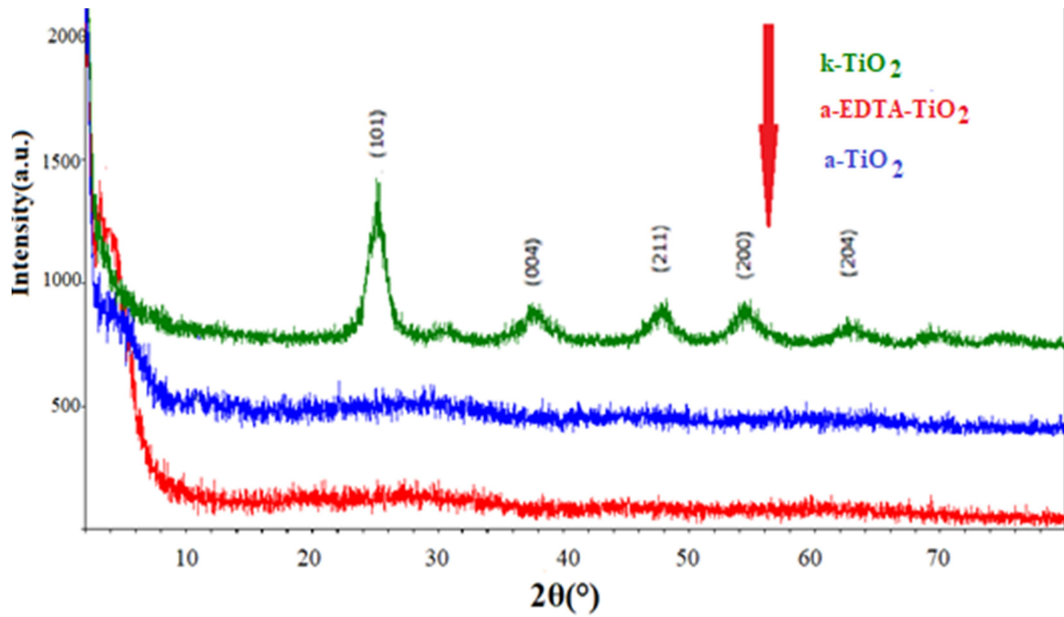
Adsorbent malzeme	Kristal boyutu, nm
Saf TiO_2	11,4
EDTA- TiO_2	9,8

Şekil 4.1. Kristal yapılı saf TiO_2 ve %3 EDTA- TiO_2 ’in XRD toz kırınım deseni

Kristal büyüklüğünü belirlemek için Scherrer eşitliği $D=K\lambda/(\beta \cos\theta)$ kullanıldı. Buradaki D: dikey doğrultuda ortalama kristal büyüklüğünü, K: Scherrer sabiti (Eğer partiküller dairesel ise 0,9), λ : X-ışınlarının dalga boyu, β : maksimum pik yüksekliğinin tam ortasına gelen pik genişliği, θ : kırınım (Bragg açısı -deg)’dir.

Saf TiO_2 ve %3 EDTA- TiO_2 için Scherrer eşitliğinden bulunan kristal boyutları sırasıyla 11,4 nm ve 9,8 nm’dir. TiO_2 taneciklerinin yapısına EDTA katkılanması ile kristal boyutu bir miktar küçülttü.

B) Amorf yapıli TiO_2

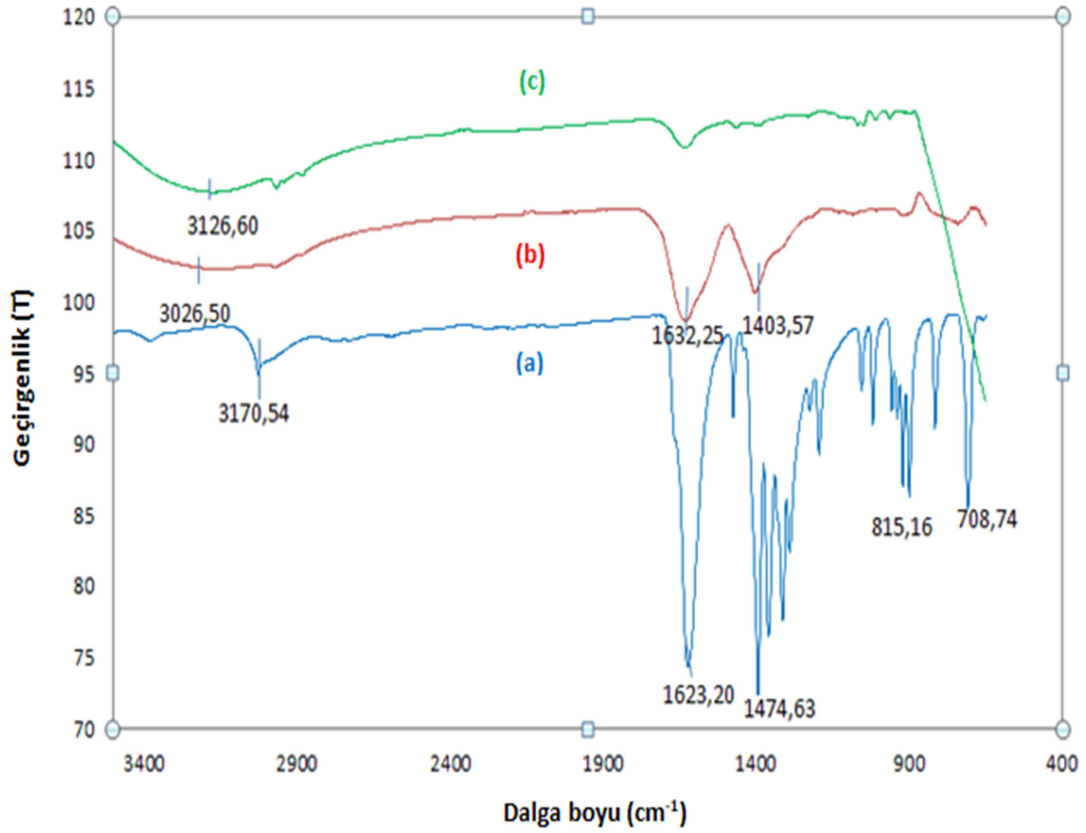


Şekil 4.2. Amorf yapıli saf TiO_2 ve %0,3 EDTA- TiO_2 ’in karşılaştırmalı XRD toz kırınım deseni

Şekil 4.2’de oda sıcaklığında sentezlenen saf TiO_2 ve %0,3 EDTA katkılanmış TiO_2 ’in (EDTA- TiO_2) XRD toz kırınım desenleri görülmektedir. $2\theta=25,28^\circ$, $37,86^\circ$ karşılık gelen fazlar (101), (004) pik şiddetleri azdır ve amorf yapının oluştuğu söylenebilir. Ancak, amorf yapıdan kristal anataz yapısına dönüşüm, ya sentez esnasında ya da sentez sonrasında uygulanan yüksek kalsinasyon sıcaklıkları ile mümkündür.

- Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları

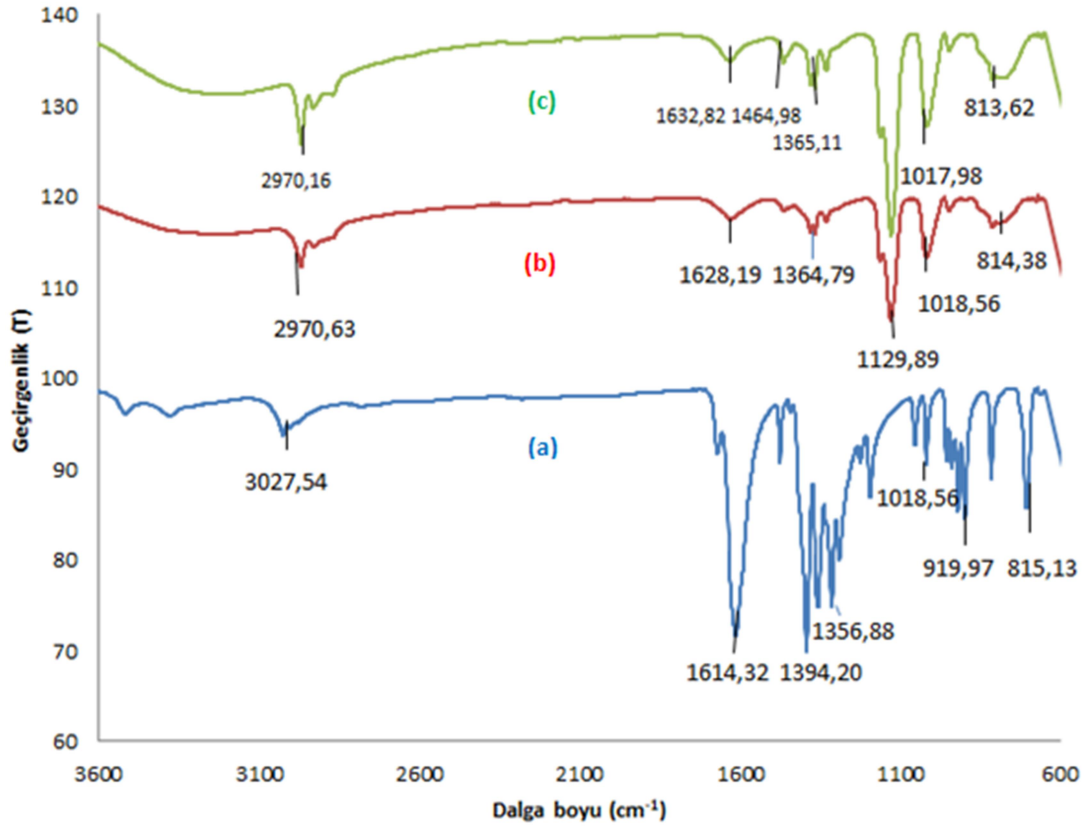
A) Kristal yapılı TiO_2



Şekil 4.3. EDTA (a), %3 EDTA- TiO_2 (b) ve saf TiO_2 (c)'nin karşılaştırmalı kristal yapıya ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.3'de, %3 EDTA- TiO_2 ile saf TiO_2 nanopartiküllerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde; saf TiO_2 piklerinden farklı yeni piklerin olduğu görülmektedir. 3100 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} dalga boyuna karşılık gelen sırasıyla C-H gerilme, C=O gerilme titreşimi ve karboksilat gruplarına bağlı O-H piki görülmektedir (Liu vd., 2013; Sun vd., 2014). Bu piklerin EDTA molekül pikleri ile örtüştüğü gözlenmektedir. Bu da reflaks sentez sonrası TiO_2 kristal yapısına EDTA'nın girdiğini (incorpore olduğunu) göstermektedir.

B) Amorf yapılı TiO_2

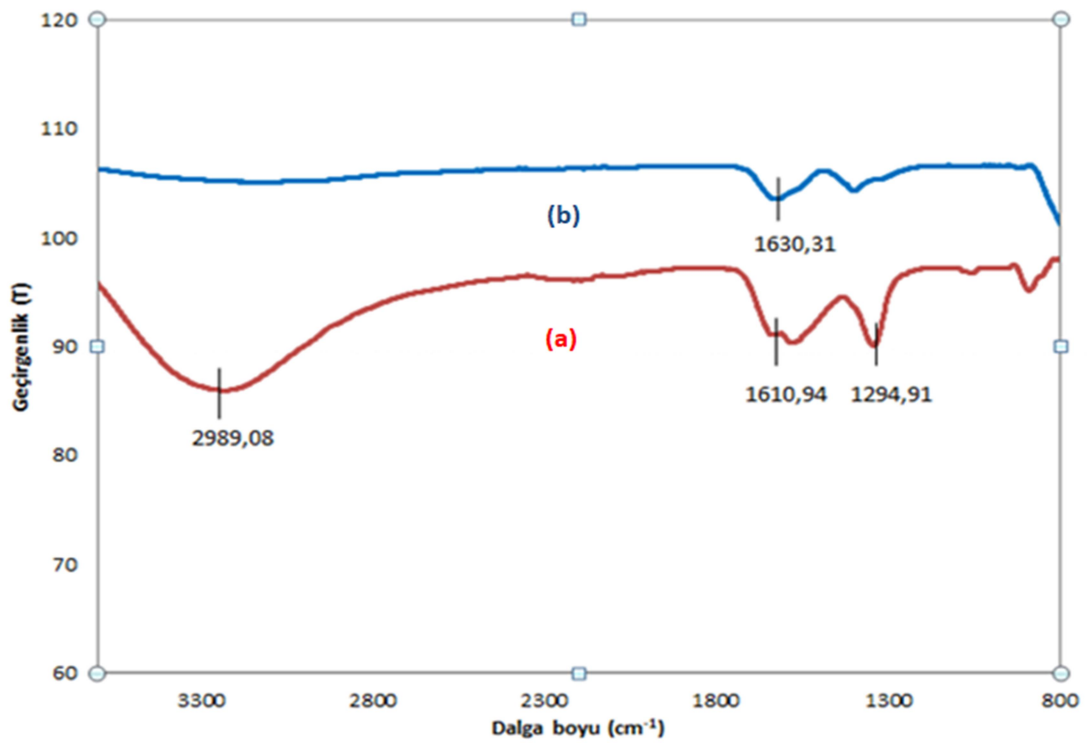


Şekil 4.4. EDTA (a), %0,3 EDTA- TiO_2 (b) ve saf TiO_2 (c)'nin karşılaştırmalı amorf yapıya ait FT-IR spektrumları

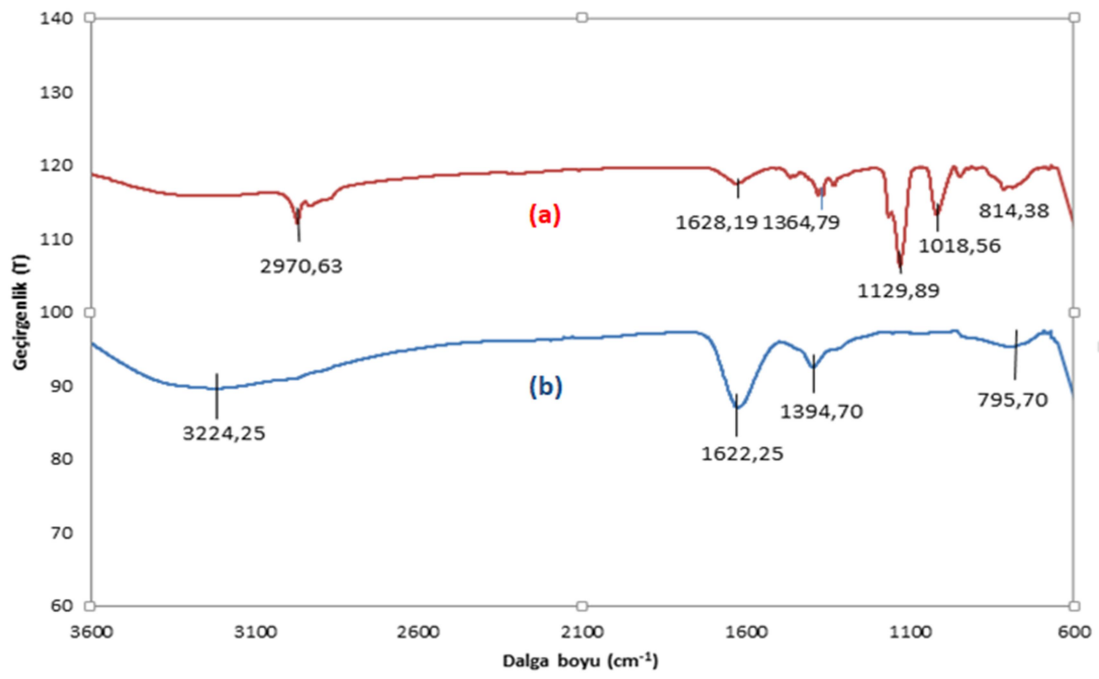
Amorf ve kristal yapıdaki EDTA- TiO_2 'nin, FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4); anataz kristal yapı oluşturulurken reflaksta uygulanan nispeten yüksek sıcaklıkla, amorf yapıda var olan bazı pikler kaybolmuştur ve bazı piklerin şiddetleri azalmıştır. Üstelik amorf yapıda katkılanan EDTA oranı kristal yapıda katkılanana oranla 10 kat daha düşüktür.

Şekil 4.4'de saf TiO_2 'nin 1129 cm^{-1} deki pikinin şiddetinde, yapıya EDTA'nın katkılanmasıyla azalma görülmüştür. Amorf yapının oluşmasında yüksek sıcaklık uygulanmadığı halde EDTA yapıya girmiştir. FT-IR analiz sonuçlarına göre; Ti ve hidroksil grupları arasında koordinasyon bağı ile EDTA molekülünün TiO_2 nanopartikül yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış olduğu görülmektedir.

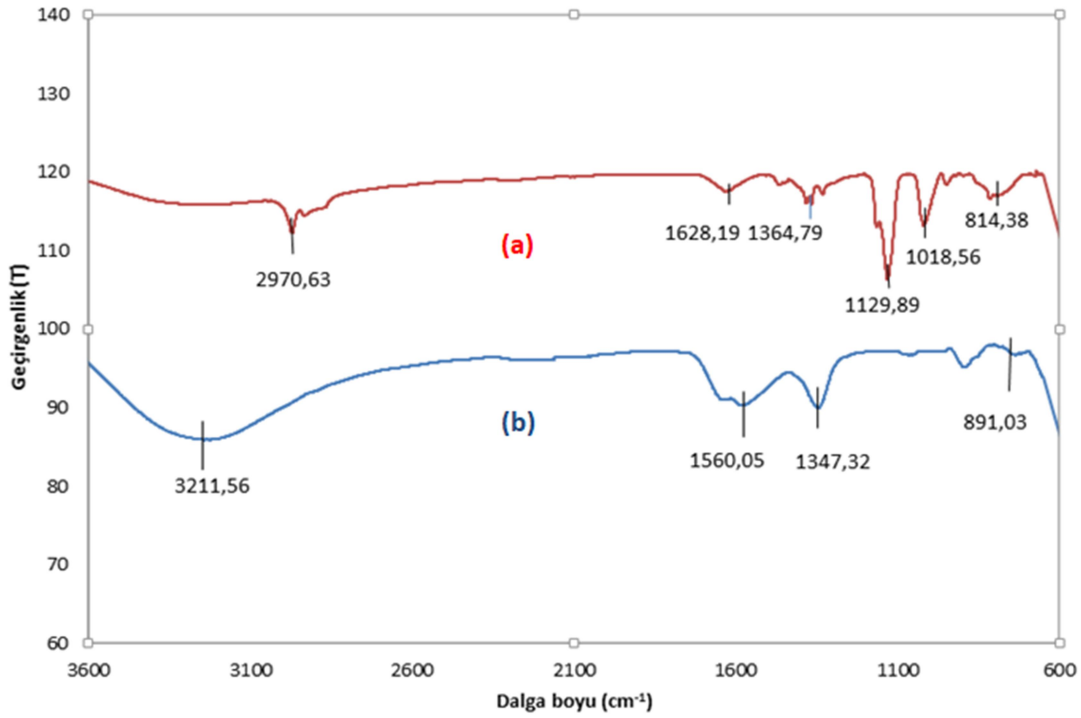
Sentezlenen materyallerin adsorpsiyon-desorpsiyon sonrası tekrar kullanılabilirliğini test etmek için elüsyon sonrası materyaller yıkanıp, kurutulup, tekrar FT-IR analizleri yapıldı. Kristal yapıda %3 EDTA katkılanmış ve amorf yapıda %0,3 EDTA katkılanmış TiO_2 ile, 10 mg/L Cu^{2+} adsorpsiyonu sağlandıktan sonra kristal yapıdaki TiO_2 , 1M HNO_3 çözeltisi, amorf yapı için ise 0,001 M EDTA ve 0,001 M NaOH çözeltileri kullanılarak desorpsiyon yapıldı. Bu malzemelerin ilk adsorpsiyon ve son desorpsiyon (4 kez kullanım) sonrasındaki FT-IR spektrumları Şekil 4.5; Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verildi.



Şekil 4.5. Kristal yapıli EDTA- TiO_2 'in adsorpsiyon (a) ve desorpsiyon (b) sonrası FT-IR spektrumları



Şekil 4.6.Amorf yapılı EDTA-TiO₂'in adsorpsiyon (a) ve 0,001M EDTA kullanılarak yapılan desorpsiyon (b) çalışması sonrasındaki FT-IR spektrumları



Şekil 4.7.Amorf yapılı EDTA-TiO₂'in adsorpsiyon (a) ve 0,001M NaOH kullanılarak yapılan desorpsiyon (b) çalışması sonrasındaki FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumları incelendiğinde adsorbent materyalin 4. kullanımdan sonra deforme olduğu, FT-IR spektrum piklerinin yerlerinin kaydığı ve pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.34’de verilen % geri kazanım verimleri ile de doğrulanmaktadır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları**

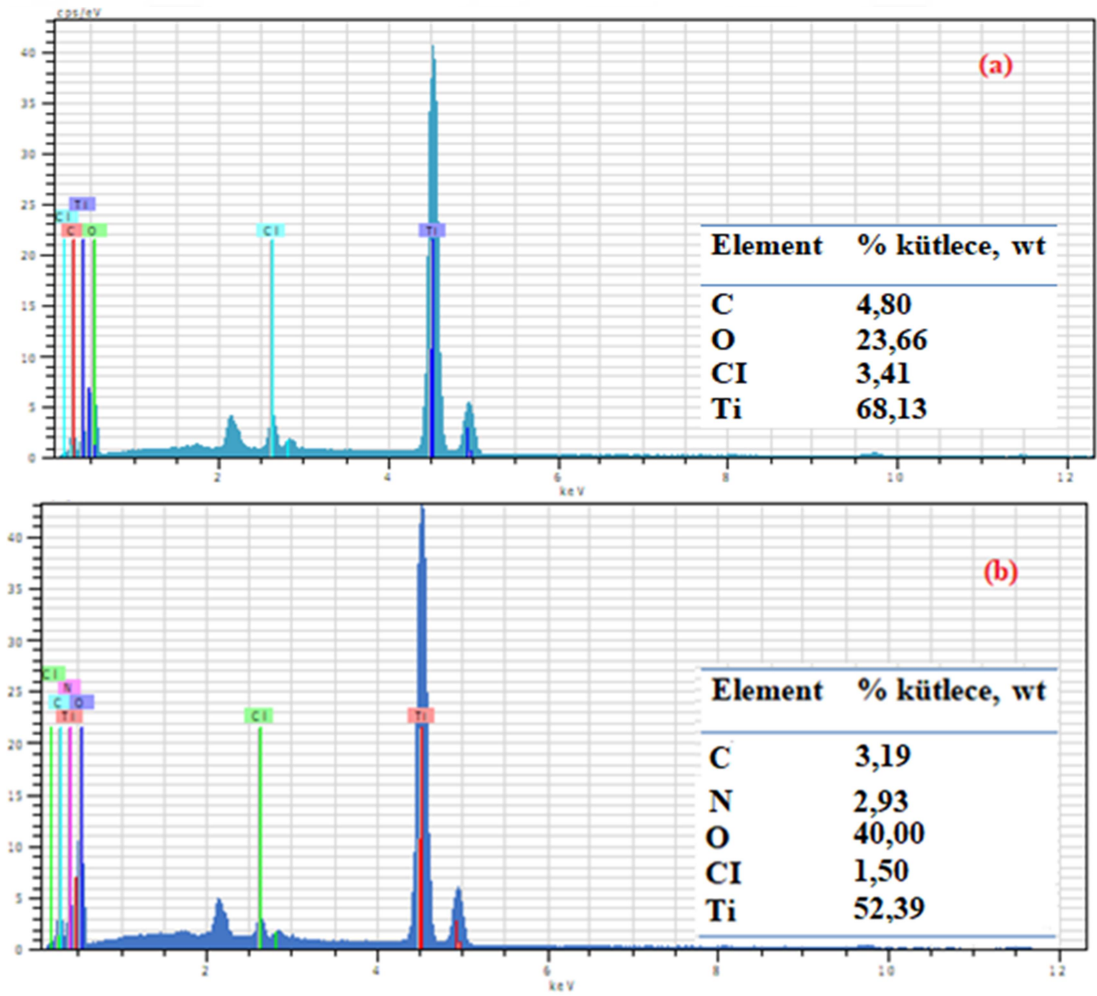
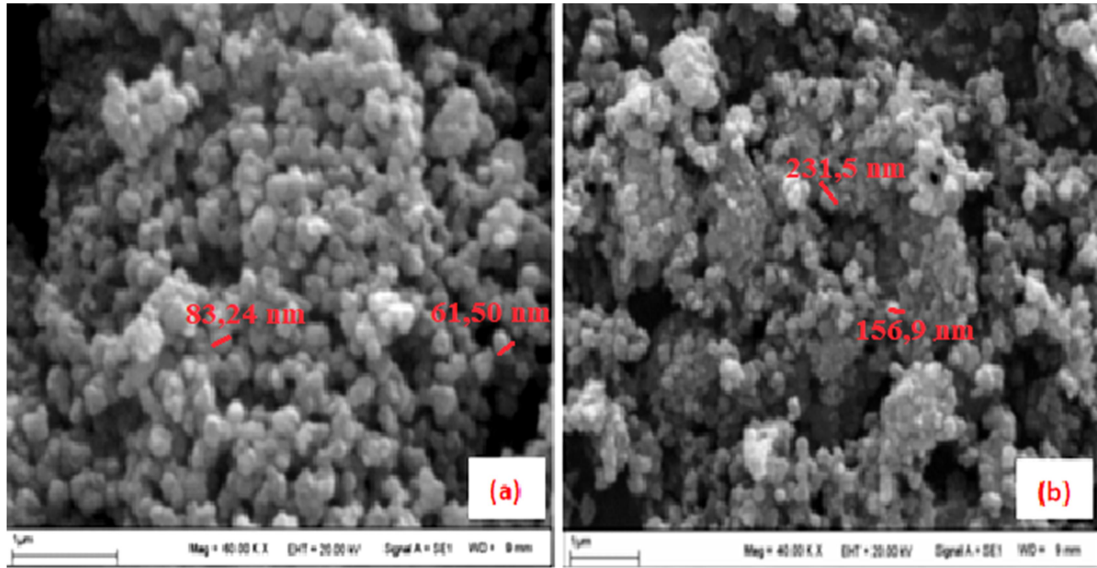
SEM analizleri, 30 kV hızlandırma voltajında, 3 nm ayırma gücüne sahip SE (sekonder elektron) dedektör ve XVP mod sahip, 4,5 nm ayırma gücüne sahip BSD (Back Scattering Detector), 0,2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip mikroskop ile gerçekleştirildi. Görüntüsü alınacak materyalin iletkenliğini sağlamak ve iyi bir görüntü elde etmek için, altınla kaplama yapıldı.

Kristal ve amorf yapıdaki EDTA katkılı ve katkısız TiO_2 malzemelerinin SEM ve EDX görüntüleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verildi.

A) Kristal yapıli TiO_2

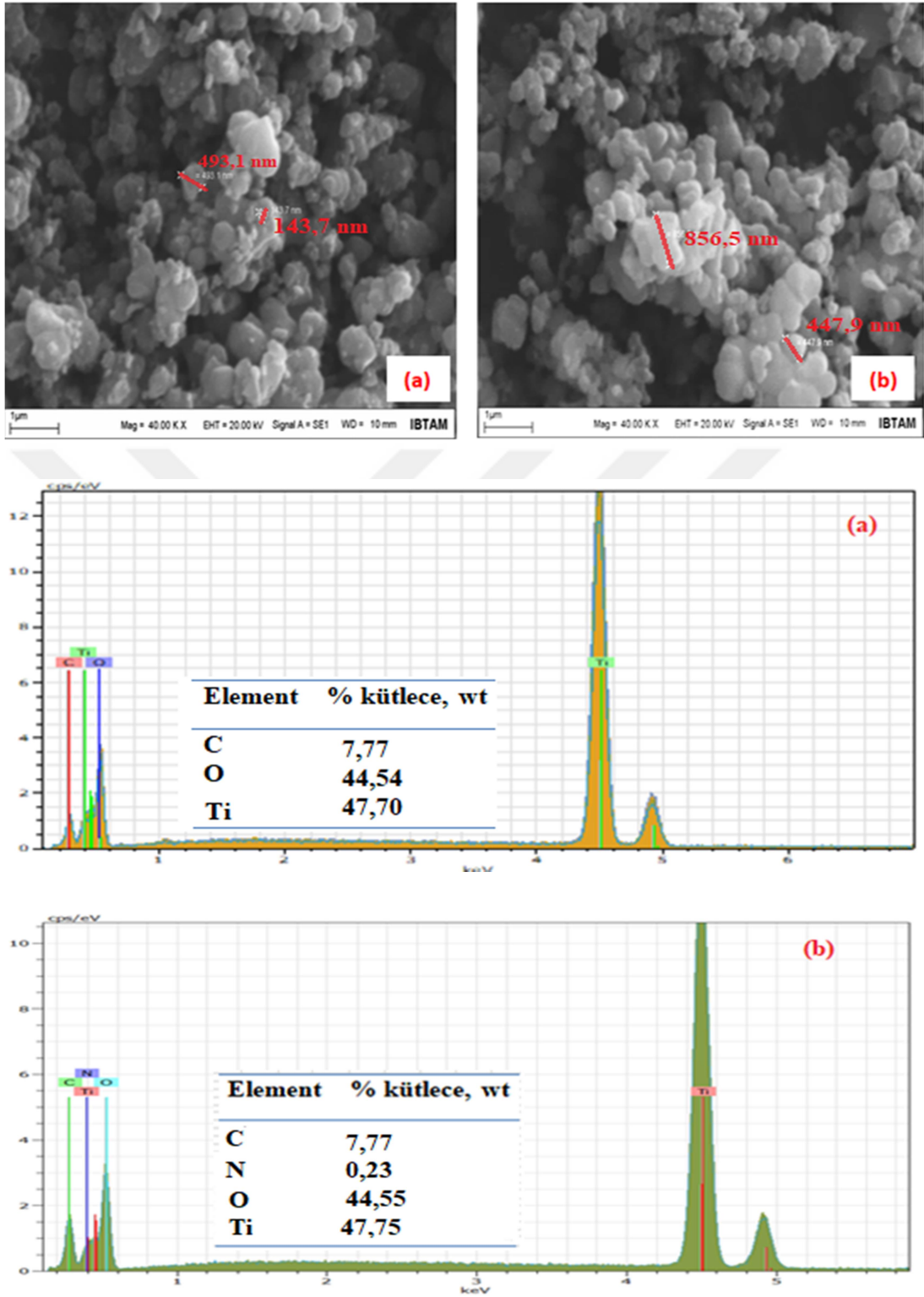
Şekil 4.8’deki kristal yapıli EDTA katkılı ve katkısız TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm partiküllerin homojen dağılımlı ve üniform küresel nanopartiküller olduğu görülmektedir. EDTA katkılı TiO_2 nanopartiküller küresel olmasına rağmen, az da olsa aglomerasyonla bazı yerlerde, yığılma ve topaklanmaların olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, katkılanan EDTA, yüzey morfolojisinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. TiO_2 ’in partikül boyutu 61,50-83,24 nm aralığındayken, EDTA’nın katkılanmasıyla az da olsa aglomerasyon sonucunda partikül boyutları 156,9-231,5 nm aralığına kadar büyütüldü.

EDX sonuçlarına bakıldığında ise saf TiO_2 ’de beklendiği gibi Ti yüzdesi daha yüksek iken, yapıya EDTA’nın katkılanmasıyla Ti yüzdesi düşmüştür. Ayrıca saf TiO_2 ’de N’a ait bir pik görülmezken EDTA’nın katkılanmasıyla N yapıya girmiş, oksijen oranı ise artmıştır. EDX sonuçları, katkılama sonrasında EDTA’nın yapıya katıldığı (incorporate) görülmektedir.



Şekil 4.8. Kristal yapıda; TiO_2 (a) ve %3 EDTA katkılı TiO_2 (b)'ye ait SEM ve EDX görüntüleri

A) Amorf yapılı TiO_2



Şekil 4.9. Amorf yapıda; TiO_2 (a) ve %0,3 EDTA katkılı TiO_2 (b)'ye ait SEM ve EDX görüntüleri

Şekil 4.9'daki SEM görüntüleri incelendiğinde; saf TiO_2 'in nispeten homojen dağılımda ve düzensiz küresel taneciklere sahip olduğu görülmektedir. Amorf yapıda düzenli bir kristal örgü olmadığı için XRD ölçümlerinden kristal büyüklüğü bulunamadı. Bu nedenle, SEM görüntülerinden partikül büyüklüğü bulunmaya çalışıldı. %0,3 oranında EDTA'nın TiO_2 yapısına katkılanmasıyla, taneciklerde topaklanma ve kümeleşmeler sonucunda büyük partiküllerin oluştuğu görülmektedir. Bunun sonucunda TiO_2 'in partikül boyutu 143,7-493,1 nm aralığında olmasına rağmen, EDTA'nın katkılanmasıyla oluşan aglomerasyon sonucunda partikül boyutları 447,9-856,5 nm aralığına kadar büyümüştür.

EDTA'nın katkılanmasıyla amorf yapıda da N görülmekte ve Oksijen miktarı saf TiO_2 'deki oksijen miktarı ile hemen hemen aynı kalmaktadır. Kristal yapıdaki EDTA katkılı TiO_2 'e göre; N oranının düşük olmasının sebebi; kristal yapıda %3 oranında katkılama olurken, amorf yapıda %0,3 oranında EDTA katkılanması yapıldı ve kristal yapı için sentez aşamasında daha yüksek sıcaklık uygulanırken, amorf yapı oda sıcaklığında çalışılmış olmasıdır.

- **Yüzey Alanı (BET) Ölçüm Sonuçları**

BET yüzey alanı ölçümleri için boş denge tüpü kullanılarak, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET ölçümleri yapıldı. Ölçümde, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek m^2/g veya cm^2/g birimi üzerinden yüzey alanı hesaplandı. Bu doğrultuda 77 K'de N_2 gazı adsorpsiyonu sağlanırken, sonrasında materyallerden 140 °C'de 2 saat boyunca N_2 desorpsiyon sağlandı. Geri salınan N_2 gazının ölçülmesi ile BET analizi yapılmış oldu.

Yüzey reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörlerden biri, kullanılan malzemenin yüzey alanıdır. Nanopartiküllerin en önemli özelliklerinden biri yüzey alanı/hacim oranının büyük olmasıdır. Dolayısıyla nanopartiküllerin yüzey alanı ve gözenek yapısını belirlemek önemlidir. Yüzey alanının artması ile birlikte yüzeye tutunan madde miktarı artar. Bu anlamda; eğer malzeme organik kirlilikleri fotokatalitik olarak parçalama amacı ile kullanılacak ise, fotokatalitik olarak parçalanan molekül miktarı artar, eğer adsorpsiyon ile metalik kirliliklerin giderimi amacıyla kullanılacak ise; adsorplanan madde miktarı da artmış olur.

Çizelge 4.1. Kristal ve amorf yapılı saf TiO₂ ve EDTA katkılı TiO₂'in BET yüzey alanları

Sentezlenen materyaller	Kristal yapılı	Amorf yapılı
TiO₂ BET yüzey alanı, m ² /g Gözenek hacmi, cm ³ /g Gözenek boyutu, Å	237,3768 0,299064 50,39480	333,9810 0,185187 22,1794
EDTA-TiO₂ BET yüzey alanı, m ² /g Gözenek hacmi, cm ³ /g Gözenek boyutu, Å	246,2900 0,383655 62,30650	253,0910 0,143980 22,7554
Degussa P25* BET yüzey alanı, m ² /g Gözenek hacmi, cm ³ /g Gözenek boyutu, Å	54,500 0,2500 175,00	- - -

* Kanna vd., 2005

BET yüzey alanı büyük, partikül boyutu küçük ve gözenekli yapıların adsorpsiyon kuvveti fazla olur (Yang, 2003). Ayrıca bir malzemenin fotokatalitik etkinliğinin fazla olması için; kristallite oranının ve BET yüzey alanının büyük olması gerekir. Kristallik; e⁺/h⁻ foto uyarım oranının rekombinasyonunu uzun süre tutulmasını sağlayıp, fotokatalitik etkinliği büyütür. BET yüzey alanının artması, fotokatalizör yüzeyindeki hedef moleküllerin adsorpsiyonunu artırır BET yüzey alanı büyük ve partikül boyutu küçük olan malzemeler, metal ve organik kirlilikleri daha yüksek oranda adsorpladığı gibi, fotokatalitik yıkımlarda yüzeydeki serbest hidroksil radikallerinin artmasına yol açarak fotokatalitik performansın da artmasına yol açar (Kanna vd., 2008).

Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi amorf yapıda sentezlenen malzemelerin kristal yapılı malzemelere göre BET yüzey alanları büyük ve partikül boyutu küçüktür. Bu durum adsorpsiyon ve fotokatalitik etkinliği artırmıştır. Ayrıca amorf yapıda EDTA'nın TiO₂'li ortama katkılanması BET yüzey alanını azaltmıştır. Bu durum literatür ile de uyumludur ve katkılanma amorf yapının morfolojisinde belirgin bir değişiklik yapmamıştır (Buddee vd., 2011). Her iki fazdaki malzemeler için ortama katkılanan EDTA, iki değerlikli metaller için şelatlaştırıcı bir ajandır ve çözelti pH'sına bağlı olarak Cu²⁺ adsorpsiyonunda spesifiklik kazandırmıştır.

Ayrıca Sentezlenen tüm katkılı ve katkısız malzemelerin BET yüzey alanları, ticari olarak satılan Degussa P25 TiO₂'nin yüzey alanına göre oldukça yüksektir.

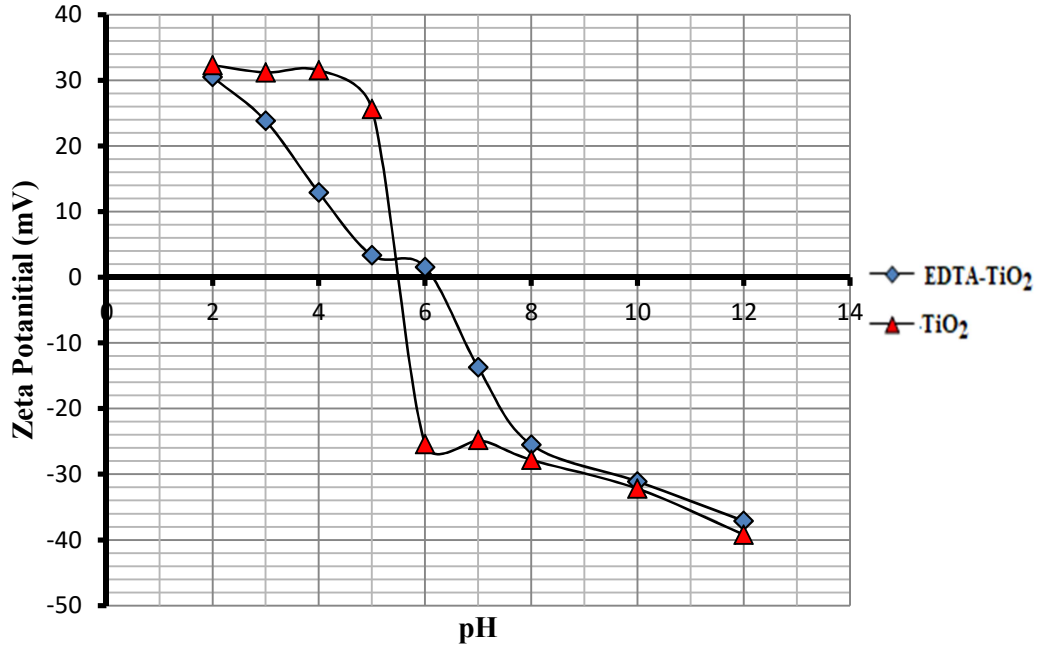
• Zeta Potansiyelinin Belirlenmesi

Nanomalzemelerin yüzey yüklerindeki değişikliklerinin, aglomerasyon oluşumu, malzemenin reaktivliği ve kirliliklerin giderimi üzerine büyük etkisi vardır. Sentezlenen adsorbent malzemenin yüzey yükünü ve sulu çözelti içerisindeki koloidal davranışlarını belirlemek için, farklı pH'lardaki zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Fakat öncelikle, sentezlenen materyallerin, Cu^{2+} iyonlarını hangi pH değerlerinde maksimum adsorpladığı bulunmaya çalışıldı. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi saf kristal ve amorf yapıdaki TiO_2 pH 6-8 aralığında en yüksek adsorplama oranına sahipken, yapıya EDTA'nın katkılanması ile her iki form için de adsorplama en yüksek pH 2-3 aralığında bulunmuştur. Sonuçta; yapıya EDTA'nın girmesiyle yüzey yükünün değiştiğini göstermektedir.

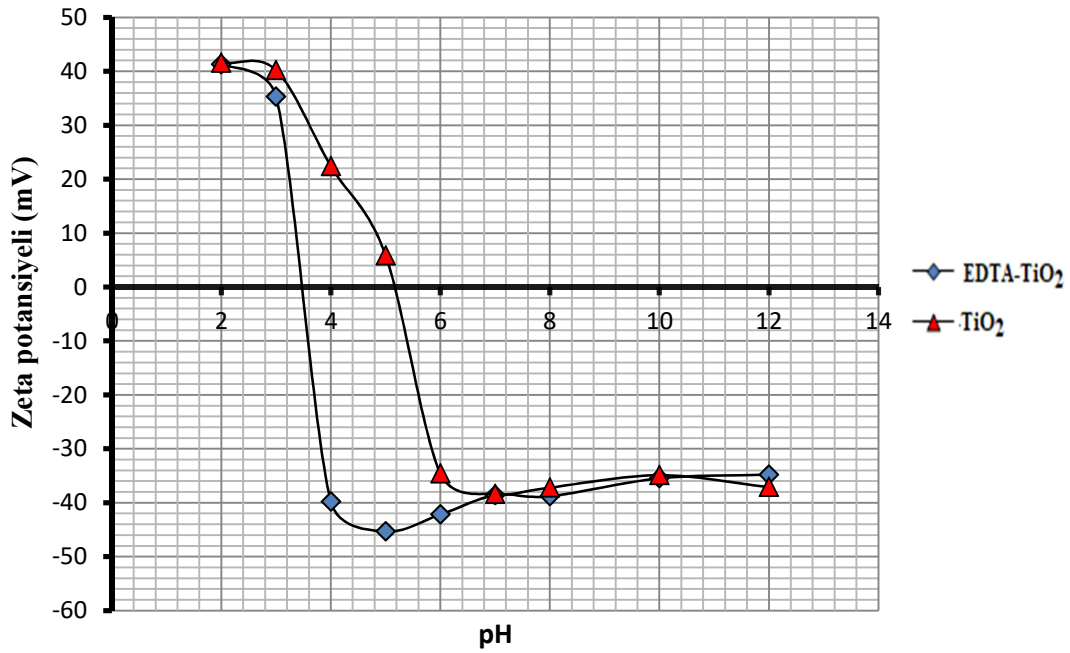
Sentezlenen materyallerin pH'a bağlı yüzey yüklerini bulmak ve izoelektrik noktayı (ISEP) belirlemek amacıyla; ortamın iyonik şiddetini ayarlamak için adsorbent malzemelerin %0,1 miktarı 10^{-3} M KCl çözeltisi içinde dağıtılmıştır. pH ayarlaması ise, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileriyle yapıldı. pH'a karşı zeta potansiyel (mV) değerleri grafiğe geçirildi ve eğrinin X-eksenini kestiği yer malzemenin izoelektrik noktası olarak belirlendi. Bu anlamda sentezlenen her bir malzemenin ayrı ayrı ölçümleri alındı.

Zeta potansiyelin büyüklüğü kolloidal sistemlerde kararlılığın bir göstergesidir. Eğer süspansiyon içerisindeki parçacıklar çok büyük negatif veya pozitif zeta potansiyel değerlerine sahip ise; birbirlerini iterler ve çökme eğilimi göstermezler. Eğer küçük zeta potansiyel değerlerine sahip ise; bir araya gelme eğilimleri ve çökme olasılıkları yüksektir. Bir süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyelinin ± 30 mV'den büyük olması gerekmektedir. Zeta potansiyel değerini etkileyen en önemli faktör pH'dır. Mesela zeta potansiyeli eksi olan bir süspansiyon içerisine, baz eklemesi yapılırsa, süspansiyon daha negatif bir değer alır. Eğer asit eklenirse yüzey yükü nötralleşecektir. Eğer asit eklemeye devam edilirse süspansiyon pozitif yüke sahip olur. Bu yüzden kolloidal sistemler genellikle zeta potansiyel yüksek pH'larda negatif veya düşük pH'larda pozitif değer alır (Lin vd., 2014).

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de pH'a karşılık zeta potansiyel değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile hesaplanan sentez malzemelerinin izoelektrik noktaları Çizelge 4.2'de verildi.



Şekil 4.10. Kristal yapılı TiO₂ ve %3 EDTA katkılı TiO₂ için pH'a bağlı zeta potansiyelleri ve izoelektrik nokta (pH_{ISEP})

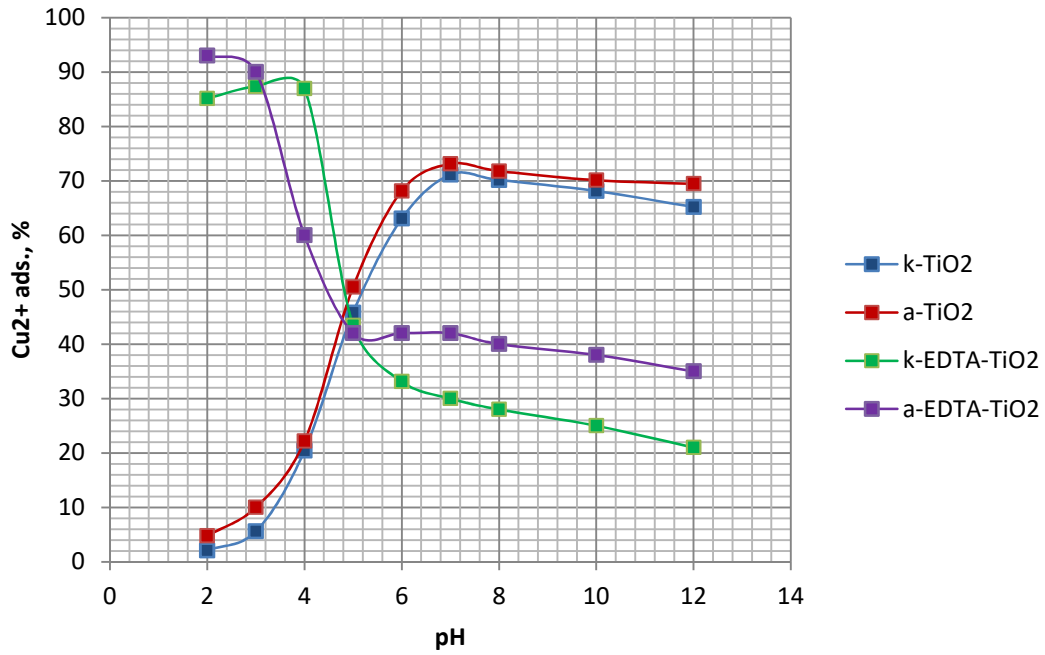


Şekil 4.11. Amorf yapılı TiO₂ ve %0,3 EDTA katkılı TiO₂ için pH'a bağlı zeta potansiyelleri ve izoelektrik nokta (pH_{ISEP})

Çizelge 4.2. Kristal ve amorf yapılı saf TiO₂ ile EDTA-TiO₂'ın izoelektrik noktaları

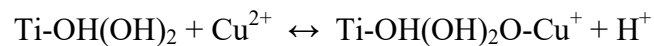
Sentez malzemesi	İzoelektrik nokta, pH _{ISEP}
k-TiO ₂	5,60
k-EDTA-TiO ₂	6,00
a-TiO ₂	5,18
a-EDTA-TiO ₂	3,80
Degussa P25*	6,25

*(Hussein, 2012)



Şekil 4.12. pH'ın Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi (a- ve k-: amorf ve kristal)

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi küçük farklılıklar olsa da her iki yapıdaki malzemelerin pH davranışları aynıdır. Katkısız TiO₂'lerin bakır adsorpsiyonu pH:2-3'de başlar ve sürekli yükselerek pH:6-7 civarında maksimum seviyeye ulaşır. Cu²⁺ adsorpsiyonu, TiO₂ yüzeyindeki oksijen atomları ve protonların salınımıyla bağ oluşumu şeklinde olur ve oluşan bu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Katkısız TiO₂'lerin pH_{ISEP}: 5,60 ve 5,18'nin altında Cu²⁺ ve TiO₂ yüzeyi arasında iç küre tipi kompleks oluşumu gözlenir. Toplam Cu²⁺ konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon

eğrisi artar. Sonsuz sayıdaki adsorpsiyon ve bağlanma alanlarındaki aktivitenin değişimi yüzünden adsorpsiyon eğrisi yüksek pH'lara doğru kayar (Yang vd.,1999).

EDTA katkılı TiO_2 adsorbent malzemeleri katkısız TiO_2 adsorbent malzemelerine göre tam tersi bir davranış sergilerler. Cu^{2+} 'nin EDTA ile kompleks oluşumu pH:2-3 arasında maksimum seviyededir. pH artıkça Cu^{2+} 'ın adsorpsiyon eğrisi düşer. Bu durum, ortamda hiç Cu^{2+} yok iken serbest haldeki EDTA'nın pH:3-6 arasında tüm karboksil grupları üzerindeki protonlarını ortama salarak metal iyonlarını kendi bünyesine alıp, şelat yapılar oluşturmaya çalışır. pH:3'den itibaren sürekli metal-EDTA komplekslerinin oluşumu ile EDTA üzerindeki koordinasyon yerlerinin (sitelerinin) sayısını azalır ve buna bağlı olarak pH'ın artmasıyla adsorpsiyon derecesi düşebilir. Böylece Cu^{2+} adsorpsiyonu yüksek pH'lara kaydırsa düşmüş olur (Yang vd.,1999).

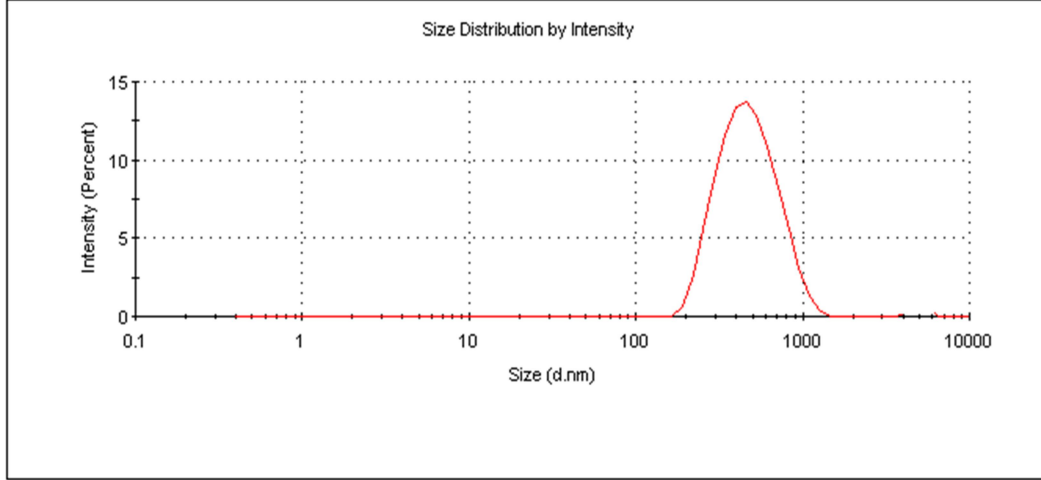
- **Hidrodinamik Çapın Belirlenmesi**

Zeta sizer cihazı ile sıvı ortamlarda ve kolloidal süspansiyonlardaki parçacıkların veya moleküllerin büyüklük dağılımlarını da dinamik ışık saçılması (Dynamic Light Scattering, DLS) ile ölçebiliriz. Bir çözelti içerisindeki parçacıklar, etrafını çevreleyen çözücü moleküllerinin bombardımanı nedeniyle rastgele (Brown) hareket halindedir. Küçük parçacıklar daha hızlı hareket ederken, büyük parçacıklar daha yavaş hareket etmektedir. Bu hareketin hızı “çevrimsel difüzyon katsayısı” (translational diffusion coefficient) (D) olarak tanımlanır. Dinamik ışık saçılması, saçılan ışık şiddetinin zamana bağlı dalgalanmalarını ölçerek (D) katsayısının belirlenmesinde kullanılır. Hidrodinamik çap, “parçacığın” ya da “partikülün” etrafında meydana gelen elektriksel çift tabaka ile birlikte oluşturduğu büyüklüktür. O yüzden her zaman hidrodinamik çap, parçacık boyutundan daha büyüktür.

Partiküllerin hidrodinamik çaplarını belirlerken, zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan cihaz ve örneklerin hazırlanış şekilleri aynıdır. Sentezlenen materyallerin ölçülen hidrodinamik çaplarına ilişkin sonuçlar aşağıdaki grafiklerde verildi.

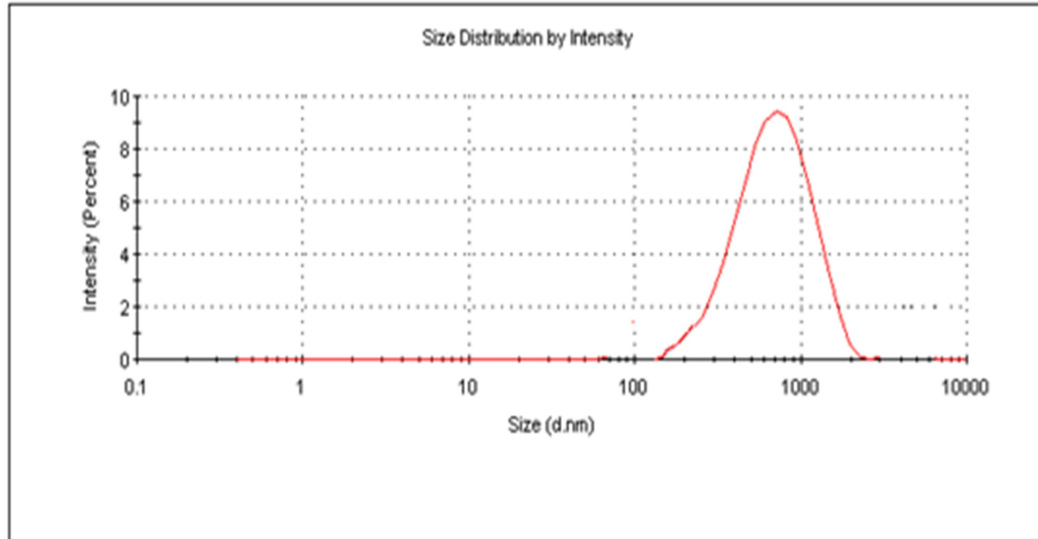
Partikül boyut dağılım grafikleri incelendiğinde katkılı malzemelerin katkısızlara; amorf yapıli malzemelerin, kristal yapıli malzemelere göre partikül boyut dağılımlarının yani sulu ortamdaki hidrodinamik çaplarının daha büyük olduğu görülmektedir (Şekil 4.13-Şekil 4.16).

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 434,7	Peak 1: 434,7	100,0	197,9
Pdl: 0,200	Peak 2: 0,00	0,00	
Intercept: 0,904	Peak 3: 0,00	0,00	



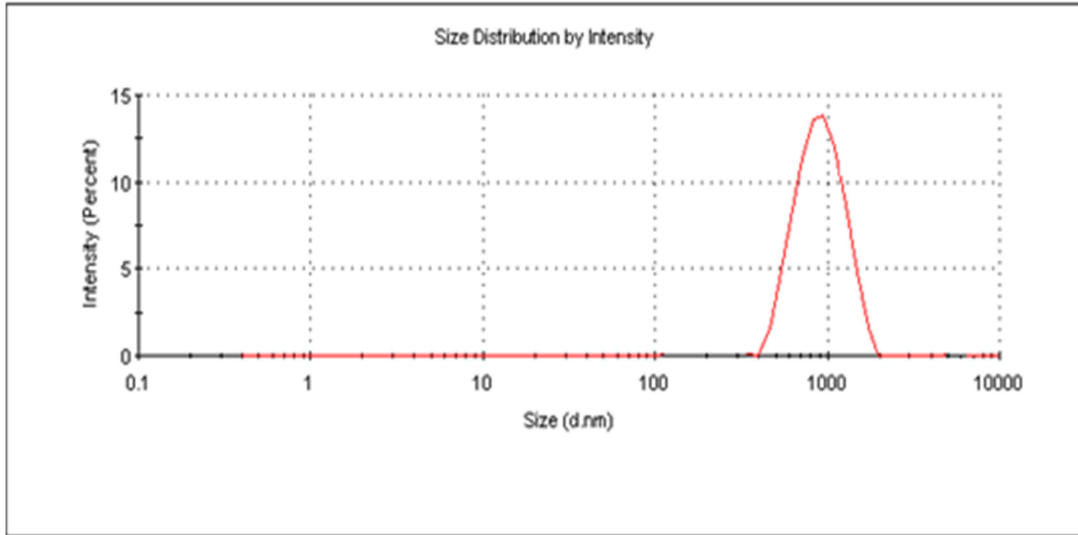
Şekil 4.13. Kristal yapılı TiO_2 'e ait partikül boyut dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 601,4	Peak 1: 601,4	100,0	361,4
Pdl: 0,450	Peak 2: 0,00	0,00	
Intercept: 0,856	Peak 3: 0,00	0,00	



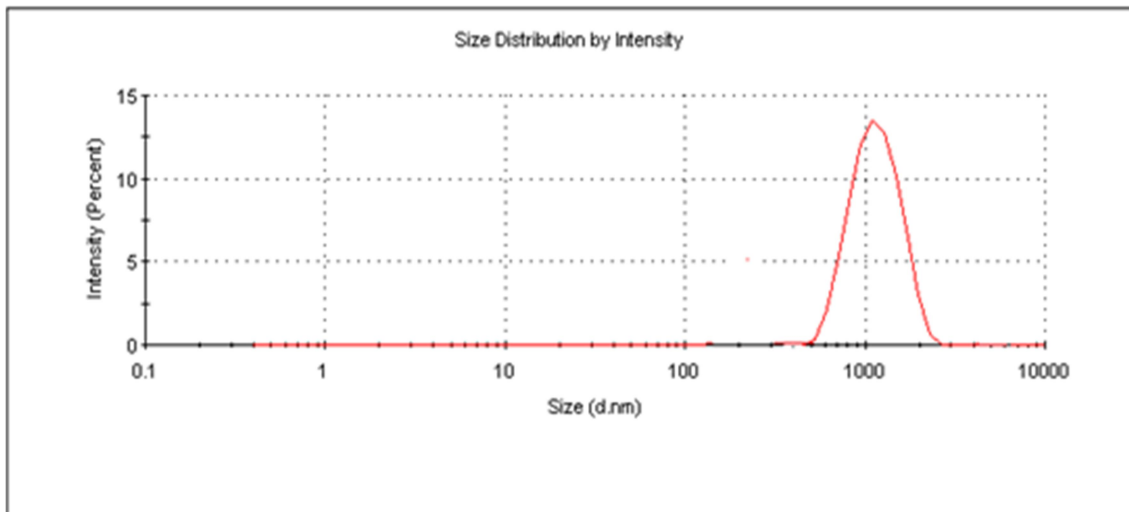
Şekil 4.14. Kristal yapılı %3 EDTA katkılanmış TiO_2 'e ait partikül boyut dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 743,8	Peak 1: 743,8	100,0	283,4
Pdl: 0,583	Peak 2: 0,00	0,00	
Intercept: 0,845	Peak 3: 0,00	0,00	



Şekil 4.15. Amorf yapılı TiO_2 'e ait partikül boyut dağılımı

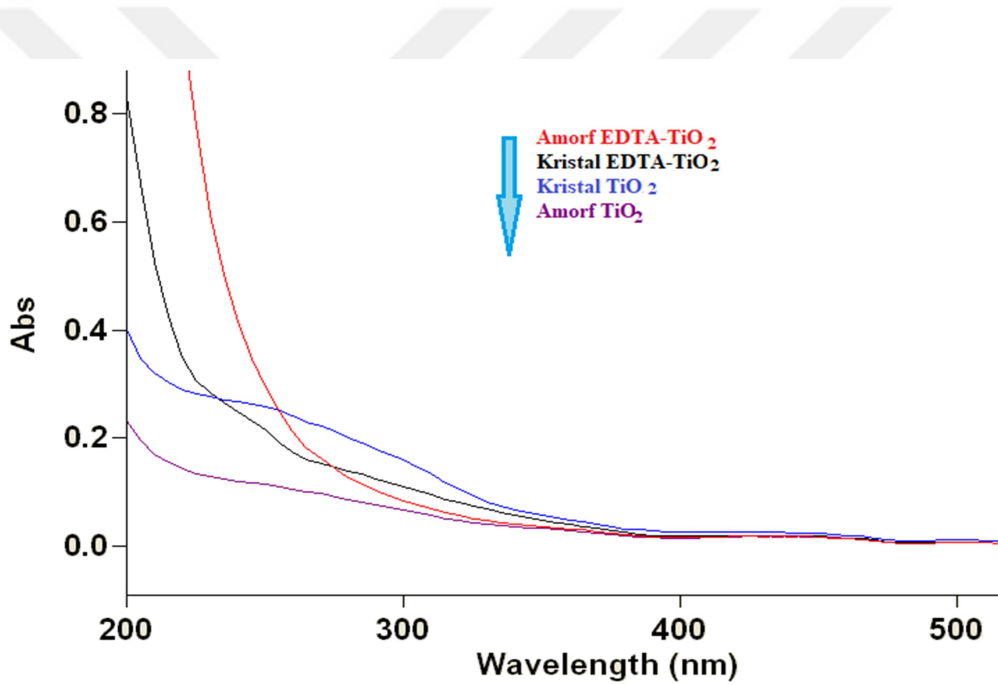
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 888,6	Peak 1: 888,6	100,0	356,0
Pdl: 0,683	Peak 2: 0,00	0,0	
Intercept: 0,837	Peak 3: 0,00	0,0	



Şekil 4.16. Amorf yapılı %0,3 EDTA katkılanmış TiO_2 'e ait partikül boyut dağılımı

4.2. Sentezlenen Materyallerin Fotokatalitik Aktivitelerine İlişkin Araştırma Bulguları

Sentezlenen materyallerin sadece UV bölgede değil aynı zamanda görünür bölgede de fotokatalitik aktivite göstermesi hedeflenmiştir. TiO_2 'in görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bant-boşluk (bant-gap, E_{bg}) enerjisine bağlıdır. E_{bg} 'yi düşürmek için sentez ortamında yapıya metal veya ametal katkılanmasına ilişkin literatürde pek çok çalışma vardır. E_{bg} 'deki değişim diffuse reflektans spektroskopik ölçümleriyle doğrudan belirlenebilir ya da dalga boylarındaki kaymalardan hesaplanabilir. Bu amaçla; kristal veya amorf yapıları materyallerin %0,1'lik sol çözeltileri hazırlanarak 200-800 nm arasında alınan UV-Vis spektrumları Şekil 4.17'de verildi.



Şekil 4.17. EDTA katkılı ve katkısız olarak sentezlenen TiO_2 'e ait UV-Vis spektrumları

$$Eg = h \frac{c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

Sentezlenen materyallerin UV/Vis spektrumlarından, maksimum absorbands dalga boyları bulunarak yukarıdaki Kubelka-Munk eşitliğinden E_{bg} enerjileri yaklaşık olarak hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 4.3'te verildi. Formüldeki E_{bg} : bant-gap enerjisi (eV), h : Planck sabiti, c : ışık hızı (ms^{-1}) ve λ : dalgaboyu (nm)'dur.

Çizelge 4.3. Kristal ve amorf yapılı TiO₂ örneklerinin hesaplanan bant gap enerjileri

Sentez malzemesi	Dalga boyu (λ), nm	Bant gap enerjisi (E_{bg}), eV
k-TiO ₂	400,01	3,10
k-EDTA-TiO ₂	407,06	3,05
a-TiO ₂	418,83	2,96
a-EDTA-TiO ₂	430,59	2,88
Degussa P25*	394,00	3,15

*:Kanna vd., 2005, k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂

Bant boşluk enerjisinin düşük olması, ışığın etkisiyle elektronların, değerlik bandından iletkenlik bandına geçişini hızlandırdığından daha uzun dalga boylarında yani; görünür ışık altında da fotokatalitik aktivite göstermesine neden olmaktadır. Böylece hem UV ışık altında hem de görünür ışık altında fotokatalitik aktivitenin oluşması sağlanır.

Ancak E_{bg} 'nin belli bir değerin altına inmesi, rekombinasyon olayına yani ışığın etkisiyle oluşan $h^{+/-}$ boşluklarının tekrar birleşmesine yol açmaktadır ve bu da serbest radikal oluşumunu engelleyerek, fotokatalitik aktiviteyi düşürmektedir. Çizelge 4.3'ten de görüldüğü gibi gerek kristal yapılı ve gerekse amorf yapılı TiO₂'in bant-boşluk enerjisi, ticari TiO₂ "Degussa P25" e göre düşük; ayrıca yapıya EDTA katkılanması E_{bg} değerini daha da düşürmüştür. Sonuçta; E_{bg} enerjisi yapıya metal veya ametal katkılanarak kuantum etkiye bağlı olarak değişebilmekte ancak etkin bir fotokatalitik aktivite için E_{bg} 'nin ideal bir büyüklüğe sahip olması gerekmektedir. E_{bg} 'nin çok düşük olması da fotokatalitik aktiviteyi düşürmektedir.

Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂ için hem UV ışık altında hem de görünür ışık altında bulunan optimum fotokatalitik yıkım koşulları Çizelge 4.4'de verildi.

Çizelge 4.4. Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂'in fotokataliz koşulları

Parametre	k- EDTA-TiO ₂	a- EDTA-TiO ₂
Katalizör miktarı, %wt/v	0,30	0,30
Adsorpsiyon süresi, dk	30	30
Ortam pH	3	3
Boya derişimi, mg/L	50	50
Cu ²⁺ derişimi, mg/L	10	10
Çözelti hacmi, mL	25	25

k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂

Çizelge 4.5. Sulu ortamda Cu^{2+} olmaksızın, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis spekt. ölçümlerine göre yıkım oranları (Çizelge 4.4'deki optimum fotokataliz koşullarında)

	Degussa P25	k-TiO ₂	k-EDTA-TiO ₂	a-TiO ₂	a-EDTA-TiO ₂
UV bölgede, 240 dk	40,15±0,12	74,95±0,17	37,51±0,21	33,28±0,17	35,14±0,17
Vis bölgede, 480 dk	34,48±0,57	62,88±0,17	36,85±0,29	31,45±0,17	33,51±0,68

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$), k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂

Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi Cu^{2+} içermeyen ortamda gerek UV bölgede gerekse de görünür bölgede kristal yapılı saf TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi, Degussa P25 ve diğer malzemelerin fotokatalitik aktivitesinden yüksektir. Ayrıca hem kristal yapılı hem de amorf yapılı EDTA-TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi düşüktür. Çizelge 4.5'de bulunan sonuçlar Çizelge 4.3'te bulunan sonuçlardan yorumlanabilir. Yapıya katkılanan EDTA'nın E_{bg} 'yi düşürdüğü görülmektedir. Ancak, bununla birlikte E_{bg} 'deki düşüş rekombinasyonlara da yol açabilir ve dolayısıyla $h^{+/-}$ boşluklarının ömrü kısalsabilir. Bilindiği gibi $h^{+/-}$ boşlukları, organik moleküllerin CO₂ ve H₂O'ya kadar yıkımını sağlayan serbest radikallerin ($\cdot\text{O}_2^-$ ve $\cdot\text{OH}$) oluşumuna neden olmaktadır. Bu boşlukların tekrar birleşmesi veya kısa ömürlü olması radikal oluşumunu dolayısıyla fotokatalitik yıkım oranını azaltmaktadır. Bu nedenle E_{bg} 'nin ideal bir büyüklükte olması gerekir.

Disperse red 65'in sulu çözeltisine Cu^{2+} iyonlarının eklenmesiyle, Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi fotokatalitik yıkım oranları artmaktadır.

Çizelge 4.6. Sulu ortamda 10 mg/L Cu^{2+} varken, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis Spekt. ölçümlerine göre yıkım oranları (Çizelge 4.4'deki optimum fotokataliz koşullarda)

Işınlanma süresi, saat	EDTA-TiO ₂			
	Kristal yapılı		Amorf yapılı	
	UV bölgede	Vis bölgede	UV bölgede	Vis bölgede
1	47,48	2,01	53,52	2,54
2	48,79	8,14	58,63	11,21
3	65,43	25,45	85,55	30,45
4	65,75±0,34	35,75	98,21±0,71	46,78
5	67,41	48,46	97,53	58,41
6	66,42	55,65	97,45	61,74
7	67,34	60,83	97,10	85,96
8	67,59	61,97±0,18	97,01	92,76±1,09

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)

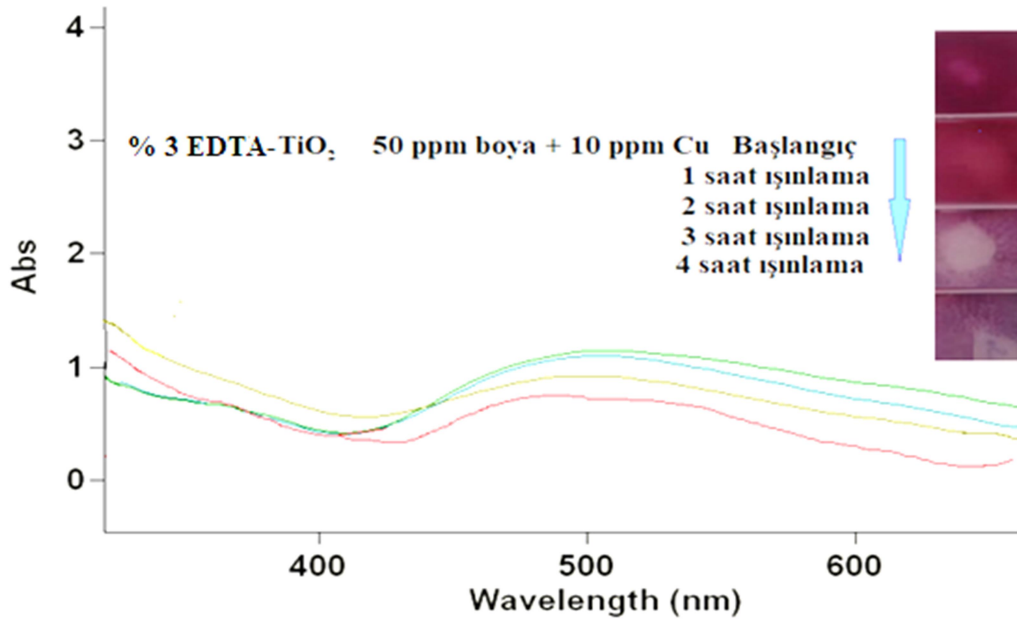
Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi ortamda Cu^{2+} varlığı, EDTA katkılanmış TiO_2 ile boyanın hem UV hem de görünür bölgede parçalanma oranını artırmıştır. Ortamda bulunan Cu^{2+} ’nin (yapıya katkılanmadığı-doped edilmediği halde) Disperse red 65’in fotokatalitik parçalanmasına etkisi, EDTA’nın TiO_2 ’in yapısına girmesinden daha etkili olmuştur. Ayrıca amorf yapıdaki EDTA- TiO_2 ’in Cu^{2+} varlığında fotokatalitik aktivitesinin, şaşırtıcı bir şekilde kristal yapılu TiO_2 ’den daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum Cu^{2+} ’nin yapıya katkılanmadığı halde çözelti ortamında bulunmasıyla $\text{h}^{+/-}$ boşluklarının rekombinasyonunu tuzaklaması ve bunun sonucunda serbest radikal oluşumunun artmasına yol açtığı ve böylece fotokatalitik yıkımı artırdığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca geçiş grubu elementi olan Cu^{2+} ’in d orbitalleri TiO_2 ’in E_{bg} enerjisi ve elektronik geçişlerinde değişikliğe yol açmakta da olabilir (Kanna vd., 2005; Buddee vd., 2011; Deshmane vd., 2015).

Çizelge 4.7. 50 mg/L Disperse red 65’in, 10 mg/L Cu^{2+} içeren ortamda, fotokatalitik yıkım oranlarının UV/Vis Spekt. ve TOC ölçüm sonuçlarına göre karşılaştırılması (Çizelge 4.4’deki optimum fotokataliz koşullarda)

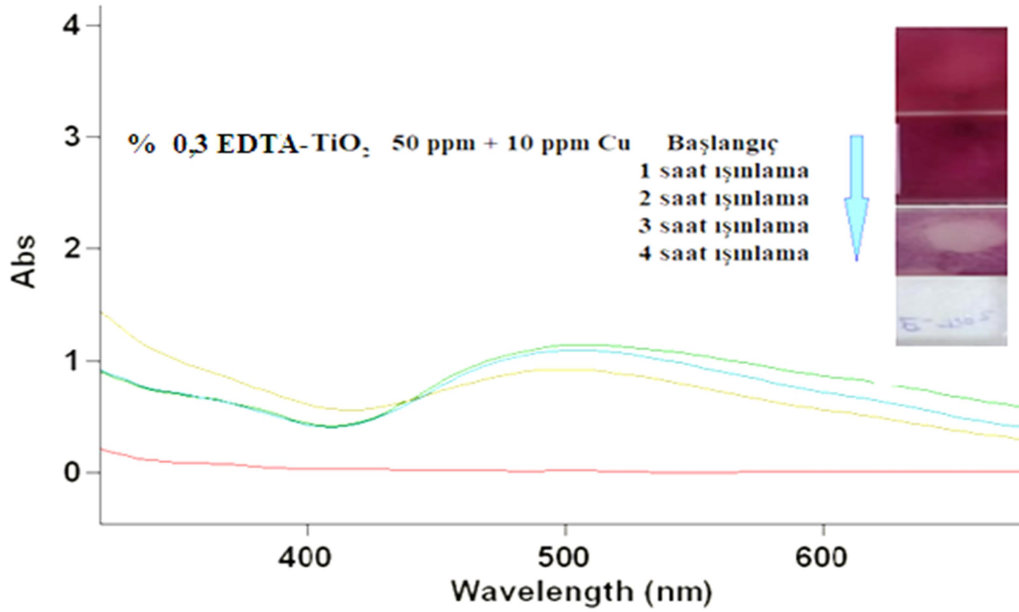
Katalizör	UV/Vis ışık altında ışınlama sonrasında boyanın fotokatalitik parçalanma oranları, %			
	UV ışık altında, 240 dk		Vis ışık altında, 480 dk	
	UV/Vis	TOC	UV/Vis	TOC
k-EDTA- TiO_2	65,75±0,34	68,43±0,62	61,97±0,18	64,61±0,34
a-EDTA-TiO_2	98,21±0,71	100,01±0,85	92,76±1,09	91,67±0,63
k- TiO_2	90,76±0,41	91,62±0,73	88,16±0,15	86,02±0,47
a- TiO_2	91,50±0,52	92,75±0,55	89,20±0,19	90,04±0,75
Degussa P25	44,25±71	45,14±0,19	35,20±0,15	36,18±0,18

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$), k- ve a-EDTA- TiO_2 : kristal ve amorf yapılu EDTA katkılı TiO_2

Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.5 karşılaştırıldığında; 10 mg/L Cu^{2+} içeren ortamda 50 mg/L Disperse red 65’in gerek UV ışık altında ve gerekse Vis yani; görünür ışık altında parçalanma oranları artmıştır. Görünür bölgede parçalama süresi ise UV bölgedeki ışınlama süresine göre, beklenildiği gibi uzamıştır. Çizelge 4.6’de amorf EDTA- TiO_2 ’li ortamda boyanın parçalanma oranı kristal yapılu olana göre daha fazladır. Bu durum Çizelge 4.3’de yaklaşık olarak verilen E_{bg} ’nin değerinin kristal yapılu olana göre çok daha düşük olmasıyla açıklanabilir.



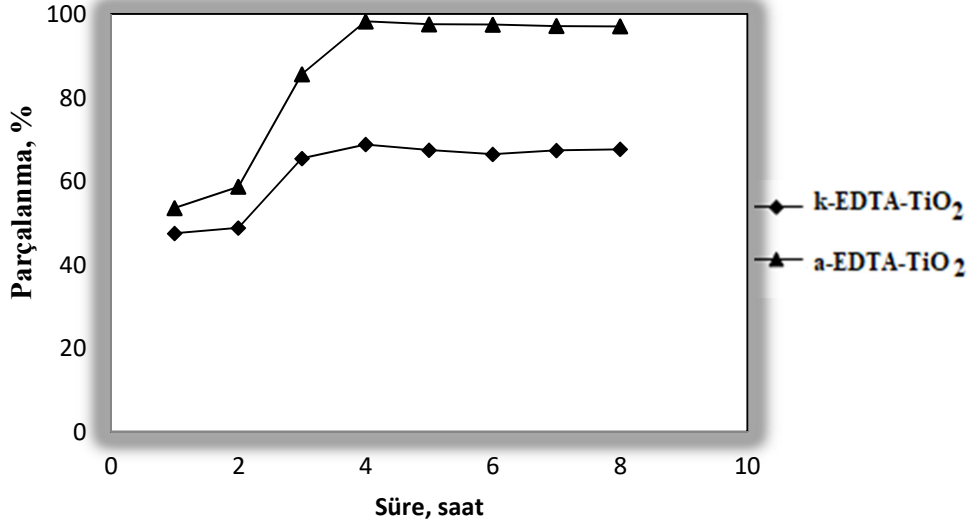
Şekil 4.18. Disperse red 65'in, Cu²⁺ içeren ortamda kristal EDTA-TiO₂ ile farklı sürelerde UV ışık altında fotokatalitik yıkım sürecinin spektrofotometrik izlenmesi (katalizör miktarı:%0,3)



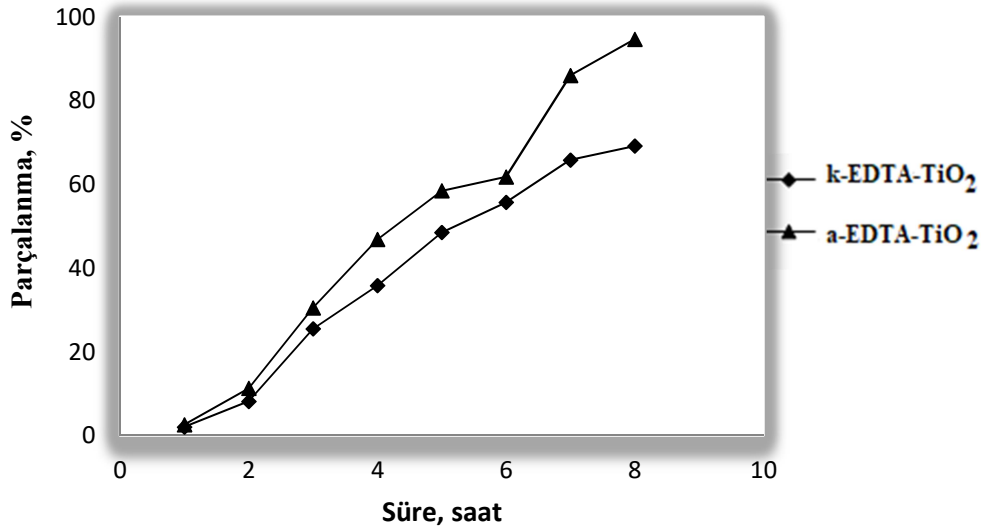
Şekil 4.19. Disperse red 65'in, Cu²⁺ içeren ortamda, amorf EDTA-TiO₂ ile farklı sürelerde UV ışık altında fotokatalitik yıkım sürecinin spektrofotometrik izlenmesi (katalizör miktarı:%0,3)

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'de boyanın fotokatalitik parçalanmasına ilişkin spektrumlar ve renk giderimi görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'deki grafikler

karşılaştırıldığında amorf yapılı EDTA-TiO₂'in, Cu²⁺ varlığında fotokatalitik etkinliğinin kristal yapılı olandan daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu²⁺ içeren ortamda EDTA-TiO₂ ile UV ışık altında zamana bağlı fotokatalitik parçalanma grafiği



Şekil 4.21. Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu²⁺ içeren ortamda EDTA-TiO₂ ile Vis ışık altında zamana bağlı fotokatalitik parçalanma grafiği

Çizelge 4.6'da UV ışık altında ve 10 mg/L Cu²⁺'nin varlığında, 50 mg/L Disperse red 65 boyası, amorf yapılı EDTA-TiO₂ ile 4 saatte tamamen parçalanırken (Şekil4.18) kristal yapılı malzeme boyayı %65 oranında parçalamaktadır (Şekil4.19).

4.3. Sentezlenen Materyallerle, Cu^{2+} 'nin Sulu Ortamdan Adsorpsiyonu ve Araştırma Bulguları

Sentezlenen materyaller üzerinde, Cu^{2+} 'in adsorpsiyon ve desorpsiyon koşulları optimize edildi ve bu süreçte çözeltide bulunan Cu^{2+} derişimleri FAAS ile tayin edildi. Çalışmalara öncelikle kristal-anataz yapılı saf TiO_2 ve EDTA katkılı TiO_2 ile başlanmış olmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı daha sonraki çalışmalar amorf yapıdaki EDTA katkılı ve katkısız TiO_2 ile sürdürüldü.

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi kristal ve amorf yapılı saf TiO_2 ve Degussa P25'in Cu^{2+} 'in adsorpsiyon oranı %50'nin altındadır.

Çizelge 4.8. Cu^{2+} 'in adsorpsiyon oranı (Başlangıç Cu^{2+} : 10 mg/L, örnek hacmi: 10 mL, ortam pH:3,0, adsorbent mikt.:Degussa P25, kristal yapılı ve amorf yapılı TiO_2 için %2 ve %0,2)

Adsorbent	Cu^{2+} giderimi, %
Degussa P25	13,33±0,45
k- TiO_2	25,00±0,51
a- TiO_2	44,02±0,28

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$), k- ve a- kristal ve amorf yapılı

Bu sebeple hem yüzey alanının büyütülmesi hem de Cu^{2+} 'nin adsorpsiyon oranını artırmak amacıyla; 2+ değerlikli metal iyonlarıyla kuvvetli şelat yapılar oluşturan EDTA sentez ortamına belirli oranlarda eklendi. Böylece TiO_2 'in modifiye edilmesi sağlandı.

Cu^{2+} adsorpsiyon koşullarının belirlenmesinden önce, EDTA'nın sentez ortamına hangi mol oranlarında katkılanacağı belirlenmelidir. Bu amaçla farklı mol oranlarında EDTA katkılanmış TiO_2 'lerin Cu^{2+} 'nin adsorpsiyon oranları dikkate alınarak en uygun orana karar verildi. Adsorpsiyon sonrası sulu ortamda kalan Cu^{2+} derişimleri FAAS ile ölçülerek % adsorpsiyon oranları belirlendi ve Çizelge 4.9'de verildi. Bu çizelgede Cu^{2+} 'nin yüzde giderimi dikkate alındığında, kristal yapılı TiO_2 için en uygun EDTA katkılama oranı %3 iken; amorf yapılı TiO_2 için %0,3'tür.

Çizelge 4.9. Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine, EDTA'nın TiO_2 'e katkılanma oranlarının etkisi (Başlangıç Cu^{2+} : 10 mg/L, örnek hacmi: 10 mL, ortam pH:3, ads.mikt.:kristal ve amorf yapılı TiO_2 için %2 ve %0,2)

Kristal yapılı TiO_2		Amorf yapılı TiO_2	
EDTA oranı, % (n/n)	Cu^{2+} giderimi, %	EDTA oranı, % (n/n)	Cu^{2+} giderimi, %
1	37,59	0,2	80,25
2	79,95	0,3	90,26±0,85
3	86,72±0,45	0,5	82,34
4	80,95	1	50,72
5	81,45	3	20,14

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)

Amorf yapılı materyallerin sentezinde; EDTA katkılama oranına %3 ile başlanmış olmasına rağmen, Cu^{2+} adsorpsiyon veriminin düşük çıkması neticesinde katkı miktarı kademeli olarak azaltıldı. Cu^{2+} 'in maksimum adsorpsiyonunun sağlandığı EDTA katkılama oranına karar verildikten sonra gerek kristal ve gerekse amorf yapılı materyallerin karakterizasyonu yapıldı ve sonuçlar Bölüm 4.1 başlığı altında topluca verildi.

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi EDTA'nın sentez ortamına hangi mol oranlarında katkılanacağı, adsorpsiyon sonrası sulu ortamda kalan Cu^{2+} derişimleri FAAS ile ölçülerek % adsorpsiyon oranları belirlendi. Kristal yapılı TiO_2 için en uygun EDTA katkılama oranı %3 iken; amorf yapılı TiO_2 için %0,3'tür. EDTA'nın yapıya girip girmediği FT-IR analizleri ile (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) EDTA'nın yapıya ne kadarının katkılандığı ise EDX ölçüm sonuçları ile verildi.

Çizelge 4.10. EDTA'nın gerçekte TiO_2 'li ortama katkılanması

EDTA'nın TiO_2 'ye katkılanma oranı, % n/n	Katkılanan EDTA mikt., g	Yapıdaki N mikt., g	Yapıda N mikt., %wt	EDX'a göre N mikt., % wt	% Katkı
Kristal yapı için; 3	0,5499	0,04199	7,53	2,93	%38
Amorf yapı için; 0,3	0,0195	0,0043	7,52	0,23	%3,14

Çizelge 4.10'daki EDX sonucuna göre; %3 (n/n) EDTA'nın TiO_2 'e katkılanması ile ortamda olması gereken N miktarı nominal %7,53 g'dır. Ancak sentez sonrası EDX sonucuna göre yapıda yer alan N miktarı kütlece 2,93 g'dır ve EDTA %38 oranında katkılanmıştır. Amorf yapıda ise %0,3 (n/n) EDTA sentez ortamına eklendiğinde, TiO_2 'de olması gereken nominal N miktarı %7,52 g iken, EDX sonucuna göre yapıda bulunan N miktarı kütlece 0,23 g'dır ve EDTA, kütlece %3,14 oranında amorf yapıya katkılanmıştır.

4.3.1. Kristal yapılu EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺'nin Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

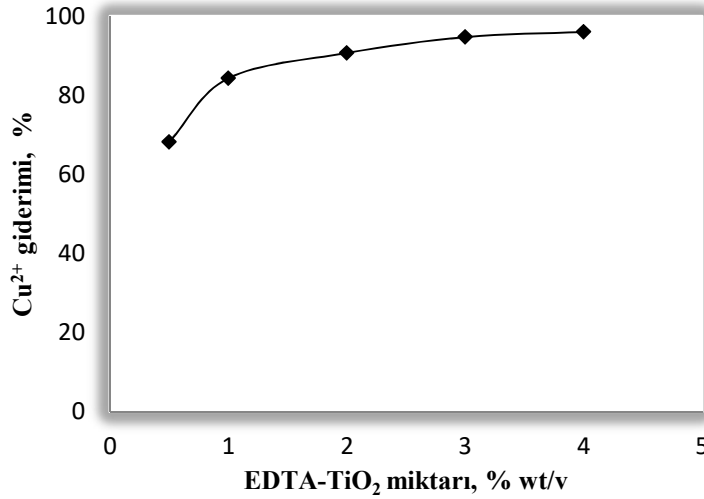
- Adsorbent miktarının etkisi

Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine sulu ortamda disperse edilen adsorbent miktarının etkisi Çizelge 4.11 ve Şekil 4.22’de verildi.

Çizelge 4.11. Sulu ortamda EDTA-TiO₂ oranının, Cu²⁺ giderimi üzerine etkisi (Cu²⁺ derişim: 10 mg/L, ortam pH:2,85, adsorpsiyon süresi: 30 dk, örnek hacmi:10 mL)

EDTA-TiO ₂ miktarı, %wt/v	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
0,5	68,15	1,36
1	84,29	0,84
2	90,66	0,45
3	94,69	0,31
4	93,28±0,33	0,23

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.22. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarının etkisi

Çizelge 4.11’den görüldüğü gibi %0,5’lik adsorbent miktarı hariç diğerlerinde verim yüksektir. %93 verimle elde edilen Cu²⁺ giderimi, %4 wt/v’tür ve bu adsorbent miktarıyla çalışılmaya devam edildi.

- Ortam pH’sının etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözeltinin pH’sı hem analit iyonlarının çözünme dengelerini değiştirdiği için hem de adsorbent-analit iyonları arasındaki elektrostatik çekimi etkilediği için oldukça önemlidir. Cu²⁺’nın adsorbent yüzeyinde tutunması, Cu²⁺

ile adsorbent arasındaki elektrostatik çekim gücü çözeltinin pH dengesine bağlıdır ve bu parametrenin diğer parametrelerden önce araştırılması gereklidir. Geniş bir pH aralığında Cu^{2+} adsorpsiyonuna ilişkin sonuçları Çizelge 4.12, Çizelge 4.13 ve Şekil 4.23’de verildi.

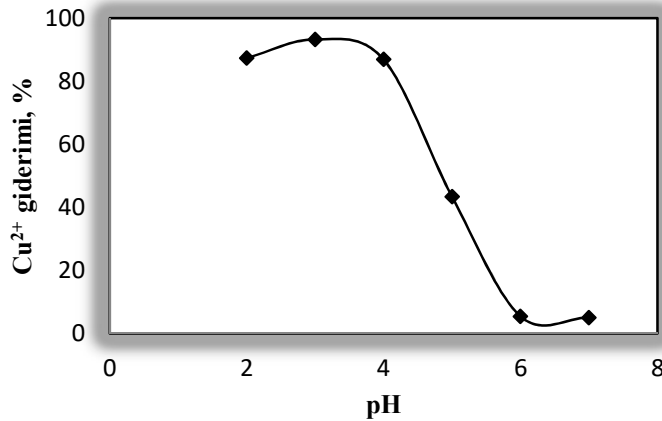
Çizelge 4.12. Cu^{2+} çözeltisi ve kristal yapılu EDTA- TiO_2 sulu ortamının başlangıç pH değerleri

Çözelti	pH
10 mg/L Cu^{2+} çözeltisi	2,80
EDTA- TiO_2 sulu ortamda, %4 wt/v	6,00
10 mg/L Cu^{2+} çözeltisi+ EDTA- TiO_2 sulu ortamda, %4 w/v	2,85

Çizelge 4.13. Cu^{2+} ’nin, EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyonuna pH etkisi etkisi (Cu^{2+} derişimi: 10 mg/L, adsorbent miktarı: %4 wt/v adsorpsiyon süresi: 30 dk)

pH	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
2	87,34	0,22
2,85 (ortam pH)	93,28±0,33	0,23
3	92,45	0,23
4	86,92	0,22
5	43,45	0,11
6	5,49	0,01
7	5,10	0,01

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)



Şekil 4.23. Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi en iyi veriminin elde edildiği pH:2,85-3,0’dır ve bu aynı zamanda başlangıç ortam pH’dır. Dolayısıyla sonraki deneysel çalışmalara herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan başlangıç ortam pH’ı dikkate alınarak devam edildi.

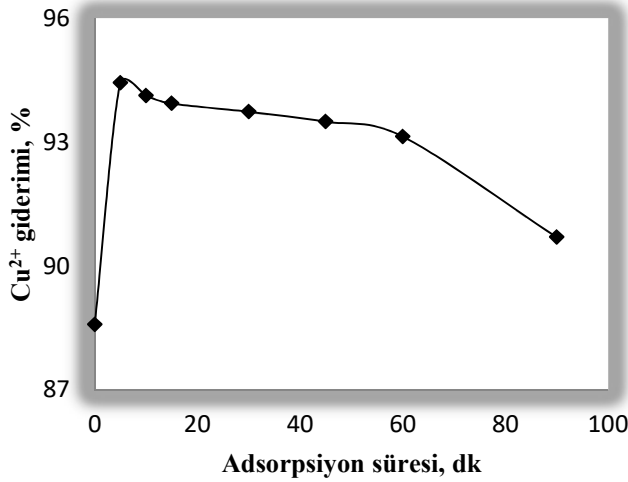
- **Adsorpsiyona sürenin etkisi**

10 mg/L derişimindeki Cu^{2+} , %3 n/n EDTA katkılı TiO_2 ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 4.14 ve Şekil 4.24’de verildi.

Çizelge 4.14. Cu^{2+} , EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Cu^{2+} derişimi: 10 mg/L, adsorbent miktarı: %4 wt/v ortam pH: 2,85)

Adsorpsiyon süresi, dk	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
0	88,58	0,22
5	94,44±0,45	0,24
10	93,13	0,24
15	93,94	0,23
30	93,74	0,23
45	93,50	0,23
60	93,14	0,23
90	90,70	0,23

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)



Şekil 4.24. Cu^{2+} adsorpsiyonu üzerine sürenin etkisi

Çizelge 4.14’de görüldüğü gibi 5-60 dk aralığında maksimum adsorpsiyon verimi sağlanmaktadır. Bu çizelge 5-60 dk arasında adsorpsiyon kapasitesinde de fazla bir değişiklik gözlenmedi. Adsorpsiyon süresi kısa olmasına rağmen, uygulanan bütün süreler için adsorpsiyon kapasitesi kristal yapıdaki EDTA- TiO_2 için düşüktür. Sonraki deneysel çalışmalarda adsorpsiyon süresi 5 dk olacak şekilde devam edildi.

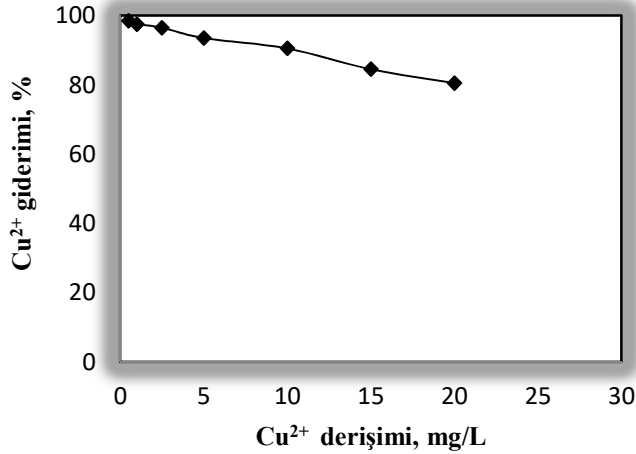
• Adsorpsiyon üzerine Cu^{2+} derişiminin etkisi

Anataz yapıda %3 n/n EDTA- TiO_2 içeren ortamda 5 dk adsorpsiyon sonrası farklı derişimlerdeki Cu^{2+} yüzde giderim oranlarını gösteren sonuçlar Çizelge 4.15 ve Şekil 4.25’de verildi.

Çizelge 4.15. Cu^{2+} ’nin, EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyonu üzerine farklı Cu^{2+} derişimlerinin etkisi etkisi (adsorbent miktarı: %4 wt/v ortam pH:2,85, süre:5 dk)

Cu^{2+} derişimi, mg/L	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
0,5	98,5	0,25
1	97,5	0,24
2,5	96,5	0,24
5	95,6	0,24
10	94,44±0,45	0,24
15	84,5	0,21
20	80,5	0,20

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)



Şekil 4.25. Adsorpsiyon üzerine Cu^{2+} derişimi

Sentezlenen materyallerin, hem atık sulardan Cu^{2+} giderimi için kullanımı; hem de farklı matriks ortamlarında bulunan düşük derişimli Cu^{2+} ’in zenginleştirmesi amaçlandığı için Cu^{2+} ’nin derişim aralığı geniş tutuldu. Çizelge 4.15’ten de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon oranı 0,5 mg/L Cu^{2+} derişimi için gözlenmekle beraber 0,5-10 mg/L Cu^{2+} derişim aralığına kadar adsorpsiyon oranlarında önemli bir azalma gözlenmedi. Ancak 10 mg/L Cu^{2+} derişiminden sonra belirgin bir azalma vardır.

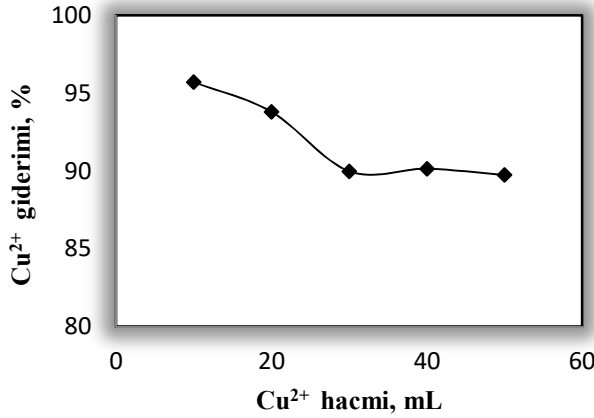
• **Cu²⁺ çözeltisi hacminin adsorpsiyona etkisi**

Farklı hacimlerdeki Cu²⁺ çözeltisinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi ve sonuçlar Çizelge 4.16 ve Şekil 4.26’de verildi.

Çizelge 4.16. Cu²⁺,nin, EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi (adsorbent miktarı:%4 wt/v, pH:2,85 süre:5 dk, Cu²⁺: 10 mg/L)

Cu ²⁺ hacmi, mL	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
10	94,44±0,45	0,24
20	93,79	0,23
30	89,97	0,22
40	90,13	0,23
50	89,73	0,22

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.26. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine Cu²⁺ çözelti hacminin etkisi

Çizelge 4.16’de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon verimi 10 mL Cu²⁺ çözeltisi için sağlanmakla birlikte, 50 mL’ye kadar önemli bir değişiklik olmadı ve %90’a kadar adsorpsiyon verimi sağlandı. Artan hacimle birlikte kapasitede de bir azalma meydana gelmedi.

Yukarıda verilen adsorpsiyon parametreleri optimize edildi ve kristal yapıdaki EDTA katkılı TiO₂ için optimum çalışma koşulları Çizelge 4.17’de verildi.

Çizelge 4.17. Kristal yapıda EDTA-TiO₂’in Cu²⁺’yi adsorbe ettiği optimum koşullar

Parametreler	Çalışma aralığı	Optimum değer
Katkılanan EDTA , % n/n	1,0-5,0	3
Adsorbent miktarı, % wt/v	0,5-4	4
Adsorpsiyon süresi, dk	0-90	5
Kirlilik derişimi, mg/L	0,5-20	10
Kirlilik hacmi, mg/L	10-50	10
Sulu ortamın pH	2-7	2,95

- **Cu²⁺ adsorpsiyonuna ortamda bulunan diğer iyonların etkisi**

Adsorpsiyon kapasitesini belirlerken, ortamda bulunan diğer iyonların (katyon, anyon ve organik matriks) varlığında çalışmak, gerçek atık su ortamlarındaki koşulları göz önüne almak açısından önemlidir. Çünkü optimum adsorpsiyon parameterleri sadece Cu²⁺ iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışılarak oluşturuldu. Bu nedenle, optimum adsorpsiyon koşullarında ortama katyon/anyon veya organik matriks eklenerek deneysel çalışmalar sürdürüldü ve adsorpsiyon oranlarındaki değişiklikler izlendi.

Organik matriks etkisi

Organik olarak nispeten düşük molekül ağırlıklı gallik asit ve büyük molekül ağırlıklı tannik asit iki farklı derişimde (10 ve 25 mg/L) ortama eklendi ve Cu²⁺'nin, sentezlenen %3 EDTA katkılanmış kristal yapılı TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırıldı. Sonuçlar, Çizelge 4.17'de verildi. Çizelge 4.18'den de görüldüğü gibi düşük molekül ağırlıklı gallik asit ve yüksek molekül ağırlıklı tannik asitin iki farklı derişimlerinin adsorpsiyon verimi üzerine farklı bir etkisi yoktur. Ancak gallik asit, Cu²⁺ adsorpsiyon oranını tannik asite göre daha fazla düşürdüğü görüldü. Ayrıca ortamda Cu²⁺'nin yanında organik moleküllerin bulunması adsorpsiyon kapasitesini değıştirmeydi.

Çizelge 4.18. EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna organik matriks etkisi (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.17)

Eklenen organik matriks	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
Gallik Asit, 10 mg/L	85,21±0,63	0,21
Gallik Asit, 25 mg/L	86,41±0,45	0,22
Tannik Asit, 10 mg/L	94,78±0,21	0,24
Tannik Asit, 25 mg/L	95,24±0,58	0,24

n:3 (X_{ort}±s)

Anyon-katyon etkisi

Atık sularda yüksek derişimlerde bulunan katyonik iyonlar; Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ ve anyonik iyonlar; PO₄³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃³⁻'in Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi iki farklı derişim için ayrıca araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 4.19'da verildi.

Çizelge 4.19. EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna anyon-kasyon matriks etkisi (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.17)

Eklenen matriks	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
Anyon-kasyon, 10 mg/L	88,71±0,74	0,22
Anyon-kasyon, 25 mg/L	89,87±0,25	0,22

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.18' den de görüldüğü gibi iki farklı derişim düzeyinde ortamda var olan kasyon ve anyonlar, Cu²⁺ adsorpsiyon oranını düşürmekte, ancak kapasiteyi etkilememektedir.

4.3.2. Adsorbe Olan Cu²⁺'in Kristal Yapılı EDTA-TiO₂ Üzerinden Desorpsiyonu

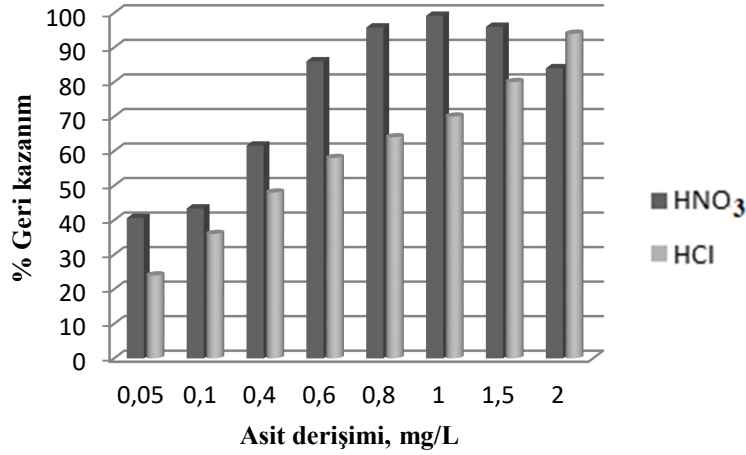
Kristal yapılı EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺'in optimum koşullar altında adsorpsiyonu (Çizelge 4.17) sonrası, desorpsiyonu yani geri kazanım çalışmalarında asidik türde birçok elüsyon çözeltisi denendi, yüzde kazanımları dikkate alınarak en iyi verimin elde edildiği elüsyon çözeltisi ile çalışmalara devam edildi.

Çizelge 4.20. Cu²⁺ desorpsiyonu çalışmasında kullanılan farklı elüsyon çözeltileri ve geri kazanım yüzdeleri (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.16, desorpsiyon süresi 30 dk)

türü	Elüsyon çözeltisi		Cu ²⁺ iyonlarının geri kazanımı, %
	derişimi, mg/L	hacmi, mL	
HNO ₃	1	10	82,93±0,19
	2		82,10±0,46
HCl	1	10	63,46±0,26
	2		87,26±0,61
H ₂ SO ₄	1	10	81,49±0,37

n:3 (X_{ort}±s)

Farklı tür ve derişimde elüsyon çözeltileri ile 30 dk sürede Cu²⁺'nin desorpsiyonu çalışıldı. Çizelge 4.20'de HNO₃ ve HCl desorpsiyon çözeltileri ile iyi verimler elde edildi. Bu iki desorpsiyon çözeltisi için detaylı olarak farklı derişimlerde desorpsiyon çalışmaları yapıldı ve sonuçları Şekil 4.27 ve Çizelge 4.20'de verildi.



Şekil 4.27. HCl ve HNO₃'nin farklı derişimlerdeki çözeltilerinin desorpsiyon verimi üzerine etkisinin grafiksel gösterimi

Çizelge 4.21.Farklı derişimlerde HNO₃ ve HCl'in Cu²⁺ desorpsiyonu üzerine etkisi (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.17, desorpsiyon süresi: 5 dk)

türü	Elüsyon çözeltisi		Cu ²⁺ iyonlarının geri kazanımı, %
	derişimi, mg/L	hacmi, mL	
HNO ₃	0,05	10	40,6±0,01
	0,1		43,4±0,12
	0,4		61,6±0,40
	0,6		86,0±0,02
	0,8		95,8±0,01
	1		99,2±0,57
	1,5		96,0±0,75
	2		84,0±0,63
HCl	0,05	10	24,4±0,45
	0,1		36,8±0,32
	0,4		48,6±0,15
	0,6		58,0±0,23
	0,8		64,7±0,78
	1		70,1±0,03
	1,5		80,8±0,54
	2		94,5±0,51

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.21'den de görüldüğü gibi Cu²⁺ için en iyi desorpsiyon verimi 1M HNO₃ elüsyon çözelti ile sağlandı. Bundan sonraki çalışmalara Cu²⁺ için desorpsiyon ve kolonun tekrar kullanılabilirlik çalışmalarına 1M HNO₃ elüsyon çözeltisi ile devam edildi.

4.3.3. Cu^{2+} Adsorpsiyonu için Kristal Yapılı EDTA- TiO_2 'in Tekrar Kullanılabilirliği

Batch teknikle adsorbe olan Cu^{2+} 'nin 1M HNO_3 çözeltisi ile desorpsiyonundan tekrar kullanılabilirliği araştırıldı. Desorpsiyon sonrası adsorbent saf su ile yıkandı ve ilk kullanımdan sonra adsorbent tozu vakum etüvünde kurutularak, tartımı alındı ve malzeme eksik ise; adsorbent tekrar eklendi. Malzeme Çizelge 4.17'de verilen optimum koşullarda 10 mg/L Cu^{2+} adsorpsiyonu için tekrar kullanıldı ve 1M HNO_3 çözeltisi ile tekrar desorpsiyon yapıldı. Adsorpsiyon-desorpsiyon sonrasında malzeme yapısında herhangi bir değişimin olup-olmadığı FT-IR analizleri ile belirlendi ve bu sonuçlar Şekil 4.5'de verildi.

Çizelge 4.22. Kristal yapıda EDTA- TiO_2 'in Cu^{2+} adsorpsiyonu için tekrar kullanım sayısı (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.16, desorpsiyon süresi 5 dk, 1M HNO_3 ile)

Kullanım sayısı	Cu^{2+} giderimi, %	Cu^{2+} geri kazanımı, %
1.	99,01±0,17	98,56±0,49
2.	81,45±0,43	90,91±0,41
3.	80,13±0,79	96,59±0,08
4.	75,29±0,58	43,75±0,15

n:3 ($\bar{X}_{\text{ort}} \pm s$)

Çizelge 4.22'den de görüldüğü gibi 3. kullanımdan sonra adsorbent materyalin etkinliği büyük oranda düşmektedir.

4.3.4. Kristal Yapılı EDTA- TiO_2 ile Düşük Derişimdeki Cu^{2+} 'in Kolondan Geri Kazanımı

Tez kapsamında sentezlenen adsorbentlerin atık sularda bulunan ve toksik özellik gösteren metal iyonlarını adsorpsiyonla uzaklaştırması hedeflenmiş olmakla birlikte; temel amaçlardan bir diğeri de FAAS ile doğrudan ölçülemeyecek kadar düşük derişimlerdeki metal iyonlarının kolon tekniği ile ayrılıp zenginleştirilmesidir. Kolonda tutunmuş olan düşük derişimli Cu^{2+} türleri, 1M HNO_3 elüsyon çözeltisiyle düşük hacimlerde toplanarak zenginleştirildi. Bulunan sonuçlar zenginleştirme faktörü ile çarpıldı.

Kolon çalışmalarında, FAAS ile doğrudan okunamayan düşük derişimlerdeki Cu^{2+} çözeltileri, yüksek hacimlerde kolondan düşük akış hızında geçirildi ve daha sonra kolondan 1M HNO_3 'in düşük hacimleriyle elüe edildi. Kolon tekniğı uygulanırken daha önce batch teknikle elde edilen optimum adsorpsiyon koşulları (Çizelge 4.17) kullanıldı. %1 wt/v adsorbent içeren kolondan, 40 mL hacimdeki 0,010; 0,25; 0,050 mg/L Cu^{2+} çözeltileri vakum aracılığıyla 0,1 mL/dk akış hızı olacak şekilde oldukça yavaş geçirildi. Kolona tutulan Cu^{2+} , 1 mL'lik hacme 1M HNO_3 elüsyon çözeltisi ile yine 0,1 mL/dk akış hızıyla toplandı. Bu şekilde yapılan düşük derişimlerdeki Cu^{2+} 'nın kolondan % geri kazanıma ilişkin sonuçlar Çizelge 4.23'de verildi.

Eser elementlerin zenginleştirme faktörü veya zenginleştirme katsayısı

$$F = \frac{QT}{QT_0}$$

F; zenginleştirme faktörü, Q_T ; zenginleştirme sonrasında cihazdan okunan eser elementin derişimi (mg/L) ve Q_{T_0} ; zenginleştirme sonrasında cihazdan okunan eser elementin derişimi (mg/L)

Çizelge 4.23. Kolondan düşük derişimlerdeki Cu^{2+} geri kazanımı (adsorbent miktarı %1 wt/v, pH:2,95, çözelti hacmi: 40 mL, akış hızı: 0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi derişimi ve hacmi: 1M HNO_3 ve 1 mL)

Kolondan geçirilen Cu^{2+} derişimleri, mg/L	Cu^{2+} geri kazanımı, %	Zenginleştirme faktörü
0,010	98,01±0,016	0,392/0,01=39,20
0,025	95,83±0,023	0,9583/0,025=38,33
0,050	97,56±0,12	1,9512/0,050=39,024

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)

Çizelge 4.23'den de görüldüğü gibi kolon uygulamasında düşük derişimlerdeki Cu^{2+} 'in geri kazanım verimi oldukça yüksektir. Ayrıca optimum koşullarda gerek organik maddelerin (*tannik asit* ve *gallik asit*) olduğu ortamda ve gerekse de inorganik katyon (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) ve anyonların (PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , I^-) olduğu ortamda matriks etkisi incelendi ve sonuçlar Çizelge 4.24'de verildi. Görüldüğü gibi matriks etkisinin düşük derişimdeki Cu^{2+} 'in kolon üzerinde deriştirilmesine ve geri kazanımına bir etkisi gözlenmedi. Ayrıca kolon üzerinde Cu^{2+} adsorpsiyonu ve geri kazanımı, batch teknikle yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre daha yüksektir ve uygulaması da daha kolay ve

hızlıdır. Süzme, ayırma, elüsyon vb. gibi işlem basamakları kolonda daha kolay uygulanmakta ve daha kısa sürede ayırma gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.24. EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺'ın kolon üzerinde adsorpsiyonuna organik ve kation-anyon matriks etkisi (adsorbent miktarı %1 wt/v, pH:2,95, çözelti hacmi: 40 mL, akış hızı: 0,1mL/dk, elüsyon çözeltisi derişimi ve hacmi:1M HNO₃ ve 1 mL)

Matriks	Matriks derişimi, mg/L	Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
Anyon-kasyon etk.	25	0,01	100,1±0,025	0,4004/0,01=40,04
Organik matriks etk.	25	0,01	100,4±0,010	0,4016/0,01=40,16

n:3 (X_{ort}±s)

4.3.5. Amorf Yapılı EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

- **Adsorbent miktarının etkisi**

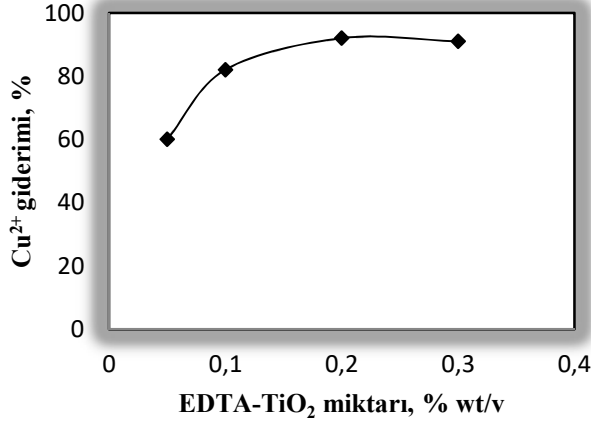
Amorf yapılı ve sulu ortamda disperse edilen %0,3 EDTA katkılı TiO₂ adsorbent miktarının, Cu²⁺'ın batch teknikle adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek için farklı adsorbent miktarlarıyla yapılan deney sonuçları Çizelge 4.25 ve Şekil 4.28'de verildi.

Çizelge 4.25. Sulu ortamda amorf yapıda EDTA-TiO₂ miktarının, Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi (Cu²⁺ derişim: 10 mg/L, ortam pH:2,95, adsorpsiyon süresi: 30dk, çözelti hacmi: 10 mL)

EDTA-TiO ₂ miktarı, % wt/v	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
0,05	60	12,00
0,10	82	8,20
0,20	92±0,04	4,60
0,30	91	3,03

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.25'de görüldüğü gibi 0,05 amorf adsorbent miktarında kapasite çok yüksek olmasına rağmen, % adsorpsiyon oranı düşüktür. Adsorbent miktarı artırıldıkça Cu²⁺ adsorpsiyon oranı artmaktadır, ancak eşitlikten hesaplanan kapasite düşmektedir ($q_{max} = \left[\frac{C_0 - C_e}{m} \right] \times V$). Hem % adsorpsiyon oranının hem de nispeten kapasitenin yüksek olduğu amorf adsorbent miktarı 0,2 wt/v bulundu ve daha sonraki çalışmalar bu adsorbent madde miktarı dikkate alınarak sürdürüldü.



Şekil 4.28. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine amorf EDTA-TiO₂ miktarının etkisi

- Ortam pH'sının etkisi**

Adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözeltinin pH'sı önemli bir parametredir. Cu²⁺'ın adsorbent yüzeyinde tutunması, Cu²⁺ ile adsorbent arasındaki elektrostatik çekim gücü, çözeltinin pH dengesine bağlıdır ve öncelikle bu parametrenin araştırılması gereklidir. Geniş bir pH aralığında, Cu²⁺ adsorpsiyonuna ilişkin sonuçlar Çizelge 4.26, Çizelge 4.27 ve Şekil 4.29'de verildi.

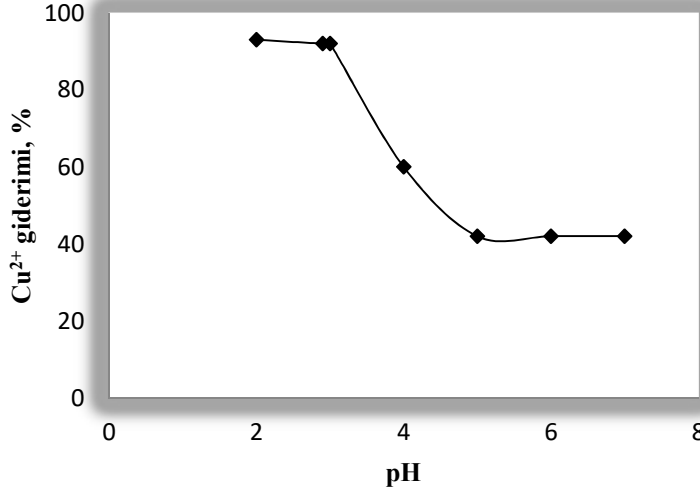
Çizelge 4.26. Cu²⁺ çözeltisi ve amorf yapılı EDTA-TiO₂'in sulu ortamdaki başlangıç pH değerleri

Çözelti	pH
10 mg/L Cu ²⁺	2,80
%0,3 EDTA-TiO ₂ sulu ortamda, %0,2 wt/v	6,14
10 mg/L Cu ²⁺ + EDTA-TiO ₂ sulu ortamda, %0,2 wt/v	2,95

Çizelge 4.27. Cu²⁺'ın, amorf EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonuna pH etkisi (Cu²⁺ derişim: 10 mg/L, adsorbent miktarı: %0,2 wt/v, süre: 30 dk, çözelti hacmi:10 mL)

pH	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
2	93	4,65
2,95 (ortam pH)	92±0,04	4,60
3	92	4,60
4	60	3,00
5	42	2,10
6	42	2,10
7	42	2,10

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.29. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

Sulu çözeltinin pH değeri geniş bir aralıkta değiştirilerek yapılan çalışmalarda, pH:2-3 arasındaki değerlerde en yüksek Cu²⁺ giderim oranı yakalanırken, pH'nın artırılmasıyla Çizelge 4.26'te görüldüğü gibi hem adsorpsiyon verimi hem de kapasite düşmüştür. Bu nedenle sonraki deneysel çalışmalar herhangi bir pH ayarı yapılmadan doğrudan adsorbent ve Cu²⁺ içeren model çözeltiler kullanılarak sürdürüldü.

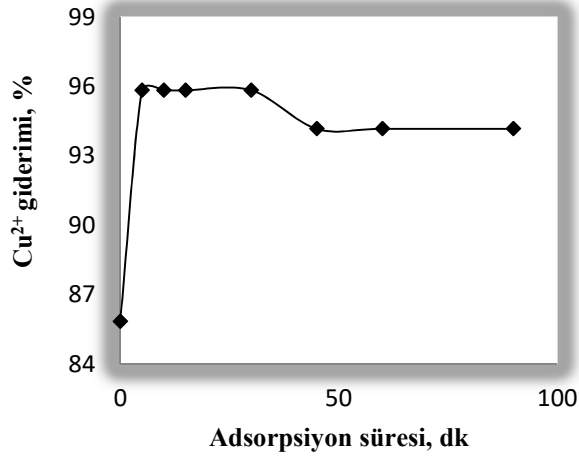
• Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

10 mg/L derişimindeki Cu²⁺, optimum miktardaki amorf yapılı %0,3 wt/v EDTA katkılı TiO₂ ile adsorpsiyonu üzerine sürenin etkisi araştırıldı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.28 ve Şekil 4.30'da verildi.

Çizelge 4.28. Cu²⁺'in, amorf EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonuna sürenin etkisi (Cu²⁺ derişim:10 mg/L, adsorbent miktarı:%0,2 wt/v, ortam pH:2,95, çözelti hacmi:10 mL)

Adsorpsiyon süresi, dk	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
0	85,83	4,29
5	95,83±0,15	4,79
10	95,83	4,79
15	95,83	4,79
30	94,17	4,71
45	94,17	4,71
60	94,17	4,71
90	94,17	4,71

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.30. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine sürenin etkisi

Çizelge 4.28’den de görüldüğü gibi 5 dakika gibi kısa bir sürede maksimum adsorpsiyon verimine ulaşıldı. Sürenin artmasıyla adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinde fazla bir değişiklik olmadı.

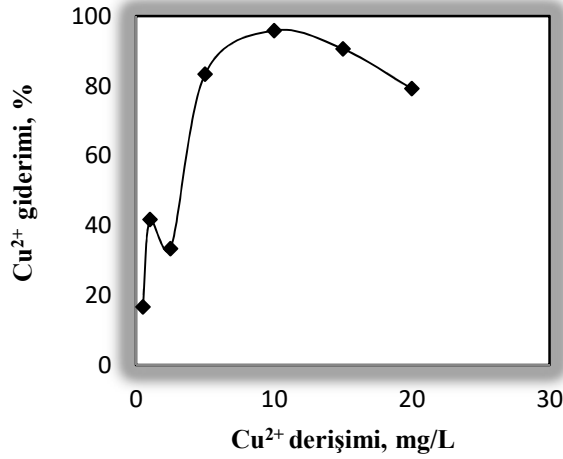
• Adsorpsiyon üzerine Cu²⁺ derişiminin etkisi

%0,3 EDTA-TiO₂ ile farklı derişimlerde bakır iyonları içeren ortamda 5 dk adsorpsiyon sonrası tutunan Cu²⁺ yüzdeleri Çizelge 4.29 ve Şekil 4.31’de verildi.

Çizelge 4.29. Cu²⁺’ın, amorf EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonu üzerine farklı Cu²⁺ derişimlerinin etkisi (adsorbent miktarı: %0,2 wt/v ortam pH:2,95, süre:5 dk, çözelti hacmi:10 mL)

Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
0,5	16,67	0,04
1	41,67	0,21
2,5	33,33	0,42
5	83,33	2,08
10	95,83±0,52	4,79
15	90,56	6,79
20	79,17	7,92

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.31. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine Cu²⁺ derişiminin etkisi

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi Cu²⁺ derişimi 10 mg/L’ye kadar artırıldığında Çizelge 4.29’dan da görüldüğü gibi hem adsorpsiyon yüzdesi hem de adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. 10 mg/L Cu²⁺ derişiminden sonra adsorpsiyon yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

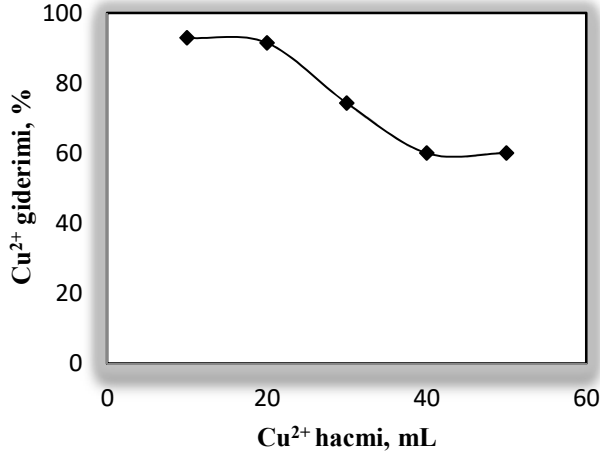
• Cu²⁺ çözelti hacminin adsorpsiyona etkisi

Farklı hacimlerdeki Cu²⁺ çözeltisinin adsorpsiyon üzerine etkisi %0,3 EDTA-TiO₂ içeren ortamda incelendi ve bu verilere ilişkin sonuçlar Çizelge 4.30 ve Şekil 4.32’de verildi.

Çizelge 4.30. Cu²⁺’in, EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi (adsorbent miktarı: %0,2 wt/v ortam pH:2,95, süre:5 dk, Cu²⁺ derişimi:10 mg/L)

Cu ²⁺ hacmi, mL	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
10	95,83±0,52	4,79
20	91,43	4,57
30	74,29	3,71
40	60,00	3,00
50	60,00	3,00

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.32. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine Cu²⁺ çözeltisi hacminin etkisi

Çizelge 4.30’da da görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği Cu²⁺ hacmi 10 mL’dir. Artan hacimle birlikte; Cu²⁺ adsorpsiyon verimi ve kapasitesi düşmektedir.

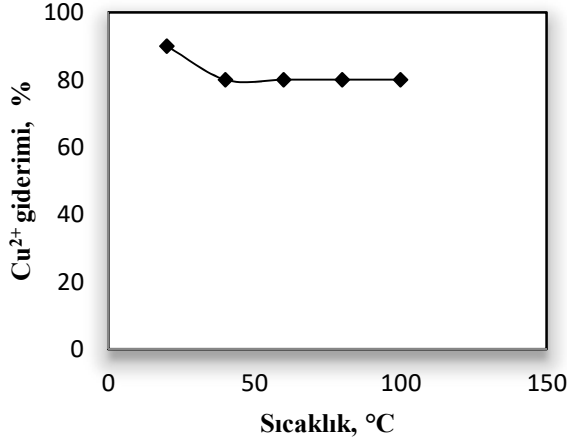
- **Adsorpsiyona çözelti sıcaklığının etkisi**

Sıcaklık adsorpsiyon verimini etkileyebilir ve adsorpsiyon izotermi için önemlidir. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında yürütülmüş olmasına rağmen, farklı sıcaklık değerlerinin Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi ayrıca araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 4.31 ve Şekil 4.33’de verildi.

Çizelge 4.31. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine sulu çözelti sıcaklığının etkisi (adsorbent miktarı: %0,2 wt/v, pH:2,95 süre:5 dk, Cu²⁺ derişimi: 10 mg/L, çözelti hacmi:10 mL)

Ortam sıcaklığı, °C	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
25	95,83±0,52	4,79
40	80	4
60	80	4
80	80	4
100	80	4

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.33. Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine sulu ortam sıcaklığının etkisi

Çizelge 4.31’de görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon verimi ve kapasitesi oda sıcaklığında görülmüştür. Çözelti sıcaklığı artırıldıkça adsorpsiyon verimi ve kapasitesi düşmüş ve 100 °C’ye kadar sabit kalmıştır.

Yukarıda verilen adsorpsiyon parametreleri optimize edildi ve amorf yapıdaki EDTA katkılı TiO₂ için optimum çalışma koşulları Çizelge 4.32’de verildi.

Çizelge 4.32. Amorf yapıda EDTA-TiO₂’in Cu²⁺’yi adsorbe ettiği optimum koşullar

Parametreler	Çalışma aralığı	Optimum değer
Katkılanan EDTA, % n/n	0,2-1	0,3
Adsorbent miktarı, % wt/v	0,05-0,3	0,2
Sulu ortamın pH	2-7	2,95
Adsorpsiyon süresi, dk	0-90	5
Kirlilik derişimi, mg/L	0,5-20	10
Sulu ortam sıcaklığı, °C	25-100	25
Kirlilik hacmi, mg/L	10-50	10

- **Cu²⁺ adsorpsiyonuna ortamda bulunan organik ve inorganik iyonların etkisi**

Saf suda hazırlanan model Cu²⁺ çözeltileriyle optimizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, amorf yapıdaki EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna ortamda bulunan inorganik ve organik iyonların etkisi tıpkı kristal yapıli EDTA-TiO₂’de olduğı gibi ayrıca araştırıldı.

Çizelge 4.33.Amorf EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna organik matriks etkisi (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.31)

Eklenen organik matriks	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
Gallik Asit, 10 mg/L	71,43±0,15	3,57
Gallik Asit, 25 mg/L	87,86±0,24	4,39
Tannik Asit, 10 mg/L	95,71±0,46	4,79
Tannik Asit, 25 mg/L	95,00±0,18	4,75

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.34.Amorf EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna anyon-kasyon etkisi (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.31)

Eklenen matriks	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mg/g
Anyon-kasyon, 10 mg/L	85,71±0,23	4,29
Anyon-kasyon, 25 mg/L	92,00±0,06	4,60

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.33’de görüldüğü gibi büyük molekül kütleli olmasına rağmen tannik asit adsorpsiyon verimini ve kapasitesini değiştirmedir. Çizelge 4.34’de ise ortamda bulunan anyon ve kasyonların adsorpsiyon verimini çok az da olsa düşürdüğü görülmektedir, fakat adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir değişiklik olmadığı görüldü.

4.3.6. Adsorbe Olan Cu²⁺’in Amorf Yapılı EDTA-TiO₂ Üzerinden Desorpsiyonu

Batch teknikle amorf yapıya adsorbe olmuş Cu²⁺’in adsorbent materyalden desorpsiyonu ve geri kazanım çalışmalarında birçok elüsyon çözeltisi denendi ve yüzde kazanımları dikkate alınarak en iyi verimin elde edildiği elüsyon çözeltisi/leri ile çalışmalara devam edildi.

Çizelge 4.35.Cu²⁺’in desorpsiyonu için kullanılan farklı elüsyon çözeltileri ve geri kazanım yüzdeleri (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.31, desorpsiyon süresi 30 dk)

Elüsyon çözeltisi			Cu ²⁺ geri kazanımı, %
türü	derişimi, mol /L	hacmi, mL	
HNO ₃	1	10	36,00
	2		36,00
	3		64,82*
HCl	1	10	20,00
	2		33,00
EDTA	0,01	10	50,63
	0,05		50,63
	0,10		50,84
NaOH	0,01	10	65,94
	0,05		62,50
	0,1		69,95
	1		50,63

*Bakırın giderimi iyi olmasına rağmen asit çözeltisinin çok derişik olması adsorbenti çözmüştür.

Farklı tür ve derişimde elüsyon çözeltileri kullanılarak 30 dk desorpsiyon süresinde bakırın batch teknikle geri kazanım verimlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.35’de verildi. Bu Çizelgede EDTA ve NaOH çözeltilerinin kullanıldığı desorpsiyon çalışmalarında daha iyi sonuçlar elde edildiği için bu çalışmalar ayrıntılı olarak incelendi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.36’da verildi.

Çizelge 4.36. Farklı derişimlerde EDTA ve NaOH çözeltileri ile amorf EDTA-TiO₂’de Cu²⁺ desorpsiyonu (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.31, desorpsiyon süresi 60 dk)

türü	Elüsyon çözeltisi		Cu ²⁺ geri kazanımı, %
	derişimi, mg/L	hacmi, mL	
EDTA	0,1	10	50,84
	0,01		76,80
	0,001		87,83±0,59
NaOH	0,1	10	94,25
	0,01		93,96
	0,001		94,25±0,25

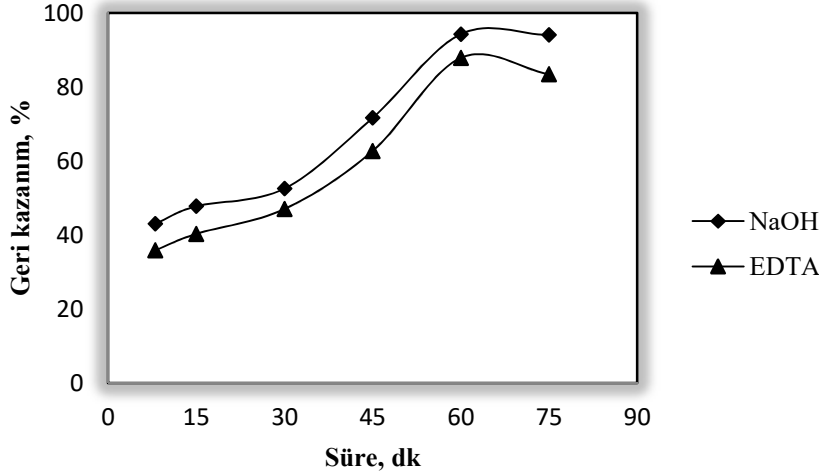
n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.36’da görüldüğü gibi desorpsiyon süresini uzatmak ve daha seyreltik NaOH ile elüsyon yapmak geri kazanım verimini artırmıştır. Desorpsiyon süresi uzatıldığında gerek EDTA ve gerekse NaOH çözeltileriyle elüsyon sonucu geri kazanım verimi artmıştır. Amorf yapılı EDTA-TiO₂’den Cu²⁺’in geri kazanımında elüsyon süresinin etkili olduğu Çizelge 4.37 ve Şekil 4.34’de görülmektedir.

Çizelge 4.37. Amorf EDTA-TiO₂’den Cu²⁺ desorpsiyonunda elüsyon süresinin etkisi (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.30)

Desorpsiyon süresi, dk	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	
	NaOH	EDTA
8	42,96	35,80
15	47,74	40,28
30	52,51	46,99
45	71,61	62,66
60	94,25±0,12	87,83±0,29
75	94,00	83,37

n:3 (X_{ort}±s)



Şekil 4.34.Amorf EDTA-TiO₂'den, 0,001M NaOH ve EDTA kullanarak Cu²⁺ desorpsiyonuna sürenin etkisi

4.3.7.Cu²⁺ Adsorpsiyonu için Amorf yapılı EDTA-TiO₂'in Tekrar Kullanılabilirliği

Cu²⁺'in amorf %0,3 EDTA-TiO₂'den 0,001M NaOH veya EDTA çözeltisiyle desorpsiyonundan sonra Cu²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği test edildi. Elüsyon amacıyla kullanılan EDTA ile Cu²⁺ arasında çalışmalar süresince pH aynı olduğundan tekrar kullanımlarda ayrıca bir pH ayarlaması yapılmadı. Ancak NaOH elüsyon çözeltisi olarak kullanıldığında, desorpsiyondan sonra materyalin pH'ı tekrar başlangıç pH'a getirildi.

10 mg/L Cu²⁺ çözeltisi optimum şartlar altında (Çizelge 4.31) amorf yapılı EDTA-TiO₂ üzerinde batch teknikle adsorbe edildi ve daha sonra tutulan Cu²⁺, 0,001 M NaOH veya EDTA çözeltileri ile desorbe edildi. Desorpsiyondan sonra adsorbent toz vakum etüvünde kurutuldu, tartıldı ve adsorbent miktarı azalmış ise tekrar başlangıç miktarına getirebilmek için adsorbent malzeme eklendi. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları sonrasında amorf materyalde herhangi bir değişimin olup-olmadığı FT-IR analizleri ile belirlendi ve sonuçlar Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verildi. Sentezlenen amorf materyalin Cu²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanımına ilişkin veriler ise Çizelge 4.38'de verildi.

Çizelge 4.38. Amorf yapıda EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanım sayısı (Optimum adsorpsiyon koşullarında Çizelge 4.31’de desorpsiyon süresi 60dk)

Kullanım sayısı	Elüsyon Çözeltilisi			
	0,001 M EDTA		0,001 M NaOH	
	Cu ²⁺ giderimi, %	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	Cu ²⁺ giderimi, %	Cu ²⁺ geri kazanımı, %
1	96,00±0,11	87,83±0,03	96,00±0,01	94,25±0,46
2	82,78±0,49	66,98±0,18	90,00±0,07	76,80±0,51
3	83,37±0,62	50,53±0,76	90,11±0,48	62,32±0,46
4	89,58±0,74	43,75±0,61	94,11±0,16	50,00±0,75

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.38’den görüldüğü gibi batch teknikle amorf materyal tekrar kullanıldığında, elüsyon çözeltisi olarak NaOH kullanıldıysa, adsorpsiyon verimi fazla düşmezken, desorpsiyon verimi oldukça düşmüştür. 4. kullanımda adsorpsiyon oranı yükselmiş gibi görünse de bunun sebebi; NaOH ile yüzeyden iyi elüsyon gerçekleşmediği için kolonda 3. kullanımdan kalan Cu²⁺ iyonları adsorpsiyona katkıda bulunabilir. Gerek EDTA ve gerekse NaOH ile Cu²⁺’in elüsyon oranları birinci kullanımdan sonra azaldı ve adsorpsiyon verimi de nispeten düştü.

4.3.8. Amorf Yapılı EDTA-TiO₂ ile Düşük Derişimdeki Cu²⁺’in Kolondan Geri Kazanımı

FAAS ile doğrudan okunamayacak kadar düşük derişimdeki bakır çözeltilerini deriştirmek amacıyla; %1 wt/v amorf adsorbent malzemesi kolona dolduruldu ve 80 mL hacimde 0,010; 0,025; 0,050 mg/L model Cu²⁺ çözeltileri kolondan geçirildi. Kolona tutunmuş olan Cu²⁺ ise; 2 mL 0,001M NaOH elüsyon çözeltisi ile toplandı ve % geri kazanım sonuçları Çizelge 4.39’da verildi.

Çizelge 4.39. Amorf yapılu EDTA-TiO₂ adsorbenti ile kolondan düşük derişimlerdeki Cu²⁺ geri kazanımı (ads. mikt.%1 wt/v, pH:2,95, çözelti hacmi:80 mL, t:0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi 0,001M NaOH, 2 mL)

Kolondan geçirilen Cu ²⁺ çözeltileri, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
0,010	99,01±0,02	0,396/0,01=39,600
0,025	98,83±0,18	0,9883/0,025=39,532
0,050	98,56±0,15	1,9712/0,050=39,424

n:3 (X_{ort}±s)

Ayrıca optimum koşullarda gerek organik maddelerin (*tannik asit ve gallik asit*) gerekse de inorganik katyon (*Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺*) ve anyonların (*PO₄³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, I⁻*) olduğu ortamda matriks etkisi incelendi ve sonuçlar Çizelge 4.40’da verildi.

Çizelge 4.40. Amorf EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺'in kolonda adsorpsiyonuna organik ve katyon-anyon matriks etk. (ads. mikt.%1 wt/v, pH:2,95, çöz hacmi:80 mL, t: 0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi 0,001M NaOH, 2 mL)

Matriks	Matriks derişimi, mg/L	Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
Anyon-katyon etk.	25	0,01	99,45±0,28	0,3978/0,01=39,78
Organik matriks etk.	25	0,01	98,75±0,59	0,3950/0,01=39,50

n:3 (X_{ort}±s)

4.3.9. Ticari Reçine ile (Dowex-50X8) Cu²⁺'in Ayrılması

Dowex-50X8 kuvvetli asidik bir katyon değıştirici ticari reçine olup; 20-50 mesh'lik bir partikül büyüklüğüne sahiptir. Sentezlenen adsorbentlerin karşılaştırılması için kullanıldı. Reçine önce 0,2M HNO₃ ve ardından saf su ile muamele edilerek şartlandırıldı ve ardından 1,00 g reçine, iç çapı 1 cm olan polietilen kolonlara dolduruldu. Kolon doldurulduktan sonra saf suyla yıkandı ve bu kolon, model çözeltilerden Cu²⁺'in ayrılması için kullanıldı. Kolonda adsorplanan katyonik bakırın miktarı, kolonun 2M HNO₃ ile elüsyonundan sonra, FAAS ile belirlendi. Analiz sonuçlarına ilişkin veriler Çizelge 4.41'de verildi.

Çizelge 4.41.Dowex-50X8 reçinesinde Cu²⁺ geri kazanımı (adsorbent miktarı: %1, pH:2,95, çözelti hacmi:10 mL, akış hızı:0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi 2 M HNO₃, 10 mL)

Adsorbent	Kolona eklenen Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Kolondan kazanılan Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %
Dowex-50X8	10	7,20±0,15	73,06±0,25

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 4.41'de görüldüğü gibi Cu²⁺, ticari reçineden geri kazanımı tez kapsamında sentezlenen EDTA katkılı amorf veya kristal yapılu TiO₂'e göre düşüktür.

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı adsorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarının değışimi izlenerek "adsorpsiyon izotermi" adı verilen eğriler elde edilir. Alternatifler arasından en uygun adsorbenti seçmek, bir filtre içindeki adsorbentin ömrünü tespit etmek ve Adsorbentin geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılabilirler.

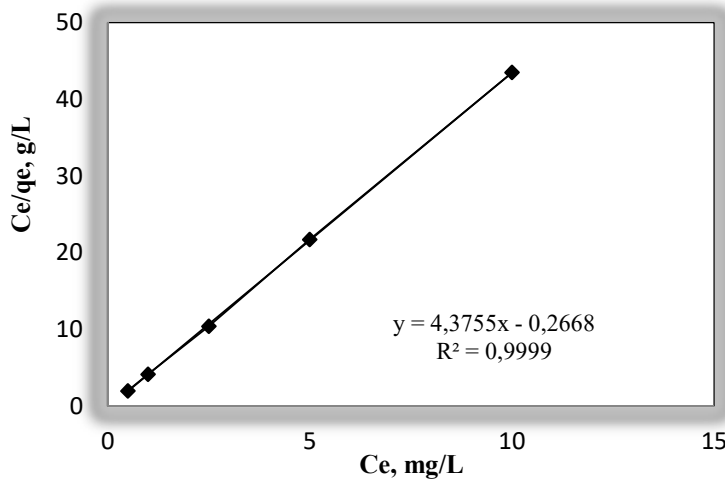
Belli bir sistem hakkında bilgi elde etmenin en sık kullanılan yolu, sabit sıcaklıkta derişimin (veya basıncın) fonksiyonu olarak yüzeydeki adsorbent miktarının ölçüldüğü deneyler yapmak ve daha sonra q_e 'ye (adsorbentin birim kütlesinin adsorpladığı adsorbent miktarı) C_e 'ye (çözeltilerden adsorpsiyon prosesinde dengedeki çözünmüş derişimi) karşı grafiğe geçirmesi işlemidir.

EDTA-TiO₂ adsorbent malzemeleri ile Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için adsorpsiyon izotermi çıkarıldı. Kristal ve amorf yapıları adsorbent malzemelerinin sol miktarları sırasıyla %2 (0,2 g) ve %0,2 (0,02 g) olacak şekilde Cu²⁺ 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 15; 20 mg/L'lik 10 mL çözeltileri hazırlandı. Optimum koşullarda (kristal yapı ve amorf yapının koşulları farklı) adsorpsiyon sonrası sulu çözeltide kalan denge derişimleri olan C_e 'ye karşılık C_e/q_e grafiğe geçirildi. Grafiğin eğiminden maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Langmuir çizgisel izoterm grafikleri Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 ve elde edilen adsorpsiyon verileri Çizelge 4.42'de verildi.

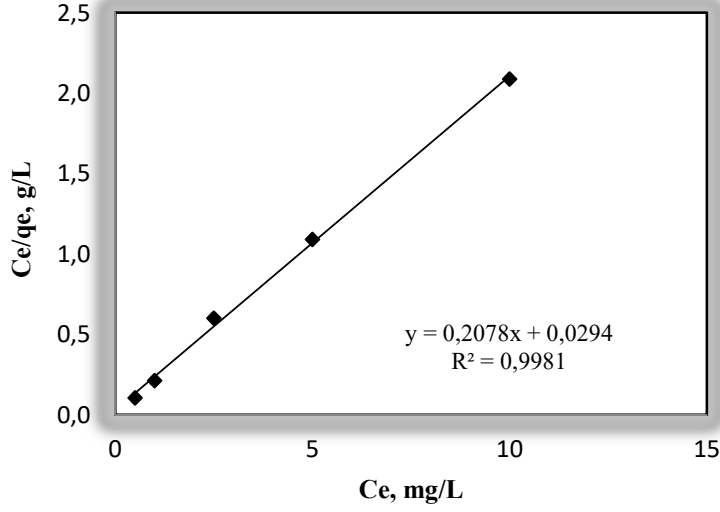
Çizelge 4.42. Optimum koşullar altında teorik olarak hesaplanan ve Langmuir çizgisel izoterm ile bulunan bakır iyonunun adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorbent	Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g	
	Teorik olarak hesaplanan	Langmuir izoterm ile bulunan
k-EDTA-TiO ₂	0,24	0,24
a-EDTA-TiO ₂	4,79	4,81

k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapıları EDTA-TiO₂



Şekil 4.35. Kristal yapı EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm grafiği

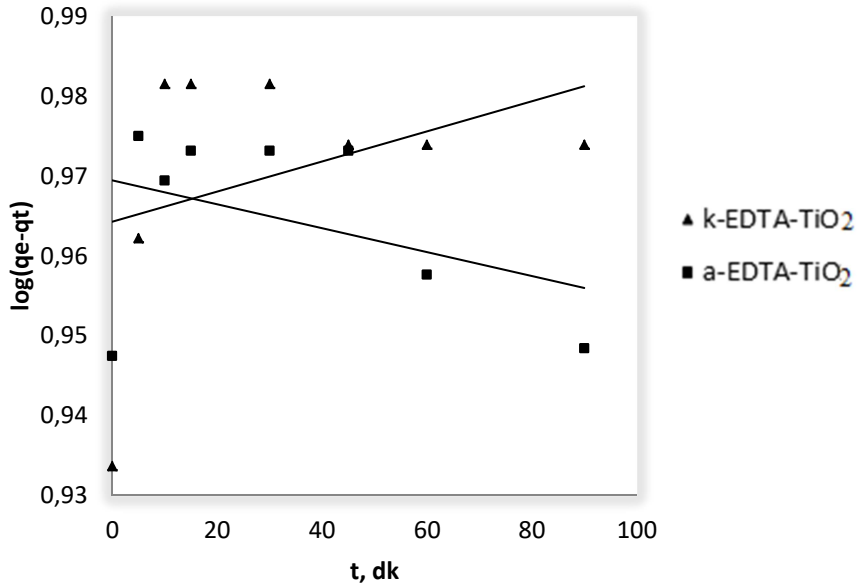


Şekil 4.36. Amorf yapılı EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺ adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir çizgisel izoterm grafiği

4.5. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Pseudo Birinci Derece Hız Modeli

Cu²⁺'in kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂ üzerine adsorpsiyonu için uygulanan Pseudo birinci derece hız denklemi grafiği ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.37 ve Çizelge 4.43'de verildi.



Şekil 4.37. Cu²⁺'in EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonu için pseudo birinci derece hız denklemi

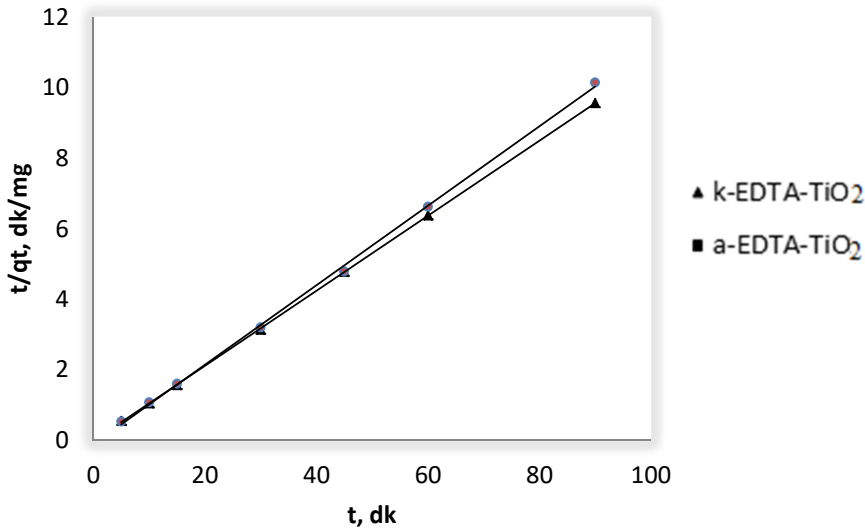
Bu çalışmadaki grafik $\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$ formülüne göre çizildi ve hesaplamalar aşağıda verildi. Formüldeki q_e : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_1 : 1.derece hız sabiti (1/dk)

Çizelge 4.43. Cu^{2+} 'in EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonu için pseudo birinci derece hız denklemi

	q_e	k_1	R^2
k-EDTA-TiO ₂	9,21	$-4,606.10^{-4}$	0,1326
a-EDTA-TiO ₂	9,32	$-2,303.10^{-4}$	0,1600

Pseudo İkinci Derece Hız Modeli

Cu^{2+} 'in kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂ üzerine adsorpsiyonu için uygulanan Pseudo birinci derece hız denklemi grafiği ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.38 ve Çizelge 4.44'de verildi.



Şekil 4.38. Cu^{2+} 'in EDTA-TiO₂ ile adsorpsiyonu için pseudo ikinci derece hız denklemi

Bu çalışmadaki grafik $\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ formülüne göre çizildi ve hesaplamalar aşağıda verildi. Formüldeki q_e : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi(mg/g), q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi(mg/g), k_2 : 2. derece hız sabiti (1/dk)

Çizelge 4.44. Cu^{2+} 'in EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyonu için pseudo ikinci derece hız denklemi

	q_e	k_2	R^2
k-EDTA- TiO_2	8,88	-0,11	0,9992
a-EDTA- TiO_2	9,40	-0,60	1

Grafiklerden elde edilen verilerle yapılan hesaplamalar Çizelge 4.43 ve Çizelge 4.44 verildi. Çizelgelerde görüldüğü gibi, Cu^{2+} iyonlarının kristal ve amorf yapılı EDTA- TiO_2 üzerindeki adsorpsiyonu Pseudo ikinci derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Bu hız denklemi; elektrostatik etkileşim, adsorpsiyon-desorpsiyon ve iyonlarla yüzey fonksiyonel grupları arasındaki kimyasal etkileşimdir. Ayrıca Cu^{2+} iyonları için grafiklerden elde edilen R^2 değerleri amorf yapılı EDTA- TiO_2 için 1 ve kristal yapılı EDTA- TiO_2 için 1'e oldukça yakındır.

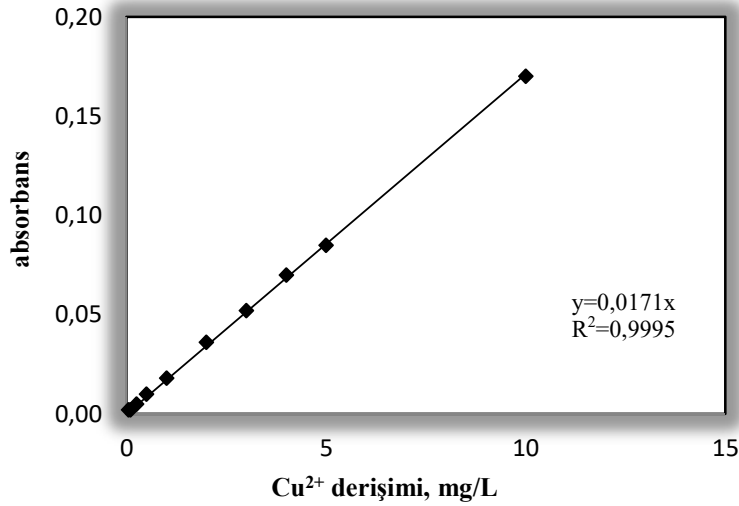
4.6. Sentezlenen EDTA Katkılı TiO_2 Materyallerinin Analitik Performansı

EDTA- TiO_2 'den %1 wt/v oranında içeren 0,05-10 mg/L derişim aralığında bir seri Cu^{2+} çözeltisi hazırlandı, sentifüjlendi ve FAAS ile 324,8 nm'de absorbans değerleri okutularak, kalibrasyon grafiğı oluşturuldu. Kalibrasyon değerleri ve grafiğı Çizelge 4.45 ve Şekil 4.39'da verildi.

Çizelge 4.45. Matriks ortamındaki Cu^{2+} 'in FAAS ile tayinine ilişkin validasyon değerleri

Cu^{2+} derişimi, mg/L	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
0,25	0,002±0,00045	y=0,0171x R ² =0,9995 Çalışma aralığı: 1-10 mg/L
0,50	0,002±0,00016	
1	0,005±0,00148	
2	0,010±0,0078	
3	0,015±0,0025	
4	0,020±0,0080	LOD: 0,25 mg/L LOQ: 0,50 mg/L
5	0,040±0,0017	
10	0,080±0,0051	

n:10 ($\bar{X}_{ort} \pm s$)



Şekil 4.39. FAAS ile oluşturulan Cu²⁺ çözeltilerinin kalibrasyon grafiğı (%1 wt/v adsorbent içeren ortamda, λ : 324,8 nm)

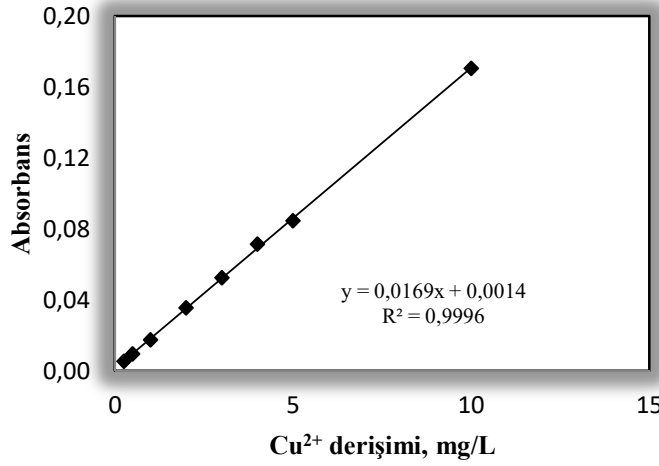
Standart Cu²⁺ çözeltileriyle elde edilen kalibrasyon grafiğinin, $R^2 = 0,9995$ 'dir (Şekil 4.39). Aynı grafik kullanılarak ölçülebilen en düşük derişim dedeksiyon limiti (LOQ) olarak kabul edildi ve lineer çalışma aralığı 1-10 mg/L olarak bulundu.

Ortamda adsorbent yok iken; Cu²⁺ içeren saf su kullanılarak oluşturulan kalibrasyon grafiğı aşağıda Şekil 4.46'de verildi.

Çizelge 4.46. Matriks etkisinin olmadığı ortamda Cu²⁺'in FAAS ile tayinine ilişkin validasyon değerleri

Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
0,25	0,0055±0,00071	$y=0,0169x+0,0014$ $R^2=0,9996$ Çalışma aralığı: 1-10 mg/L LOD: 0,25 mg/L LOQ: 0,50 mg/L
0,50	0,0095±0,00048	
1	0,0175±0,0027	
2	0,0355±0,0012	
3	0,0525±0,0076	
4	0,0715±0,0026	
5	0,0845±0,0079	
10	0,1705±0,0053	

n:10 ($\bar{X}_{ort} \pm s$)



Şekil 4.40. FAAS ile oluşturulan Cu²⁺’ın sulu kalibrasyon grafiğı (λ:324,8 nm)

Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’deki Cu²⁺’ye ait kalibrasyon grafikleri karşılaştırıldığında, Cu²⁺’ın sulu kalibrasyon grafiğinin R²=0,9996, iken, matriks olarak adsorbent içeren ortamda çizilen kalibrasyon grafiğinin R²=0,9995’dir. Yani matriksin santrifüjlenerek ortamdan ayrılmasıyla doğrusal bir kalibrasyon grafiğı elde edildi ve böylece FAAS ile ölçümlerde matriks etkisi giderilmesi sağlandı.

4.7. Metodun Doğruluğunun Standart Referans Madde (CRM) İle Belirlenmesi

Sentezlenen adsorbent materyaller kullanılarak geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, NIST 1547 peach leaves, IAEA 359 cabbage ve GBW07605 tea leaves standart referans maddeleri kullanıldı. Çizelge 3.8’de verilen mikrodalga çözünürleştirme programı uygulandı. Elde edilen her bir referans maddeyi içeren asidik çözeltiler, optimum koşullarda kolona doldurulmuş olan amorf yapıdaki EDTA-TiO₂ adsorbent maddesi üzerinden geçirildi ve adsorbente adsorbe olan Cu²⁺ iyonları 0,001M NaOH elüsyon çözeltisi ile desorbe edildikten sonra elüsyon çözeltisindeki Cu²⁺ derişimleri FAAS ile okundu. Bulunan Cu²⁺ derişimleri Çizelge 4.47’de verildi.

Çizelge 4.47. Çözünürleştirilmiş CRM standart çözeltilerinde adsorpsiyon sonrası elüsyon çözeltisine geçen Cu²⁺ derişimleri (ads. mikt: %1wt/v, örnek hacmi: 3 mL, desorp. çözeltisi 0,001M NaOH, 3 mL)

CRM	Referans değer,mg/kg	Ölçülen değer, mg/kg	Cu ²⁺ geri kazanımı, %
NIST 1547 peach leaves	3,70±0,40	3,63±0,07	98,108
IAEA 359 cabbage	5,67±0,18	5,58±0,35	98,412
GBW07605 tea leaves	17,3±1,00	17,12±0,50	98,960
n:3 (X _{ort} ±s)			

4.8. Gerçek Örnek Analizleri

Geliştirilen yöntem ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi musluk suyu örneğine belirli derişimde Cu^{2+} çözeltileri ilave edilerek (spike) sentezlenen amorf yapıdaki EDTA-TiO₂ üzerinde adsorplanan Cu^{2+} geri kazanım verimleri bulundu.

Çizelge 4.48. Musluk suyu örneklerine Cu^{2+} eklendikten sonra geri kazanım oranları (adsorbent miktarı: %1wt/v, örnek hacmi: 10 mL, desorpsiyon çözeltisi 0,001 M NaOH, 1 ve 10 mL)

Adsorbent	Kolona eklenen Cu^{2+} derişimi, mg/L	Cu^{2+} geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
k-EDTA-TiO ₂	10	95,01±0,78	-
k-EDTA-TiO ₂	0,01	91,45±0,15	0,09145/0,1=90,145
a-EDTA-TiO ₂	10	94,70±0,64	-
a-EDTA-TiO ₂	0,01	90,52±0,56	0,09052/0,1=90,052

n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$), k-ve a-EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapıli EDTA katkıli TiO₂

Düşük derişimli 0,01 mg/L Cu^{2+} çözeltisi kolonda geçirilip, elüsyon çözeltisi ile yaklaşık 100 kat zenginleştirilerek FAAS'de okutuldu. Çizelge 4.48'de görüldüğü gibi kristal ya da amorf yapıda olup EDTA katkılanan TiO₂ ile doldurulan kolonlarda çeşme suyuna eklenen iki farklı Cu^{2+} derişim için de geri kazanım oranları oldukça iyidir. Ancak amorf yapıda olan materyalin adsorpsiyon kapasitesi daha iyi olduğı için ayırma ve zenginleştirme için daha uygun olduğı düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyon Sonuçları

Atık sulardan Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması veya farklı matriks ortamlarından Cu^{2+} ayrılması ve zenginleştirilmesi amacıyla; reflaks yöntemle sentezlenen kristal anataz EDTA katkılı/katkısız TiO_2 ile sol-jel yöntemle sentezlenen amorf EDTA katkılı/katkısız TiO_2 'in karakterizasyonuna ilişkin veriler topluca aşağıda Çizelge 5.1'de verildi.

Çizelge 5.1. Sentezlenen TiO_2 örneklerinin bazı fiziksel özellikleri

Materyal	XRD Faz ve kristal boyut dağılımı, nm	BET yüzey alanı, m^2/g Gözenek hacmi, cm^3/g Gözenek boyutu, Å	Hidrodinamik çap, nm	UV-Vis Spekt.	
				λ , nm	E_{bg} , eV
k- TiO_2	Anataz, 11,4	237,38 0,299064 50,39480	437,7	400,01	3,10
k- EDTA- TiO_2	Anataz, 9,8	246,29 0,383655 62,30650	601,4	407,06	3,05
a- TiO_2	amorf	333,98 0,185187 22,1794	743,8	418,83	2,96
a-EDTA- TiO_2	amorf	253,09 0,143980 22,7554	888,6	430,59	2,88
Degussa P25*	%80anataz %20 rutil	54,50 0,2500 175,00	-	394,00	3,15

*: Kanna vd., 2005, k- ve a- EDTA- TiO_2 ; kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO_2

XRD sonuçları;

Sentezlenen kristal yapılı EDTA katkılı/katkısız TiO_2 'lerin toz kırınım XRD desenleri Şekil 4.1'de görülmektedir. Bu şekilde bulunan 2θ değerleri, uluslararası standart PDF# 21-1272 verileri (Bala vd., 2005) ile uyuşmaktadır; anataz kristal formdaki TiO_2 için belirlenen (101), (004), (200) ve (211) kristal yansımalarına karşılık geldiği belirlendi. Bu toz kırınım XRD desenlerine göre, bu malzemeler anataz formundadır. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi Scherrer eşitliğinden ($D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$) hesaplanan ortalama kristal büyüklükleri katkılı/katkısız TiO_2 için sırasıyla 11,4 nm ve

9,8 nm'dir. TiO₂'li ortama EDTA'nın katkılanması, kristal boyutu bir miktar küçültmüştür. Kristal boyut küçüldüğünde yüzeyler birbirine yaklaşır ve dolayısıyla yüzeyde gerçekleşen "absorbsiyon" artacağından, ara yüz taşıyıcıların transfer hızındaki artıştan dolayı etkin bir fotokatalitik aktivite söz konusu olacaktır. Kristal boyutun belli bir değerin altına düşmesi (<6 nm vs.) yüzeylerin birleşmesi yani rekombinasyon (e^-/h^+) tehlikesi vardır (Weiguang vd., 2013). Amorf yapının oluşturulması hedeflenen EDTA katkılı/katkısız TiO₂'lerin Şekil 4.2'de toz kırınım XRD desenleri görülmektedir. Şekilde görülen $2\theta=25,28^\circ$, $37,86^\circ$ karşılık gelen (101), (004) fazlar, kristal TiO₂ toz kırınım XRD desenleri ile uyuşmakla birlikte pik şiddetleri az ve tamamen amorf yapının olduğu söylenebilir. Amorf yapıların kristal boyutu hesaplanamadı.

SEM ve EDX analiz sonuçları;

Kristal ve amorf yapıdaki EDTA katkılı ve katkısız TiO₂ materyallerin SEM ve EDX görüntüleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verildi.

Şekil 4.8'deki kristal yapıya EDTA katkılı ve katkısız TiO₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm partiküllerin homojen dağılımlı ve üniform küresel nanopartiküller olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde ölçülen partikül büyüklükleri saf TiO₂ için 61,50-83,24 nm iken, EDTA katkılı TiO₂ için 156,9-235,1 nm'dir. EDTA katkılı TiO₂ nanopartiküller küresel olmasına rağmen, az da olsa aglomerasyonla bazı yerlerde, yığılma ve topaklanmaların olduğu ve dolayısıyla partikül boyutlarının arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, katkılanan EDTA, yüzey morfolojisinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görüldü.

Şekil 4.9'daki SEM görüntüleri incelendiğinde; saf TiO₂'in nispeten homojen dağılımda ve düzensiz küresel taneciklere sahip olduğu görülmektedir. Amorf yapıda düzenli bir kristal örgü olmadığı için XRD ölçümlerinden kristal büyüklüğü bulunamadı. Bu nedenle, SEM görüntülerinden partikül büyüklüğü bulunmaya çalışıldı. %0,3 oranında EDTA'nın TiO₂ yapısına katkılanmasıyla, taneciklerde topaklanma ve kümeleşmeler sonucunda büyük partiküllerin olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda TiO₂'in partikül boyutu 143,7-493,1 nm aralığında olmasına rağmen, EDTA'nın katkılanmasıyla oluşan aglomerasyon sonucunda partikül boyutları 447,9-856,5 nm

aralığına kadar büyümüştür. Amorf yapılı TiO_2 'in partikül boyutları, kristal yapılı TiO_2 'e göre oldukça artmıştır.

EDTA'nın TiO_2 'li ortama % mol cinsinden katkılanma oranı; kristal ve amorf yapılı malzeme için sırasıyla %3 ve %0,3'dür (Çizelge 4.9). Yapıya katkılanan EDTA'nın kütlece yüzde kaçının katkıldığını görmek için, malzemelerin EDX'ları çektilirdi. Bu sonuçlara ilişkin verilen Çizelge 5.2'de verildi.

Çizelge 5.2. Amorf ve kristal yapılı saf TiO_2 ve EDTA katkılı TiO_2 'ye ait EDX sonuçları

Elementler	Bileşik yapısında bulunan kütlece element yüzdesi (% wt)			
	k- TiO_2	k-EDTA- TiO_2	a- TiO_2	a-EDTA- TiO_2
N	-	2,93	-	0,23
C	4,80	3,19	7,77	7,77
O	23,66	40,00	44,54	44,55
Cl	3,41	1,50	-	-
Ti	68,13	52,39	47,70	47,75
$\Sigma\%$	100,00	100,01	100,01	100,30

k- ve a-EDTA- TiO_2 : Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO_2 , -: Yapıda bulunmayan element

EDX sonuçlarına bakıldığında; kristal TiO_2 'de beklendiği gibi Ti yüzdesi daha yüksek iken, yapıya EDTA'nın katkılanmasıyla Ti yüzdesi düşmüştür, oksijen oranı artmış ve azot (N) yapıya girmiştir. Bu sonuçlara göre katkılama sonrası EDTA'nın yapıya girdiği görülmektedir. Amorf TiO_2 'e EDTA'nın katkılanması sonucunda yapıda N elementi görülmekte ancak katkılı ve katkısız TiO_2 'deki oksijen miktarı hemen hemen aynı kalmaktadır. Bunun sebebinin; katkılama oranının kristal yapılı TiO_2 'e göre amorf yapıda 10 kat daha düşük olması (yalnızca %0,3) ve kristal yapılı TiO_2 'in sentezinde ısı işlem uygulanırken amorf yapılı TiO_2 'nin sentezinin oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.3. EDTA'nın gerçekte TiO_2 'li ortama katkılanması

EDTA'nın TiO_2 'ye katkılanma oranı, % n/n	Katkılanan EDTA mikt., g	Yapıdaki N mikt., g	Yapıda N mikt., %wt	EDX'a göre N mikt., % wt	% Katkı
Kristal yapı için; 3	0,5499	0,04199	7,53	2,93	%38
Amorf yapı için; 0,3	0,0195	0,0043	7,52	0,23	%3,14

Çizelge 5.3'e göre; %3 (n/n) EDTA'nın TiO_2 'e katkılanması ile ortamda olması gereken N miktarı nominal %7,53 g'dır. Ancak sentez sonrası EDX sonucuna göre;

yapıda yer alan N miktarı kütlece 2,93 g'dır ve EDTA %38 oranında katkılanmıştır. Amorf yapıda ise %0,3 (n/n) EDTA sentez ortamına eklendiğinde, TiO_2 'de olması gereken nominal N miktarı %7,52 g iken, EDX sonucuna göre yapıda bulunan N miktarı kütlece 0,23 gramdır ve EDTA, kütlece %3,14 oranında amorf yapıya katkılanmıştır.

FT-IR analiz sonuçları;

Şekil 4.3'de, kristal yapılı saf TiO_2 , %3 EDTA- TiO_2 nanopartikülleri ve katı haldeki EDTA'ya ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. %3 EDTA- TiO_2 spektrumu incelendiğinde, saf TiO_2 spektrumunda yer almayan yeni piklerin olduğu görülmektedir. 3100 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} dalga boyuna karşılık gelen sırasıyla C-H gerilme, C=O gerilme titreşimi ve karboksilat gruplarına bağlı O-H piki görülmektedir (Liu vd., 2013; Sun vd., 2014). Bu piklerin EDTA molekül pikleri ile örtüştüğü gözlenmektedir. Bu da reflaks sentez sonrası TiO_2 kristal yapısına EDTA'nın girdiğini göstermektedir.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de yer alan kristal ve amorf yapıdaki EDTA- TiO_2 'in, FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında; anataz kristal yapı oluşturulurken reflaksta uygulanan nispeten yüksek sıcaklıkla, amorf yapıda var olan bazı pikler kaybolmuştur ve bazı piklerin şiddetleri azalmıştır. Üstelik amorf yapıda katkılanan EDTA oranı kristal yapıda katkılanana oranla 10 kat daha düşüktür.

Şekil 4.4'de saf TiO_2 'nin 1129 cm^{-1} deki pikinin şiddetinde, yapıya EDTA'nın katkılanmasıyla azalma görülmüştür. Amorf yapının oluşmasında yüksek sıcaklık uygulanmadığı halde EDTA yapıya girmiştir. FT-IR analiz sonuçlarına göre; Ti ve hidroksil grupları arasında koordinasyon bağı ile EDTA molekülünün TiO_2 nanopartikül yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış olduğu görülmektedir.

BET yüzey alanı ölçüm sonuçları;

Sentezlenen tüm materyallerin BET yüzey alanları, gözenek hacmi ve gözenek boyutuna ilişkin tüm veriler Çizelge 5.1'de verildi. Sentezlenen tüm malzemelerin BET yüzey alanları, ticari olarak satılan Degussa P25'nin BET yüzey alanından oldukça büyüktür. Özellikle amorf yapılı malzemelerin, kristal yapılı malzemelere göre, BET yüzey alanları daha büyük, gözenek hacmi ve gözenek boyutu daha küçüktür. BET

yüzey alanının büyük olması, gözenek hacmi ve boyutunun küçük olması yani; gözenekli malzemelerin; hem adsorpsiyonu hem de fotokatalitik etkinliği artırır (Buddee vd., 2011).

Adsorbent boyutuna bağlı olarak malzemeler, 20Å altında mikro gözenekli, 20-200 Å arasında mezo gözenekli, 200 Å'ın yukarısında makro gözenekli yapılara sahip olabilirler. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Mezo gözenekli yapıların adsorpsiyon ve desorpsiyon olayını hızlandırır. Adsorplama gücü yüksek olan katılar, genellikle mezo gözenekli yapıya sahiptirler. Çizelge 5.1'deki gözenek boyutu dikkate alınacak olursa, mezo gözenekli yapıdadır. Degussa P25 ise; makro gözeneklidir ve adsorpsiyon yeteneği zayıftır. Gözeneklilik artıkça, kirlitici moleküllerin fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonunu artıracığından ve serbest radikal oluşturacak yüzeylerinde artmasıyla fotokatalitik aktivite artar. Ayrıca fotokatalitik yükseltgenme esnasında oluşan toksik reaksiyon ara ürünlerini de adsorbe ederek, mineralizasyon oranını yükseltir. Organik kirleticiler ile daha iyi bir temas sağlanır. Organik kirleticilerin giderimindeki engellerin azaltılmasında iyi bir yaklaşım olabilir (Kanna vd., 2008; Alipour vd., 2018). Ayrıca amorf yapılı TiO₂'ye EDTA'nın sentez ortamına katılanması ile BET yüzey alanı küçülmüştür, bu durum literatör ile uyumludur (Buddee vd., 2011).

Partiküllerin hidrodinamik çapına ilişkin sonuçları;

Sentezlenen malzemelerin ölçülen hidrodinamik çaplarına göre partikül boyut dağılımları Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bu verilere göre; katkılı malzemelerin katkısızlara; amorf yapılı malzemelerin, kristal yapılı malzemelere göre partikül boyut dağılımları yani; sulu ortamdaki hidrodinamik çapları daha büyüktür. Şekil 4.13-4.16'daki partikül boyut dağılım grafikleri incelendiğinde sentezlenen her bir malzemenin hidrodinamik çapları giderek artmakta, grafikte görülen pikler, mono modül (tek boyutlu), homojen dağılımlıdır.

UV/Vis sonuçlarına göre bant boşluk enerjileri;

Her bir sentez malzemesinin bant boşluk enerjileri 2,88 ile 3,15 mV arasında değişmektedir. Bant boşluk enerjisinin düşük olması, katalizörlerin görünür bölgedeki aktifliğini artırır. Ancak E_{bg}'nin belli bir değerin altına inmesi, rekombinasyon olayına

yani ışığın etkisiyle oluşan $h^{+/-}$ boşluklarının tekrar birleşmesine yol açmakta ve bu ise; serbest radikal oluşumunu engelleyerek fotokatalitik aktiviteyi düşürmektedir. Çizelge 5.1’den de görüldüğü gibi gerek kristal yapılı ve gerekse amorf yapılı TiO_2 ’in bant-boşluk enerjisi, ticari TiO_2 “Degussa P25”e göre düşük; ayrıca yapıya EDTA katkılanması, E_{bg} değerini daha da düşürmüştür. Sonuçta; E_{bg} enerjisi yapıya metal veya ametal katkılanarak kuantum etkiye bağlı olarak değişebilmekte ancak etkin bir fotokatalitik aktivite için E_{bg} ’nin ideal bir büyüklüğü sahip olması gerekmektedir. E_{bg} ’nin çok düşük olması da fotokatalitik aktiviteyi düşürmektedir.

Gelişigüzel istiflenmiş ve belli bir geometriye sahip olmayan amorf yapıların spesifik yüzey alanları büyüktür ve adsorpsiyon kapasitesini artıracak düşünülmemektedir. Bu sebeple; oda sıcaklığında, az ekipman ve kimyasal kullanılarak katkılı/katkısız amorf yapılı TiO_2 , sol-jel yöntemle kolaylıkla sentezlenmiştir. Amorf yapılı TiO_2 ’nin adsorpsiyon kapasitesi büyük olmasına rağmen tek başına UV bölgede fotokatalitik olarak aktif değildir. Ag, Cu, Au, Fe, Co, Mn, Pt, W, Ti, Ni ve Cr gibi iletkenliği yüksek bu elementler arasında özellikle Fe, Co, Mn, Cu ortamına katkılanması, ortamdaki elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına iletimini hızlandırır, malzemenin bant boşluk enerjisini düşürür ve daha uzun dalga boylarına yani; görünür bölgeye kaymasını sağlayarak, malzemenin fotokatalitik etkinliğini artırır (Buddee vd., 2011; Warkhade vd., 2017; Khaki vd., 2017). Özellikle Cu elementi bunlar arasında en büyük fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bakırın redoks potansiyeli (Cu^{2+}/Cu^+) 0,16-0,52 V arasında değişmektedir. Görünür ışığa karşı duyarlı çeşitli fotokatalizörler için uygun bir modifier olarak kullanıldığına dair literatürde mevcut çalışmalar bulunmaktadır. Cu^{2+} direkt olarak fotokatalizörün uyarımından üretilen elektronu yakalar. Bu nedenle, katkılanmış Cu^{2+} , fotokataliz sırasında $h^{+/-}$ rekombinasyon oranını azaltıp, fotokatalitik aktiviteyi artırır (Khaki vd., 2017).

Zeta potansiyelinin belirlenmesine ait sonuçlar;

Adsorpsiyon veya fotokatalitik reaksiyonlarda yüzey yükü önemli bir rol oynar. Sulu çözelti ile adsorbent veya fotokatalizör arasındaki elektriksel potansiyel olarak tanımlanır. Fotokatalitik çalışmalarda yüzey yükü, fotokatalizör yüzeyindeki hidroksil gruplarının bolluğuna bağlıdır. Sulu çözeltinin asidik veya bazik olması yüzey yükünü değiştirir. Literatürde TiO_2 pH_{ISEP} : 5-6,5 arasında değişmektedir. Bu izoelektrik noktada

katalizör, boya gibi organik kirliliklerin yıkımında aktif değildir. TiO₂'li ortamda bakırın varlığı ile katalizör yüzeyi pozitif yük ile yüklenir ve bazik bir boya ile katalizör arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artar, Cu²⁺ varlığında asidik pH'larda boya kolaylıkla parçalanır (Khaki vd., 2017).

Çizelge 5.4'de kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı/katkısız TiO₂'lerin izoelektrik noktaları verilmiştir. Ortamda bulunan Cu²⁺ ile katalizör yüzeyi pozitif yüklenmiş ve katalizörün izoelektrik noktası altındaki asidik pH'larda özellikle pH:3-4 arasında azoboyar madde sınıfında yer alan disperse red 65 bazik boyasının UV/Vis ışık altında kolaylıkla parçalanmasına neden olmuştur. Ayrıca Cu²⁺ varlığı, katalizör yüzeyindeki elektronik geçişleri hızlandırdığı için görünür ışık altında fotokatalitik etkinliği artırmıştır. (Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.9).

Çizelge 5.4. Kristal ve amorf yapılı saf TiO₂ ile EDTA-TiO₂'ın izoelektrik noktaları

Sentez malzemesi	İzoelektrik nokta, pH _{ISEP}
Kristal TiO ₂	5,60
Kristal EDTA-TiO ₂	6,00
Amorf TiO ₂	5,18
Amorf EDTA-TiO ₂	3,80
Degussa P25*	6,25

*(Hussein, 2012)

5.2. Sentezlenen Materyallerin Optimum Fotokataliz Koşullarına İlişkin Analiz Sonuçları

Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂ için hem UV ışık altında hem de görünür ışık altında bulunan optimum fotokatalitik yıkım koşulları Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂'in fotokataliz koşulları

Parametre	k- EDTA-TiO ₂	a- EDTA-TiO ₂
Katalizör miktarı, %wt/v	0,30	0,30
Adsorpsiyon süresi, dk	30	30
Ortam pH	3	3
Boya derişimi, mg/L	50	50
Cu ²⁺ derişimi, mg/L	10	10
Çözelti hacmi, mL	25	25

k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂

Fotoliz, kirliliğin katalizörsüz ortamda sadece ışınlama ile giderilmesi işlemidir; disperse red 65 boyar maddesinin fotoliz işlemi ile yıkımı, sadece %9,5 ve artan süre ile değişmemiştir.

Çizelge 5.6. Sulu ortamda Cu^{2+} olmaksızın, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis Spekt. ölçümlerine göre yıkım oranları (Çizelge 5.5'deki optimum fotokataliz koşulları altında)

	Degussa P25	k-TiO ₂	k-EDTA-TiO ₂	a-TiO ₂	a-EDTA-TiO ₂
UV bölgede, 240 dk	40,15±0,12	74,95±0,17	37,51±0,21	33,28±0,17	35,14±0,17
Vis bölgede, 480 dk	34,48±0,57	62,88±0,17	36,85±0,29	31,45±0,17	33,51±0,68

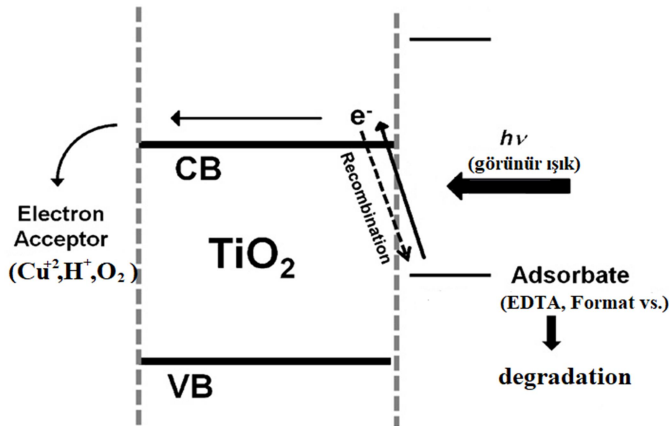
n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$), k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂

Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi Cu^{2+} içermeyen ortamda gerek UV bölgede gerekse de görünür bölgede kristal yapılı saf TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi, Degussa P25 ve diğer materyallerin fotokatalitik aktivitesinden yüksektir. Ayrıca hem kristal yapılı hem de amorf yapılı EDTA-TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi düşüktür. Bu sonuçlar Çizelge 5.1'de bulunan sonuçlarla yorumlanabilir. Yapıya katkılanan EDTA E_{bg} 'yi düşürdüğü görülmektedir. Ancak, bununla birlikte E_{bg} 'deki düşüş rekombinasyonlara da yol açabilir ve dolayısıyla $h^{+/-}$ boşluklarının ömrü kısalsalabilir. Bilindiği gibi $h^{+/-}$ boşlukları, organik moleküllerin CO₂ ve H₂O'ya kadar yıkımını sağlayan serbest radikallerin ($\bullet\text{O}_2^-$ ve $\bullet\text{OH}$) oluşumuna neden olmaktadır. Bu boşlukların tekrar birleşmesi veya kısa ömürlü olması radikal oluşumunu dolayısıyla fotokatalitik yıkım oranını azaltmaktadır. Bu nedenle; E_{bg} 'nin ideal bir büyüklükte olması gerekir. EDTA, TiO₂ üzerinde bir elektron donörü olarak kullanılmaktadır. EDTA-TiO₂, görünür ışığı absorbe edip, fotokatalitik reaksiyonlara neden olabilir. Fakat bu çalışmada, EDTA'nın fotouyarıcı olarak kullanılması söz konusu değildir. Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi, EDTA katkılanmış kristal yapılı TiO₂'in görünür bölgede fotokatalitik aktivitesi düşmüştür. Kristal yapıya katkılanan EDTA, görünür bölgede ışığın absorpsiyonunu zayıflatmış ve EDTA yük-transfer reaksiyonları sonucunda bozulduğundan ve buna bağlı olarak kararsız bir yapı sergilediğinden görünür bölgede TiO₂ aktivitesi düşmüştür (Kim vd., 2010).

Çizelge 5.7. Sulu ortamda 10 mg/L Cu^{2+} varlığında, 50 mg/L Disperse red 65'in, UV/Vis Spekt. ölçümlerine göre yıkım oranları (Çizelge 5.5'deki optimum fotokataliz koşulları altında)

Işınlanma süresi, saat	EDTA-TiO ₂			
	Kristal yapılı		Amorf yapılı	
	UV bölgede	Vis bölgede	UV bölgede	Vis bölgede
4	65,75±0,34	35,75	98,21±0,71	46,78
8	67,59	61,97±0,18	97,01	92,76±1,09
n:3 ($X_{\text{ort}} \pm s$)				

Çizelge 5.7'de görüldüğü gibi ortamda Cu^{2+} iyonlarının varlığı, EDTA katkılanan TiO_2 ile boyanın hem UV hem de görünür bölgede parçalanma oranını artırmıştır. Ortamda bulunan Cu^{2+} 'nin (yapıya katkılanmadığı-doped edilmediği halde) Disperse red 65'in fotokatalitik parçalanmasına etkisi, EDTA'nın TiO_2 'in yapısına girmesinden daha etkili olmuştur. Ayrıca amorf yapıdaki EDTA-TiO₂'in Cu^{2+} varlığında fotokatalitik aktivitesinin, şaşırtıcı bir şekilde kristal yapılı TiO_2 'den daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum Cu^{2+} 'nin yapıya katkılanmadığı halde çözelti ortamında bulunmasıyla ve TiO_2 yüzeyine adsorpsiyonu (deposited) ile $\text{h}^{+/-}$ boşluklarının rekombinasyonunu tuzaklaması ve bunun sonucunda serbest radikal oluşumunun artmasına yol açtığı ve böylece fotokatalitik yıkımı artırdığı şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca geçiş grubu elementi olan Cu^{2+} 'in d orbitalleri TiO_2 'in E_{bg} enerjisi ve elektronik geçişlerinde değişikliğe yol açmış da olabilir (Kanna vd., 2005; Buddee vd., 2011; Dешmane vd., 2015).



Şekil 5.1. Görünür ışık altında TiO_2 -adsorbent yük transfer reaksiyonları vasıtasıyla indirgeme mekanizmaları

Çizelge 5.8. 50 mg/L Disperse red 65'in, 10 mg/L Cu^{2+} içeren ortamda, fotokatalitik yıkım oranlarının UV/Vis Spekt. ve TOC ölçüm sonuçlarına göre karşılaştırılması (Çizelge 5.5'deki opt. fotokataliz koşulları altında)

Katalizör	UV/Vis ışık altında ışınlama sonrasında boyanın fotokatalitik parçalanma oranları, %			
	UV ışık altında, 240 dk		Vis ışık altında, 480 dk	
	UV/Vis spekt.	TOC	UV/Vis Spekt.	TOC
k-EDTA-TiO ₂	65,75±0,34	68,43±0,62	61,97±0,18	64,61±0,34
a-EDTA-TiO₂	98,21±0,71	100,01±0,85	92,76±1,09	91,67±0,63
k-TiO ₂	90,76±0,41	91,62±0,73	88,16±0,15	86,02±0,47
a-TiO ₂	91,50±0,52	92,75±0,55	89,20±0,19	90,04±0,75
Degussa P25	44,25±71	5,14±0,19	35,20±0,15	36,18±0,18

n:3 (X_{ort}±s), k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂

Boyanın fotokatalitik parçalanma oranları UV/Vis spektroskopisi ve TOC cihazı ile yapılan ölçümler Çizelge 5.8'de karşılaştırılmalı olarak verildi ve her iki cihazla elde edilen sonuçlar birbiriyle uyumlu olduğu görüldü. Çizelge 5.8 ve Çizelge 5.6 karşılaştırıldığında; 10 mg/L Cu^{2+} içeren ortamda 50 mg/L Disperse red 65'in gerek UV ışık altında ve gerekse görünür ışık altında parçalanma oranları artmıştır. Görünür bölgede parçalama süresi ise UV bölgedeki ışınlama süresine göre, beklenildiği gibi uzamıştır. Çizelge 5.8'de amorf EDTA-TiO₂'li ortamda boyanın parçalanma oranı, kristal yapılı olana göre daha fazladır. Bu durum Çizelge 5.1'de yaklaşık olarak verilen E_{bg} nin değerinin kristal yapılı olana göre çok daha düşük olmasıyla açıklanabilir. KristalTiO₂'in fotokatalitik aktivitesi yine çizelgeden görüldüğü gibi EDTA katkılanmış olana göre daha yüksektir.

Çizelge 5.8'de görüldüğü gibi EDTA katkılanmadan sentezlenen kristal veya amorf yapılı TiO₂, Cu^{2+} içeren çözelti ortamında Disperse red 65 boyasını fotokatalitik olarak yüksek oranda parçalamış olsalar da, Cu^{2+} oldukça düşük oranda adsorplamaktadırlar. Bu durumda hedeflenen bifonksiyonel materyal özelliği taşımamaktadırlar. Buna karşılık EDTA katkılı TiO₂ ile, Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılması sağlanırken aynı zamanda yüksek fotokatalitik aktivite göstermeleri sağlanmıştır. Özellikle EDTA katkılı amorf TiO₂'in adsorpsiyon kapasitesi kristal yapılı olan materyale göre çok daha yüksektir. Amorf EDTA-TiO₂ ile boyanın fotokatalitik yıkımı gerek UV ışık altında ve gerekse Vis ışık altında %100'e yaklaşmaktayken, eş zamanlı olarak Cu^{2+} adsorpsiyonu ise %90 oranında sağlanmıştır. Bu durumda EDTA'nın katkılanması ile materyale bifonksiyonel özellik kazandırılmıştır. Ortamdaki

Cu^{2+} , boyanın fotokatalitik yıkımına katkı sağlamıştır. Işınlama sonrası adsorbe olan Cu^{2+} giderim oranları ise Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Disperse red 65’in UV/Vis ışık altında ışınlanması sonrasında adsorbe olan Cu^{2+} oranları (Çizelge 5.5’deki optimum fotokataliz koşulları altında)

Adsorbent	UV/Görünür ışık ile ışınlanma sonrasında adsorbe olan Cu^{2+} oranı, %	
	UV ışık sonrası, 240 dk	Görünür ışık sonrası, 480 dk
k-EDTA-TiO ₂	80,02±0,12	78,12±0,15
a-EDTA-TiO₂	90,43±0,76	87,46±0,19
k-TiO ₂	20,00±0,07	6,04±0,57
a-TiO ₂	30,08±0,16	27,03±0,19

n:3 (X_{ort}±s), k- ve a- EDTA-TiO₂, kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂,
-:Cu²⁺,in adsorpsiyon ile giderimi sağlanamamıştır.

Çizelge 5.9’dan da görüldüğü gibi amorf yapılı EDTA-TiO₂ materyali, hem Cu^{2+} iyonlarının %90 oranında adsorpsiyonunu sağlayarak, hem de UV/Görünür bölgede boyanın fotokatalitik olarak %100 oranında parçalanmasını sağlayarak bifonksiyonel materyal özelliği taşımaktadır.

- **Amorf TiO₂ ile boyanın fotokatalitik parçalanmasına ilişkin literatür bilgileri**

Kanna vd., (2008), amorf TiO₂’i asitsiz ve asitli (HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, H₃PO₄) ortamlarda 80 °C’de 1 saat reflaks yöntemle sentezlemiş (çok az oranda anataz-rutil faz içermektedir) ve çözeltinin pH’nı NH₃ çözeltisi ile 7’ye ayarlamışlardır. Deiyonize su ile yıkanan tozlar 1 gece kurutulduktan sonra herhangi bir kalsinasyon işlemi yapılmadan Metil oranj, Kristal violet ve Congo red boyalarının fotokatalitik parçalanması için kullanılmışlardır. Bu sonuçlara ilişkin veriler Çizelge 5.9’da verilmiştir. Bu verilere göre adsorpsiyon+fotokatalitik özelliğe sahip amorf TiO₂ sentez malzemeleri, UV bölgede degussa P25 kadar iyi fotokatalitik aktivite göstermiştir.

Çizelge 5.10. Farklı asit katalizli şartlar altında amorf TiO₂ tozlarının bazı fiziksel özellikleri ve boyaların parçalanma yüzdeleri

Materyal	UV-Vis		BET yüzey alanı, m ² /g	UV ışık altında boyanın fotokatalitik parçalanma oranı, %		
	λ, nm	E _{bg} , eV		Metil oranj	Kristal violet	Congo red
Ti-asitsiz	408	3,04	194,7	85	90	83
Ti-HCl	405	3,06	192,8	52	80	86
Ti-HNO ₃	406	3,05	196,6	78	90	79
Ti-H ₂ SO ₄	390	3,18	220,6	30	29	95
Ti-CH ₃ COOH	406	3,05	221,1	79	90	59
Ti-H ₃ PO ₄	386	3,21	308,5	89	58	79
Degussa P25*	394	3,15	54,5	91	95	99

*: Kanna vd., 2005, Ti- Amorf TiO₂

Buddee vd., (2011), Amorf TiO₂, Fe ve Cr katkılı amorf TiO₂ malzemeleri ile metilen blue boyasının UV ışık ile ışınlama sonrasında 5 saatte, görünür ışık altında ise 12 saatte renginin gittiğini bulmuşlardır. Çizelge 5.11’de amorf TiO₂’in bant boşluk enerjisi 3,28 eV’tür ve yapıya iletkenliği yüksek Fe ve Cr’un katkılanması bant boşluk enerjisini belli bir seviyede düşürmüştür. Bant boşluk enerjisinin ideal bir büyüklükte olduğunda, fotokatalitik aktivite artar. Sentezlenen amorf TiO₂’lerin BET yüzey alanları oldukça büyüktür. Yüzey alanının büyük olması kirliliklerle daha çok temas edilmeyi sağlar. Fe ve Cr metallerinin yapıya katkılanması BET yüzey alanını bir miktar düşürse de, bu durum fotokatalitik aktiviteyi etkilememiştir, aksine metallerin yapıya katkılanması elektronik geçişi hızlandırdığından, görünür bölgedeki fotokatalitik aktiviteyi artırmıştır. Görünür bölgede fotokatalitik aktivitesi en yüksek olan amorf yapı 0,1 Fe-TiO₂’dir. Degussa P25 ve kristal TiO₂ görünür bölgede aktif değildirler.

Çizelge 5.11. Amorf TiO₂ tozlarının bazı fiziksel özellikleri ve boyanın parçalanma yüzdeleri

Malzemeler	UV-Vis		BET yüzey alanı, m ² /g	Metilen oranj boyanın fotokatalitik parçalanma oranı, %	
	λ, nm	E _{bg} , eV		UV ışık altında, 5 saat	Görünür ışık altında, 12 saat
a-TiO ₂	378	3,28	484,73	5	0
a-0,1Cr-TiO ₂	434	2,86	456,62	88	85
a-0,1Fe-TiO ₂	496	2,50	459,55	89	95
Degussa P25*	394	3,15	54,50	99	30
k-TiO ₂ *	385	3,22	10,72	90	24

* Kanna vd., 2005, a-TiO₂: amorf TiO₂, k-TiO₂: kristal TiO₂

Wang vd., (2015), amorf TiO₂ ve amorf TiO₂/BiOBr (bizmut oksibromit) kompozit malzemesinin farklı oranlarda birleştirilmesi ile metil oranjin fotokatalitik yıkım çalışmasını yapmışlardır. BiOBr maddesi laboratuvar ortamında 5 saatte sentezlendikten sonra amorf TiO₂'in oluşturulduğu sentez ortamına katılmış ve 6 saatte kompozit malzeme elde edilmiştir. Amorf TiO₂ ve %15 BiOBr ile oluşturulan kompozit malzemenin BET yüzey alanları sırasıyla 19,3 m²/g ve 67,7 m²/g'dır ve bu kompozit ile 80 dakikadaki metil oranjin parçalanma oranları %0 ve %64'dır.

Bu tez kapsamında sentezlenen kristal ve amorf EDTA-TiO₂'nin bazı fiziksel özellikleri ve disperse red 65 boyasının UV/Vis bölgedeki parçalanma yüzdelерinin yukarıda verilen literatür bilgileriyle karşılaştırılması amacıyla Çizelge 5.12 verilmiştir.

Çizelge 5.12. Sentezlenen TiO₂'lerin ve Degussa P25'in bazı fiziksel özellikleri ve Cu²⁺ varlığında UV/Vis bölgede boyanın parçalanma yüzdeleri

Malzemeler	UV-Vis		BET yüzey alanı, m ² /g	Disperse red 65 boyanın fotokatalitik parçalanma oranı, %	
	λ, nm	E _{bg} , eV		UV ışık altında, 4 saat	Görünür ışık altında, 8 saat
k-TiO ₂	400,01	3,10	237,38	91,62±0,73	86,02±0,47
k-EDTA-TiO ₂	407,06	3,05	246,29	68,43±0,62	64,61±0,34
a-TiO ₂	418,83	2,96	333,98	92,75±0,55	90,04±0,75
a-EDTA-TiO ₂	430,59	2,88	253,09	100,01±0,85	91,67±0,63
Degussa P25*	394	3,15	54,50	45,14±0,19	36,18±0,18

n:3 (X_{ort±s}), *: Kanna vd., 2005, k- ve a- EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂,

Çizelge 5.12'de görüldüğü gibi;

✓ Tez kapsamında sentezlenen gerek kristal yapılı ve gerekse amorf yapılı TiO₂'lerin yüzey alanı Degussa P25'e göre oldukça yüksektir. Bununla beraber Çizelge 5.11'de görüldüğü gibi Kanna ve ark.,'nın sentezlemiş oldukları katalizörler çok daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Ayrıca sentezlenen materyallere EDTA'nın katkılanması hem anataz-kristal hem de amorf yapılı TiO₂'in yüzey alanını azaltmıştır. Yüzey alanı, kirletici moleküllerin fotokatalizör yüzeyinde absorpsiyon oranını ve ayrıca ışık etkisiyle yüzeyde oluşacak serbest radikal miktarını dolayısıyla fotokatalitik aktiviteyi artıracığı için oldukça önemlidir. Özellikle amorf yapıda TiO₂'li ortama EDTA'nın katkılanması BET yüzey alanını bir miktar düşürmüştür ve bu durum literatür bilgileriyle uyumludur (Buddee vd., 2011). Bu durum amorf yapılı EDTA-TiO₂

malzemesi için boyanın fotokatalitik aktivitesini düşürmezken, kristal yapıya katkılanan EDTA, boyanın fotokatalitik aktivitesini düşürmüştür. Kristal yapıya katkılanan EDTA'nın görünür ışık absorpsiyonun zayıf olması ve EDTA'nın yük-transfer reaksiyonları sonucunda bozulması ve dolayısıyla kararsız bir yapı sergilemesinden dolayı hem UV hem de görünür bölgedeki aktivitesi düşmüştür ve bu durum literatürle uyumludur (Kim vd., 2010).

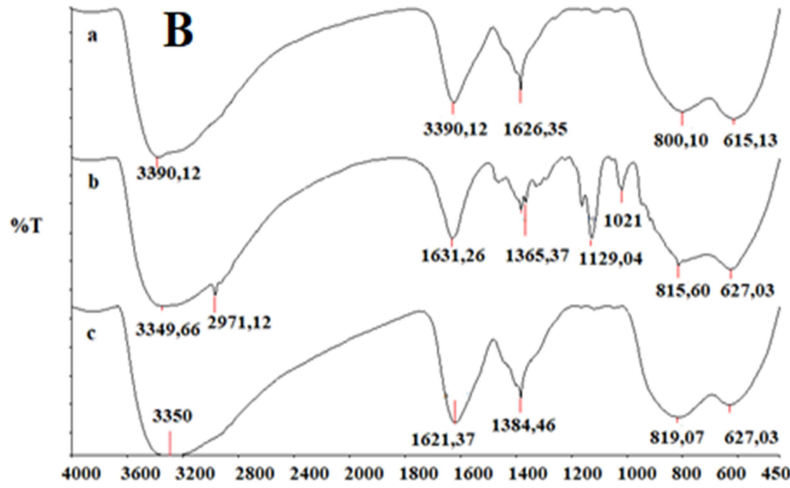
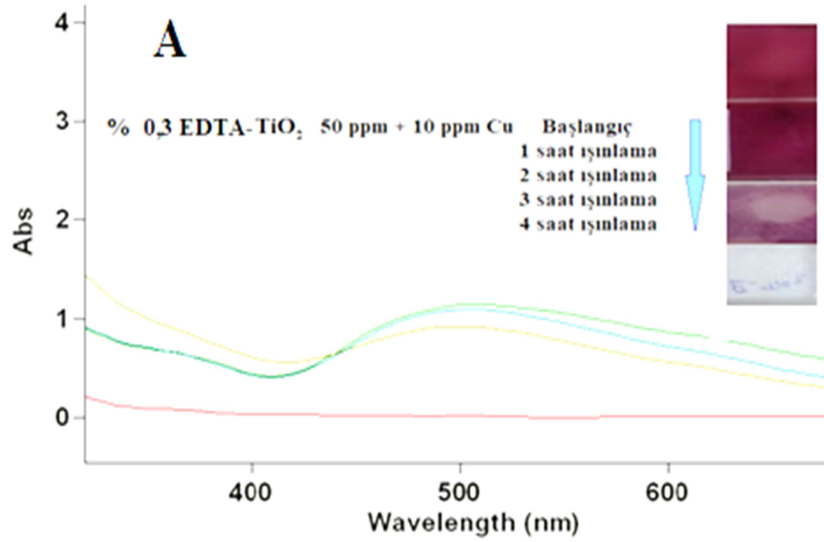
✓ Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de Disperse red 65 boyasının UV ışık altında 4 saat ve görünür ışık altında 8 saat ışınlama sonrasındaki parçalanma oranları görülmektedir. Çizelge 5.6 da görüldüğü gibi Cu^{2+} iyonları ortamda bulunmadığında, UV ışık altında, anataz kristal yapılı TiO_2 gerek ticari Degussa P25'den ve gerekse amorf yapılı TiO_2 'den daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. Bu zaten beklenen bir durumdur. Boyanın bulunduğu ortama Cu^{2+} iyonlarının eklenmesi durumunda adsorpsiyonla eş zamanlı olarak fotokatalitik aktivite artmakta bu kez amorf yapılı EDTA- TiO_2 , kristal yapılı EDTA- TiO_2 'ye göre gerek UV ve gerekse görünür ışık altında çok daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir. UV ışık altında 4 saat sonrasında %98 oranında parçalanma gözlenirken, görünür ışık altında bu oran 8 saatin sonunda %92'ye ulaşmaktadır.

✓ Cu^{2+} iyonlarının absorpsiyonunu sağlamak için yapıya katkılanan EDTA, fotokatalitik aktiviteye herhangi bir olumlu katkıda bulunmamaktadır. Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi sulu ortamda Cu^{2+} iyonlarının bulunmadığı durumlarda kristal yapılı TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini düşürürken, amorf TiO_2 'in aktivitesinde bir değişiklik yapmamıştır. Bu durumda TiO_2 'in sentez aşamasında ortama Cu^{2+} katkılanmamış (doped) olmasına rağmen, sentez sonrasında adsorbentın disperse edildiği ortamda Cu^{2+} iyonlarının bulunması katalizör yüzeyine deposit etkisi yaparak fotokatalitik aktiviteyi artırmıştır. Ortamda bulunan Cu^{2+} iyonlarının varlığı katalizör yüzeyindeki elektronik geçişleri hızlandırmış, katalizörün bant boşluk enerjisini bir miktar düşürerek, fotokataliz sırasında h^+/e^- rekombinasyon oranını azaltıp, fotokatalitik aktiviteyi artırmıştır bu durum literatürle uyumludur (Khaki vd., 2017). Ayrıca Çizelge 5.12'te görüldüğü gibi Degussa P25'in fotokatalitik aktivitesi ortamda Cu^{2+} iyonları olsa da oldukça düşüktür. Bu yüzey alanının sentezlenen adsorbentlerin yüzey alanından oldukça düşük olmasıyla açıklanabilir.

✓ Sonuç olarak Çizelge 5.12’de görüldüğü gibi EDTA katkılı/katkısız anataz-kristal veya amorf yapılı TiO_2 için sulu ortamda bulunan Cu^{2+} iyonları fotokatalitik aktiviteyi artırma yönünde katkıda bulunurken; EDTA sadece adsorpsiyon üzerinde etkilidir, fotokatalitik aktiviteye bir katkı sağlamaz (Çizelge 5.9).

✓ Sentezlenen EDTA katkılı/katkısız amorf TiO_2 , Cu^{2+} iyonlarının varlığında, sulu çözelti ortamında bulunan boyayı fotokatalitik olarak parçalamaktadır, ancak ölçümler sulu çözelti içerisinde kalan boyanın derişimi üzerinden yapıldığından azalan derişim fotokatalitik yıkım kaynaklı mı yoksa adsorpsiyon kaynaklı mı? sorusunu akla getirebilir. Şekil 5.2(A)’da görüldüğü gibi ışınlama sonrası katalizör yüzeyinde neredeyse hiç renk kalmamıştır ve ayrıca şekil 5.2(B)’de fotokataliz işlemi öncesi ve sonrası boyanın varlığında kurutulan amorf EDTA- TiO_2 ’in FTIR spektrumlarında herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi Cu^{2+} ’in varlığında boyanın fotokatalitik olarak parçalandığını göstermektedir.



Şekil 5.2. (A) Disperse red 65'in, Cu^{2+} iyonları içeren ortamda, amorf EDTA- TiO_2 ile farklı sürelerde UV ışık altında fotokatalitik yıkım sürecinin spektrofotometrik izlenmesi (B) 240 dk UV'de ışınlama sonrası (a), %0,3 EDTA- TiO_2 tozu (b) ve ışınlama öncesi (c)'nin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları (ads. mikt.%0,3 wt/v, 50 mg/L Disperse red 65 boyası, 10 mg/L Cu^{2+} çözeltisi, çözelti hacmi 25 mL)

5.3. Sentezlenen Materyallerin Adsorpsiyon Koşullarına İlişkin Analiz Sonuçları

Sentezlenen materyaller üzerinde, Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon koşulları optimize edilmiş ve bu süreçte çözeltide kalan Cu^{2+} derişimleri FAAS ile tayin edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında batch teknik kullanılmış ve koşullar belirlendikten sonra kolon çalışmaları yapılmıştır.

Adsorpsiyona katkılanan EDTA oranının etkisi

Degussa P25, kristal yapılı saf TiO₂ ve amorf yapılı saf TiO₂ malzemeleri ile Cu²⁺ yüzde adsorpsiyon oranı Çizelge 5.13’de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Cu²⁺’in adsorpsiyon oranı (Çizelge 5.15’deki optimum adsorpsiyon koşulları altında)

Adsorbent	Cu ²⁺ giderimi, %
Degussa P25	13,33±0,45
Kristal yapılı saf TiO ₂	25,00±0,51
Amorf yapılı saf TiO ₂	44,02±0,28

n:3 (X_{ort}±s)

Çizelge 5.13’de görüldüğü gibi kristal ve amorf yapılı saf TiO₂ ve Degussa P25’in Cu²⁺ adsorpsiyon oranı %50’nin altındadır. Yapıya metal iyonları ile bire-bir kompleks şelat yapılar oluşturan EDTA’nın katkılanmasıyla adsorpsiyon oranı artmıştır. Yapıya katkılanan EDTA oranıyla, Cu²⁺ adsorpsiyon oranlarındaki değişim Çizelge 5.14’de verilmiştir.

Çizelge 5.14. EDTA’nın TiO₂’e katkılanma oranlarının (% n/n) Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi (Çizelge 5.15’deki optimum adsorpsiyon koşulları altında)

Kristal yapılı TiO ₂		Amorf yapılı TiO ₂	
EDTA oranı, % (n/n)	Cu ²⁺ giderimi, %	EDTA oranı, % (n/n)	Cu ²⁺ giderimi, %
1	37,59	0,2	80,25
2	79,95	0,3	90,26±0,85
3	86,72±0,45	0,5	82,34
4	80,95	1	50,72
5	81,45	3	20,14

n:3 (X_{ort}±s)

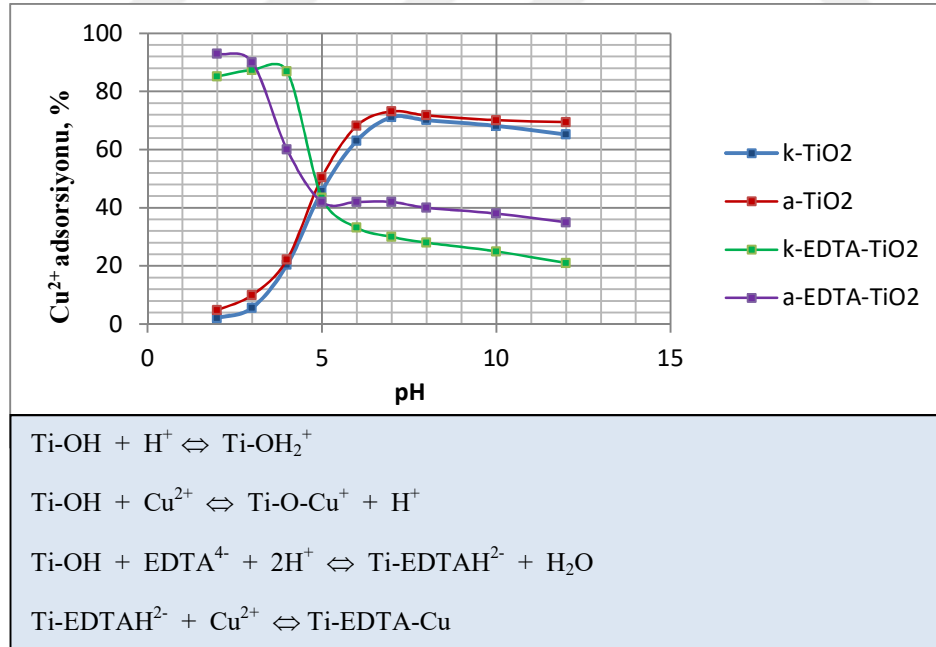
Çizelge 5.14’de görüldüğü gibi EDTA’nın sentez ortamına hangi mol oranlarında katkılanacağı, adsorpsiyon sonrası sulu ortamda kalan Cu²⁺ derişimleri FAAS ile ölçülerek, % adsorpsiyon oranlarından belirlendi. Kristal yapılı TiO₂ için en uygun EDTA katkılama oranı %3 iken; amorf yapılı TiO₂ için %0,3’tür. EDTA’nın yapıya girip girmediği FT-IR analizleri ile (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4), EDTA’nın yapıya ne kadarının katkılандığı ise EDX ölçüm sonuçlarıyla bulunan %N üzerinden Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Adsorpsiyona pH etkisi

pH, adsorpsiyon çalışmalarında kirliliklerin giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çözelti pH’sındaki değişimler, sentezlenen TiO₂’nin yüzey

yükünü değiştirir ve dolayısıyla kirliliğin yüzeye adsorpsiyonunu ve adsorpsiyon verimini etkiler. Çizelge 5.4’de sentezlenen EDTA katkılı/katkısız kristal ve amorf TiO₂’lerin izoelektrik noktalarının pH’ı verilmiştir ve adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğu EDTA katkılı amorf TiO₂’in izoelektrik pH:3,82’dir. Yapıya EDTA katkılanmasıyla gerek kristal ve gerekse amorf yapılı TiO₂’de Cu²⁺ iyonları pH 2-4 arasında en yüksek adsorpsiyon oranına sahipken, kristal ve amorf yapılı TiO₂’lerde en yüksek adsorpsiyonun sağlandığı pH 6-7 aralığıdır ve EDTA katkılı olanlara göre oldukça düşüktür (Şekil 5.3).

Çözelti pH’sı izoelektrik noktadayken Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu minimumdur. EDTA katkılı TiO₂’ler izoelektrik noktanın hemen altındaki pH derecesinde yani asidik bölgelerde (pH:2-4) Cu²⁺’in giderim verimi maksimum seviyededir (Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.27) ve pH arttıkça verim düşmüştür. pH’a bağlı bu sonuçlar, yani saf TiO₂’lerde adsorpsiyon oranı pH 6-7 arasında en yüksek iken; yapıya EDTA katkılanmasıyla adsorpsiyon oranının büyük oranda artması, Cu²⁺ iyonlarının yüzeye elektrostatik çekimden çok EDTA ile kimyasal bağlanmayla adsorbe olduğunu göstermektedir. Çalışmalar boyunca, sentez sonrası elde edilen materyallerin pH’ı 2-4 aralığında olduğu için, ortam pH’ı değiştirilmeden çalışılmıştır ve bu durum çalışmalarda büyük kolaylık sağlamıştır.



Şekil 5.3. pH’ın Cu²⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisi (a- ve k-: amorf ve kristal) ve EDTA-TiO₂ üzerinde Cu²⁺ iyonlarının olası adsorpsiyon reaksiyonları

Adsorpsiyona sürenin etkisi

Genel olarak metal giderimi, adsorpsiyon sürecinin ilk aşamasında nispeten hızlı, sonraki aşamalarda, gerek metal iyonlarının adsorbent yüzeyine adsorbe olması sonucunda aktif yerlerin sayısının azalması ve gerekse sulu ortamdaki Cu^{2+} derişimindeki azalmaya bağı olarak difüzyon hızlarının azalmasından dolayı adsorpsiyon yavaşlar. Literatürdeki mevcut çalışmalarla karşılaştırıldığında; bizim çalışma koşullarında gerek kristal ve gerekse amorf yapıli EDTA- TiO_2 ile adsorpsiyon süresi 5 dk'dır (Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.28). Bu kadar kısa bir sürede adsorpsiyonun gerçekleşmesi birçok avantajı da beraberinde getirmiştir. Gerçek örneklere uygulanabilirliği için bir avantaj oluştururken, SPE kolon maddesi olarak kullanımı için de olanak sağlamıştır.

Adsorpsiyona ortamda bulunan diğer iyonların (matriks) etkisi

Gerçek atık su ortamlarındaki koşullar göz önüne alındığında, Cu^{2+} iyonları dışında ortamda bulunan diğer iyonların (katyon, anyon ve organik matriks) varlığında çalışmak, adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için önemlidir. Çünkü optimum adsorpsiyon parameterleri sadece Cu^{2+} iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışılarak oluşturulmuştur. Bu nedenle, optimum adsorpsiyon koşullarında ortama katyon/anyon veya organik matriks eklenerek deneysel çalışmalar sürdürölmüş ve adsorpsiyon oranlarındaki değişiklikler izlenmiştir. Düşük molekül kütleli gallik asit ve yüksek molekül ağırlıklı tannik asitin iki farklı derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde bir etkisi olmazken; tannik asit adsorpsiyon yüzdesini artırmıştır (Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.33). Atık sularda yüksek derişimlerde bulunan katyonik iyonlar; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ve anyonik iyonlar; PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 'in Cu^{2+} iyonlarını adsorpsiyonu üzerine etkisi iki farklı derişim için ayrıca araştırıldı. Sonuçlar Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.34'de verilmiştir. Katyon ve anyonlar, Cu^{2+} 'nin adsorpsiyon oranını düşürmekte, ancak kapasiteyi etkilememektedir.

Adsorpsiyona adsorbent miktarının etkisi

Çözelti içindeki adsorbent miktarının artması ile genellikle metal giderim verimliliği artar ve adsorpsiyon kapasitesi azalır. Yüksek dozdaki kullanılan adsorbent miktarı ile daha fazla metal, adsorbent yüzeyine adsorplayacağı düşünölse de, deneysel çalışmalarda doğru bir yargı değildir. Çünkü adsorpsiyon sitelerinin üst üste binmesi ve aglomerasyon olayından dolayı adsorpsiyon kapasitesi azalabilir. Sonuçta; metal iyonları için toplam yüzey alanı azalır ve difüzyon yol uzunluğu artar (Garg vd., 2008).

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.25’de görüldüğü gibi 0,05 amorf adsorbent miktarında kapasite çok yüksek olmasına rağmen, % adsorpsiyon oranı düşüktür. Adsorbent miktarı artırıldıkça, Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon oranı artmakta ancak eşitlikten hesaplanan kapasite düşmektedir ($q_{\text{max}} = \left[\frac{C_0 - C_e}{m} \right] \times V$). Hem % adsorpsiyon oranının hem de nispeten adsorpsiyon kapasitenin yüksek olduğu kristal adsorbent miktarı %4 wt/v olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesinde belirgin bir farklılık olmadığı için ilerleyen çalışmalarda %2 wt/v, amorf adsorbent miktarı %0,2 wt/v adsorbent madde miktarı dikkate alınarak sürdürülmüştür.

Adsorpsiyon üzerine kirlilik derişiminin etkisi

Sentezlenen materyallerin, hem atık sulardan bakır iyonlarının giderimi için kullanımı; hem de farklı matriks ortamlarında bulunan düşük derişimli Cu^{2+} iyonlarını zenginleştirmesi amaçlandığı için Cu^{2+} iyonlarının derişim aralığı geniş tutulmuştur. Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.29’dan da görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon oranı 0,5 mg/L Cu^{2+} derişimi için gözlenmekle beraber 0,5-10 mg/L Cu^{2+} derişim aralığına kadar adsorpsiyon oranlarında önemli bir azalma gözlenmemiştir. Ancak 10 mg/L Cu^{2+} derişiminden sonra belirgin bir azalma vardır. 10 mg/L Cu^{2+} derişiminden sonra adsorpsiyon yüzdesi azalırken, adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca çözelti derişimi artıkça, Cu^{2+} iyonlarının adsorbent yüzey alanına sabitlenmesi, adsorpsiyon sitelerinin Cu^{2+} iyonları ile kaplanması, Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda doyuma ulaşmasından kaynaklanmaktadır (Zheng vd., 2007).

Adsorpsiyon üzerine kirlilik hacminin etkisi

Çizelge 4.16’de görüldüğü gibi kristal yapıli EDTA- TiO_2 ile yapılan en yüksek adsorpsiyon verimi 10 mL Cu^{2+} çözeltisi için sağlanmakla birlikte, 50 mL’ye kadar önemli bir değişiklik olmamış ve %90’a kadar adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Artan hacimle birlikte kapasitede de bir azalma meydana gelmemiştir. Çizelge 4.30’da da görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiğı Cu^{2+} hacmi 10 mL’dir. Artan hacimle birlikte Cu^{2+} adsorpsiyon verimi ve kapasitesi düşmektedir.

Adsorbe olmuş Cu^{2+} iyonlarının elüsyonu

Adsorbente adsorbe olmuş Cu^{2+} desorpsiyonunda HNO_3 , HCl, EDTA, NaOH gibi farklı elüsyon çözeltileri ve derişimleri kullanılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarında

kristal yapılı EDTA-TiO₂ üzerinde adsorbe olan Cu²⁺, 1M HNO₃ ile 5 dk (Çizelge 4.21), amorf yapılı EDTA-TiO₂ için ise 0,001M NaOH ile 60 dk kullanıldığında Cu²⁺'in en yüksek geri kazanım oranları elde edilmiştir (Çizelge 4.37).

Batch teknikle adsorbe olan Cu²⁺ desorpsiyonu sonrasında, adsorbentinin kaç tekrarlı kullanılabileceği araştırıldı (Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.38). Bu amaçla, ilk adsorpsiyon-desorpsiyon sonrasında adsorbent yıkandı, kurutuldu ve sabit tartıma getirildi. Adsorpsiyon-desorpsiyon sonrasında materyalin yapısında herhangi bir değişimin olup olmadığı FT-IR analizleri ile belirlenmiştir ve bu sonuçlar Şekil 4.5 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Kullanım sayısı arttıkça desorpsiyon sonrası adsorbentte bazı fonksiyonel grupların kaybolduğu FT-IR spektrumlarından da görülmektedir. Gerek k-EDTA-TiO₂ ve gerekse a-EDTA-TiO₂ 3. kullanımdan sonra adsorpsiyon performansı düşmüştür. Batch teknikle kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂'in Cu²⁺'yi adsorpladığı optimum koşulları Çizelge 5.15'de topluca verilmiştir.

Çizelge 5.15. Kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂'in optimum adsorpsiyon koşulları

Parametreler	Kristal yapılı	Amorf yapılı
Adsorbent miktarı, wt/v	2	0,2
Adsorpsiyon süresi, dk	5	5
Kirlilik derişimi, mg/L	10	10
Kirlilik hacmi, mL	10	10
Sulu ortamın pH	2,95	2,85
Sıcaklık, °C	25	25
Desorpsiyon çözeltisi	1 M HNO ₃	0,001M NaOH

Çizelge 5.15'de verilen bu iki malzemenin Cu²⁺ için optimum adsorpsiyon koşulları karşılaştırıldığında, materyalin amorf yapıda olması ile sadece adsorbentin miktarının azaldığı görülmektedir. Adsorbent miktarının azalması, adsorpsiyon kapasitesini artırır. Kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂ ile Cu²⁺'nin optimum koşullarda Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,24 ve 4,81'dir (Çizelge 4.42). Amorf yapıdaki materyalin adsorpsiyon kapasitesi daha büyüktür. Ayrıca deneysel olarak hesaplanan ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilen sonuçlar birbirleriyle tutarlıdır. Amorf yapılı adsorbent materyale katkılanan EDTA mol oranı kristal yapılı olan göre 10 kat daha düşük olmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması yüzey alanı ile ilgilidir.

- **Literatürde Cu^{2+} gideriminde kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon koşulları ve adsorpsiyon kapasite miktarlarının karşılaştırılması**

Literatürde Cu^{2+} gideriminde kullanılan doğal, sentetik adsorbentler ve çalışmamızda yer alan adsorbentlerin karşılaştırılmasına ilişkin veriler Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17’de verilmiştir.

Çizelge 5.16. Cu^{2+} ’in gideriminde kullanılan düşük maliyetli doğal adsorbentler

Doğal adsorbentler	Kirlilik	Cu^{2+} ’in optimum adsorpsiyon koşulları	Örnek matriks	Cu^{2+} ’in ads. kapasite	Kaynak
LS, WS, RS	Cu^{2+}	ads.mikt., wt/v: %2 pH: 6 kirlilik derişimi: 100 mg/L kirlilik hacmi: 100 mL ads. süresi: 180dk T: 60°C	Model atık su	9,59 mg/g 17,42 mg/g 2,95 mg/g	Aydın vd., 2008
Domates kabuğu	Cu^{2+}	ads. mikt., wt/v: %1 pH:6 kirlilik derişimi: 150 mg/L kirlilik hacmi: 100 mL ads. süresi: 20 dk T: 25°C,	Sanayi atık su	0,38 mg/g	Aman vd., 2008
Hindistan cevizi ve oksitli hindistan cevizi lifleri	Cu^{2+}	ads. miktarı, wt/v: %2 pH:5 kirlilik derişimi: 64-191 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL ads. süresi: 120 dk T: 35 °C,	CuSO_4 çözeltisi	2,54 mg/g ve 6,99 mg/g	Shukla vd, 2009
Palm çekirdek kabuğundan aktive edilmiş karbon	Cu^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+}	ads.miktarı, wt/v: %0,1 pH: 5 kirlilik derişimi: 2 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL ads. süresi: 75 dk T: 25 °C	Model atık su	1,581 mg/g	Onundi vd., 2010
Arpa samanı ve sitrik asitle modifiye edilmiş arpa samanı	Cu^{2+}	adsorbent miktarı, wt/v: %0,5 kirlilik derişimi: 0,001 mol/L kirlilik hacmi: 20 mL adsorpsiyon süresi: 120 dk ortam sıcaklığı: 25°C, pH: 6-7	Model atık su	4,64 mg/g ve 31,71 mg/g	Pehlivan vd., 2012
Manyok kabuğu ile aktive edilmiş karbon	Cu^{2+} Pb^{2+}	adsorbent miktarı, wt/v: %0,5 kirlilik derişimi: 4 mg/L kirlilik miktarı: 50 mL adsorpsiyon süresi: 120 dk ortam sıcaklığı: 40°C, pH:8	Sanayi atık su	8,00 mg/g	Owamah , 2014
Doğal Zeolit	Cu^{2+} Cr^{6+}	adsorbent miktarı, wt/v: %1,2 kirlilik derişimi: 40 mg/L kirlilik hacmi: 250 mL adsorpsiyon süresi: 400 dk ortam sıcaklığı: 30°C, pH:7	Sanayi atık su	10,29 mg/g	Upadhya y vd., 2017
SG, ASG, BSG, AC	Cu^{2+}	adsorbent miktarı, wt/v: %0,25 Kirlilik derişimi: 10 ppm kirlilik hacmi: 50 mL adsorpsiyon süresi: 60 dk ortam sıcaklığı: 25 °C, pH: 5	Sanayi atık su	4,84 mg/g 5,35 mg/g 2,06 mg/g 5,62 mg/g	Gupta vd., 2018
Kırmızı kil	Cu^{2+}	adsorbent miktarı, wt/v: %0,5 kirlilik derişimi: 200 mg/L kirlilik hacmi: 200 mL ads. süresi: 120 dk sıcaklık: 28°C, pH:5	Sanayi atık su	7,249 mg/g	S. Rania vd., 2018

Mercimek kabuğu (LS), Buğday kabuğu (WS), Pirinç kabuğu (RS), Şeker kamışı (SG), SG’nin asit ile modifiyesi (ASG), SG’nin baz ile modifiyesi (BSG), Aktif karbon (AC)

Çizelge 5.17. Cu²⁺'in gideriminde kullanılan sentetik adsorbentlerin tez çalışmasıyla karşılaştırılması

Sentetik adsorbentler	Kirlilik maddesi	Cu ²⁺ 'in optimum adsorpsiyon koşulları	Örnek matriks	Cu ²⁺ 'in ads. kapasitesi	Kaynak
γ- Fe ₂ O ₃	Cu ²⁺	ads. mikt., wt/v: %0,25 kirlilik derişimi ve hacmi:100 mg/L ve 40 mL, ads. süresi: 10 dk ort. sıcaklığı: 25 °C, pH:6,5	Elektro- kaplama atık suyu	26,8 mg/g	Hu vd., 2006
CNT HNO ₃ -CNT NaOCl-CNT	Cu ²⁺	ads. mikt., wt/v: %0,05 kirlilik derişimi: 43,1 mg/L kirlilik hacmi: 100 mL ads.süresi: 24 saat ortam sıcaklığı: 27 °C, pH:6	Sanayi atık su	8,25 mg/g 13,87 mg/g 47,39 mg/g	Wu vd., 2007
CS/PVA ve CS/PVA-MWCNT	Cu ²⁺	ads. mikt, wt/v: %0,04 kirlilik derişimi: 30 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL adsorpsiyon süresi: 24 saat ortam sıcaklığı: 20 °C, pH:5,5	Sanayi atık su	9,5 mg/g ve 35 mg/g	Salehi vd., 2013
EDTA-Fe ₃ O ₄	Cu ²⁺	ads. mikt, wt/v: %0,01 kirlilik derişimi: 10 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL ads. süresi: 5 dk ortam sıcaklığı: 25 °C, pH:6	Nehir ve musluk suyu	46,27 mg/g	Liu vd., 2013
MWCNT	Cu ²⁺	ads. mikt, wt/v: %0,08 kirlilik derişimi: 20 mg/L kirlilik hacmi: 5 mL ads. süresi:120 dk ortam sıcaklığı:20 °C, pH: 7	Sanayi atık su	12,34 mg/g	Mobasher-pour vd., 2014
GO/Fe ₃ O ₄	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	adsorbent miktarı, wt/v: %0,04 kirlilik derişimi: 30 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL adsorpsiyon süresi: 24 saat ortam sıcaklığı: 20 °C, pH: 6	Sanayi atık su	23,1 mg/g diğer metallerin varlığında 18 mg/g	Hur vd., 2015
Silika mangan nanohidrit (SMNA)	Cu ²⁺	adsorbent miktarı, wt/v: %0,1 kirlilik derişimi: 50 mg/L kirlilik hacmi: 50 mL adsorpsiyon süresi: 25 dk ortam sıcaklığı: 30 °C, pH <4	Sanayi atık su	40 mg/g	Zhu vd., 2016
CA/TiO ₂	Cu ²⁺ Pb ²⁺	adsorbent miktarı, wt/v: %0,2 kirlilik derişimi:0,15 mg/L kirlilik miktarı: 50 mL adsorpsiyon süresi: 300 dk ortam sıcaklığı: 35°C, pH: 5,8	Sanayi atık su	23 mg/g	Gemru vd., 2017
k-EDTA-TiO ₂	Cu ²⁺	adsorbent miktarı, wt/v: %2 kirlilik derişimi: 10 mg/L kirlilik miktarı: 10 mL adsorpsiyon süresi: 5 dk ortam sıcaklığı: 25°C, pH:2,95	Evsel atık su, çeşitli gıda CRM	0,24 mg/g	Tez çalışması
a-EDTA-TiO ₂	Cu ²⁺	adsorbent miktarı, wt/v: %0,2 kirlilik derişimi: 10 mg/L kirlilik miktarı: 10 mL adsorpsiyon süresi: 5 dk ortam sıcaklığı: 25°C, pH:2,85	Evsel atık su, çeşitli gıda CRM	4,81 mg/g	Tez çalışması

γ- Fe₂O₃: Maghemit, MWCNT: Multidüvarlı karbon nanotüp, HNO₃-CNT: Nitrikasit modifiyeli CNT, NaOCl-CNT:Sodyum hipoklorit CNT, CS/PVA: Polivinil alkol modifiyeli çitosan ince film, GO/Fe₃O₄: Grafen oksit modifiyeli magnetit, CA/TiO₂: selüloz asetat ile modifiye TiO₂, k- ve a-EDTA-TiO₂: kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO₂, CRM:Ref.standat madde

Çizelge 5.16 ve 5.17 karşılaştırıldığında doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin sentetik olanlardan daha düşük olduğu görülmektedir. Karbon naonotüp ve EDTA-Fe₃O₄ oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Zeolit, kil, çeşitli meyve, sebze ve hububat kabuğu veya karbonlu kabukların, çekirdeklerin, kömürün aktive edilmesi ile elde edilen aktif karbon gibi doğal adsorbentler dışında çeşitli yöntemlerle sentezlenen veya ticari olarak satın alınan sentetik adsorbentler de kullanılmaktadır. Ayrıca polimer yapılı pek çok adsorbentte bulunmaktadır. Fakat burada daha çok metaloksit temelli adsorbentler verilmiştir. Düşük fiyatlı doğal adsorbentlerden yararlanabilmek için adsorbent miktarının ortamda oldukça fazla olması gerekmektedir. Doğal yapıda olması ve maliyetlerinin oldukça düşük olması bu adsorbentlerin erişilebilirliğini artırmaktadır. Sentez işlemi ile elde edilmediğinden, bazı adsorbentler aktivasyon gibi ısıtma işlemleri ve tane boyutları küçültülerek kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi genel olarak düşüktür ve adsorpsiyon kapasitesini artırabilmek için çeşitli işlemler ve maddelerle adsorbent modifikasyonu yapılmaktadır.

Çizelge 5.16’te Cu²⁺’nin gideriminde kullanılan çeşitli doğal adsorbentler verilmiştir. Adsorpsiyon süresi, adsorbent miktarı, kirlilik derişimi ve hacmi, ortam pH’ı, sıcaklık, çalışılan matriks gibi Cu²⁺’nin optimum adsorpsiyon koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri bu çizelgede verilmiştir. Çizelge incelendiğinde genel olarak adsorbent miktarı fazladır, ortam pH’ı ayarlanmıştır ve adsorpsiyon süresi oldukça uzundur ve bu rağmen adsorpsiyon kapasitesi genel olarak düşüktür. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için Shukla vd., 2009 ve Pehlivan vd., 2012 adsorbent yüzeyini modifiye etmişlerdir.

Çizelge 5.16’da Cu²⁺’ın gideriminde kullanılan çeşitli sentetik adsorbentler ve bizim çalışmamızda kullanılan adsorbentlere ait optimum adsorpsiyon koşulları ve adsorsiyon kapasitesi verilmiştir. Wu vd., (2007) adsorbent olarak CNT kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için, HNO₃ ve NaOCl ile yüzey modifikasyonu yapmışlardır. Ayrıca 24 saat kadar uzun bir sürede adsorsiyon dengeye ulaşmıştır ve pH ayarı yapmışlardır. Salehi vd., (2013), polivinilalkol ile modifiyeli çitosan ve modifiyeli çitosan-MWCNT adsorbentlerle yaptıkları çalışmalarda, Cu²⁺’in adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 9,5 ve 35 mg/g olarak bulmuşlardır. Ortam pH:5,5’e ayarlanmıştır ve adsorpsiyon süresi 24 saattir. Hur vd., (2015), GO-Fe₃O₄ adsorbent maddesi ile atık suyunda Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ ağır metallerinin tek tek ve birlikte yarışmalı adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorsiyon süresi 24 saattir ve pH 6’da çalışmışlardır. Cu²⁺ tek başına ve diğer ağır metallerin varlığındaki

adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 23,1 ve 18 mg/g'dır. Sonuçta; diğer metallerin ortamda bulunması adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. Gemru vd., (2017), selüloz asetat ile modifiye edilen TiO_2 (CA- TiO_2) adsorbenti ile sanayi atık suyundaki Cu^{2+} ve Pb^{2+} 'in gideriminde kullanmışlardır. Adsorpsiyon 300 dk içinde dengeye gelmiştir, pH:5,8 ve ortam sıcaklığı 35 °C'dir. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 23 mg/g'dır. Sentetik adsorbentlerin Cu^{2+} 'i ve diğer metallerin giderimi için kullanımlarında pH ayarı mutlaka yapılmıştır ve adsorbentin kirlilikle temas süresi oldukça fazladır ve genel olarak adsorpsiyon kapasitesini artırmak için yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Çizelge 5.17'de bahsedilmemiş olsa da ilgili makalelere ulaşıldığında sentez yöntemleri oldukça uzun ve bıktırıcı bir hazırlık süreci içermektedir. Bu adsorbentler ile tek bir ağır metal veya birden çok ağır metal iyonu ile yarışmalı adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve yarışmalı adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü görülmüştür (Hur vd., 2015). Ayrıca sentezlenen bu materyaller tek bir amaçla yani sadece adsorpsiyon için kullanılmıştır.

Çizelge 5.17'den de görüldüğü gibi bizim çalışmamızda kristal ve amorf yapılı EDTA- TiO_2 laboratuvar ortamında sentezlenerek hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik amaçla kullanıldı ve bu yönüyle multifonksiyonlu (bifonksiyonel) malzeme özelliği taşımaktadır. Kristal EDTA- TiO_2 reflaks yöntemle 120-130°C arasındaki sıcaklıklarda sentezlendi ve sentez tozu 80°C'de kurutularak nano kristal malzeme elde edildi. EDTA'nın TiO_2 'li ortama katkılanması sentez aşamasında gerçekleştiğinden materyalin kararlılığı son derece yüksektir. Adsorpsiyonun herhangi bir sıcaklık ve pH ayarı yapılmadan, ortam koşullarında çalışması, işlem kolaylığı sağlamış ve adsorbent ile Cu^{2+} 'in etkileşim süresi 5 dk gibi kısa bir sürede gerçekleşmiştir. Bu materyal ile Cu^{2+} 'in adsorpsiyon kapasitesi 0,24 mg/g'dır. Adsorpsiyon kapasitesini artırmak için, kirliliğin etkileşebileceği adsorbent yüzey alanının artırılması gerekir ve dolayısıyla buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi de artırılır. Bu amaçla, sol-jel sentez yöntemiyle oda sıcaklığında yaklaşık 25°C'de amorf yapılı EDTA katkılı TiO_2 sentezlenmiştir. Adsorpsiyon koşulları değiştirilmeden yapılan çalışmalarda, sadece adsorbent miktarı %0,2 (wt/v) düşürülmüştür ve elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin 4,81 mg/g'a yükseldiği gözlenmiştir. Her iki adsorbent ile model atık sulardan Cu^{2+} 'nin adsorpsiyon ile giderim çalışmaları yapılmıştır.

Adsorpsiyon hızını belirlemek için yaygın olarak kullanılan 1.Yalancı birinci dereceden hız ve 2.Yalancı ikinci dereceden hız adsorpsiyon kinetik modellerinden

yararlanılmıştır. Bu grafiklerden (Şekil 4.37 ve Şekil 4.38) elde edilen verilerle yapılan hesaplamalar Çizelge 4.43 ve Çizelge 4.44 verilmiştir. Çizelgelerde görüldüğü gibi, Cu^{2+} iyonlarının kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂ üzerindeki adsorpsiyonu Yalancı(pseudo) ikinci derece hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. Cu^{2+} iyonları için bu hız denkleminde elde edilen R^2 değerleri amorf yapılı EDTA-TiO₂ için 1 ve kristal yapılı EDTA-TiO₂ için 1'e oldukça yakındır. Özellikle amorf yapılı EDTA-TiO₂ için hesaplanan deneysel q_e :4,81 mg/g değerine daha yakın olduğu için Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyonunda bu materyal daha uygundur.

5.4.Sentezlenen Materyallerin Düşük Derişimli Cu^{2+} 'nin Ayrılması ve Deriştirilmesi Amacıyla Kolon Uygulamaları

Sentezlenen materyallerin, sadece çevresel atık sulardan Cu^{2+} 'nin giderimi için kullanımı değil ayrıca analitik amaçlı katı faz ekstraksiyon sistemlerine yani SPE için uygulanabilirliği de araştırıldı. Adsorpsiyon çalışmaları genel olarak çalkalama (batch) tekniği ile yapılmış olmasına rağmen Cu^{2+} 'nin farklı matriks ortamlarından ayrılması ve zenginleştirmesi için uygulama kolaylığı ve tekrar kullanılabilirlik açısından, analitik amaçlı çalışmalarda kolon tekniği kullanılmıştır. Batch ve kolon uygulamaları için optimum adsorpsiyon koşulları Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Kristal ve amorf yapılı EDTA-TiO₂ optimum adsorpsiyon koşulları

Parametreler	Batch tekniği	Kolon tekniği
Adsorbent miktarı, wt/v	2-0,2	1
Adsorpsiyon süresi, dk	5	5-60
Kirlilik derişimi, mg/L	10	0,01;0,025;0,050
Kirlilik hacmi, mL	10	40-80
Sulu ortamın pH	2,95	2,95
Sıcaklık, °C	25	25

Ayrıca çeşitli gıda örneklerinin referans standart maddeleri (CRM) ve çeşme suyuna Cu^{2+} iyonları spike yapılarak geri kazanım çalışmaları ile metodun doğruluğu test edilmiştir. Böylece kristal yapılı veya amorf yapılı EDTA-TiO₂ adsorbentleri kullanılarak FAAS ile doğrudan okunamayacak kadar düşük derişimlerdeki Cu^{2+} 'nin ayrılması ve deriştirilmesi için kolon tekniği uygulanmıştır. Bu verilere ait sonuçlar Çizelge 5.19 ve Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.19. Kristal yapılı EDTA-TiO₂ ile kolondan düşük derişimlerdeki Cu²⁺'nin geri kazanımı (ads.mikt. %1 wt/v, pH:2,95, çözelti hacmi:40 mL, t: 0,1mL/dk, elüsyon çözeltisi 1 mL, 1M HNO₃)

Kolondan geçirilen Cu ²⁺ çözeltileri, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
0,010	98,01±0,016	0,392/0,01=39,20
0,025	95,83±0,023	0,9583/0,025=38,33
0,050	97,56±0,12	1,9512/0,050=39,024
n:5 (X _{ort} ±s)		

Çizelge 5.20. Amorf yapılı EDTA-TiO₂ ile kolondan düşük derişimlerdeki Cu²⁺'nin geri kazanımı (ads. mikt. %1 wt/v, pH:2,95, çözelti hacmi:80 mL, t:0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi 2 mL, 0,001M NaOH)

Kolondan geçirilen Cu ²⁺ çözeltileri, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
0,010	99,01±0,02	0,396/0,01=39,600
0,025	98,83±0,18	0,9883/0,025=39,532
0,050	98,56±0,15	1,9712/0,050=39,424
n:5 (X _{ort} ±s)		

Çizelge 5.19 ve Çizelge 5.20'da görüldüğü gibi desorpsiyon sonrası yaklaşık 40 kat zenginleştirme ile amorf ve kristal yapılı EDTA-TiO₂ için sırasıyla Cu²⁺ iyonlarının geri kazanım oranları %95 ve %98'in üzerindedir. Ayrıca optimum koşullarda evsel atık sularda bulunması muhtemel olan gerekse inorganik katyon ($Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+$) ve anyonların ($PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}, I^-$) olduğu ortamda ve ayrıca organik matriks etkisi ise hümkik asit kadar büyük molekül kütleli *tannik asit* ve *daha küçük molekül kütleli gallik asitin* bulunduğu ortamlarda ayırma ve zenginleştirme sonrası sonuçlar Çizelge 4.24 ve Çizelge 4.40'da verilmiştir. Çizelgelerden de görüldüğü gibi, 25 mg/L derişimde ortama organik veya inorganik matriksin eklenmesi Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyon verimini neredeyse hiç etkilememektedir.

Kolon Çalışmasında Tekrar Kullanılabilirlik

10 mg/L Cu²⁺ iyonları optimum şartlar altında (Çizelge 5.15) amorf yapılı EDTA-TiO₂ üzerinde kolon teknikle adsorbe edilmiş ve daha sonra tutulmuş olan Cu²⁺ iyonları, 0,001M NaOH çözeltisi ile desorbe edilmiştir. Desorpsiyondan sonra adsorbent toz vakum etüvünde kuruldu, tartıldı ve adsorbent miktarı azaldıysa ise tekrar başlangıç miktarına getirebilmek için adsorbent eklenmiştir. Sentezlenen amorf materyalin Cu²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanımına ilişkin veriler ise Çizelge 5.21'de verilmiştir.

Çizelge 5.21. Amorf yapıda EDTA-TiO₂'in Cu²⁺ adsorpsiyonu için tekrar kullanım sayısı (ads.mikt.%1 wt/v, pH:2,95, Cu²⁺ çözeltisi 10 mg/L ve 10 mL, t:0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi 10 mL, 0,001M NaOH)

Kullanım sayısı	Cu ²⁺ giderimi, %	Cu ²⁺ geri kazanımı, %
1.	99,45±0,17	98,07±0,41
2.	95,72±0,01	90,03±0,13
3.	85,16±0,45	83,18±0,01
4.	73,19±0,49	53,19±0,79
n:3 (X _{ort} ±s)		

Çizelge 5.21'de görüldüğü gibi kolon teknikle amorf materyal tekrar kullanıldığında, 3. tekrara kadar kolon verimliliği yaklaşık %85 oranındadır. Fakat 4. kullanımda adsorpsiyon ve desorpsiyon verimliliği düşmüştür. Bu malzeme ile yapılabilecek çalışmalar 3 tekrar için uygundur.

Tez kapsamında sentezlenen materyallerin ticari olarak satılan Dowex-50X8 reçinesi ile geri kazanım oranları karşılaştırılmıştır. Bu reçine ile yapılan geri kazanım verimi Çizelge 5.22'de verilmiştir. Cu²⁺'nin, ticari reçineden geri kazanım oranı %73,06'dır. Bu oran tez kapsamında sentezlenen EDTA katkılı amorf veya kristal yapıli TiO₂'e göre düşüktür.

Çizelge 5.22.Dowex-50X8 reçinesinde Cu²⁺'in geri kazanımı (adsorbent miktarı: %1, pH:2,95, çözelti hacmi:10 mL, akış hızı:0,1 mL/dk, elüsyon çözeltisi: 10 mL, 2 M HNO₃)

Adsorbent	Kolona eklenen Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Kolondan kazanılan Cu ²⁺ derişimi, mg/L	Cu ²⁺ geri kazanımı, %
Dowex-50X8	10	7,20±0,15	73,06±0,25
n:3 (X _{ort} ±s)			

Çizelge 5.23'de şeftali, lahana ve çay yapraklarını içeren çeşitli gıda referans standart maddeleri mikrodalga ile çözünürleştirildikten (Çizelge 3.8) sonra içerdikleri Cu²⁺ iyonları sentezlenen materyallerle kolon tekniği kullanılarak ayırma ve zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmuş ve %98'in üzerinde geri kazanım verimleri elde edilmiştir.

Çizelge 5.23. Çözünürleştirilmiş CRM standart matrislerinde adsorpsiyon sonrası elüsyon çözeltisine geçen Cu²⁺ derişimleri (ads.mikt: %1wt/v, örnek hacmi: 3 mL, desorpsiyon çözeltisi 3 mL, 0,001M NaOH)

Sertifikalı Referans Materyal	Referans değer, mg/kg	Ölçülen değer, mg/kg	Cu ²⁺ geri kazanımı, %
NIST 1547 peach leaves	3,70±0,40	3,63±0,07	98,108
IAEA 359 cabbage	5,67±0,18	5,58±0,35	98,412
GBW07605 tea leaves	17,3±1,00	17,12±0,50	98,960
n:5 (X _{ort} ±s)			

Ayrıca çeşme suyuna 10 ve 0,01 mg/L gibi yüksek ve düşük derişimlerde Cu^{2+} eklenerek (spike) ayırma ve elüsyon sonrası geri kazanım testleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5.24’de verilmiştir.

Çizelge 5.24. Musluk suyu örneklerine Cu^{2+} eklendikten sonra geri kazanım verimleri (adsorbent mikt.: %1wt/v, örnek hacmi: 10 mL, desorpsiyon çözeltisi 1 ve 10 mL, 0,001 M NaOH)

Adsorbent	Kolona eklenen Cu^{2+} derişimi, mg/L	Cu^{2+} geri kazanımı, %	Zenginleştirme Faktörü
k-EDTA- TiO_2	10	95,01±0,78	-
k-EDTA- TiO_2	0,01	91,45±0,15	0,09145/0,1=90,145
a-EDTA- TiO_2	10	94,70±0,64	-
a-EDTA- TiO_2	0,01	90,52±0,56	0,09052/0,1=90,052

n:5 ($X_{\text{ort}} \pm s$), k-ve a-EDTA- TiO_2 : kristal ve amorf yapılı EDTA katkılı TiO_2

10 mL, 10 mg/L Cu^{2+} çözeltisi kolondan geçirildikten sonra yine 10 mL elüsyon çözeltisine alınarak doğrudan; düşük derişimdeki 100 mL, 0,01 mg/L Cu^{2+} çözeltisi ise kolondan geçirildikten sonra 1 mL elüsyon çözeltisi içerisine alınarak yaklaşık 100 kat zenginleştirildikten sonra FAAS’de tayin edilmiştir. Çizelge 5.24’de görüldüğü gibi gerek kristal ya da amorf yapıda olup EDTA katkılanmış TiO_2 ile doldurulmuş kolonlarda çeşme suyuna eklenmiş iki farklı Cu^{2+} derişim için de geri kazanım oranları oldukça iyidir. Ancak amorf yapıda olan materyalin adsorpsiyon kapasitesi daha iyi olduğu için ayırma ve zenginleştirme için daha uygun olduğu düşünülmektedir. Böylece sentezlenen EDTA katkılı amorf TiO_2 SPE uygulamaları için de oldukça uygun olduğu görülmüştür.

Cu²⁺'in ayrılması/zenginleştirmesine ilişkin literatür bilgileri ve tezden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması

Çizelge 5.25. Cu²⁺'in ayırma/zenginleştirmesinden sonra FAAS ile tayinine ilişkin literatürde yer alan bazı çalışmalar

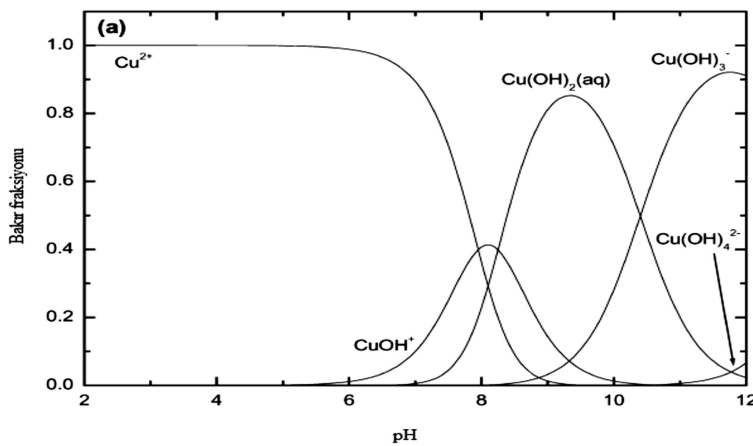
Adsorbent	Adsorpsiyon koşulları	Elüent türü ve desorp. koşulları	% Cu ²⁺ gerikazanımı veya kapasite	Z.F. ve LOD	Matriks	Kaynak
Selüloz nitrat membran filtre(ticari)	ads. mikt.(wt/v): %0,02, pH:9, t:1 mL/dk, 300 mL örnek çözeltisi	5 mL 1M HNO ₃ çözeltisi	%97-100	60 3,1 µg/L	Musluk suyu ve nehirsu CRM	Divrikli vd., 2007
MWCNT	ads. mikt.(wt/v): %0,03, pH:7, t:2mL/dk, 600 mL örnek çözeltisi	10 mL 2M HNO ₃ çözeltisi	>%97 -	60 1,46µg/L	Mineral ve musluk suyu	Soylak vd., 2009
Amberlite XAD-1180 reçine	ads. mikt.(wt/v): %10, PH:4, t: 1-3mL/dk, 200mL örnek çözeltisi	10 mL 1M HNO ₃ çözeltisi	>%95 0,90 mg/g	20 1,3 µg/L	Nehir ve deniz suları, diyaliz çözeltisi ve gübre	Şahan ve Şahin, 2010
Cu ²⁺ baskılı polimeri	ads. mikt.(wt/v): %0,03, pH:5-6 t:3 mL/dk, 100 mL örnek çözeltisi	10 mL 0,5M HNO ₃ çözeltisi	- 0,082 mol/g	10 0,9 µg/L	Musluk, nehir, denizsuyu ve multi-vitamin	Yılmaz vd., 2013
Biyokütle (ATCMB)	ads. mikt.(wt/v): %1, PH:4, t: 1mL/dk, 500 mL örnek çöz.	10 mL 0,1M HCl çözeltisi	%97,80 12,5 mg/g	50 µg/L -	Musluk suyu	Khan ve Rao, 2017
k-EDTA-TiO ₂	ads. mikt.(wt/v): %1, PH:3, t:0,1mL/dk, 40 mL 0,01 mg/L Cu ²⁺ çözeltisi	1 mL 1M HNO ₃ çözeltisi	98,01	39,20 0,25 mg/L	Cu ²⁺ model çözeltisi	Tez çalışması
k-EDTA-TiO ₂	ads. mikt.(wt/v): %1, PH:3, t:0,1 mL/dk, 0,01 mg/L 100 mL ve 10 mg/L 10 mL örnek çözeltisi	1 ve 10 mL 1M HNO ₃ çözeltisi	0,01 mg/L için: %95,01±0,7 10 mg/L için: %91,45±0,1	90,145 0,25 mg/L	Musluk suyu içerisine eklenen Cu ²⁺	Tez çalışması
a-EDTA-TiO ₂	ads. mikt.(wt/v): %1, PH:3, t:0,1 mL/dk, 80 mL 0,01 mg/L Cu ²⁺ çözeltisi	2 mL 0,001M NaOH çözeltisi	99,01	39,60 0,25 mg/L	Cu ²⁺ model çözeltisi	Tez çalışması
a-EDTA-TiO ₂	ads. mikt.(wt/v): %1, PH:3, t:0,1 mL/dk, 0,01 mg/L 100 mL ve 10 mg/L 10 mL örnek çözeltisi	1 ve 10 mL 0,001M NaOH çözeltisi	0,01 mg/L için: %94,70±0,6 10 mg/L için: %90,52±0,5	90,052 0,25 mg/L	Musluk suyu içerisine eklenen Cu ²⁺	Tez çalışması

t: akış hızı, Z.F.ve LOD: Zenginleştirme faktörü ve dedeksiyon limiti, Cucurbita moschata biyokütle (ATCMB)

Literatürde Cu^{2+} 'in ayrılması ve zenginleştirilmesi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda pH, adsorbent miktarı gibi adsorpsiyon koşulları, elüsyon çözeltisinin türü ve derişimi Cu^{2+} 'in yüzde geri kazanımını ve adsorpsiyon kapasitesini etkiler. FAAS gibi düşük hassasiyete sahip analiz teknikleriyle yapılan çalışmalarda, cihazın performansını artırmak için dedeksiyon limitinin düşürülmesi, karmaşık matriks ortamından ilgili analitin seçici bir şekilde ayrılmasında örnek hazırlama basamağı son derece önemlidir. SPE metodu ile yapılan literatürdeki çalışmalar Çizelge 5.24'de verilmiştir.

Divrikli vd., (2007) musluk suyu, nehir suyu ve sediment CRM'deki Pb^{2+} , Cr^{3+} Cu^{2+} Ni^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının ayırma/zenginleştirme işleminde, selüloz nitrat membran filtreyi kullanmışlardır. Her bir gerçek örnek çözeltisini pH:9'a ayarlanmıştı. Cu^{2+} için belirlenen LOD:3,1 $\mu\text{g/L}$ ve zenginleştirme faktörü (F.K): 60'dır. Gerçek örneklerdeki Cu^{2+} 'nın geri kazanım oranı %97-100 arasında değişmektedir (Divrikli vd., 2007).

Soylak vd., (2009) yaptıkları bir çalışmada Cu^{2+} 'nin seçici olarak ayrılması ve zenginleştirilmesi için SPE adsorbent maddesi olarak multi duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) kullanmışlardır. Çözeltilerin pH:7'e ayarlanarak Cu^{2+} 'in kolonda tutunması sağlanmıştır. Cu^{2+} 'in seçici olarak kolondan ayrılması için 2M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır ve F.K: 60'dır. Bu metot, mineral ve musluk suyu gibi çevresel örneklerdeki Cu^{2+} 'in geri kazanımları %97'nin üzerindedir. Bu sonuçlar CRM ve geri kazanım çalışmaları ile doğruluğu test edilmiştir (Soylak vd., 2009). Ancak bu her iki çalışmada da adsorpsiyon koşullarında pH:7 ve pH:9'dur. Yüksek pH'larda Cu^{2+} 'in çökme olasılığı vardır ve bu durum pH'a bağlı bakır çözünürlük diyagramında Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4. Bakır türlerinin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak dağılımı

Şahan ve Şahin'in 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, Eriochrome Blue Black R ile yüklenmiş Amberlite XAD-1180 reçinesini SPE adsorbent maddesi olarak kullanarak nehir ve deniz suları, diyaliz çözeltileri ve gübre örneklerindeki Cu^{2+} 'nın ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılmıştır. Adsorbent miktarı: %10 (wt/v), pH:4'de 200 mL örnek çözeltisi kolondan geçirilmiştir. 10 mL 1M HNO_3 elüsyon çözeltisi ile desorpsiyon işlemi yapılmıştır. F.K:60 olan yöntemin geri kazanım verimi %95'in üzerindedir, adsorpsiyon kapasitesi 0,90 mg/g bulunmuştur. Ayrıca sertifikalı atık su referans maddesi ile metodun doğruluğu test edilmiştir (Şahan ve Şahin, 2010).

Yılmaz vd., (2013) deniz ve nehir suyu gibi yüksek tuz matriksinin olduğu ortamdaki ve musluk suyundaki eser düzeydeki bakırı tayin etmek için baskılı polimer-SPE adsorbent materyali sentezlemişlerdir. Çalışmada polimer olarak 5-metil-2-tiyozilmetakrilamit, ayırma ve zenginleştirme sonrasında Cu^{2+} iyonlarının tayini için FAAS kullanmışlardır. Materyalin literatürde yer alan ve farklı matriks ortamları için geliştirilmiş baskılı kolon malzemelerine göre yüksek bir seçicilik gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca materyal Cu^{2+} iyonlarına karşı pH: 5-6 arasında yüksek bir seçicilik göstermiştir. Çalışmada relatif standart sapma (RSD) değeri %1,4 ve LOD değeri 0,9 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. İki farklı standart referans madde ile yöntemin doğruluğu test edilmiştir. Su analizleri dışında bu malzeme, hemodiyaliz ve multivitamin takviyeli ilaçlarda Cu^{2+} tespitinde kullanılmıştır (Yılmaz vd., 2013).

Khan ve Rao, (2017) cucurbita moschata biyokütlesini (ATCMB), Cu^{2+} 'nın ayrılması/zenginleştirilmesinde kolon dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Musluk suyundaki 500 mL örnek çözeltisi 10 mL, 1M HCl elüsyon çözeltisinde toplanarak 50 katlık bir zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Cu^{2+} 'nin % geri kazanım oranı 97,80 ve elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 12,5 mg/g'dır (Khan ve Rao, 2017).

- ✓ Tez kapsamında sentezlenen EDTA katkılı kristal veya amorf yapılı TiO_2 , kolon dolgu maddesi olarak kullanılarak, düşük derişimdeki Cu^{2+} 'nin zenginleştirilmesi ve/veya farklı ve karmaşık matriks ortamlarından Cu^{2+} 'nin ayrılması için kullanılmıştır. Çizelge 5.24'den de görüldüğü gibi kolon dolgu maddesi %1 (wt/v) olarak kullanılması literatürdeki çalışmalardan farksızdır.
- ✓ Batch teknik ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon süresi 5 dk olmasına rağmen kolon çalışmalarında örnekler kolondan 0,1 mL/dk akış hızında geçirilerek adsorpsiyon süresi uzatılmış ve böylece Cu^{2+} iyonları ile daha çok etkileşim

sağlanmıştır. Akış oranlarının düşük olması adsorpsiyon verimini artırmıştır.

✓ Literatürdeki hemen hemen tüm çalışmalarda pH ayarı yapılmıştır, bu çalışmada sentez sonrası disperse edilen materyallerin ortam pH ile çalışılmış ve ayrıca bir pH ayarı yapılmamıştır. Bu gerçek örneklere uygulanabilirliğin artması ve çalışma şartlarının kolaylaşması açısından önemlidir.

✓ Literatür çalışmalarında, Cu^{2+} 'i içeren model çözeltiler ile yapılan çalışmalarda, kolona yükleme miktarı yani örnek hacmi yüksektir ve dolayısı ile zenginleştirme faktörü de yüksektir. Tez kapsamındaki çalışmalarda literatüre göre daha düşük örnek hacimleri kullanılmasına rağmen zenginleştirme faktörü (~ 40) yüksektir ve Cu^{2+} 'nin geri kazanımı >98 'in üzerindedir. Musluk suyundaki Cu^{2+} iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde iki farklı derişimde Cu^{2+} iyonları, musluk suyuna spiked edilmiştir, elde edilen geri kazanım oranları $>90 \pm 1$ değerinin üzerindedir ve verim oldukça iyidir. Ancak amorf yapıda olan materyalin adsorpsiyon kapasitesi daha iyi olduğu için ayırma ve zenginleştirme için daha uygun olduğu düşünülmektedir. FAAS cihazı ile yapılan bu çalışmalarda LOD: 0,25 mg/L'dir ve literatürdeki çalışmalarla kıyaslandığında cihazın dedeksiyon hassasiyeti oldukça düşüktür, bu durum kullanılan cihazın performansından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda;

✓ Sulu ortamda Cu^{2+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimini ve aynı zamanda organik kirliliklerin fotokatalitik olarak parçalanmasını sağlayan, ayrıca analitik amaçla SPE çalışmalarında kullanılabilecek bifonksiyonel özellik gösteren materyaller sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı. Elde edilen olumlu sonuçlarla sentezlenen bu materyallerin metal iyonları ve organik kirlilikleri içeren sanayi atık sularının temizliğinde uygulanabilirliğine yönelik çalışmalar sürdürülecektir. Unutulmamalıdır ki, laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmaların sonuçları olumlu da olsa, gerçek başarı pratik uygulamalardan geçmektedir. Ayrıca sentezlenen materyalin analitik amaçlı SPE çalışmalarında özellikle element türlendirmesine yönelik “spesiasyon” çalışmalarına uygulanabilirliği de ayrıca araştırılacaktır.

6. KAYNAKLAR

Abdullah, H., Khan, M. R., Ong, H. R., Yaakob, Z. (2017). Modified TiO₂ photocatalyst for CO₂ photocatalytic reduction: An overview. *Journal of CO₂ Utilization*. **22**, 15-32.

Ahmadi, F., Assadi, Y., Hosseini, S. M., Rezaee, M. (2006). Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. *Journal of Chromatography A*. **1101** (1-2), 307-312.

Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T., A. Rehim, M. (2017). Review: Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A. *Analytica Chimica Acta*. **9**, 58 1-21.

Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown R., Hashib M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*. **92**, 311-330.

Alipour, S. M., Friedmann, D., Scott, J., Amal, R. (2018). Review TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, **341**, 404-423.

Al-Khabbas, M. H., Ata, S. A., Abu-Dari, K. I., Tutunji, M. F., Mubarak, M. S. (2017). Synthesis and characterization of new 1-hydroxy-2-pyridinethione derivatives: Their lead complexes and efficacy in the treatment of acute lead poisoning in rats. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **44**, 209-217.

Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., Zaidib. S. J. (2017). Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **56**, 35-44.

Alver, E., Demirci, A., Özçimder, M. (2012). Microextraction Method. *Sigma*. **30**, 75-90.

Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., Bano, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. **63**, 116-121.

Anonymous.(2017).http://www.iski.gov.tr/web/assets/SayfalarDocs/sukalite/sukalite_ekim2017t.pdf (on-line Access 30 Nov. 2017).

Anonymous (2007).<http://www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/disperse-red65.html> (on-line Access 27 Dec. 2017)

Anonymous.(2008).<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2008/02/20080213-13.htm> (on-line Access 10 Dec. 2017).

Anonymous (2012). http://turklab.org/tr/TURKLAB_Rehber_01_Rev.2.pdf (on-line Access 5 Feb. 2018)

Anonymous (2). http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_6_kalibrasyon.pdf (on-line Access 5 Feb. 2018)

Anthemidis, A.N., Zachariadis, G.A., Stratis, J.A. (2001). Online solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. *Talanta*. **54**, 935-942.

Ariffin, N., Abdullah, M. M. A. B., Mohd Arif Zainol, M. R. R., Murshed, M. F., Zain, H., Faris, M.A., Bayuaji, R. (2017). Review on adsorption of heavy metal in wastewater by using geopolymer. *MATEC Web Conf.* **97**, 1023.

Avcıata O. (2009). *Nano tozların sentezi ve karakterizasyonu*. Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Aydın, H., Bulut, Y., Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper(II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*. **87**, 37-45.

Bala, H., Zhao, J., Ling, Y., Ding, X., Tian, Y., Yu, K., Wang, Z. (2005). A novel approach to synthesis of high-dispersed anatase titania nanocrystals. *Materials Letters*. **59**, 1937.

Bang, S., et al. (2005). Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*. **60(3)**, 389-397.

Bansal, R. C., Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. USA: Taylor and Francis. Boca Raton London, Newyork, Singapore.

Barakat, M. A. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. **291**, 345-352.

Bekenyiov, A., Styriakov I., Dankov, Z. (2015). Comparision of biotic and abiotic sorption of Cu²⁺ and Zn(II) by Geothite. *Procedia Earth and Planetary Science*. **15**, 827-832.

Beveridge, J. S., Stephens, J. R., Williams, M. E. (2011). The use of magnetic nanoparticles in analytical chemistry, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **4**, 251-273.

Bogdal, C., Abad E., Abalos M., Van Bavel B., Hagberg, J., Scheringer, M., Fiedler, H. (2013). Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents. *Trends in Analytical Chemistry*, **46**, 150-161.

Bost, M., Houdart, S., Oberli, M., Kalonji, E., Huneau, J. F., Margaritis, I. (2016). Review: Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. **35**, 107-115.

Boujday, S., Lambert, J. F., Che, M. (2003). Bridging the gap between solution and solid-state chemistry: molecular recognition at the liquid-solid interface. *Bridging the gap between solution and solid-state chemistry*. **24**, 37-42.

Buddee, S., Wongnawa, S., Sirimahachai, U., Puetpaibool, W. (2011). Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M= Cr and Fe). *Materials Chemistry and Physics*. **126**, 167-177.

Burakov, A. E., Galunina, E. V., Burakov, I. V., Kucheroval, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **148**, 702-712.

Burrows, H. D., Canle, M. L., Santaballa, J. A., Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **67**, 71-108.

Cancino-Madariaga, B., Aguirre, J. (2011). Combination treatment of corn starch wastewater by sedimentation, microfiltration and reverse osmosis. *Desalination*. **279**, 285-290.

Carolín, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **5(3)**, 2782-2799.

Chang, Q., Wang, G. (2007). Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical Engineering Science*. **62**, 4636-4643.

Chiron S., Fernandez-Alba A. R., Rodriguez A. (1997). Pesticide chemical oxidation processes: an analytical approach. *Trends in Analytical Chemistry*. **16(9)**, 518-527.

Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Wat. Res.* **34, 2**, 366-377.

Cui, L., Wang, Y., Gao, L., Hu, L., Yan, L., Wei, Q., Du, B. (2015). EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal Pb(II), Hg(II) and Cu(II) water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chemical Eng. Journal*. **281**, 1-10.

Daksh, S., Goyal, A., Pandiya, C. K. (2015). Validation Of Analytical Methods-Strategies and Significance. *Int. J. Res. Dev. Pharm. L. Sci.* **4(3)**, 1489-1497.

Das, D., Gupta, U., Das, A. K. (2012). Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions. *Trends in Analytical Chemistry*. **38**, 163-171.

De la Calle, I., Menta, M., Séby, F. (2016). Current trends and challenges in sample preparation for metallic nanoparticles analysis in daily products and environmental samples: A review. *Spectrochimica Acta Part B*. **125**, 66-96.

Demirbas, E., Kobya, M., Sulak, M. T. (2008). Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology*. **99(13)**, 5368-5373.

Deshmane, V. G., Owen, S. L., Abrokwhah, R. Y., Kuila, D. (2015). Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **408**, 202-213.

Devipriya S., Yesodharan, S. (2005). Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **86(3)**, 309-348.

Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. **48**, 53-229.

Divrikli, U., A. Kartal, A., Soylak, M., Elci, L. (2007). Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*. **145**, 459-464.

Dündar, M. Ş., Altundağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V., Acar, A. (2012). Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *S. A. Ü. Fen Bilimleri Dergisi*. **16(1)**, 6-12.

El-Shahawi, M. S., Hamza, A., Bashammakh, A. S., Al-Saggaf, W. T. (2010). An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, **80**, 1587-1597.

Erdoğan S. (2008). *Çeşitli kayısı örneklerinde bakır spesiasyonu (türlendirme)*. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Ezzeddine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y. (2015). Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate. *Microporous and Mesoporous Materials*. **212**, 125-136.

Faust, S. D., Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment*, 2nd Ed., Lewis Publishers: Boca Raton Boston London/Newyork. Washington, D. C.

Ferreira, S. L. C., Lemos, V. A., Moreira, B. C., S. Costa, A. C., Santelli, R. E. (2000). An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*. **403**, 259-264.

Feynman, R. P. (1992). There is plenty of room at the bottom. *Journal of Micro Mechanical System*. **1**, 1-7.

Filiz, E. (2007). *Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbentlerle Sulardan Ağır Metal Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Faisal, M., Ismail, A., Harraz, F. A., Bouzid, H., Saleh, A., Ali, A. (2014). High selective colorimetric detection and preconcentration of Bi^{3+} ions by dithizone complexes anchored onto mesoporous TiO_2 . *Nanoscale Research Letters*. **9**, 62-69.

Fragueiro, M. S., Lavilla, I., Bendicho, C. (2004). Direct coupling of solid phase microextraction and quartz tube-atomic absorption spectrometry for selective and sensitive determination of methylmercury in seafood: an assessment hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 250-254.

Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. **92**, 407-418.

Gallego, M., Petit de Pena, Y., Valcarcel, Miguel. (1994). Fullerenes as Sorbent Materials for Metal Preconcentration. *Anal. Chem.* **66(22)**, 4074-4078.

Garg, U., Kaur, M. P., Jawa, G. K., Sud, D., Garg, V. K. (2008). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*. **154**, 1149-1157.

Gebbru, K. A., Das, C. (2017). Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using compositeelectrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO_2) adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*. **16**, 1-13.

Ghasemi, E., Heydari, A., Sillanpaa, M. (2017). Superparamagnetic Fe_3O_4 @EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal Ag(I), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II) from water and soil environmental samples. *Microchemical Journal*. **131**, 51-56.

Gultom, G., Wirjosentono, B., Sebayang, K., Ginting, M. (2016). Preparation and Characterization of Microwave-absorption of Sarulla North Sumatra Zeolite and Ferric Oxide-filled Polyurethane Nanocomposites. *Procedia Chemistry*. **19**, 441-446.

Gupta, M., Gupta, H., Kharat, D. S. (2018). Adsorption of Cu^{2+} by low cost adsorbents and the cost analysis. *Environmental Technology and Innovation*. **10**, 91-101.

Gupta, S. P., Tripathi, M. (2011). A review of TiO_2 nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*. **56(16)**, 1639-1657.

Gupta, V. K., Agarwal, S., Bharti, A. K., Sadegh, H. (2017). Adsorption mechanism of functionalized multi-walled carbon nanotubes for advanced Cu(II) removal. *Journal of Molecular Liquids*. **230**, 667-673.

He, J., Li, Y., Wang, C., Zhang, K., Lin, D., Kong, L., Liu, J. (2017). Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. *Applied Surface Science*. **426**, 29-39.

Hennebel, T., Boon, N., Maes, S., Lenz, M. (2015). Biotechnologies for critical raw material recovery from primary and secondary sources: R&D priorities and future perspectives. *New Biotechnol.* **32**, 121-127.

Hitam, C. N. C., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Rahman, A. F. A., Hassan, N. S., Khusnun, N. F., Jamian, S. F., Mamat, C. R., Nabgan, W., Ahmad, A. (2018). Effect of carbon-interaction on structure-photoactivity of Cu doped amorphous TiO₂ catalysts for visible-light-oriented oxidative desulphurization of dibenzothiophene. *Fuel*. **216**, 407-417.

Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. **31**, 451-465.

Hoang, V. V., Ganguli, D. (2012). Amorphous nanoparticles-Experiments and computer simulations. *Physics Reports*. **518**, 81-140.

Hu, J., Chen, G., Lo, I. (2006). Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms, *J. Environ. Eng.* **132**, 709-715.

Huang, J., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T. Li, T., Teasdale, P. R. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. *Journal of Environmental Sciences*. **63**, 174-197.

Hur, J., Shin, J., Yoo, J., Seo, Y. S. (2015). Competitive adsorption of metals onto magnetic graphene oxide: comparison with other carbonaceous adsorbents. *Sci. World J.* **83**, 62-87.

Hussein, F. H. (2012). Photochemical Treatments of Textile Industries Wastewater. *Asian Journal of Chemistry*. **24 (12)**, 5427-5434.

ICH (2005). *Harmonised Tripartite Guideline Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)* 1-17.

Iqbal, S., Yun, J. (2017). EDTA-funtionalized mesoporous silica for the removal of corrosion products: Adsorption studies and performance evaluation under gamma irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **248**, 149-157.

Janus, M., Kusiak, E., Choina, J., Ziebro, J., Morawski, A. W. (2009). Enhanced adsorption of two azo dyes produced by carbon modification of TiO₂. *Desalination*. **249**, 359-363.

Jeon, C., Kwang, H. P. (2007). Desorption and regeneration characteristics of heavy metals adsorbed onto magnetically modified alginic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **13(5)**, 669-673.

- Jiang, F., Zheng, Z., Xu, Z., Zheng, S., Guo, Z., Chen, L. (2006). Aqueous Cr(VI) photo-reduction catalyzed by TiO₂ and sulfated TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*. **134**(1-3), 94-103.
- Jiang, S., Ho, C. T., Lee, J. H., Duong, H. N., Han, S., Hur, H. G. (2012). Mercury capture into biogenic amorphous selenium nanospheres produced by mercury resistant *Shewanella putrefaciens* 200. *Chemosphere*. **87**, 621-624.
- Jiuhui, Q. U. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review *Journal of Environmental Sciences*. **20**, 1-13.
- Jover-Smet, M., Martín-Pascual, J., Trapote, A. (2017). Model of Suspended Solids Removal in the Primary Sedimentation Tanks for the Treatment of Urban Wastewater. *Water*. **9**, 448.
- Kalfa O. M. (2009). *Nano boyutta adsorbent madde ile eser elementlerin zenginleştirilmesi*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Kanna, M., Wongnawa, S. (2008). Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study. *Materials Chemistry and Physics*. **110**(1), 166-175.
- Kanna, M., Wongnawa, S., Sherdshoopongse, P., Boonsin, P. (2005). Adsorption behavior of some metal ions on hydrated amorphous titanium dioxide surface. *J. Sci. Technol*. **27**, 1017-1026.
- Kanna, M., Wongnawa, S., Buddee, S., Dilokkhunakul, K., Pinpithak, P. (2010). Amorphous titanium dioxide: a recyclable dye remover for water treatment. *J. Sol-Gel Sci. Technol*. **53**, 162-170.
- Karaman, İ. (2010). *Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorbsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. (2004). Metallerin Çevresel Etkileri-II. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Dergisi*. **137**, 46-51.
- Katsoyannos, E., Chatzilazarou, A., Gortzi, O., Lalas, S., Konteles, S. and Tataridis, P. (2005). Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (Phenols) from olive mill wastewater. *Fresenius Environmental Bulletin*. **15**, 277-291.
- Kaur, K., Singh, C. V. (2012). Amorphous TiO₂ as a Photocatalyst for Hydrogen Production: A DFT Study of Structural and Electronic Properties. *Energy Procedia*. **29**, 291-299.
- Kaur, R., Hasan, A., Iqbal, N., Alam, S., Saini, M. K., Raza, S. K. (2014). Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: a review. *J. Sep. Sci*. **37**, 1805-1825.

Kenkel, J. (1994). *Analytical Chemistry for Technicians*, 2nd Ed., Lewis Publishers: Boca Raton Boston London/Newyork. Washington, D. C.

Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., Daud, W. M. A. W. (2017). Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Molecular Liquids*. **1**, 0-12.

Khan, U., Rao, R. A. K. (2017). A high activity adsorbent of chemically modified Cucurbita moschata (a novel adsorbent) for the removal of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solution: Synthesis, characterization and metal removal efficiency. *Process Safety and Environmental Protection*. **107**, 238-258.

Kim, G., Choi, W. (2010). Charge-transfer surface complex of EDTA-TiO₂ and its effect on photocatalysis under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*. **100**, 77-83.

Kiss, T., Enyedy, E. A., Jakusch, T. (2017). Development of the application of speciation in chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, **352**, 401-423.

Knop, K., Hoogenboom, R., Fischer, D., Schubert, U. S. (2010). Poly(ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6288-6308.

Kongsuwan, A., Patnukao, P., Pavasant, P. (2009). Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **15(4)**, 465-470.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. **118(1-2)**, 83-98.

Küçükgül, E. Y. (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi (Production Of the Commerical Activated Carbon and Determination of the Properties) *Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*. **6(3)**, 41-56.

Li, J., Zhang, S., Chen, C., Zhao, G., Yang, X., Li, J., Wang, X. (2012). Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles. *Mater*. **4**, 4991-5000.

Li, Z., Li, J., Wang, Y., Wei, Y. (2014). Synthesis and application of surface-imprinted activated carbon sorbent for solid-phase extraction and determination of copper (II). *Spectrochim. Acta*. **117**, 422-427.

Li, Z., Zhu, Y., Wang, J., Guo, Q., Li, J. (2015). Size-controlled synthesis of dispersed equiaxed amorphous TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International*. **41**, 9057-9062.

- Lian, N., Chang, X., Zheng, H., Wang, S., Cui, Y., Zhai, Y. (2005). Application of Dithizone-modified TiO₂ nanoparticles in the preconcentration of trace chromium and lead from sample solution and determination by ICP-OES. *Microchim Acta*. **151**, 81-88.
- Lin, P. C., Lin, S., Wang, P. C., Sridhar, R. (2014). Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials *Biotechnology Advances*. **32**, 711-726.
- Liu, S., Wang, Y. M., Han, J. Review Fluorescent chemosensors for copper(II) ion: Structure, mechanism and application (2017). *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry*. **32**, 78-103.
- Liu, Y. Chen, M. (2013). Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chem. Engineering Journal*. **218**, 46-54.
- Liu, Y., Fua, R., Suna, Y., Zhoua, X., Baigb, S. A., Xua. X. (2016). Multifunctional nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂-EDTA for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science*. **369**, 267-276.
- Lopez-Lorente, A. I., Valcarcel, M. (2016). The third way in analytical nanoscience and nanotechnology: Involvement of nanotools and nanoanalytes in the same analytical process. *Trends in Analytical Chemistry*. **75**, 1-9.
- Lqbal, S., Yun, J. (2017). EDTA-functionalized mesoporous silica for the removal of corrosion products: Adsorption studies and performance evaluation under gamma irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*. **248**, 149-157.
- Lu, F., Astruc, D. (2018). Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*. **356**, 147-164.
- Lyu, J., Zhu, L., Burda, C. (2014). Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂. *Catalysis Today*. **225**, 24-33.
- Ma, H., Acton, O., Hutchins, D. O., Cernetic, N., A. Jen, K. Y. (2012). Multifunctional phosphonic acid self-assembled monolayers on metal oxides as dielectrics, interface modification layers and semiconductors for low-voltage high-performance organic field-effect transistors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14110-14126.
- Madeja, A. S., Welna, M., Pohl, P. (2015). Determination of essential and non-essential elements in green and black teas by FAAS and ICP-OES simplified-multivariate classification of different tea products. *Microchemical Journal*. **121**, 122-129.
- Magnusson, B., Örnemark, U. (2014). The Fitness for Purpose of Analytical Methods-A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. *Eurachem Guide*. **2**, 1-70.
- Majedi, S. M., Kelly, B. C., Lee, H. K., (2014). Toward a robust analytical method for separating trace levels of nano-materials in natural waters: cloud point extraction of nano-copper (II) oxide. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, 11811-11822.

- Majedi, S. M., Lee, H. K. (2016). Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*. **75**, 183-196.
- Mallakpour, S., Madani, M. (2015). A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*. **86**, 194-207.
- Maleki, A., Hayati, B., Najafi, F., Gharibi, F., WooJooc, S. (2016). Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids*. **224 (A)**, 95-104.
- Malto, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. **147**, 1-59.
- Marc, P., Veronica, G., Miguel, A. B., Jaime, G., Santiago, E. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. **47**, 219-256.
- Martinez, A., Reina, M. (2017). Copper or free radical scavenger? *Computational and Theoretical Chemistry*. **1104**, 1-11.
- Mester, Z., Sturgeon, R. (2005). Trace element speciation using solid phase microextraction. *Spectrochimica Acta Part B*. **60**, 1243-1269.
- Metinyurt D. (2011). *Salisilik asit ile yüzey modifikasyonu yapılmış TiO₂ fotokatalizörü kullanılarak 4-nitrofenolün heterojen fotokatalitik degradasyonu*. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- Mobasherpour, I., Salahi, E., Ebrahimi, M. (2014). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Saudi Chemical Society*. **18**, 792-801.
- Moghimi, A., Mosalai, H., Moghadam, H. H. (2012). Solid Phase Extraction of Trace Copper(II) Using Modified Nano Polyacrylonitrile Fiber. *Journal of Chemical Health Risks*. **2(2)**, 25-36.
- Mohammed, A. S., Kapri, A., Goel, R. (2011). Biomanagement of metal-contaminated soils (Chapter 20) In: Khan, M., Zaidi, A., Goel, R., Musarrat, J. (Eds.), Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies. Springer, Dordrecht, pp. 1-28.
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*. **8(3)**, 199-216.
- Nakayama, N., Hayashi, T. (2008). Preparation of TiO₂ nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine: dispersibility and stabilization in organic solvents. *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 543-550.

Nancharaiah, Y. V., Dodge, C., Venugopalan, V. P., Narasimhan, S. V., Francis, A. J. (2010). Immobilization of Cr(VI) and its reduction to Cr(III) phosphate by granular biofilms comprising a mixture of microbes. *Appl. Environ. Microb.* **76**, 2433-2438.

Nancharaiah, Y. V., Mohan, S. V., Lens, P. L. N. (2015). Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresource Technology*. **195**, 102-114.

Niemeyer, C. M. (2001). Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4128-4158.

Ojemaye, M. O., Okoh, O. O., Okoh. I. A. (2017). Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution by a novel material; azomethine functionalized magnetic nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. **183**, 204-215.

Onundi, Y. B., Mamun, A. A., Al Khatib M. F., Ahmed, Y. M. (2010). Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* **7 (4)**, 751-758.

Owamah, H. I. (2014). Biosorptive removal of Pb(II) and Cu(II) from wastewater using activated carbon from cassava peels. *J Mater Cycles Waste Manag.* **16**, 347-358.

Özbolat, G., Tuli, A. (2016). Effects of Heavy Metal Toxicity on Human Health. *Archives Medical Review Journal*. **25(4)**, 502-521.

Özgül O. (2016). *TiO₂/Karbon nanotüp kompozitlerinin sentezi ve antikanser etkilerinin incelenmesi*. Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Pehlivan, E., Altun, T., Parlayıcı, Ş. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*. **135**, 2229-2234.

Pradeep, T. (2009). Anshup: Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. *Thin Solid Films*. **517**, 6441- 6478.

Prasai, B., Cai, B., Underwood, M.K., Lewis, J. P., Drabold, D. A. (2012). Properties of amorphous and crystalline titanium dioxide from first principles. *J Mater Sci.* **21**, 7515-7521.

Porgalı, E. (2010). Bazı fenolik bileşiklerin HPLC tekniğiyle yöresel kırmızı şaraplarda tayin edilmesi. Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Puma, L. G., Bono, A., Krishnaiah, D., Collin, J. G. (2008). Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper. *Journal of Hazardous Materials*. **157(2-3)**, 209-219.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*. **10(5)**, 716-724.

Rajaratnam, D. (2008). *Instrumental chemical analysis: Basic principles and techniques*. Academic Press, National University Singapore, 24 p.

- Rajasulochana, P., Preethy, V. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water: A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. **2**, 175-184.
- Rania, K. S., Srinivasb, B. K., Naiduc, G., Ramesha, K. V. (2018). Removal of copper by adsorption on treated laterite. *Materials Today: Proceedings*. **5**, 463-469.
- Rauf, M. A., Meetani, M. A., Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*. **276**, 13-27.
- Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J., Couvreur, P. (2012). Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chem. Rev.* **112**, 5818-5878.
- Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M. R. M., Aghae, E., Ahmadi, F., Berijani, S (2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*. **1116 (1-2)**, 1-9.
- Roccaro, P., Sgro, I. M., Vagliasindi, F. G. A. (2013). Removal of xenobiotic compounds from wastewater for environment Protection: treatment processes and costs. *Chem. Eng. Trans.* **32**, 505-510.
- Rubio, J., Souza, M. L., Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Mineral Engineering*. **15**, 139-155.
- Saeed, A., Iqbal, M. (2003). Bioremoval of cadmium from aqueous solution by black gram husk (*Cicer arietinum*). *Water Research*. **37(14)**, 3472-3480.
- Sahan, S., Sahin, U. (2010). Determination of Copper(II) Using Atomic Absorption Spectrometry and Eriochrome Blue Black R Loaded Amberlite XAD-1180 Resin. *CLEAN – Soil, Air, Water*. **38 (5-6)**, 485-491.
- Sahayam, A. C. (2002). Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in potable waters by using activated neutral alumina as collector and ET-AAS for determination. *Anal Bioanal Chem*. **372**, 840-842.
- Salehi, E., Madaeni, S. S., Rajabi, L., Derakhshan, A. A., Daraei, S., Vatanpour, V. (2013). Static and dynamic adsorption of copper ions on chitosan/polyvinyl alcohol thin adsorptive membranes: Combined effect of polyethylene glycol and aminated multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. **215-216**, 791-801.
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., Bhatnagar. A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. **306**, 1116-1137.
- Savage, N., Diallo, M. S. (2005). Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. *Journal of Nanoparticle Research*. **7(4-5)**, 331-342.

- Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E. S., Yucel, N. (2005). Adsorption of Cd (II), Cu²⁺ and Ni(II) ions by Lemna minor: Effect of physicochemical environment. *Journal of Hazardous Materials*. **126(1-3)**, 96-104.
- Schlapfer, C. W., Vlasova, N. N., Poznyak, S. K., Kokorin, A. I. (2001). The Structure and Properties of TiO₂-Cu²⁺-EDTA Ternary Surface Complexes. *Journal of Colloid and Interface Science*. **239(1)**, 200-208.
- Seresthi, H., Khojeh, V., Samadi, S. (2011). Optimization of dispersive liquid liquid microextraction coupled with inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. *Talanta*. **83**, 885-890.
- Settle, F. A. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey, Prentice Hall Ptr, Inc.
- Seul-Yi, L., Soo-Jin, P. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **19**, 1761-1769.
- Sever, S. (2011). *İkili Ametal Katkılı Görülür Işık Duyarlı TiO₂ Fotokatalizörlerinin Hazırlanması Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Seyitoğlu, M. S. (2011). *Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Bazı Biyosorbentler ile Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.
- Shahid, M., Pinelli, E., Dumata, C. (2012). Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. *Journal of Hazardous Materials*. **219-220**, 1-12.
- Shi, Y., Xu, L., Gong, D., Lu J. (2010). Effects of sterilization treatments on the analysis of TOC in water samples. *Journal of Environmental Sciences*, **22(5)**, 789-795.
- Shukla, S. R., Gaikar, V. G., Pai, R. S., Suryavanshi, U. S. (2009). Batch and Column Adsorption of Cu²⁺ on Unmodified and Oxidized Coir. *Separation Science and Technology*. **44**, 40-62.
- Sillanpaa, E. T., Kurniawan T. A., Lo, W. (2011). Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*. **83**, 1443-1460.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, A. (1998). *Principle of Instrumental Analysis* Saunders Publishing, Philadelphia, USA, 729 p.
- Soriano, M. L., Zougagh, M., Valcarcel, M., Rios, A. (2018). Analytical Nanoscience and Nanotechnology: Where we are and where we are heading. *Talanta*. **177**, 104-121.

- Soylak, M., Ercan, O. (2009). Selective separation and preconcentration of copper (II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes. *J. Hazard. Mater.* **168**, 1527-1531.
- Soylak, M., Yılmaz, E., Memon, Z. M. (2017). One step hydrothermal synthesis and characterization of moss like MWCNT-Bi₂S₃ nanomaterial for solid phase extraction of copper. *Talanta*. **174**, 645-651.
- Sperling, R. A., Parak, W. J. (2010). Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. A*. **368**, 1333-1383.
- Su, C. K., Liu, H. T. Hsia, S. C. Sun, Y. C. (2014). Quantitatively profiling the dissolution and redistribution of silver nanoparticles in living rats using a knotted reactor-based differentiation scheme. *Anal. Chem.* **86**, 8267-8274.
- Sun, C., Wu, X., Meng, H., Xu, X., Xu, J., Zhang, X. (2014). Surface modification with EDTA molecule: A feasible method to enhance the adsorption property of ZnO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **75**, 726-731.
- Suzuki, R. M., Andrade, A. D., Sousa, J. C., Rollemberg, M. C. (2007). Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. *Bioresource Technology*. **98(10)**, 1985-1991.
- Takara, E. A., Pasini-Cabello, S. D., Cerutti, S., Gasquez, J. A., Martinez, L. D. (2005). On-line preconcentration/determination of copper in parenteral solutions using activated carbon by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.* **39**, 735-739.
- Tang, W. W., Zeng, G. M., Gong, J. L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., Huang, B. B. (2014). Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*. **468:469**, 1014-1027.
- Tani, H., Kamidate, T., Watanabe, T. (1997). Micelle-mediated extraction. *J. Chromatogr. A*. **780**, 229-241.
- Tarafdar, J. C., Adhikari, T. (2015). *Nanotechnology in Soil Science*. In book: Soil Science: An Introduction., Chapter: 27, 775-807 p.
- Tarley, C. R. T., Figueiredo, E. C., Matos, G. D. (2005). Thermospray flame furnace-AAS determination of copper after on-line sorbent preconcentration using a system optimized by experimental designs. *Anal. Sci.* **21**, 1337-1342.
- Templeton, D. M., Fujishiro, H. (2017). Review: Terminology of elemental speciation-An IUPAC perspective. *Coordination Chemistry Reviews*. **352**, 424-431.

Tobiasz, A., Walas, S. (2014). Solid-phase-extraction procedures for atomic spectrometry determination of copper. *Trends in Analytical Chemistry*. **62**, 106-122.

Tok S. (2009). *Doğal zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu*. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Treccani, L., Klein, T. Y., Meder, F., Pardun, K., Rezwan, K. (2013). Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. *Acta Biomaterialia*. **9**, 7115-7150.

Ulusoy, H. İ. (2012). *Eser Düzeydeki İnorganik Arsenik Türlerinin Tayini için Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/AAS Yöntemi Geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.

Upadhyay, R., Pandey, P., Pardeep, K. (2017). Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) by zeolite in batch and column mode. *Materials Today: Proceedings*. **4**, 10504-10508.

Venny., G., Suyin, K., Hoon, N. (2012). Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*. **213**, 295-317.

Vieira, M. A., Grinberg, P., Bobeda, C. R. R., Reyes, M. N. M., Campos, R. C. (2009). Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review. *Spectrochimica Acta Part B*. **64**, 459-476.

Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., Boaventura, R. A. R. (2007). Copper desorption from Gelidium algal biomass. *Water Research*. **41**(7), 1569-1579.

Visco, G., Campanella, L., Nobili, V. (2005). Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal* **79**, 185-191.

Wahono, S. K., Hernawan, Kristiani, A., Tursiloadi, S., Abimanyu, H. (2014). Characterization and Utilization of Gunungkidul Natural Zeolite for Bioethanol Dehydration. *Energy Procedia*. **47**, 263-267.

Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M., Mrowiec, H. (2008). Application of ametal ion-imprinted polymer based on salen-Cu complex to flow injection preconcentration and FAAS determination of copper. *Talanta*. **76**, 96-101.

Wang, G., Wu, F., Zhang X., Luo, M., Deng, N. (2006). Enhanced TiO₂ photocatalytic degradation of bisphenol A by β -cyclodextrin in suspended solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **179**, 49-56.

Wang, G. (2007). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powders in ethanol-water mixed solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **274**(1-2), 185-191.

Wang, L., Yang, L., Li, Y., Zhang, Y., Ma, X., Ye, Z. (2010). Study on adsorption mechanism of Pb(II) and Cu(II) aqueous solution using PS-EDTA resin. *Chemical Engineering Journal*. **163**, 364-372.

Wang, X. J., Yang, W. Y., F. T., Li, J. Z., Liu, R. H., Liu, S. J., Li, B. (2015). Construction of amorphous TiO₂/BiOBr heterojunctions via facets coupling for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*. **292**, 126-136.

Wang, C., Ge, H., Zhao, Y., Liu, S., Zou, Y., Zhang, W. (2017). Study on the adsorption of Cu(II) by folic acid functionalized magnetic graphene oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **423**, 421-435.

Warkhade, S. K., Gaikwad, G. S. Zodape, S. P., Pratap, U., Maldhure, A. V., Wankhade, A. V. (2017). Low temperature synthesis of pure anatase carbon doped titanium dioxide: An efficient visible light active photocatalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **63**, 18-24.

Weiguang, X., Xian, W., Zongwei, C. (2013). Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. *Analytica Chimica Acta*. **790**, 1-13.

Wen, Y., Chen, L., Li, J., Liu, D., Chen, L. (2014). Recent advances in solid-phase sorbents for sample preparation prior to chromatographic analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* **59**, 26-41.

Wu, C. H. (2007). Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺ onto as-produced and modified carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 338-346.

Xia, J., Fang, Y., Chen, Y., Pan, Y., Li, P., Xue, M., Hu. Q. (2017). Lead speciation analysis in rice by reversed phase chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*. **60**, 74-80.

Xie, X., Deng, R., Pang, Y., Bai, Y., Zheng, W., Zhou. Y. (2017). Adsorption of copper(II) by sulfur microparticles. *Chemical Engineering Journal*. **314**, 434-442.

Xin, B., Zhang, D., Zhang, X., Xia, Y., Wu, F., Chen, S., Li, L. (2009). Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresour. Technol.* **100**, 6163-6169.

Yang, J. K., Davis, A. P. (1999). Competitive Adsorption of Cu(II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*. **216**, 77-85.

Yang, J. K., Lee, S. M. (2005). EDTA effect on the removal of Cu(II) onto TiO₂. *Journal of Col. and Int. Science*. **282**, 5-10.

Yang, R. T., (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wile and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 28-30 p.

Yavuz, O., Aksoy, A. (2006). Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu. *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi*, **20(3)**, 259-269.

Yazıcı, M., Tiyeke, İ., Ersoy, M. S., Alma, M. H., Dönmez, U., Yıldırım, B., Salan, T., Karataş, Ş., Uruş, S., Karteri, İ., Yıldız, K. (2016). Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi University Journal of Science (GUJ Sci Part C)*. **4(2)**, 41-48.

Yılmaz, A. (2012). Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu. *TürkLab- Kalibrasyon ve Deney Laboratuvarları Derneği, TURKLAB Rehber*. **1**, 2-51.

Yılmaz, V., Hazer, O., Kartal, Ş. (2013). Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper(II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. *Talanta*. **116**, 322-329.

Yu, K., Zhao, J., Guo, Y., Ding, X., Hari, B., Liu, Y. (2005). Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase nanocrystals from titanium n-butoxide. *Materials Letters*. **59(19-20)**, 2515-2518.

Zakharov, Y., Bondareva, L. (2015). Simulation of domestic and industrial waste water disposal in flooded mine workings. *Procedia Engineering*. **117**, 389-396.

Zhang, K., Wei, Y., Eddy, Y. Z. (2013). A review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China. *Science of the Total Environment*. **463-464**, 1093-1110.

Zheng, W., Li, X., Yang, Q., Zeng, G., Shen, X., Zhang, Y., Liu, J. (2007). Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials*. **147 (1-2)**, 534-539.

Zhu, Q., Wang, L., An, Z., Ye, H., Feng, X. (2016). Hydrothermal synthesis of silico-manganese nanohybrid for Cu(II) adsorption from aqueous solution. *Applied Surface Science*. **371**, 102-111.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Esra PORGALI TÜZER

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA/1983

Adres: İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

E-Posta: eporgali@gmail.com

Lisans: 2001-2005

Yüksek Lisans: 2008-2011

Yüksek Tez Başlığı: Bazı fenolik bileşiklerin HPLC tekniğiyle yöresel kırmızı şaraplarda tayin edilmesi.

Mesleki Deneyim ve Ödüller: HPLC, GC, UV, FAAS, DTA-TGA, TOC, Zetasizer cihazlarında uzman.

Yayın Listesi:

1-Makaleler

- 1- Büyüktuncel, E., **Porgali, E.**, Özkara, S. (2017). Catechin-Molecularly Imprinted Cryogel For Determination of Catechin In Red Wines By HPLC-Fluorescence Detector. *Acta Chromatographica*. **27(1)**, 1-8.
- 2- Büyüktuncel, S. E., **Porgali, E.**, Çolak, C. (2014). Comparison of Total Phenolic Content and Total Antioxidant Activity In Local Red Wines Determined by Spectrophotometric Methods. *Food and Nutrition Sciences*. **5(17)**, 1660-1667.
- 3- **Porgali, E.**, Büyüktuncel, S. E. (2012). Determination of phenolic composition and antioxidant capacity of native red wines by high performance liquid chromatography and spectrophotometric methods. *Food Research International*. **45**, 145-154.

2-Dergiler

- 1-**Porgali, E.** (2011). Bazı fenolik bileşiklerin HPLC tekniğiyle yöresel kırmızı şaraplarda tayin edilmesi. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*. 1-108.

3-Bildiriler

Tam Metin bildiriler (Uluslararası)

- 1- Porgalı, E.,** Akgeyik E., Erdemoğlu S. (2017). Removal of Cu²⁺ Ions From Waste Water Using EDTA Modified. *Uluslararası Madencilik ve Çevre Sempozyumu (International Symposium On Mining And Environment (ISME-2017)*, September 27-29, Bodrum, Turkey.
- 2-Birinci, M., Uysal, T., Erdemoğlu, M., Porgalı, E., Barry, T. S.**(2017). Acidic Leaching Of Thermally Activated Pyrophyllite Ore From Pütürge (Malatya-Turkey) Deposit. *XVII. Balkan Mineral Processing Congress (BMPC 2017)*, November 1-3, Antalya, Turkey.
- 3-Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Porgalı, E., Yumuşak, S.** (2016). Characterization of Mechanically Activated Pyrophyllite Ore For Al₂O₃ Production by Acid Leaching. *15th International Mineral Processing Symposium (IMPS-2016)*, October 19-21, Istanbul, Turkey.
- 4-Uysal, T., Birinci, M., Porgalı, E., Erdemoğlu, M.** (2016). Effects Of Intensive Milling On The Structural Characteristics Of Pyrophyllite Ore. *18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi(IMMC-2016)*, 29 Eylül-01 Ekim, Istanbul, Turkey.

Özet Bildiriler

- 1-Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., Porgalı, E., Barry, T. S.** (2017). Acid leaching performance of mechanically activated pyrophyllite ore for Al₂O₃ extraction. *9th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2017)*, September 3-7, Kosice, Slovakia.
- 2- Porgalı, E., Erdemoğlu S.** (2016). EDTA Katkılı Nano TiO₂ Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyon Sonrası Bakırın FAAS ile Tayini, Poster Presentation, *16. Kromatografi Kongresi*, İnönü Üniversitesi, 30 Ağustos -02 Eylül, Malatya, Türkiye.
- 3-Büyüktuncel, S. E., Porgalı, E., Çolak, C.** (2015). Kırmızı Şarapta Toplam Fenolik Bileşik ve Antioksidan Aktivite Tayini için Kullanılan Farklı Spektrofotometrik Yöntemlerin Karşılaştırılması. Poster Presentation, *XIV. Ulusal Spektroskopi Kongresi*, Fırat Üniversitesi, 29-31 Mayıs, Elazığ, Türkiye.

4-Kaçmaz, A., **Porgalı, E.**, Akgeyik E., Erdemoğlu S. (2015). Reactive Red 120 Tekstil Boyar Maddesinin Kükürt Katkılanmış Nano TiO₂ ile Fotokatalitik Yıkım Sürecinin HPLC-DAD ile izlenmesi, Poster Sunum, *15. Ulusal Kromatografi Kongresi*, Uşak Üniversitesi, 8-10 Nisan, Uşak, Türkiye.

5- Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.**, Özkara, S. (2015). Moleküler Baskılanmış Kriyojel Kolon Kullanılarak Kırmızı Şarapta Kateşin Tayini. Poster Sunum, *15. Ulusal Kromatografi Kongresi*, Uşak Üniversitesi, 8-10 Nisan, Uşak, Türkiye.

6- Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.**, Özkara, S. (2014). Moleküler Baskılanmış Polimer Kullanılarak Kateşin Tayininde HPLC/DAD/floresans Yöntemi Geliştirilmesi ve Validasyonu, Poster Sunum, *7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*. 1-3 Eylül, K.Maraş, Türkiye.

7-Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2014). Comparison of Total Phenolic Content And Total Antioxidant Activity In Local Red Wines Determined By Spectrophotometric Methods, Poster Presentation, *International Workshop On Determining Antioxidants As Reactive Species Scavengers*, October 27-28, Istanbul, Turkey.

8-Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2012). Yöresel Kırmızı Şarapların Fenolik Kompozisyonu ve Antioksidan Kapasitesinin Belirlenmesi. Poster Presentation, *6. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, 3-7 Eylül, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, Türkiye.

9-Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2011). Bazı Polifenollerin HPLC-DAD ve Floresans Tekniğiyle Yöresel Kırmızı Şaraplarda Analizi, Poster Presentation, *Kromatografi Kongresi*, 7-10 Eylül, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye.

10-Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2010). Bazı Fenolik Bileşiklerin HPLC/DAD Tekniğiyle Yöresel Kırmızı Şaraplarda Tayin Edilmesi, Poster Presentation, *5. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, 21-23 Haziran, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.

11- Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2009). Determination of Phenolic Compounds in Local Red Wines by HPLC/DAD, Poster Presentation, *Conference on Analytical Chemistry*, 5th Black Sea Basin, September 23-26, Fatsa-Ordu, Turkey.

4- Bilimsel Etkinliklerde Aldığı Görevler

1- *16. Kromatografi Kongresinde Düzenleme Kurulu*, İnönü Üniversitesi, 30 Ağustos-02 Eylül, Malatya, Türkiye.

5-Projeler ve Projelerde Aldığı Görevler

Tübitak Projeleri

- 1- Erdemoğlu, M., Birinci, M., Uysal, T., **Porgalı, E.** (2015-2017). *Pirofillit Cevherinden Alümina (Al_2O_3) Üretiminin Araştırılması*. 15/04/2015-15/10/2017 (30Ay). Proje no: 214M432, TÜBİTAK-1001, İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Malatya. (Doktora Bursiyeri, Araştırmacı)
- 2- Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.**, Ö. Yavuz, S. (2012-2014). *Kırmızı Şarapta Katesin Tayini için Moleküler Baskılanmış Kriyojel Kolon Hazırlanması*. 15/10/2012-15/11/2014 (25 ay). Proje no: 112T644, TÜBİTAK-1002 hızlı destek, İnönü Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi/Analitik Kimya Anabilim Dalı, Malatya. (Araştırmacı)

Güdümlü/Bap Projeleri

- 3- Erdemoğlu, S., **Porgalı E.** (2016-2018). *EDTA ile modifiye edilmiş TiO_2 veya Fe_3O_4 ile atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması*. Temmuz 2016- Mayıs 2018 (24 ay). Proje no: 2016/60 Güdümlü Proje. İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi/Analitik Kimya Anabilim Dalı, Malatya. (Araştırmacı)
- 4- Erdemoğlu, S., **Porgalı E.** (2016-2018). *Organik ilaç atıklarının cobalt katkılanmış nano TiO_2 ile fotokatalitik yıkımı ve yıkım mekanizmasının izlenmesi*. Nisan 2016- Nisan 2018 (24 ay). Proje no: 2016/36 Güdümlü Proje. İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi/Analitik Kimya Anabilim Dalı, Malatya. (Araştırmacı)
- 5- Erdemoğlu, M., Birinci M., Uysal T., **Porgalı E.** (2016-2018). *Malatya Pütürge Pirofillit Cevherinin Kimyasal Yöntemlerle Değerlendirilmesi*. 15 Eylül 2015- 15 Mart 2018 (30 ay). Proje no: 2015/44 Güdümlü Proje. İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Malatya. (Araştırmacı)
- 6- Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2011-2012). *Yöresel Kırmızı Şarapların Antioksidan Aktivitesi ve Polifenolik İçeriği Arasındaki İlişkinin Araştırılması*. Proje no: 2011/189 Araştırma Projesi, İnönü Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi/Analitik Kimya Anabilim Dalı, Malatya. (Araştırmacı)
- 7- Büyüktuncel, E., **Porgalı, E.** (2008-2011). *Bazı Fenolik Bileşiklerin HPLC Tekniğiyle Yöresel Kırmızı Şaraplarda Tayin Edilmesi*. Proje no: 2008/67

Lisansüstü Eğitimi Araştırma Projesi, İnönü Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi/Analitik Kimya Anabilim Dalı, Malatya. (Araştırmacı)

6-Aldığım Eğitimler ve Sertifikalar

- 1- Tübitak 1000-Üniversitelerin Araştırma Proje Potansiyelinin Geliştirilmesine Yönelik Destek Programı Proje Yazma Eğitimi, 12-13 Ocak 2015, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 2- Yüzey Analiz Teknikleri ve Uygulamaları Seminerleri, 2013, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM), Malatya.
- 3- TS EN ISO/IEC 17025 Standardı, TÜRKAK, 4-5 Mayıs-2011, Malatya Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Malatya.
- 4- “Türkiyede Bitkisel Ürünlerin Kullanımı” MİES Katılım Belgesi, 3 Mayıs 2011, İnönü Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Malatya.
- 5- Bilimsel Proje Hazırlama Çalıştayı, 21-22 Mayıs 2010, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 6- Burslardan Yararlanma ve Bilimsel Proje Hazırlama Çalıştayı, 9-10 Ocak 2010, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 7- National Geographic kaşifi Thomas Culhane öncülüğünde düzenlenen Çevre Semineri, Mühendislik Fakültesi, Mayıs-2009, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 8- 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 26-29 Ağustos 2008, Kimya Mühendisliği, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- 9- Toplam Kalite Yönetim Sistemi, Her Sektörde Kaliteli Üretim Daha Seri ve Kısa Zamanda Yapılabilmesi, Eucons Danışmanlık, 17 Mart-2006, Malatya.
- 10- HACCP, Uluslararası Tanırlılıkta Bir Gıda Güvenlik Sistemi, Eucons Danışmanlık, 18-19 Mart 2006, Malatya.
- 11- ISO:9001:2000, Kaliteli Yönetim Sistemi Standartı, Eucons Danışmanlık, 25-26 Mart 2006, Malatya.
- 12- İleri Düzey İngilizce Sertifikası, Bilçag Yabancı Dil Kursu - 16.03.2006, Dört Kurluk İleri Düzey İngilizce Eğitimi, Malatya.
- 13- Sorumlu Yöneticilik Belgesi, Haziran-2005, Kimyagerler Derneği, Malatya.