



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METİLEN MAVİSİNİN BOZUNMASI İÇİN Au/MOF-5
FOTOKATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

AYŞENUR OĞUZYER

DANIŞMAN

PROF. DR. MEHMET ZAHMAKIRAN

İKİNCİ DANIŞMAN

DR. ÖĞR. ÜYESİ AHMET BULUT

BARTIN-2024



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METİLEN MAVİSİNİN BOZUNMASI İÇİN Au/MOF-5
FOTOKATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞENUR OĞUZYER

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman : Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Üye : Prof. Dr. A. Cahit KARAOĞLANLI

Üye : Doç. Dr. Yasin KANBUR

BARTIN-2024

KABUL VE ONAY

Ayşenur OĞUZYER tarafından hazırlanan “METİLEN MAVİSİNİN BOZUNMASI İÇİN Au/MOF-5 FOTOKATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ ” başlıklı bu çalışma, 16.08.2024 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Üye

Üye

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK
Enstitü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında hazırlamış olduğum “METİLEN MAVİSİNİN BOZUNMASI İÇİN Au/MOF-5 FOTOKATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

16.08.2024

Ayşenur OĞUZYER

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bana değerli bilgileri ve deneyimleriyle rehberlik eden, her konuda bilgi ve desteğini eksik etmeyen, araştırma sürecimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, beni teşvik ederek yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Laboratuvar imkanları konusunda değerli bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan, her konuda desteklerini sunan, tezimin tüm aşamalarında ve deneylerimde birebir yardımcı olan, araştırmanın planlanmasından yazım sürecine kadar her aşamada desteğini esirgemeyen, beni teşvik edip yönlendiren kıymetli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BULUT'a ve Tuba TOP'a şükranlarımı sunarım.

Bu tezde gerçekleştirdiğim çalışmalar sırasında, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü kapsamında desteklerinden dolayı 2021-FEN-A-013 nolu projesine de teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, her türlü desteğini esirgemeyen annem, babam ve kardeşlerime, ayrıca tezimin yazım sürecinde katkıda bulunan birçok arkadaşıma, özellikle Ebru KÖROĞLU'na minnettarım.

Laboratuvar olanakları konusunda gösterdikleri anlayış ve sundukları yardımlar için Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nın yönetici ve araştırmacılarına derin teşekkürlerimi ifade ederim.

Ayşenur OĞUZYER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METİLEN MAVİSİNİN BOZUNMASI İÇİN Au/MOF-5 FOTOKATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

Ayşenur OĞUZYER

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İkinci Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet BULUT

Bartın-2024, sayfa: 52

Bu tez çalışmasının amacı, metilen mavisinin sudaki fotokatalitik bozunma tepkimesinde yüksek etkinlik ve tekrar kullanılabilirlik performansı gösteren Au/MOF-5 fotokatalizörünün geliştirilmesidir. Au/MOF-5 katalizörü emdirme-indirgeme yöntemine göre hazırlanmıştır. Hazırlanan Au/MOF-5 katalizörü ICP-OES, P-XRD, DR-UV-Vis, SEM, SEM-EDX, TEM ve XPS analizleri ile tanımlanmıştır. Au/MOF-5 katalizörünün MB'nin sudaki fotokatalitik bozunma tepkimesindeki performansı sıcaklık, katalizör miktarı, substrat miktarı ve tekrar kullanılabilirlik gibi farklı parametrelerde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda Au/MOF-5 katalizörünün MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesinde %100 dönüşüm sağlamıştır. Ayrıca bu önemli fotokatalitik tepkime de çevrim numarası (TON_{tam}) 14.09 ve çevrim frekansı (TOF_{tam}) ise 0.078 sa^{-1} olarak bulunmuştur. Son olarak Au/MOF-5 katalizörü tarafından katalizlenen MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesinde sıcaklığa bağlı olarak aktivasyon parametreleri (E_a , $\Delta H^\#$ ve $\Delta S^\#$) hesaplanmıştır. Sırasıyla $E_a=21.49\text{ kJ/mol}$, $\Delta H=18.88\text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S=-242.737\text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Altın, bozunma, MOF-5, metilen mavisi, nanoküme

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DEVELOPMENT OF Au/MOF-5 PHOTOCATALYST FOR DECREASE OF METHYLENE BLUE

Ayşenur OĞUZYER

Bartın University

Graduate School

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

Second Advisor: Assist. Prof. Dr. Ahmet BULUT

Bartın-2024, pp: 52

This thesis aims to develop an Au/MOF-5 photocatalyst that shows high efficiency and reusability performance in the photocatalytic degradation reaction of methylene blue in water. Au/MOF-5 catalyst was prepared according to the impregnation-reduction method. The prepared Au/MOF-5 catalyst was characterized by ICP-OES, P-XRD, DR-UV-Vis, SEM, SEM-EDX, TEM, and XPS analysis. The performance of the Au/MOF-5 catalyst in the photocatalytic degradation reaction of MB in water was investigated for different parameters such as temperature, catalyst amount, substrate amount, and reusability. The results showed that the Au/MOF-5 catalyst provided 100% conversion in the photocatalytic degradation reaction of MB. In addition, the cycle number (TON_{comp.}) was 14.09 and the cycle frequency (TOF_{comp.}) was 0.078 h⁻¹ in this important photocatalytic reaction. Finally, the temperature-dependent activation parameters (E_a, ΔH[#], and ΔS[#]) were calculated for the photocatalytic degradation reaction of MB catalyzed by Au/MOF-5 catalyst. E_a=21.49 kJ/mol, ΔH=18.88 kJ/mol, and ΔS=-242.737 kJ/mol, respectively.

Keywords: Gold, degradation, MOF-5, methylene blue, nanocluster

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Su ve Suyun Önemi.....	2
1.1.1. Su Kirliliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	2
1.2. Boyar Madde	4
1.2.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri	4
1.2.2. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	5
1.2.3. Metilen Mavisi	6
1.3. Katalizör	14
1.3.1. Katalitik Etkinlik ve Kullanım Ömrü.....	16
1.3.2. Homojen Katalizörler	18
1.3.3. Heterojen Katalizörler.....	18
1.3.4. Nanokatalizörler	19
1.4. Katı Destekli Nanoparçacıklar	20
2. LİTERATÜR ÖZETİ	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. Materyaller	23
3.1.1. Kimyasallar	23
3.1.2. Cihazlar.....	23
3.2. Yöntem	24
3.2.1. MOF-5 Sentezi	24
3.2.2. Au/MOF-5 Katalizörün Hazırlanması	25
3.2.3. Metilen Mavisinin Stok Çözeltileri Hazırlanması	25
3.2.4. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Bozunma Tepkimesi	25
3.2.5. Tekrar Kullanılabilirlik Performansı	26

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. MOF-5'in Tanımlanması	27
4.2. Au/MOF-5 Katalizörünün Tanımlanması	28
4.3. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Bozunması Tepkimesi	33
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	52



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1. Metilen mavisinin yapısı	7
1.2. Atıksularda Boya Giderme Teknikleri.	9
1.3. Metilen Mavisinin Bozunma Süreci	14
1.4. Katalizörün etkisiyle gerçekleşen ve gerçekleşmeyen bir ekzotermik tepkimede potansiyel enerji diyagramı	16
1.5. Katalizörlerin sınıflandırılması.	17
1.6. Homojen kataliz, heterojen kataliz ve Nanokataliz karşılaştırılmalı verimliliği.	20
4.1. Sentezlenmiş olan MOF-5'e ait $2\theta=5-80^\circ$ Aralığında çekilmiş P-XRD deseni.	27
4.2. Sentezlemiş olduğumuz MOF-5 200-800 nm aralığındaki DR-UV-Vis spektroskopisi.	28
4.3. Au/MOF-5 malzemelerinin $2\theta=5-80^\circ$ Aralığındaki çekilmiş olan P-XRD deseni.	29
4.4. MOF-5 (siyah) ve Au/MOF-5 (kırmızı) malzemelerinin 200-800 nm aralığındaki DR-UV-Vis spektroskopisi.	30
4.5. Au/MOF-5 katalizörünün MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin SEM ve SEM-EDX görüntüleri.	31
4.6. Au/MOF-5 katalizörünün MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin TEM ve TEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu histogramı.	32
4.7. Au/MOF-5 katalizörünün MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin genel XPS analiz grafiği.	33
4.8. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için 20.0 mg Au/MOF-5 katalizörünün 25°C'de AB, BTEAB, MeAB ve DMAB eşliğinde absorbansa karşı zaman grafikleri.	34
4.9. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için 20.0 mg Au/MOF-5 katalizörünün 25°C, 35°C, 45°C, 55°C 'teki sıcaklıkların absorbansa karşı zaman grafiği.	35
4.10. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için 20.0 mg Au/MOF-5 katalizörünün 20. dakikadaki sıcaklık (25°C, 35°C, 45°C, 55°C) karşılaştırmasının absorbansa karşı zaman grafiği.	36
4.11. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün sıcaklığa bağlı Arrhenius grafiği ve Eyring grafiği.	37

4.12. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün sıcaklığa bağlı C/C_0 derişimine karşı zaman grafiğı.	37
4.13. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 0.0625 mM , 0.094 mM , 0.125 mM , 0.188 mM miktarlardaki 25°C’de absorbansa karşı zaman grafikleri.....	38
4.14. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 25°C’deki farklı miktarların 20. dakikadaki absorbansa karşı zaman grafiğı.	39
4.15. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün katalizör derişimine bağlı C/C_0 derişimine karşı zaman grafiğı.	40
4.16. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 25°C’deki tekrar sürdürülebilirlik 1. çevrim, 2. çevrim ve 3. çevrim absorbansa karşı zaman grafikleri.	41
4.17. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 25°C’deki tekrar çevriminde C/C_0 absorbansa-zaman grafiğı.	41
4.18. Au/MOF-5 katalizörünün MB’nin fotokatalitik bozunmasının tekrar kullanılabilirlik birinci çevrim, ikinci çevrim ve üçüncü çevrimlerine ait tekrar kullanılabilirlik performansına ait grafik.	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta H^\#$: Aktivasyon entalpisi

$\Delta S^\#$: Aktivasyon entropisi

E_a : Aktivasyon enerjisi

K : Hız sabiti

v : Katalitik hız

K : Kelvin

mmol : Milimol

mg : Miligram

ml : Mililitre

L : Litre

mM : Milimolar

kJ : Kilo joule

sa : Saat

dk : Dakika

nm : Nanometre

g : Gram

NaBH_4 : Sodyum Borhidrür

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$: Tereftalik Asit

$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Çinko Asetat

$\text{AuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Altın(III) Klorür Hidrat

CHCl_3 : Kloroform

KISALTMALAR

AB : Amonyak Boran

BTEAB : Trietilamin Boran

DMAB : Dimetilamin Boran

MeAB : Metilamin Boran

DMF : Dimetilformamid

MB : Metilen Mavisi

H_2O_2 : Hidrojen Peroksit

KMnO₄ : Potasyum Permanganat

TiO₂ : Titanyum Dioksit

TOF : Çevrim frekansı (Turnover Frequency)

TON : Çevrim sayısı (Turnover Number)

TTON : Toplam Devir Sayısı

P-XRD : Toz X-ışını Kırınımı

TEM : Geçirimli Elektron Mikroskopisi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi

SEM-EDX : Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi ile Taramalı Elektron Mikroskobu

DR-UV-Vis : Dağılık Yansıma Ultraviyole-Görünür Spektroskopisi

XPS : X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Nüfus ve sanayileşmenin artmasıyla tarım ilaçları, yakıt, ağır metaller ve enerji ihtiyacına talep zamanla artmaktadır. Enerji ihtiyacının büyük bir bölümü fosil yakıtlarından elde edilmektedir. Ancak bu kaynakların hızla tükenmesi ve yanma sürecinde ortaya çıkan atık ürünlerin çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle ciddi tehlikeler ortaya çıkmaktadır. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte enerji kullanımının çeşitlendiği ve arttığı gözlemlenmektedir, ancak bu durum çevre kirliliğinin artmasına yol açmaktadır (Korkmaz, 2019). Bu kirliliğin neden olduğu tehlikelere bakıldığında, sera gazı oluşumu, ozon tabakasında oluşan delinme, asit yağmurları gibi oluşan kirlilikler küresel sorunlara yol açmaktadır. Günümüz için çevre kirliliği sorun haline gelmektedir (Mason, 2007).

Çevre kirliliği arttıkça, doğanın döngüsünde bozulmalara sebep olmaktadır. Genel olarak bakıldığında, bilinçsizce yapılan birçok tarım faaliyetleri, kontrolsüz yapılan tüketimler, oluşturulan plansız kentleşmeyle birlikte, kentsel atıkların gittikçe artması gibi birçok faktörlerin oluşmasıyla tüm canlıların yaşamını tehdit altına almaktadır. Bu tehditlerin önlenmesi amacıyla dünya genelinde atık önleme yöntemleri üretilmektedir (Ukaogo, P. O., Ewuzie, U., Onwuka, C. V. (2020)). Çevre kirliliği arttıkça dünya'nın doğal döngüsü bozulmaktadır. Bununla birlikte, günümüz çevreci üretim politikaları düzenlenmekte ve kanunlarla çevre kirliliği kontrol altına alınmaya çalışılmaktadır (Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., Bezirtzoglou, E. (2020)).

Oluşan çevre kirliliğinde sanayileşme ve kentleşmenin hızlı bir şekilde büyümesinde etkili bir rol oynamaktadır. Ekolojiye zarar veren çevre kirleticilerinin önemli bir kısmı doğrudan doğal akarsulara boşaltılmaktadır (Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C., (2010)).

Çevre kirleticilerinin büyük bir kısmı boyalardan kaynaklanmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan boyaların endüstriler tarafından su kaynaklarına boşaltılmaktadır. Endüstriyel atıkların suda kimyasal olarak aktif boyaların kanserojen doğasından kaynaklanmaktadır (Ramamurthy, K., Priya, P. S., Murugan, R., Arockiaraj, J. (2024)). Boyalar güneşten gelen ışınları nüfusu engelleyerek su kütlelerinin düşük foto sentetik aktivitesine sebep olmaktadır. Bununla birlikte su kirliliği, dünya çapında milyonlarca insanın kirli su tüketiminden dolayı suyla bulaşan ciddi hastalıklardan öldüğü ve birçok insanın temiz su kaynağına ulaşamadığı bilinmektedir (Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., (1995)).

1.1. Su ve Suyun Önemi

Canlıların yaşam kaynağı olan su, çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Su kaynaklarının azalmasıyla birçok ülke dışışleri politakalarına sorun olarak eklemektedir (Yevjevich, V. (2009)). Su kaynakları sınırlı ve yenilenemeyen kaynak olduğundan önemli bir unsur haline getirmektedir (Akın, M., Akın, G., 2007). Kontrolsüz tüketimin artmasıyla birlikte kirlilik oranlarında da artışlar meydana gelmektedir.

İçme, kullanma ve sanayi suyu tüketimi, dünya genelinde ekonomik büyümenin ve gelişmenin temel göstergelerinden biri olmaktadır. Birçok endüstri dalı, üretim süreçlerinde büyük miktarlarda suya ihtiyaç duyulmaktadır. Fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma ve enerji üretimi gibi alanlarda yoğun su kullanımı gerçekleştirilmektedir. Kullanılan su, endüstriyel sektöre bağlı olarak çeşitli maddeler içerdiğinden suyun özelliklerini değiştirmektedir. Asitler, alkaliler, korozyon ve organik zehirli maddeler gibi çeşitli bileşikler bu endüstriyel suların içeriğinde bulunabilmektedir. Yüksek sıcaklık, renk ve koku gibi özellikler suyun genel karakteristik özelliklerindendir. Endüstriyel su tüketimi, her on yılda bir iki katına çıkmaktadır (Çınar, 2013). Bu nedenle, suyun bilinçli bir şekilde tüketilmesi ve gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir. Endüstriyel atık suları, akarsular, göller, denizler veya diğer alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce çeşitli arıtma yöntemleriyle izlenilmelidir. Ayrıca, atık su yönetmeliklerine göre toksik maddeler ve inhibitörler belli oranlarda uzaklaştırılmalıdır (Rosso, F., Pisello, A. L., Pigliautile, I., Cavalaglio, G., Coccia, V. (2020)). Atık sular deşarj edildikleri ortamlarda suyun oksijenini tüketmektedir. İçerdikleri maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı yaşamını tehlikeye atmaktadırlar. Endüstriyel atık suların yüksek oranlarda içerdiği organik maddelerden biri de boyar maddeler olmaktadır (Karaoğlu, 2017).

1.1.1. Su Kirliliği ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

Su kirliliğini kimyasal, fiziksel ve biyolojik olarak üç sınıfa ayrılmaktadır. Fiziksel kirlilik, bulanıklık seviyesi, sıcaklığı, suyun rengi vb. özelliklerindeki bozulmasından kaynaklanan kirlilik türü olarak tanımlanmaktadır. Kimyasal kirliliğe bakıldığında ise, bu kirlilik organik ve inorganik diye ikiye ayrılan sınıfların içeriğinden kaynaklanan kirlilik türü

olarak tanımlanmaktadır (Çınar, Ö., 2013). En fazla bu kirlilikte karşılaşılan çeşitler proteinler, yağlar, karbonhidratlar, deterjanlar ve gıda maddelerinden kaynaklanan organik kirlilik türü olmaktadır. İnorganik kirliliğe bakıldığında ise, klor, flor, sülfat, fosfat ve benzeri iyonlar dan kaynaklanan kirlilik türü olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik kirlilik, sulardaki mantar, patojenik bakteri ve alglerden kaynaklanan kirlilik türü olarak tanımlanmaktadır. Bu mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik, genellikle tifo, kolera ve dizanteri gibi hastalıklara neden olmaktadır (Karaoğlu, M. H., 2007). Yabancı maddelerin boyutlarına göre su kirliliğine sebep olanlar üç sınıfta toplanabilir. Askıda olanlar, koloidal olanlar ve çözünenler şeklinde üç sınıfta toplanabilmektedir. Genellikle farklı filtreler kullanılarak giderilebilen askıda maddelerin çapı 1 µm'den daha büyükler için tanımlanmaktadır. Aynı zamanda bunlar ışığı absorplayabilmektedir. Bundan dolayı güneş ışınları suyun alt katmanlarına ulaşamamaktadır. Bu nedenle sudaki bitkiler fotosentez yapamamaktadır. Askıda olanlar filtrelenebilmekteyken, koloidal ve çözünmüş özellikteki maddelerin filtrasyonu ve çöktürülmesi mümkün olmamaktadır. Bu sorun kimyasal işlemlerle maddeleri ortamdan uzaklaştırılması mümkün olmaktadır (Koparal, 1991).

Su kirliliği insan sağlığını büyük oranda tehdit eden en önemli sorun olarak bilinmektedir. Dünya Sağlık Örgütü'nün birçok araştırmalarına göre, gelişen ülkelerin büyük oranda hastalıkların %80'i içme sularından kaynaklanan hastalıklardan oluşmaktadır. Su kirliliğinden insan sağlığının etkilenmesinin en önemli sebebi mikroorganizmalar, parazitler ve toksik maddelerden kaynaklanmaktadır. Sıralananlar arasında ilk ikisi çok daha fazla bulaşıcı veya mikrobik hastalıklara neden olan unsurlardan kaynaklanmaktadır. Fakat toksik maddelerde canlılarda hastalıklara neden olabilmektedir (Marcham, C. L., Springston Jr., J. P. (2019)). İçme sularında sadece bunlar değil, aynı zamanda bazı iyonik maddeler de insan sağlığına önemli ölçüde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Bu iyonların türlerine, miktarlarına göre insan sağlığına önemli miktarda etki etmektedir. Eser elementlerin ve ağır metallerin içme sularındaki miktarları belirli seviyelere ulaştığında ve bazı hallerde insan yaşamını önemli ölçüde tehdit edebilmektedir. Bununla birlikte, sulardaki kimyasal maddeler, insanların fizyolojik, akut ya da kronik hastalıklara da neden olabilmektedir (Levallois, P., Villanueva, C. M. (2019)).

1.2. Boyar Madde

Boyalar ve boyar maddeler birbirinin eş anlamli olarak görünüyor olsa da eş anlamli kelimeler değillerdir. Boyalar inorganik yapıda, çözünmemiş karışımlar, boyar maddeler ise çoğunlukla organik yapıdadır. Boyar maddeler doğal kökenli ve genellikle bitkilerin, hayvanların deri ve salgı bezlerinden elde edilmektedir (Oruçoğlu, E., Hacıyakupoğlu, S. (2015)). Boyar maddeler genel anlamda doğal ve yapay (sentetik) olarak ikiye ayrılmaktadır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin birçoğu, petrol veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Geçmişe bakıldığında, binlerce yıllık geçmişe sahip olan boyama sanatında ilk sentetik boyaların ilk üretiminden önce sadece hayvansal ve bitkisel kökenli doğal boyar maddeler olduğu bilinmektedir. İlk boyar madde olarak bilinenler, bitkisel kökenli indigo, kök boya ve safrandır (Çakır Aktürk, (2018)).

1.2.1. Boyar Maddelerin Genel Özellikleri

Boyar maddeler, boyalar ve pigmentleri olmak üzere iki başlık altında toplanır. Boyalar, herhangi bir çözeltide kullanılma sırasında kristalleri çözünerek, organik bileşiklerden oluşan boyar maddelerden oluşmaktadır. Yapılarında aromatik gruplar bulundurmaktadırlar (Mass, R., Chaudhari, S., (2005)). Organik boyalar, inorganik boyalardan daha geniş alanı oluşturmaktadır. Organik boyalar genelde kromojen ve oksokrom grup olarak ikiye ayrılmaktadır. Kromojen adı verilen renkli bileşiklere, kromofor denilen grupları grubu içeren aromatik bir konjuge çift veya aromatik halkalara bağlı alifatik zincirlerden oluşmaktadır. Boyanın renklenmesine yardımcı bulunan ve elyafa bağlanmayı sağlayan gruplara oksokrom grup denilmektedir. Aromatik halkaların ve belirli grupların moleküle bağlanması mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorbsiyon, görünür spektrum bölgesine kaydırabilmektedir. Bu etkiyi gösteren gruplara “kromofor grup” denilmektedir (Sangyong, K., Chulhwan P., Tak-Hyun, K., Jinwon, L., Seungwook, K. (2003)). Aynı zamanda, kromofor grup içeren aromatik halkalı gruplara “Kromojen grup” denilmektedir. Bu gruplara oksokrom ya da antioksookrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşmaktadır. Belirli renk oluşturunucu (kromofor) gruplar;

Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	-C=C-
Nitro Grubu	-NO ₂
Nitrozo Grubu	-NO ya da =N-OH
Karbonil Grubu	-C=O

Belirli oksokrom gruplar;

Amin Grupları	-NH ₂ yada NHR
Hidroksil Grubu	-OH

Belirli antioksokrom grupları;

Azotmonoksit	-NO
Karbonmonoksit	-CO

Bir çözeltide çözünmeden ve kristal yapıları bozulmadan kalan maddelere pigment denilmektedir. İçine ince öğütülmüş pigmentler karıştırılan maddeleri renklendirmektedir. Çoğunluklu olarak inorganik maddelerden oluşmaktadır. Son yıllarda organik yapıli pigmentler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Mıdık, F. (2011)).

1.2.2. Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Boyar maddeler genellikle avantaj sağladığından daha çok tercih edilmektedir. Boyar maddeler, avantaj oluştururken aynı zamanda dezavantaj da oluşturmaktadır. Örneğin zehirlilik özelliklerine sahip olduğu bilinmektedir. Uzun süreli kullanımlarında kronik etkilerinin bulunduğu gözlenmektedir (Mani, S., Bharagava, R. N., (2018)). Boyar maddelerin kanserojen maddeler içerdığı Nitro bileşikler, polisiklik hidrokarbonlar ve benzeri bileşikler olduğu bilinmektedir. Boyar maddelere doğrudan temas edildiğinde mesane kanserine, cilt hastalıklarına, alerjik hastalıklara, göz hastalıklarına yol açmaktadır. Örneğin, kurşun boyaların uzun süreli temasları durumunda kurşun zehirlenmesine neden

olduğu dolayısıyla da su ortamlarındaki bir çok canlı içinde tehlike oluşturmaktadır (Khan, S., Malik, A. (2017)).

Alıcı su kaynaklarının yeterli miktarda yüksek seyrelme oranlarına sahip olmaması durumlarında zehirlilik özelliği göstermektedir. Güneş ışınlarının absorplaması durumunda fotosentezin yavaşlamasına bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarının azalması nedeniyle hem yaşamı tehdit etmekte hem de ekolojik dengeyi bozmaktadır. Estetik açıdan da çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Özellikle insanların çok sık yaşadığı alanlarda ve piknik yerleri gibi alanlarda, bu tür kirlilikler çevrede yaşayan insanlar için büyük sorun oluşturmaktadır (Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., Wehrli, B. (2010)). Boyar maddelerin atık sularındaki boyama sürecinde arta kalan boyar maddelerin renkleri sorun oluşturmaktadır. Bu tür oluşan renkler, akarsuların rengini ve boyaların konsantrasyonunu aşamalı olarak artırdığı için ışık geçirgenliğini azaltabilmektedirler (Chen, L., C. (1999)). Boyar maddeler, güneş ışığını absorblarlar ve fotosentetik aktiviteyi azaltabilmektedir. Bunun sonucu olarak, akarsuların etrafındaki bitkilerin yok olmasına, akarsuların ekosistemlerinin ciddi zarar vermektedir. Oluşan atık sular halk sağlığına ve çevreye büyük oranda zarar verdiği için arıtılması zorunlu hale gelmektedir. Boyar maddelerin atık suyunun içerisinde arıtılması için kimyasal koagülasyon metotları uygulandığı, yüksek konsantrasyonda kimyasal maddelerin fazlalığından dolayı ikincil bir kirlilik oluştuğu bilinmektedir (Kuo W. G., 1992; Lin, (1993)). Bu kirlilik, yüksek oranda renk, organik madde ve sağlık açısından tehlikeli maddeler bulundurduğu için çevre için ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu kirliliklerden en önemlilerden birisi de su kirliliğini oluşturmaktadır (Poon C.S, Huang,Q, Fung P.C., (1998)).

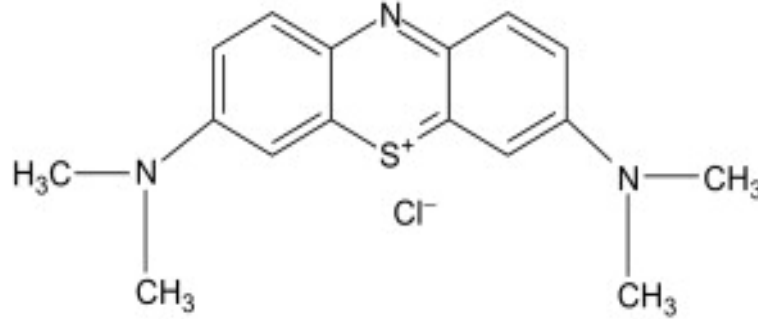
1.2.3. Metilen Mavisi

Metilen mavisi (MB) hakkında aşağıda bilgi verilmektedir.

1.2.3.1. Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

MB'e şekil 1.1'de görüldüğü gibi $C_{16}H_{18}ClN_3S$ kimyasal formülüne sahip mavi renkli bir organik bileşik türdür. Bu bileşik, nötr pH değerinde katyonik bir boyar madde olarak kullanılmaktadır. MB'nin moleküler yapısı, bir aromatik heterosiklik bileşiğin türevidir.

olarak bilinmektedir ve içinde bir amino grubu, bir tiyonyum grubu ve bir metilene (CH₂) grubu bulundurmaktadır. Molekölün merkezinde triazin halkası yer alırken, kenarında azot ve sülfür içeren halkalar bulunmaktadır.



Şekil 1.1. Metilen mavisinin yapısı.

MB, pH değerine bağlı olarak renk değiştirmektedir. Asidik koşullarda kırmızımsı bir ton sergilerken, bazik ortamlarda belirgin bir mavi renge dönüşmektedir. Bu pH duyarlılığı, asitlik-bazlık analizleri, pH ölçümleri ve titrasyon gibi analitik süreçlerde değerli bir indikatör olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Oksidasyon-Etkin Kimyası MB, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında etkin bir şekilde elektron alıcı veya verici olarak hareket edebilmektedir. Bu özelliği, biyokimyasal analizler ve redoks reaksiyonları gibi çeşitli uygulamalarda kullanılan önemli bir indikatör veya reaktif olmasını sağlamaktadır (Marques Samyn, L., Suresh Babu, R., Devendiran, M., Ferreira de Barros, A. L. (2023)). Elektrokimyasal esneklik açısından MB, elektrokimyasal hücrelerde etkili bir şekilde elektron transfer reaksiyonlarına katılabilmektedir. Bu özelliği sayesinde elektrokimya ve pil teknolojisi gibi alanlarda araştırmaların ve gelişmelerin önünü açmaktadır (Samyn, L. M., Suresh Babu, R., Devendiran, M., de Barros, A. L. F. (2019)).

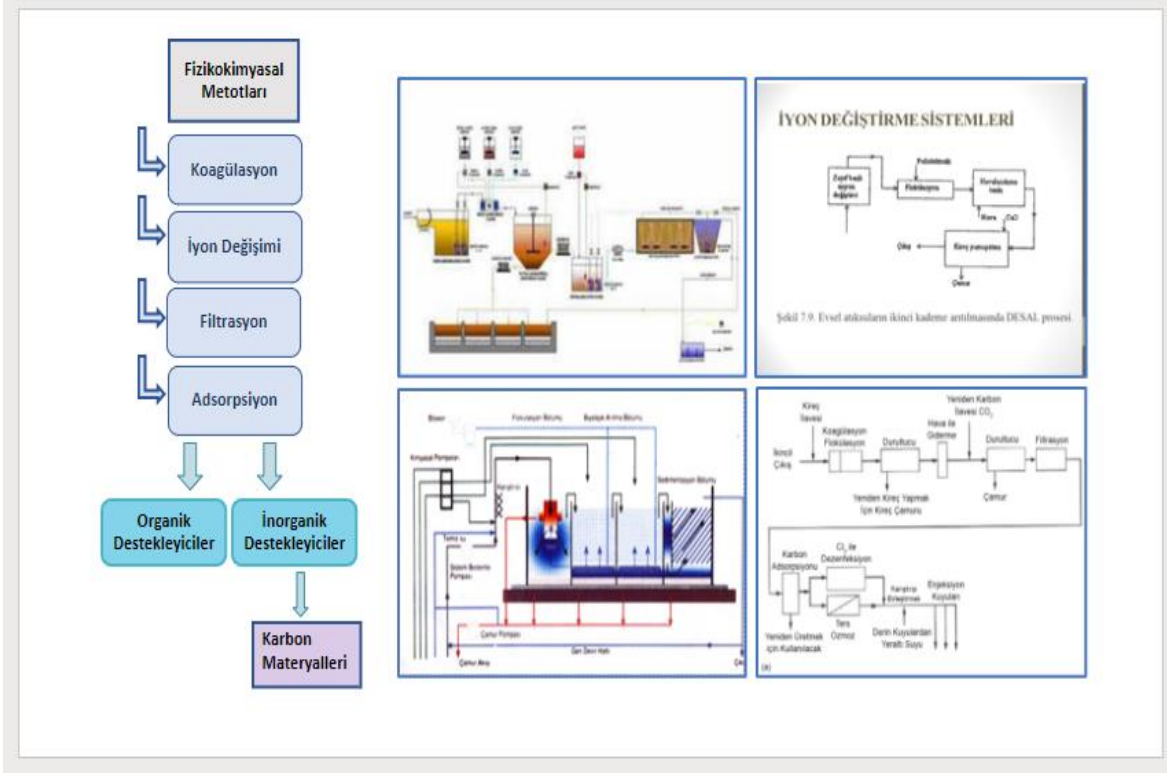
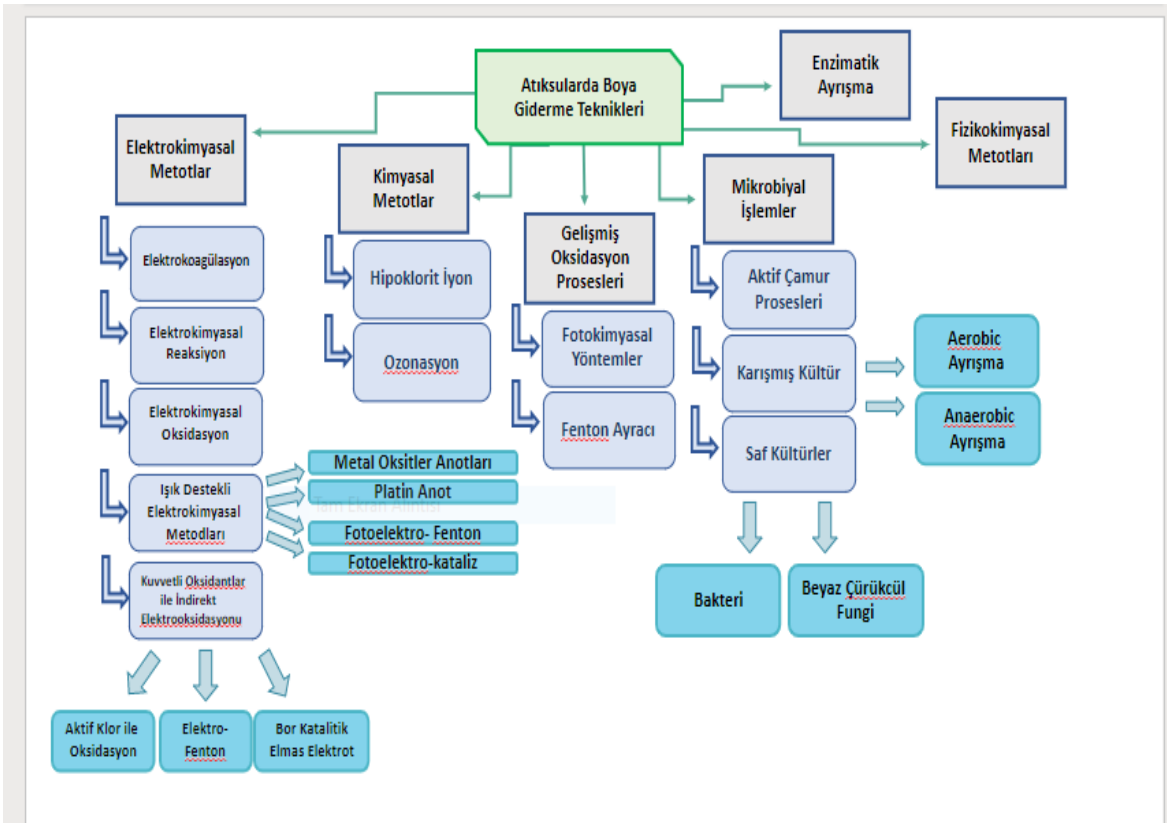
1.2.3.2. Tekstil Alanında Uygulamaları

MB'nin tekstil endüstrisindeki kullanım alanları oldukça çeşitli olduğu bilinmektedir. Özellikle pamuk ve selülozik liflerin boyanması süreçlerinde yaygın bir şekilde tercih edilen bir boya maddesi olduğu bilinmektedir. MB, pamuk kumaşların renklendirilmesinde etkili bir rol oynamaktadır. Doğal affinitesi sayesinde pamuk lifleriyle mükemmel bir

uyum sağlamaktadır ve istenen renk yoğunluğunu başarıyla elde etmektedir. Selülozik lifler üzerinde de etkili olan MB'nin boyama sürecinde tercih edildiği gözlenmektedir. Özellikle viskoz gibi selüloz içeren liflerin boyanmasında sıkça kullanılmaktadır (Pandit, P. R., Kumar, D. Pandya, L., Kumar, R., Patel, Z., Bhairappanavar, S. B., Das, J., (2020)). MB'nin selüloz liflerle uyumu yüksek olduğu görülmektedir ve emilimi kolaylıkla gerçekleştiği görülmektedir, böylece kalıcı bir renk elde edilmektedir. Aynı şekilde, sentetik liflerin boyanmasında da başarılı sonuçlar vermektedir. Polyester ve naylon gibi polimerik elyaflar, MB'nin etkili bir boya maddesi olarak kullanıldığı lifler arasında yer almaktadır. MB'nin tekstil alanında, baskı ve dekorasyonunda da önemli bir rol oynamaktadır. Farklı renklerle birleştirilerek kullanıldığında, MB'nin desenli kumaşların oluşturulmasına katkıda bulunduğu gözlenilmektedir. MB'nin tekstil boyama endüstrisinde tercih edilme sebepleri arasında dayanıklı renk elde etme özelliği, kolay uygulanabilirlik ve ekonomik olması bulunmaktadır. Ancak, çevresel etkiler ve tekstil atıklarının yönetimi gibi konuların da dikkate alınması gerekmektedir (Mani, S., Bharagava, R. N., (2018)).

1.2.3.3. Tekstil Alanındaki Atıksuların Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Atık suların içerisinde genellikle boyarmaddelerde gün ışığının maruz kalınmasıyla sıcaklığa ve mikrobiyal bozunmalara, direnç ve yüksek kararlılık gösterilmektedir. Bunların içeriğindeki bileşenlerin, atık suların tabakasında bozunmaya neden olmaktadır. Bu sebepten dolayı, atık sular alıcı su ortamlarına verilmeden önce boyarmaddelerin giderilmesi gerekmektedir. Boyarmadde içeren atık suların arıtılması için belirli yöntemler kullanılmaktadır (Kamati, S. N., Yan, J., Fan, J. (2024)). Bu yöntemler, kimyasal, fizikokimyasal ve elektrokimyasal yöntemler, biyolojik yöntemler, oksidasyon yöntemleri gibi, şekil 1.2.'de özetlenmektedir. Özellikle biyolojik yöntemler, kimyasal yöntemler ve fizikokimyasal yöntemler üzerinde durulmaktadır (Akar, M., (2016)).



Şekil 1.2. Atıksularda Boya Giderme Teknikleri.

1.2.3.3.1. Biyolojik Yöntemlerle Renk Giderimi

Bu yöntem genellikle organik için en önemli giderim yöntemlerindendir. Bu arıtım yöntemi akarsu ve denizlere atık suları bırakılmadan önce kirleten maddelerin toplanılarak biyokimyasal parçalanmanın çok daha hızlı ve kontrolü daha kolay bir şekilde yapılan bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemin ana amacı mikroorganizmaların enzimlerin atık sulardaki çözünen ve çözünmeyen organik maddelerin tutarak kolay ayrılabilen çamur haline getirilmesinden kaynaklanmaktadır (Uğurlu M., Karaoğlu M. H., Duru M. E., Tel G., Vaizogullar A.İ, Baştan S., (2012)).

1.2.3.3.2. Kimyasal Yöntemlerle Renk Giderimi

Boyaların tekstil atıklarından tamamen giderilmesi fiziksel yöntemler yeterli olmamaktadır. Kimyasal yöntemlerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Gosavi V, (2013)). Kimyasal yöntemler diğer yöntemlere göre daha kolay ve maliyet açısından daha düşük olduğu için yaygın olarak kullanılan yöntem olarak bilinmektedir. Flokülasyon ve Koagülasyon teknikleri organik kirleticiler için sıklıkla kullanılmaktadır. Koagülasyon tekniği, çözünmeyen boyaların ayrıştırılma etkisinden dolayı kullanılmaktadır. Ancak, atık sulardaki çözünür boyalar için etkisi az olduğu için tercih edilmemektedir (Asri, G. (2021)).

1.2.3.3.3. Fiziksel Yöntemlerle Renk Giderimi

Endüstriyel atık sularında genellikle kullanılan fiziksel yöntemler; membran filtrasyonu, iyon değişimi ve absorpsiyon çeşitleri olarak bilinmektedir. Membran filtrasyonu; modern arıtma yöntemlerindendir. 1 mikrometreden daha küçük partiküller, mekanik filtrelerle uzaklaştırılmazlar. Bu tür partiküllerin giderilmesinde tercih edilen yöntemler arasında ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi membran ayırma teknikleri bulunmaktadır. Bu yöntemler, yüksek verimli giderim sağlayarak ve oluşan yoğunlaştırılmış atıktaki maddelerin geri kazanılabilmesi sayesinde günümüzde sıkça tercih edilen yöntemler arasında yer almaktadır (Breault, T.M., Bartlett, B.M., (2012)).

Bu membran teknikleri için kullanılan membranların, selüloz, poliamid veya asetat gibi materyallerden üretilen seçici geçirgenlik özelliklerine sahip olmaktadır. Membran prosesi sırasında, koloidal maddeler membranların tıkanmasına yol açabilmektedir. Bu durum membranların etkin çalışmasını engellenebilmektedir. Ayrıca, membran prosesi sonucunda oluşan yoğunlaştırılmış atığın tekrar giderilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, membranların zamanla tıkanma riski, yüksek sermaye maliyetleri ve belirli periyotlarla membranların yenilenmesi gerekliliği gibi membran proseslerinin dezavantajları bulunmaktadır (Alzahrani, S., Mohammad, A. W. (2014)). Ancak, membran proseslerinin diğer yöntemlere göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bu prosesler, mikroorganizmalara, sıcaklığa ve beklenmedik kimyasal çevresel etkilere karşı direnç gösterebilmektedir. Ayrıca, membran prosesleri, kimyasal kullanımını azaltabilmektedir ve hızlandırma imkanları sunabilmektedir. Sonuç olarak, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi membran ayırma teknikleri, 1 mikrometreden daha küçük partiküllerin etkin bir şekilde giderilmesini sağlamaktadır. Ancak, membran proseslerinin dezavantajlarına dikkat edilmeli ve sürekli bakım, tıkanmanın önlenmesi ve membranların yenilenmesi gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır (Chiu, Y.H., Chang, T.F.M., Chen, C.Y., Sone, M., Hsu, Y.J., (2019)).

İyon değişimi giderim yöntemi; Atık suların boya giderimi için iyon değiştirme prosesleri tercih edilmemektedir, çünkü bu yöntem yüksek verim sağlamada sınırlanmaktadır. İyon değiştirme prosesinde, atık su iyon değiştirici reçineler üzerinden geçerek mevcut değişim bölgelerine ulaşana kadar ilerlemektedir. Bu şekilde, atık suların içerdiği anyonik ve katyonik boya maddeleri uzaklaştırılabilir. Ancak, dispers boyalar için bu yöntem etkin sonuçlar verememektedir. İyon değiştirme yönteminin bazı avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlar arasında, çözünebilir boyaların etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi, rejenerasyon sürecinde adsorban kaybının olmaması ve kullanılan çözücünün geri kazanılabilmesi olarak bilinmektedir. Ancak, iyon değiştirme yöntemi henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu durumun nedeni, renk giderimi için uygulanabilen boya türlerinin sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sınırlama, iyon değiştirme yönteminin dezavantajlarından birini oluşturmaktadır (Mani, S., Bharagava, R. N., (2018)).

Adsorpsiyon; bir maddenin moleküler veya atomik bir film oluşturarak başka bir yüzeye bağlanması sürecini ifade etmektedir. Bu yöntem, sıvı ve gaz kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesinde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon süreci, adsorbanın yüzey alanı, tanecik

boyutu, sıcaklık, pH, boya/sorbent etkileşimi ve temas süresi gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal faktörlerden etkilenmektedir. Geleneksel Adsorpsiyon yöntemleri genellikle maliyet açısından ekonomik yöntemler olarak kabul edilmektedir (Baburşah, S., (2004)). Renk giderimi için en yaygın kullanılan yöntem, aktif karbon kullanımına dayanmaktadır. Bu yöntem, bazı boya türlerinin giderimin de etkili olabilmektedir, ancak reaktif, direkt ve pigment boyaların giderimin de etkili olamamaktadır. Aktif karbonun etkinliğini sağlamak için bazen büyük miktarlarda kullanılması gerekmektedir. Aktif karbon, geniş bir yüzey alanına sahip olup diğer adsorbanlara kıyasla yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaktadır. Ancak, 2 nm'den küçük mikropor yapısı nedeniyle büyük boyutlardaki boyalı atık suların etkili bir şekilde giderilmesinde sınırlı başarı sağlayabilmektedir ve maliyeti ucuz olmamaktadır. Aktif karbon dışında, silika jel, doğal ve sentetik zeolitler, alümina gibi farklı adsorbanlarda renk giderimi ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bununla birlikte, aktif karbon en yaygın tercih edilen adsorban olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon, ekonomik açıdan uygun bir yöntem olup yüksek kalitede ürün elde etme potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Namal, O. Ö., (2017)).

1.2.3.4. Metilen Mavisinin Bozunma Türleri

MB'nin çeşitli bozunma türleri vardır. Bunlar kimyasal, biyolojik ve fotokimyasal bozunma olmak üzere üç ana başlık altında toplanmaktadır.

1.2.3.4.1. Kimyasal Bozunma

MB'nin kimyasal bozunması, moleküler yapısının bozunması olarak iki mekanizmayla gerçekleştirilebilir. Bunlar, oksidatif ve redüktif mekanizmalarla gerçekleştirilebilir. Oksidatif bozunma, güçlü oksidantlar (hidrojen peroksit (H_2O_2) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) vb.) kullanılarak MB'nin organik yapısını etkin bir şekilde parçalanır. Daha sonra, basit bileşikler haline dönüşür. Su arıtma sistemlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bir diğer yandan, redüktif bozunma mekanizmasında redüktantlar (sodyum borhidrür ($NaBH_4$) vb.) kullanılır. Bununla birlikte, indirgeyici bir ortamda MB'nin yapısı bozundurulur. Bu mekanizma, elektron alıcı gruplarının indirgenmesiyle MB'nin organik yapısının parçalanmasını sağlar (L. Smith, A. Johnson, (2019))

1.2.3.4.2. Biyolojik Bozunma

Çeşitli mikroorganizmalar ve bunların salgıladığı enzimlerin yardımıyla MB'nin biyolojik bozunması gerçekleşmektedir. MB'yi enerji kaynağı olarak ve karbon kaynağı olarak kullanan bazı bakteriler ve mantarlar, bu bileşiği parçalayabilmektedir. MB'nin yapısı mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sonucunda bozundurulurken, enzimler bu süreç içerisinde salgılanan peroksidazlar ve lakkazlar vb. önemli bir rol oynamaktadır. Enzimler, MB'nin moleküler yapısını etkin bir şekilde parçalanmasının sağlar (Doe, J., Smith, A. (2021)).

1.2.3.4.3. Fotokimyasal Bozunma

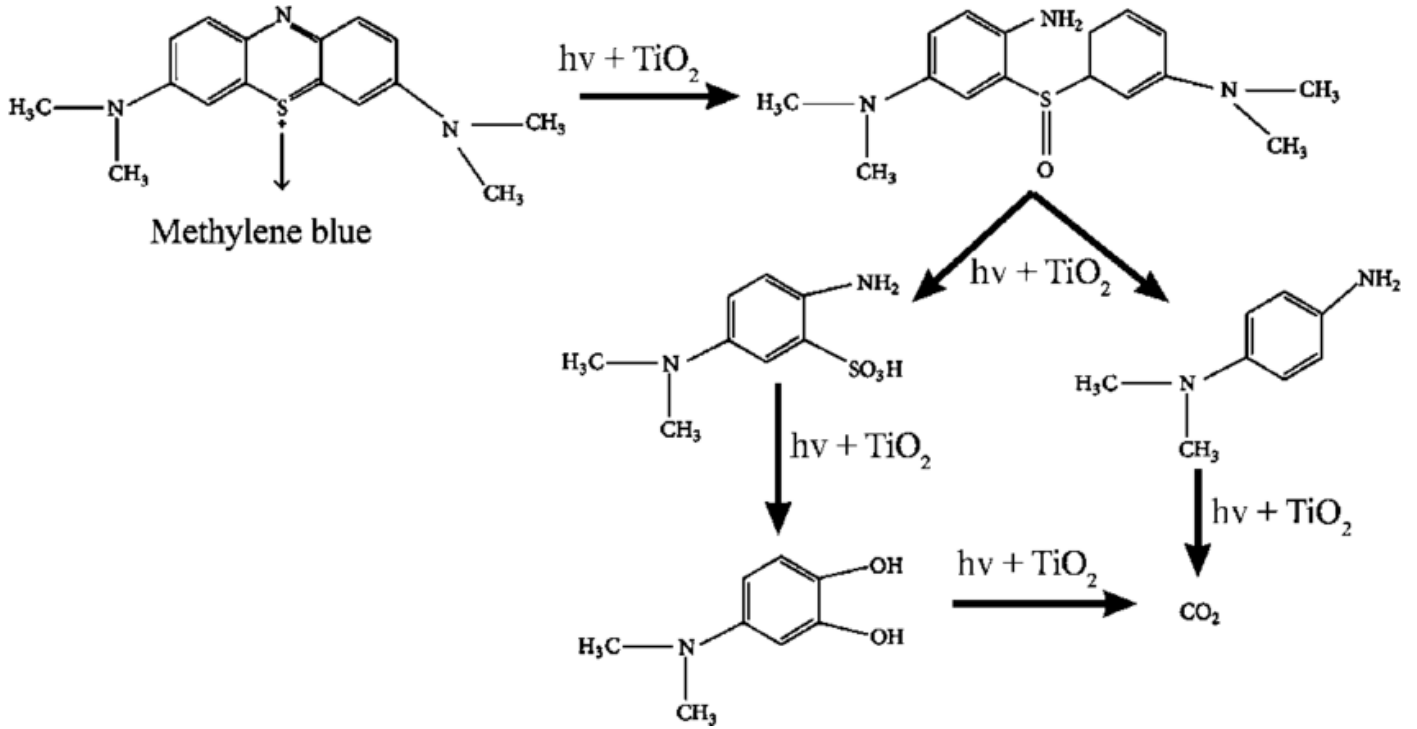
Fotokimyasal bozunması fotokataliz yöntem ve doğrudan fotoliz yöntem olarak iki başlık altında toplanılmaktadır. Fotokataliz yöntem, MB'nin etkin bir şekilde parçalanması için UV ışığı altında titanyum dioksit (TiO_2) vb. fotokatalizörlerin kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Fotokatalizörler, ışık enerjisini absorbe ederek reaktif oksijen türlerinin oluşumunu sağlar. Böylece, MB'i bozundurarak basit bileşiklere dönüştürmektedir. Bir diğer yöntem doğrudan fotoliz yöntemi, UV ışığına maruz bırakılan MB'i ışık enerjisini absorbe eder. Bu enerji, moleküler bağların kırılmasına yol açmaktadır. Böylece bileşiğin doğrudan bozunmasını sağlamaktadır. Her iki yöntemde de MB'nin toksik etkilerini azaltmaya çalışılmaktadır (Zhang, Y., Wang, M. (2021)).

1.2.3.5. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Bozunması

MB, organik bir bileşik olarak öne çıkmaktadır ve bilimsel araştırmalarda ve laboratuvar uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Analitik çalışmalarda önemli bir rol oynayan MB, çevresel koşullar altında kararlılığını kaybederek bozunmaya uğramaktadır (Palas, B., G. Ersöz, S. Atalay, (2017)).

MB'nin bozunma süreci Şekil 1.3. 'de de görüldüğü gibi, çoğunlukla oksidatif mekanizmalarla ilişkilendirilmektedir. Bu mekanizmada, MB'nin molekülü içinde bulunan azot atomları, indirgenme reaksiyonlarına maruz kalmaktadır. Bu reaksiyonlar,

atmosferdeki oksijen molekülleriyle etkileşime girerek gerçekleşmektedir. Azot atomları, elektron transferi reaksiyonları sonucunda oksitlenmektedir ve MB'nin molekülü renk değişimi görülmektedir. Bu renk değişimi, MB'nin mavi renginin soluklaşmasına ve dönüşümüne yol açmaktadır.



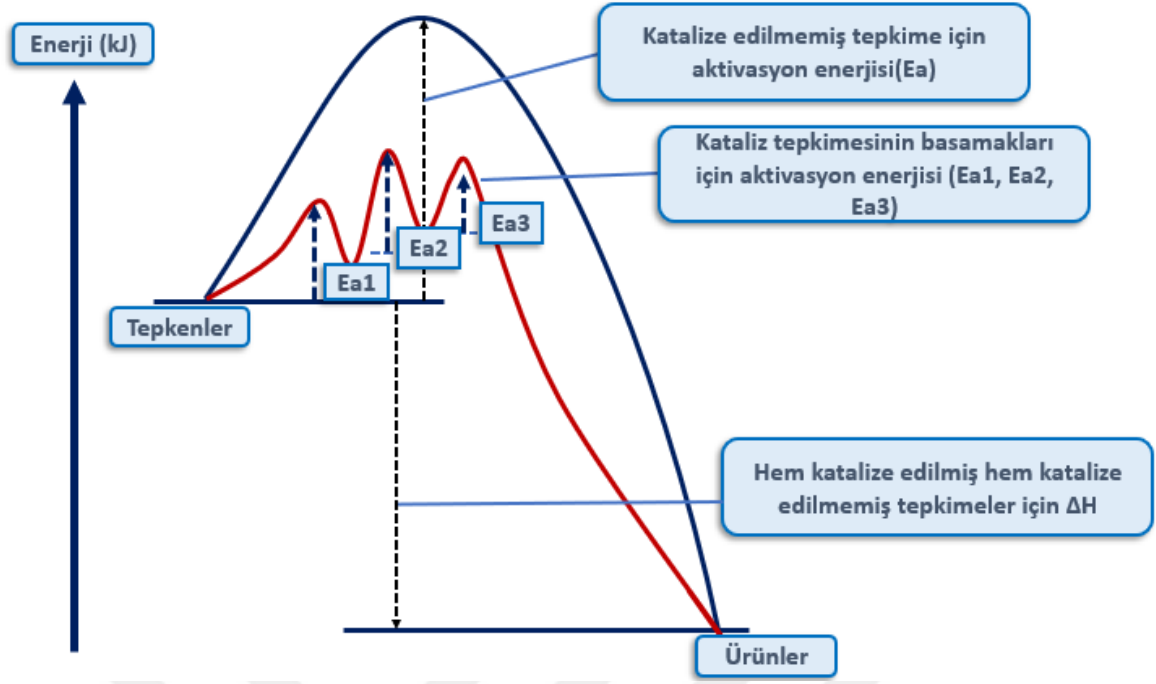
Şekil 1.2. Metilen Mavisinin bozunma basamakları (Le, S. T. T., Khanitchaidecha, W., Nakaruk, A. (2016))

1.3. Katalizör

Bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek daha hızlı ilerlemesinde ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddeye katalizör denilmektedir. Katalizör, bir tepkimenin aktivasyon enerjisini etkileyerek iki farklı şekilde değiştirmektedir. İlk olarak, tepken moleküllerle etkileşerek bağlar oluşturarak gerekli olan enerji miktarını azaltmaktadır. Bu bağ oluşturma süreci, tepken moleküllerin enerji gereksinimlerini düşürerek tepkimenin daha hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. İkinci olarak, katalizör tepkenler bir araya getirilerek, uygun tepkime yönünde konumlandırıp tepkimenin gerçekleşme olasılığını artırmaktadır.

Bu, tepken moleküllerin kararlı ve doğru geometriye sahip olmasını sağlayarak tepkimenin daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ayrıca, katalizörün etkisiyle tepkime sırasında moleküller arasında düzenlenmiş bir düzen oluşturulmaktadır ve bu da entropide belirgin bir azalmaya neden olmaktadır. Böylece, katalizörler tepkimenin ilerlemesini kolaylaştırılmaktadır. Tepkime hızı artarken, aynı zamanda substratın kullanımını ve enerji gereksinimlerini azaltmaktadır (Hanefeld, U., Lefferts, L. (Eds.), 2018).

Bir katalizör, moleküllerin bir arada tutulduğu durumlarda, tepkimenin adımı için entropi değişiminin katalizörsüz duruma göre daha az negatif olacağından, tepkimenin gerçekleşme olasılığı artmaktadır. Katalizörsüz duruma kıyasla tepkime daha hızlı ilerlemektedir. Özellikle, katalizörün tepkime için genel entropide değişikliğini etkilemediğine dikkat etmek önemli bir bakış açısı oluşturmaktadır (Cheng, N., Zhang, L., Doyle-Davis, K., Sun, X. (2019)). Katalizörler, dengeye yaklaşma oranını artırmaktadır, ancak termodinamik denge değerini kendisi artıramamaktadır. Başka bir ifadeyle, katalizör, düşük aktivasyon engeline sahip yeni bir tepkime yolunu sağlamaktadır. Bu tepkime yolunda, tepkime mekanizması olarak adlandırılan bir dizi ara ürün ve adım bulunmaktadır. Katalizör olmadan gerçekleşen tepkime, katalize edilmiş herhangi bir tepkimeden daha yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Şekil 1.4.'de gösterilen, katalize edilmiş ve katalize edilmemiş tepkimeler arasındaki aktivasyon enerjisi farklılıkları, belirgin bir şekilde ortaya konulmaktadır (Roduner, E. (2014)).



Şekil 1.3. Katalizörün etkisiyle gerçekleşen ve gerçekleşmeyen bir ekzotermik tepkimede potansiyel enerji diyagramı.

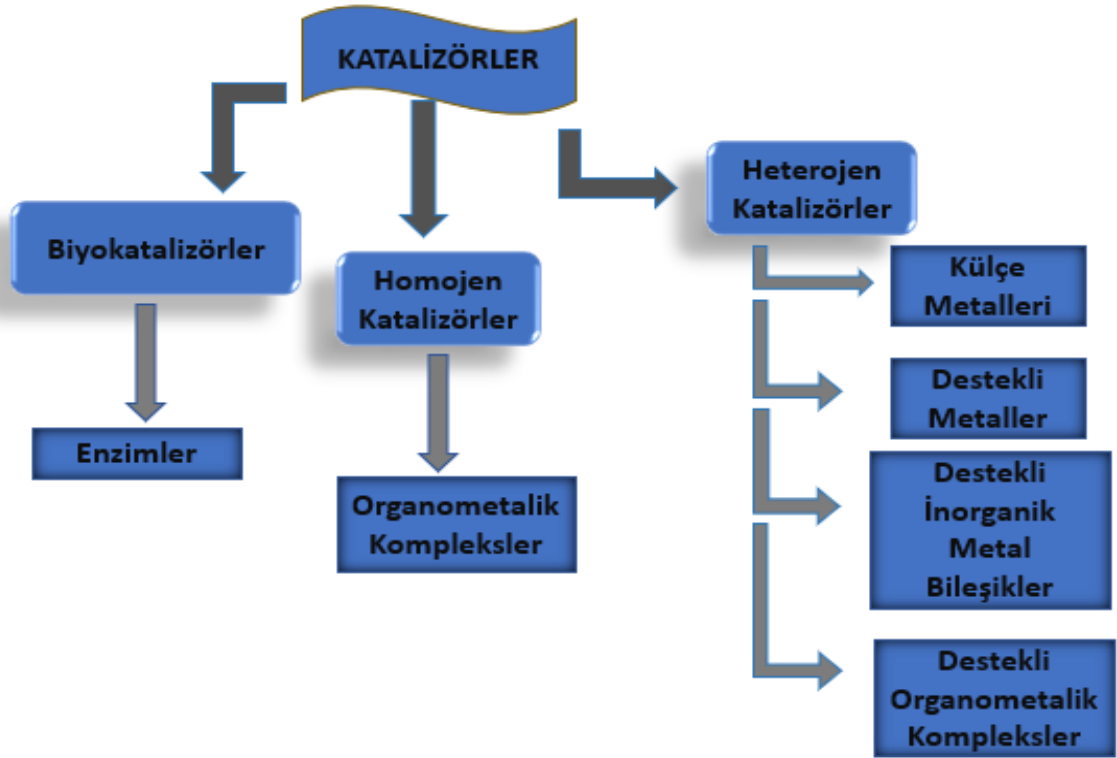
1.3.1. Katalitik Etkinlik ve Kullanım Ömrü

Katalizörün etkinliğini belirlemek için kullanılan iki önemli nicelik vardır. Bunlardan biri, birim zaman başına gerçekleşen katalitik tepkime sayısını temsil eden ve genellikle bir katalizörün etkinliğini belirlemek için kullanılan devir frekansı (TOF)'tur (Eşitlik 1). İkincisi ise devir sayısı (TON)'dur (Eşitlik 2). Bu nicelik de bir katalizörün katalitik ömrü genellikle toplam devir sayısı (TTON) ile tanımlanmaktadır. Aktif katalizörün deaktivasyonu öncesinde tamamlanan katalitik döngülerin toplam sayısını ifade etmektedir.

$$TOF = \frac{mol(B)}{mol_{katalizör} \times zaman} \text{ (Eşitlik 1.)}$$

$$TTON = TOF \times zaman \text{ (Eşitlik 2.)}$$

Katalizörsüz bir ortamda, tepkimenin hızını arttırmak için genellikle sıcaklık yükseltilmesi gerekmektedir. Ancak katalizörün varlığı, tepkimenin yüksek verimle gerçekleşmesini sağlayarak ortam sıcaklığının artırılmasına gerek kalmadan tepkimenin hızını artırmaktadır. Bu nedenle, kimya sanayisinde katalizörlerin kullanımı, enerji verimliliğini artırırken maliyetleri de düşürmektedir (Can, H., Metin, Ö. (2012).



Şekil 1.4. Katalizörlerin sınıflandırılması.

Katalizörler, kimya alanında önemli bir yere sahip olan bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşikler, katalizörün substrat ile aynı fazda bulunup bulunmadığına bağlı olarak heterojen, homojen ve biyolojik olmak üzere üç temel kategoriye ayrılmaktadır (Şekil 1.5.). Heterojen katalizörler (Li, X., Zhang, L., Wang, S., Wu, Y. (2020)) katalizörün farklı bir fazda bulunduğu durumlarda kullanılırken, homojen katalizörler (Moulijn, J. A., van Leeuwen, P. W. N. M., van Santen, R. A. (1993); Turgut, M., (2018)) ise aynı fazda bulunan katalizörlerden oluşmaktadır. Öte yandan, biyolojik katalizörler (Wu, S., Snajdrova, R., Moore, J. C., Baldenius, K., Bornscheuer, U. T. (2020)) genellikle canlı organizmalardaki enzimler aracılığıyla temsil etmektedir. Bu sınıflandırma, katalizörlerin özelliklerini ve kullanım alanlarını daha derinlemesine anlama imkanı sağlamaktadır.

1.3.2. Homojen Katalizörler

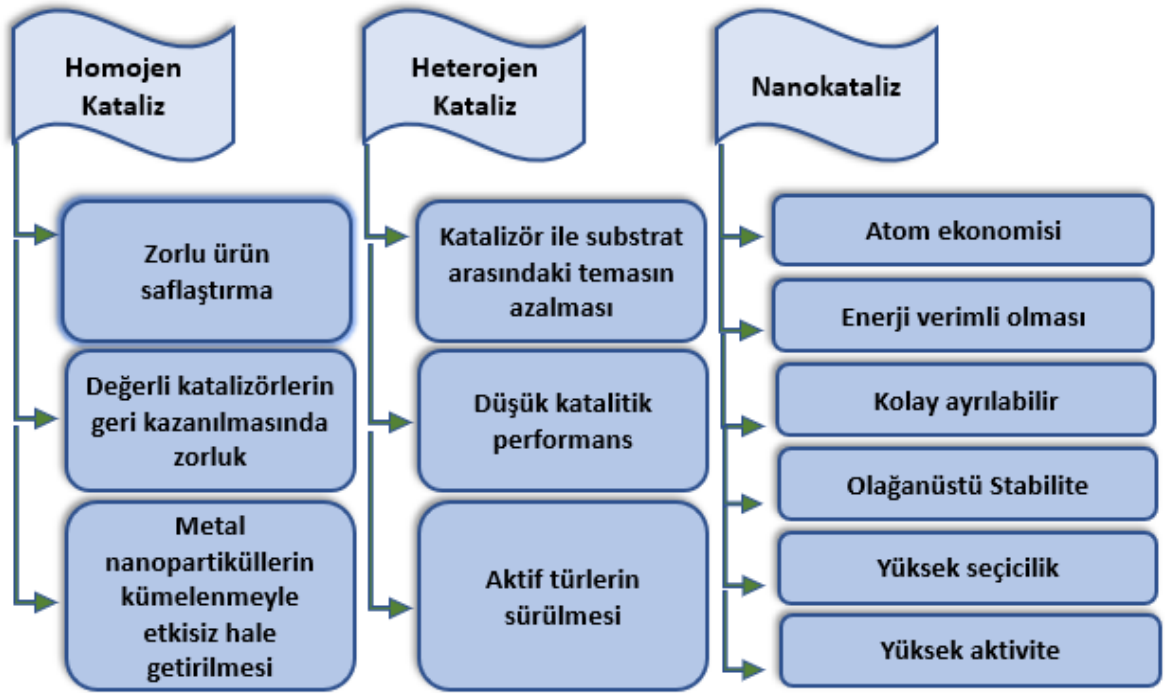
Homojen katalizde, katalizör, reaktanlar ve ürünler aynı fazda bulunmaktadır. Geleneksel bir senaryoda, reaktan molekülleri ve katalizör, çözücü içinde bir tepkimeye girmektedirler. Örneğin, yağ asidi trigliseridlerinin metanol ile transesterifikasyonu, hidroksit iyonları tarafından katalizlenmektedir. Ligandlarla koordineli birçok geçiş metali atomu, homojen katalizörler olarak kabul edilebilmektedir. Ligandlar genellikle metal atomlarına bağlanan organik moleküllerden oluşmaktadır. Katalizörlerin özellikleri, Ligandlar değiştirilerek değiştirilebilmektedir (Gorin, D. J., Sherry, B. D., Toste, F. D. (2008)). Homojen katalizörler, endüstriyel alanda sınırlı kullanıma sahip olmalarının nedeni olarak, hazırlanma sürecinin zorluğu, düşük kararlılık, çözügen sınırlamaları, tepkime ortamından kolay ayrılamama ve yüksek seçicilik gibi dezavantajlara sahip olmaktadır. Bu nedenlerle homojen katalizörler genellikle ilaç veya gıda gibi kimyasal maddelerin sentezlenmesinde tercih edilen bir seçenek oluşturmaktadır (Moulijn, J. A., van Leeuwen, P. W. N. M., van Santen, R. A. (1993).; Turgut, M., (2018)).

1.3.3. Heterojen Katalizörler

Heterojen kataliz, katalizör ve substratın farklı fazlarda bulunduğu tüm durumları içeren bir kavram olarak bilinmektedir. Kimyasal reaksiyonların çoğu doğası gereği heterojen yapıdan oluşmaktadır ve genellikle katı bir katalizör ile gaz veya sıvı faz reaktanlar içermektedir. Heterojen kataliz, kimyasal teknoloji için büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir (Rothenberg, G., (2008)). Heterojen kataliz işlemi sırasında, reaktan molekülleri katalizör yüzeyine yayılmaktadır ve fiziksel adsorpsiyon (zayıf Van der Waals kuvvetleri) veya kimyasal adsorpsiyon (kısmi kimyasal bağlar) yoluyla sıvı fazdan bir katalizör yüzeyine adsorbe olmaktadır. Bu adsorpsiyon sonucunda aktive edilmiş kompleksler oluşmaktadır ve ürünler katalizör yüzeyinden salınmaktadır. Katı heterojen katalizörlerde, katalitik olarak aktif bölgelerin varlığını belirleyen faktör katalizörün yüzey alanı oluşturmaktadır ve bu nedenle büyük öneme sahip olmaktadır (Zahmakıran, M., (2010); Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., (2017)).

1.3.4. Nanokatalizörler

Nanomateriyaller, külçe metallere farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan maddelerden oluşmaktadır. Nanoboyutlu malzemeler, yarı iletkenler, katalizörler, fotokatalizörler, manyetik malzemeler ve tıbbi uygulamalar gibi çeşitli alanlarda önemli bir rol oynamaktadır. NP'ler (nanopartiküller), en az bir boyutu 100 nm'den daha küçük olan parçacıkları ifade etmektedir. Metalik NP'ler, atom kümelerinden oluşan nanometre ölçekli yapılarla, moleküller ve dökme metaller arasında ara özelliklere sahip olmaktadır. Bu özellikler, kataliz gibi çeşitli uygulamalar için avantajlı olan yeni kimyasal ve fiziksel özelliklere işaret etmektedir (Chen, Bi; Wang, Xiujuan; Zhang, Qianfeng; Xi, Xiaoyong; Cai, Jingjing; Qi, Huang; Shi, Si; Wang, Jie; Yuan, Dan; Fang, Min. (2010)). Nanokatalizörler, kataliz tepkimelerine yeni bir boyut kazandırmak için hem homojen hem de heterojen katalizörlerin dezavantajlarını ortadan kaldırma potansiyeline sahip olmaktadır. Nano ölçekteki boyutları sayesinde, diğer iki katalizör türünün faydalarını birleştirilmektedir. Nanokatalizörler, tepkime ortamından kolaylıkla ayrılabilen, geri dönüştürülebilen ve yüksek yüzey/kütle oranına sahip olmaktadır. Bu özellikler, Nanokatalizörler tercih edilen katalizör türü haline gelmesini sağlayan faktörleri oluşturmaktadır (Narayan, N., Meiyazhagan, A., Vajtai, R. (2019)).



Şekil 1.5. Homojen kataliz, heterojen kataliz ve Nanokataliz karşılaştırılmalı verimliliği.

1.4. Katı Destekli Nanoparçacıklar

Katı destek nanoparçacıklar, nanoparçacıkların özelliklerini ve performansını iyileştirmek için önemlidir. Nanoparçacıklar, belirli bir işlevselliği sağlamaktadır. Aynı zamanda, katı destek üzerinde stabilize edilmektedir. Katı desteklerin sayesinde, kümeleşmenin önüne geçilmektedir ve stabilitelerini artırmaktadır. Böylece, yüzey alanlarını genişletilerek daha fazla aktif bölge sağlamaktadır. Bu sırada, desteklenmiş nanoparçacıklar kolayca geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir. Bununla birlikte, ekonomik ve çevresel açıdan fayda sağlamaktadır. Katı destek malzemeleri, nanoparçacıkların dağılımı ve büyüklüğünün kontrol edilmesini sağlamaktadır. Böylece sistemlerin etkinliğini ve verimliliğini optimize etmektedir (Zhang, X., Li, Y., Wang, J. (2012). Tang, Z., Chen, Z., Zhao, Y. (2011). Shen, W., Liu, Y., Zhang, L. (2011)).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesi üzerine gerçekleştirilen çalışmalar ve karşılaştırmalar; günümüzde, bilim insanları için büyük bir ilgi odağı haline gelmektedir. MB'nin tekstil endüstrisinde, boyacılıkta ve biyolojik testlerde sıkça kullanılan bir bileşik olup, zararlı etkileri nedeniyle bu tür bileşenlerin verimli bir şekilde giderilmesi büyük önem taşımaktadır.

Parida ve arkadaşının yaptığı bir çalışmada (Mohapatra, P.; Parida, K. M., (2006)), potasyum persülfatın fotokatalitik etki üzerindeki etkisini değerlendirmektedir. Bu çalışmada, MB yoğunlaşma 0,5 ila 2,0 g L⁻¹ Aralığında değiştirilerek araştırma yapılmaktadır ve elde edilen sonuçlar oldukça ilgi çekici olmaktadır. Bu süreçte, dönüşüm hızını temsil eden TOF (Çevrim frekansı) değeri 0.72 sa⁻¹ olarak bulunmaktadır. Bu sonuçlar, potasyum persülfatın metilen mavisi fotokatalitik bozunması üzerindeki etkisini değerlendirmek için etkili bir seçenek olduğunu göstermektedir.

Vallejo ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada (Diaz-Urbe, Carlos E.; Rodríguez, Angie; Utria, Daniela; Vallejo, William; Puello, Esneyder; Zarate, Ximena; Schott, Eduardo, (2018)) ise, Cu ve Zn tetrakarboksi-ftalosiyeninle kaplanmış TiO₂ ince filmler kullanılmaktadır. Bu yöntem, MB'nin fotokatalitik bozunması için oldukça yüksek bir TOF değeri olan 1.92 sa⁻¹ elde etmelerini sağlamaktadır. Bu sonuçlar, Cu ve Zn tetrakarboksi-ftalosiyenin kaplamalarının, MB'nin fotokatalitik bozunmasını hızlandırmak için etkili bir yol olduğunu vurgulamaktadır.

Whang ve arkadaşlarının çalışması (Whang, T.-J., Huang, H.-Y., Hsieh, M.-T., Chen, J.-J. (2009)) ise, çinko oksitle emdirilmiş gümüş nanoparçacıkları kullanarak gerçekleştirilmektedir. Bu çalışma sonucunda, MB'nin bozunması tepkimesinde 0.424 sa⁻¹ TOF değeri elde edilmektedir. Bu sonuçlar, çinko oksit ile kaplanmış gümüş nanoparçacıklarının, MB'nin fotokatalitik bozunmasını hızlandırmak için bir başka potansiyel seçenek olduğunu göstermektedir.

Literatürde, MB'nin fotokatalitik bozunması üzerine çeşitli benzer çalışmaların yer aldığını belirtmek gerekmektedir. Ancak, bizim katalizörün sentezinin daha kolay ve ekonomik olmasından dolayı, bu çalışma, etkinlik ve seçicilik açısından diğer yöntemlere göre avantajlı olmaktadır.

Sonuç olarak, MB'nin fotokatalitik bozunması üzerine yapılan bu çalışmalar, organik bileşenlerin çevresel etkilerini azaltma amacıyla önemli bir ilerleme sunmaktadır. Her

yöntemin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır ve tercih edilen yöntem uygulama amacına göre değişkenlik gösterebilmektedir. Bu alışmalar, MB'nin ve benzeri organik bileşenlerin çevresel etkilerini azaltmaya yönelik çözüm arayışında önemli bir adım temsil etmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

Bu kısımda kimyasallar ve cihazlar hakkında bilgi verilmektedir.

3.1.1. Kimyasallar

Tereftalik asit ($C_8H_6O_4$), çinko asetat ($Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$), dimetilformamid (DMF), altın(III)klorür hidrat ($HAuCl_4 \cdot H_2O$), sodyum borhidrür ($NaBH_4$), metilen mavisi (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$) kimyasallar Sigma-Aldrich® firmasından tarafından tedarik edildi ve herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. De iyonize su, MP MINIPURE saf su cihazı kullanılarak distile edildi. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler ve diğer donanımlar, aseton ve saf suyla önceden temizlendi ve ardından 353 K sıcaklıkta etüvde kurutuldu.

3.1.2. Cihazlar

Katalitik malzemenin analizi, P-XRD (Toz X-ışını kırınımı spektrometresi) analizi Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜMLAB) tarafından yapıldı. Malzemelerin toz X-ışınımı kırınım (P-XRD) desenleri, bir Cu-K β radyasyon kaynağına ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) sahip bir Rigaku Smartlab difraktometresi kullanılarak elde edildi. Numuneler standart bir cam tutucuya yerleştirildi ve 0.04° örnekleme aralığı ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ile 10° ile 80° arasında değişen 2θ değerleri ile ölçüldü. TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından yapıldı. Malzemelerin X-ışınları fotoelektron spektrumları Physical Electronics 5800 spektrometresinden geçiş enerjisi 23.5 eV olan monokromatik Al- K α ışınması (1486.6 eV, 15 kV, 350 W), yoluyla alındı. Metal miktarları ICP-OES (indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından gerçekleştirildi. ICP-OES analizi, Perkin Elmer DRC II cihazında gerçekleştirildi. DR-UV-Vis spektrumları

Shimadzu UV-3600 cihazından ISA yardımıyla alındı. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizleri Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜMLAB) tarafından yapıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınacak numuneler iletkenlik sağlamak için karbon ile kaplandı ve TESCAN MAIA3 Alan Emisyonlu SEM cihazında 5 kV'da incelendi. EDX analizleri 20 kV'da SEM cihazına entegre Oxford, Xmax 50 dedektör ile yapıldı. XPS (X-Ray fotoelektron spektroskopisi) analizleri Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından yapıldı.

3.2. Yöntem

Yöntem olarak izlenen yol haritası verilmektedir.

3.2.1. MOF-5 Sentezi

MOF-5 kaynakçada verilen yönteme göre sentezlendi (Tranchemontagne, (2008)). 5.065 g (30.5 mmol) $C_8H_6O_4$, 500 mL DMF içinde çözüldükten sonra, 16.99 g (77.4 mmol) $Zn(OAc)_2 \cdot H_2O$ içinde 500 mL DMF ile ayrı bir çözelti halinde hazırlandı. Daha sonra Zn tuzu çözeltisi yavaş yavaş organik çözeltiye eklendi ve karışım, oda sıcaklığında 2.5 saat boyunca karıştırıldı. Karışım daha sonra filtrasyon işlemine tabi tutuldu. Filtrasyon sonucunda elde edilen katı malzeme, 250 mL DMF içinde 500 mL'lik bir beherde bir gece boyunca bekletildi. Ertesi gün, yeniden filtrasyon işlemi uygulandı. Filtrasyon sonucunda elde edilen katı, 350 mL $CHCl_3$ içinde çözüldü.

- 1.günün sonunda, tekrar süzme işlemi gerçekleştirildi ve katı malzeme 350 mL $CHCl_3$ içine alındı.
- 2.günün sonunda, bir kez daha süzme işlemi yapıldı ve katı malzeme 350 mL $CHCl_3$ içine alındı.
- 3. günün sonunda tekrar süzme işlemi uygulandı ve katı malzeme 350 mL $CHCl_3$ içine alındı.
- 7. günün sonunda tekrar süzme işlemi gerçekleştirildi ve katı malzeme 350 mL $CHCl_3$ içine alındı

- 8.gün, katı malzeme dekante edilerek alındı ve bir schlenk kabına yerleştirildi. Katı malzeme, bir gece boyunca vakum altında tutuldu. Ertesi gün, katı malzeme 120°C'lik bir yağ banyosunda 6 saat boyunca vakum altında tutuldu.

3.2.2. Au/MOF-5 Katalizörün Hazırlanması

0.5 mM AuCl₄.H₂O 10.0 mL THF içerisinde çözüldü ve homojen bir karışım elde etmek için karışım oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra karışım üzerine 200 mg MOF-5 eklenerek karışım 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra karışıma 1,0 mL sulu NaBH₄ (5.0 mM) çözeltisine ilave edildi ve bu karışım indirgenme (Au³⁺ → Au⁰) tamamlanıncaya kadar karıştırıldı. Daha sonra karışımdaki THF çözeltisi vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve elde edilen Au/MOF katalizörü etanol/su karışımı ile yıkanarak 10⁻¹ Torr'da ve 80 °C'de vakumlu bir fırında 1 saat kurutuldu.

3.2.3. Metilen Mavisinin Stok Çözeltisi Hazırlanması

1.6 mg (20.0 mM) MB, 250.0 mL'lik balon jojeye aktarıldı. Bir miktar saf suda çözüldü. Çözelti üzerine daha sonra 250.0 mL hacmine kadar saf su ilave edildi. Balon joje iyice karıştırıldı ve böylece MB'nin stok çözelti hazırlandı.

3.1.3. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Bozunma Tepkimesi

MB'nin Au/MOF-5 katalizörü ile görünür ışık altında bozunma tepkimesine yönelik deneysel çalışmaları, DR-UV-Vis spektroskopisinde MB'nin absorpsiyonundaki değişim ölçülerek izlendi. Fotokatalitik bozunma tepkimesi için ışık kaynağı (OSRAM, 300W, ultra-vitalux lamba), bir manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-3004) ve tepkime kabı (Ceketli Schlenk, 50 mL) içindeki sıcaklığı sabit tutmak için bir sirkülatör (Lab. Companion RW-0525) sistemi içeren bir fotokatalitik tepkime sistemi kuruldu. İlk olarak Ceketli Schlenk içerisinde 20 mM olan 30 mL MB'nin çözeltisi hazırlandı ve üzerine 20 mg Au/MOF-5 katalizörü eklendi. Karışım 700 rpm'de 15 dakika karıştırılarak termal dengeye gelmesi sağlandı. Ardından tepkime kabına AB'nin (0.016 mM) eklenmesiyle katalitik tepkime başlatıldı (t=0). Başlangıçta karanlık ortamda ilk 30 dakika boyunca daha sonrasında ise ışıklı ortamda olmak üzere MB'nin katalitik bozunmasının etkisini incelemek için belirli

zaman aralıklarında tepkime çözeltisinden 100 µL alındı ve santrifüjlendikten sonra absorbanst ölçümleri DR-UV-vis spektrometresi ile gerçekleştirildi. Absorpsiyon spekturumları MB için 665 nm'deki karakteristik absorpsiyon değerklerine göre grafiğı çizilerek bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Eğriden elde edilen kalibrasyon denklemi, fotokatalitik deneyler sırasında bilinmeyen MB'nin konsantrasyonunu belirlemek için kullanıldı. Katalitik bozunma tepkimesinin dönüşüm olarak verildi ve Dönüşüm = $[C]/[C_0]$ olarak hesaplandı; burada $[C_0]$ başlangıç MB'nin konsantrasyonunu ifade ederken $[C]$ ise belirli bir zaman noktasındaki MB'nin konsantrasyonunu göstermektedir.

3.1.4. Tekrar Kullanılabilirlik Performansı

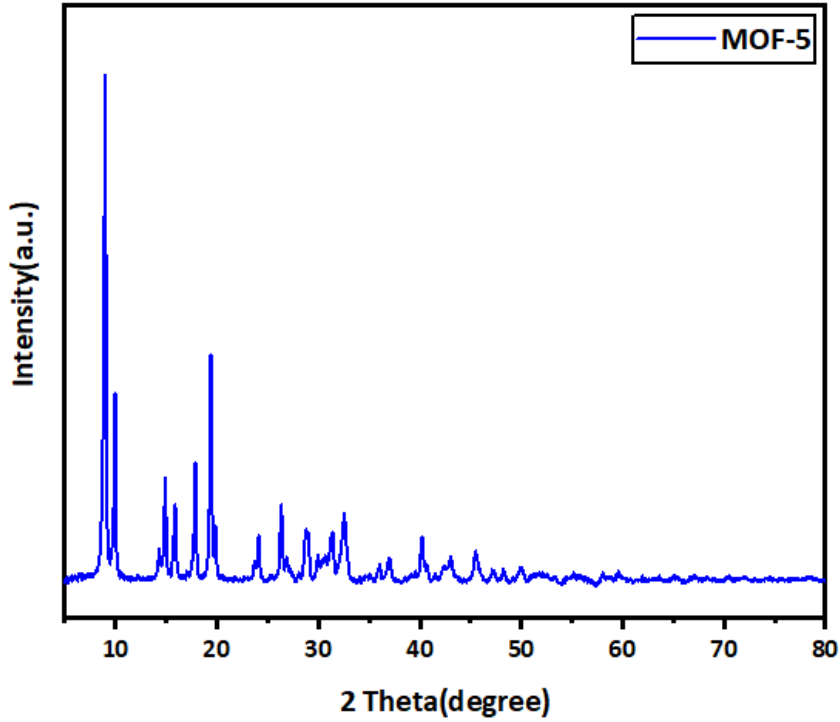
Tepkime döngüsü tamalandıktan sonra, tepkime ortamındaki sıvı kısım ortamdan uzaklaştırıldı ve ardından ikinci çevrimi başlatmak için tepkime ortamına taze 15 mL MB çözeltisi ilave edildi ve tepkime zamana karşı başlatıldı. Bu durum üçüncü çevrime kadar devam edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sırasıyla yapılanlar hakkında bilgi verilmektedir.

4.1. MOF-5'in Tanımlanması

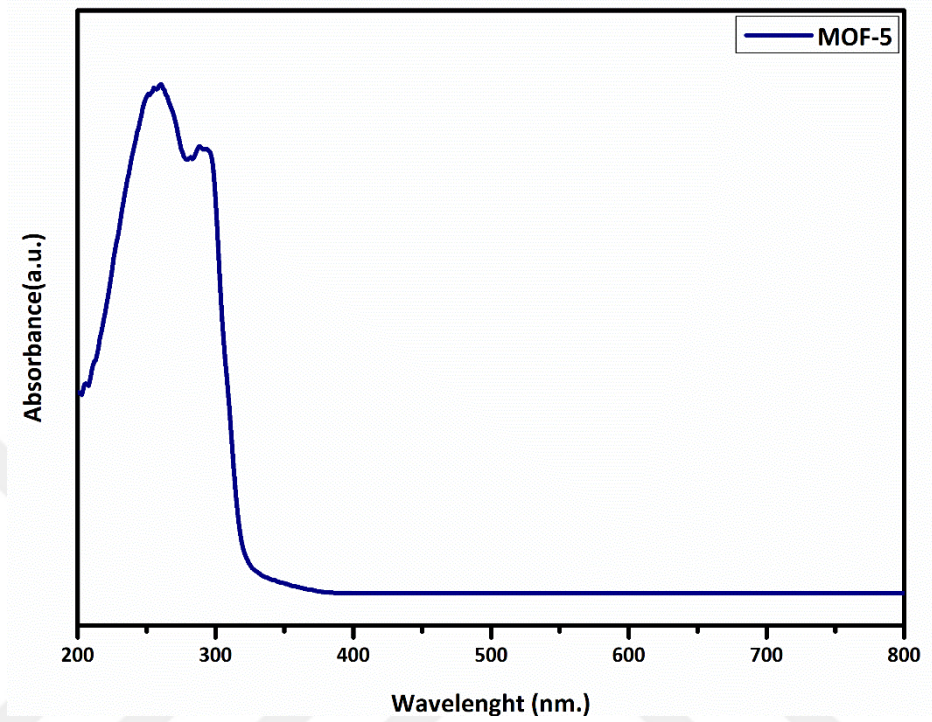
Sentezi gerçekleştirilen MOF-5'in tanımlanmasına yönelik ilk olarak XRD analizi gerçekleştirildi. Şekil 4.1.'de verilen XRD analizi incelendiğinde belirgin bir şekilde Bragg pikleri (8.9° , 13.8° , 15.8° , 17.9° , 32.0° ve 45.5°) görülmektedir. Bu Bragg pikleri literatürle karşılaştırıldığında MOF-5'in başarılı bir şekilde sentezlendiğini doğrulamaktadır (Tranchemontagne, (2008)).



Şekil 4.1. Sentezlenmiş olan MOF-5'e ait $2\theta=5-80^\circ$ Aralığında çekilmiş P-XRD deseni.

Daha sonra aynı malzemenin DR-UV-Vis spektroskopisi ile analizi gerçekleştirildi. Şekil 4.2'de MOF-5'in DR-UV-Vis analizi incelendiğinde 200-350 nm arası hafif bir omuz gözükmemektedir ve bu durum $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 250-350 nm

aralığında belirgin bir absorpsiyon tepesi görülmektedir bu da MOF-5'in yapısındaki $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerini kaynaklanmaktadır (Ruan, B., Liu, H.-L., Zhan, X.-Q., Ding, H., Xie, L., Tsai, F.-C. (2018)).

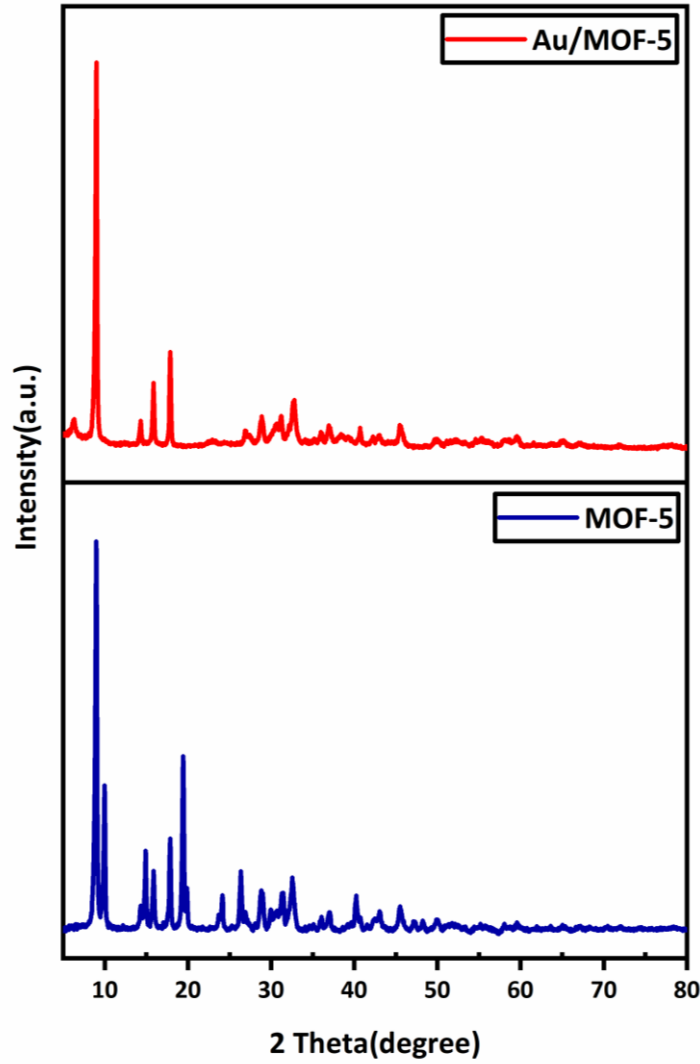


Şekil 4.2. Sentezlemiş olduğumuz MOF-5 200-800 nm aralığındaki DR-UV-Vis spektroskopisi.

4.2. Au/MOF-5 Katalizörünün Tanımlanması

MOF-5'e emdirilmiş Au miktarını belirlemek için ICP-OES analizi gerçekleştirildi. Bu analiz sonucunda MOF-5 yüzeyinde kütlece %5.19 Au metali tutunduğu saplanmıştır. Daha sonra yapılan bir diğer analiz, P-XRD analizi burada oluşan Au/MOF-5 ve MOF-5'in kristal yapıları hakkında bilgi verilmiştir. Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi Au/MOF-5 fotokatalitik malzemesi ile katı destek malzeme olan MOF-5'in P-XRD desenleri karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmada MOF-5 karakteristik kristal yapısının belirlendiği 20-30° Aralığındaki Bragg piklerinin herhangi bir bozulma olmaması ve piklerin şiddetinin de herhangi bir değişiklik olmaması MOF-5'in yapısında herhangi bir yapı çökmesi olmadığını göstermektedir (Burgaz, E., Erciyes, A., Andac, M., Andac, O. (2019)). Au(0) nanokümlerinin MOF-5'e yüklendiğinde yüzeyin yükleme sonucunda kristal yapının

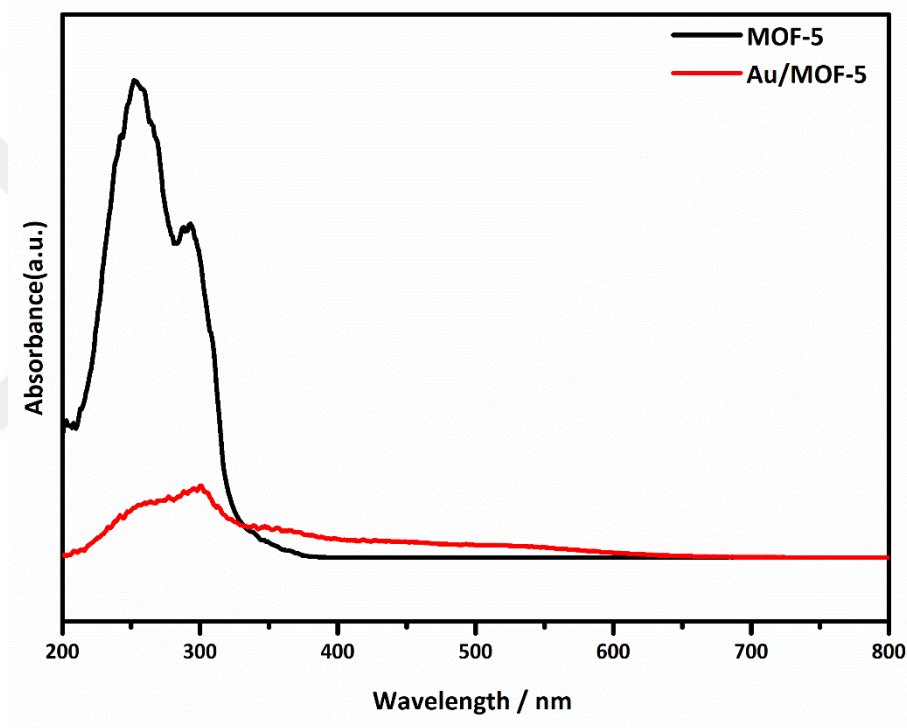
zorlanmasıyla birlikte oluşan Au/MOF-5 fotokatalizörünün 5-20° aralığında gelen pik düşük şiddette görülmektedir. Bununla birlikte, MOF-5'in XRD desenindeki ana pikler korunduğu ve böylece MOF-5 kristal yapısının bozunmadığı görülmektedir.



Şekil 4.3. Au/MOF-5 malzemelerinin $2\theta=5-80^\circ$ Aralığındaki çekilmiş olan P-XRD deseni.

Şekil 4.4'de gösterilen MOF-5 ve Au/MOF-5 malzemelerinin DR-UV-Vis cihazından alınan veriler karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmada MOF-5 görülen 200-300 nm arası hafif bir omuz, 250-350 nm aralığında belirgin bir tepe noktası görülmektedir. MOF-5 metal organik kafes yapısında ligand olarak tereftalik asit bağlayıcısının $\pi \rightarrow \pi^*$ uyarımı nedeniyle 250-350 nm altındaki bölgede güçlü bir emilim gösterir. Au metali yüklendiğinde, MOF-5 malzemeleri Au metali ile ilgili absorpsiyonun başlangıcında bir maviye kayma gösterir.

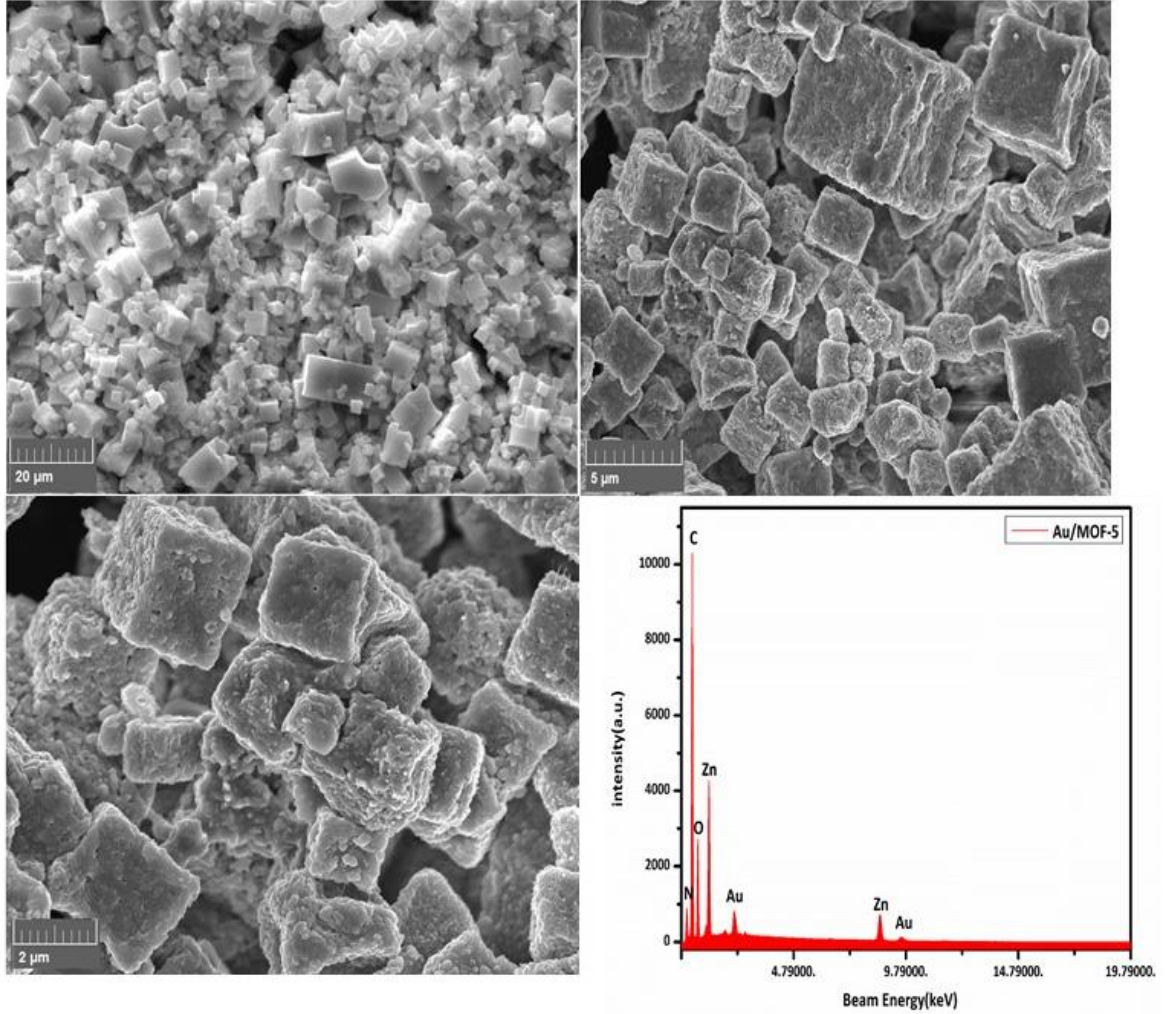
Bunun nedeni, kuantum boyutu yapıları nedeniyle özelliklere sahip olan nanometre boyutlu yarı iletken malzemelerin gömülmesidir. Kristal Au partiküllerinin DR-UV-Vis spektroskopisi ile gözlemlenebilen boyuta bağlı bir yüzey plazma rezonans (SPR) bandı sergilediği bilinmektedir. 250-350 nm aralığında geniş bir tepe noktası görülmektedir. Bunun nedeni, Au/MOF-5 katalizörünün keskin SPR bandı yoktur. SPR bandının Au parçacıklarının boyutunun azalmasıyla önemli ölçüde azaldığı bilinmektedir. Bu durum, 10 nm'den küçük altın küreler için tipik olan keskin SPR bandının olmaması, Au partiküllerinin boyutundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Müller, M., Turner, S., Lebedev, O. I., Wang, Y., van Tendeloo, G., Fischer, R. A. (2011)).



Şekil 4.4. MOF-5 (siyah) ve Au/MOF-5 (kırmızı) malzemelerinin 200-800 nm aralığındaki DR-UV-Vis spektroskopisi.

Au/MOF-5 katalizörünün SEM görüntüleri alınarak malzemenin morfolojik yapısı incelendi. Şekil 4.5.'de farklı büyütme oranlarında (2.0, 5.0, 20.0 μm) alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde MOF-5 malzemesinin kübik şeklinde olduğu görülmektedir. MOF-5 kübik şekilleri arasındaki boşlukların arasında dağılmış olan Au (0) nanokümelerinin mikron büyüklükte ($> 1 \mu\text{m}$) ve aynı zamanda MOF-5'in morfolojik yapısına bakıldığında herhangi bir külçe metal yapısına rastlanmamıştır. Bu da bize Au (0)

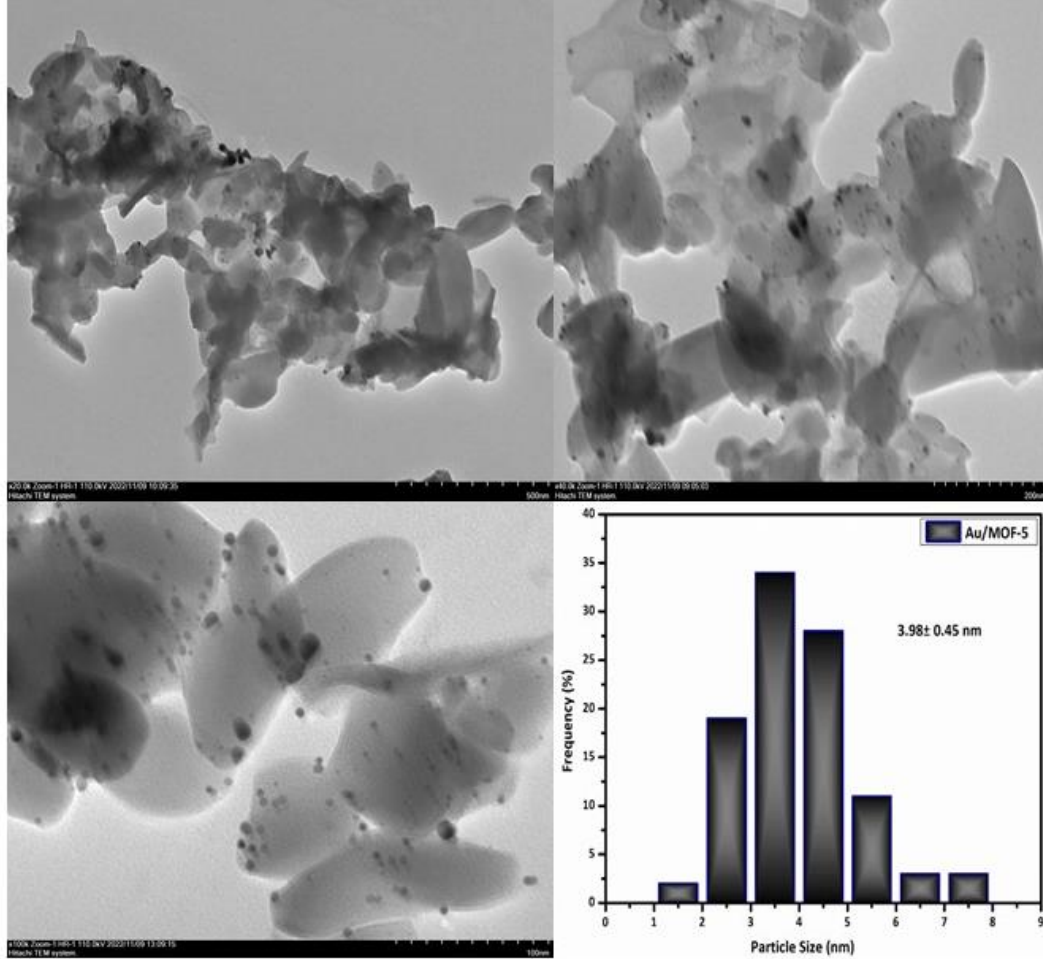
nanokümelerinin MOF-5 yüzeyde külçe metal oluşmadığını göstermektedir. Aynı zamanda Au (0) nanokümelerinin varlığını aynı bölgeden alınmış SEM görüntülerinden elde edilen EDX spektrumunda Au (0) metalinin varlığından dolayı bize Au/MOF-5 yapısında Au (0) nanokümelerinin varlığını göstermiştir.



Şekil 4.5. Au/MOF-5 katalizörünün MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin SEM ve SEM-EDX görüntüleri.

Au/MOF-5 katalizörünün morfolojik yapısını ve MOF-5 yüzeyindeki Au (0)'ın parçacık boyutunu belirlemek için TEM analizi kullanılarak incelendi. Şekil 4.6. (a), (b) ve (c)'de Au/MOF-5 fotokatalizörüne ait farklı boyutlardaki TEM görüntüleri verilmiştir. Au/MOF-5 fotokatalizörünün yapısında topaklaşma ve külçeleşmenin oluşmadığı; MOF-5 malzemesinin ve yüzeyindeki Au (0) nanokümelerinin dağılımının düzgün olduğu

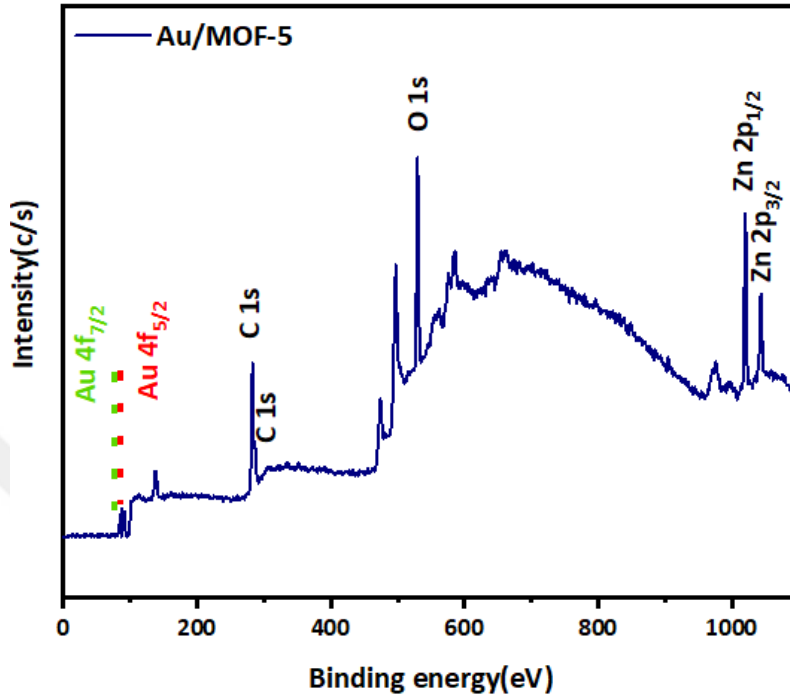
görülmektedir. Ayrıca alınan TEM görüntülerinden MOF-5 yüzeyindeki Au (0)'ın ortalama parçacık boyutu 3.98 ± 0.45 nm olarak hesaplandı (Şekil 4.6. (d)).



Şekil 4.6. Au/MOF-5 katalizörünün MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin TEM ve TEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutu histogramı.

Son olarak Au/MOF-5 katalizörünün tanımlanmasına yönelik XPS analizi gerçekleştirildi. Şekil 4.7.'de Au/MOF-5 katalizörüne ait genel XPS spektrumu verilmiştir. XPS spektrumunda, Au $4f_{7/2}$ ve Au $4f_{5/2}$ tepe noktalarının 83-89 eV aralığında gözlenmiştir. C1s spektrumunda, 284.8 eV'da (C-C/C-H) ve 286.5 eV'da (C-O) tepe noktalarının bulunmasına bakıldığında, MOF-5'in organik bileşiklerini işaret etmektedir. O 1s spektrumunda, 530.08 eV'da (Zn-O) tepe noktasının varlığı, MOF-5'in metal-oksijen bileşeni içerdiğini göstermektedir. Zn 2p spektrumunda, Zn $2p_{3/2}$ tepe noktasının 1022.5 eV ve Zn $2p_{1/2}$ tepe noktasının 1045.5 eV'da olduğu görülmektedir. Çinkonun +2 oksidasyon

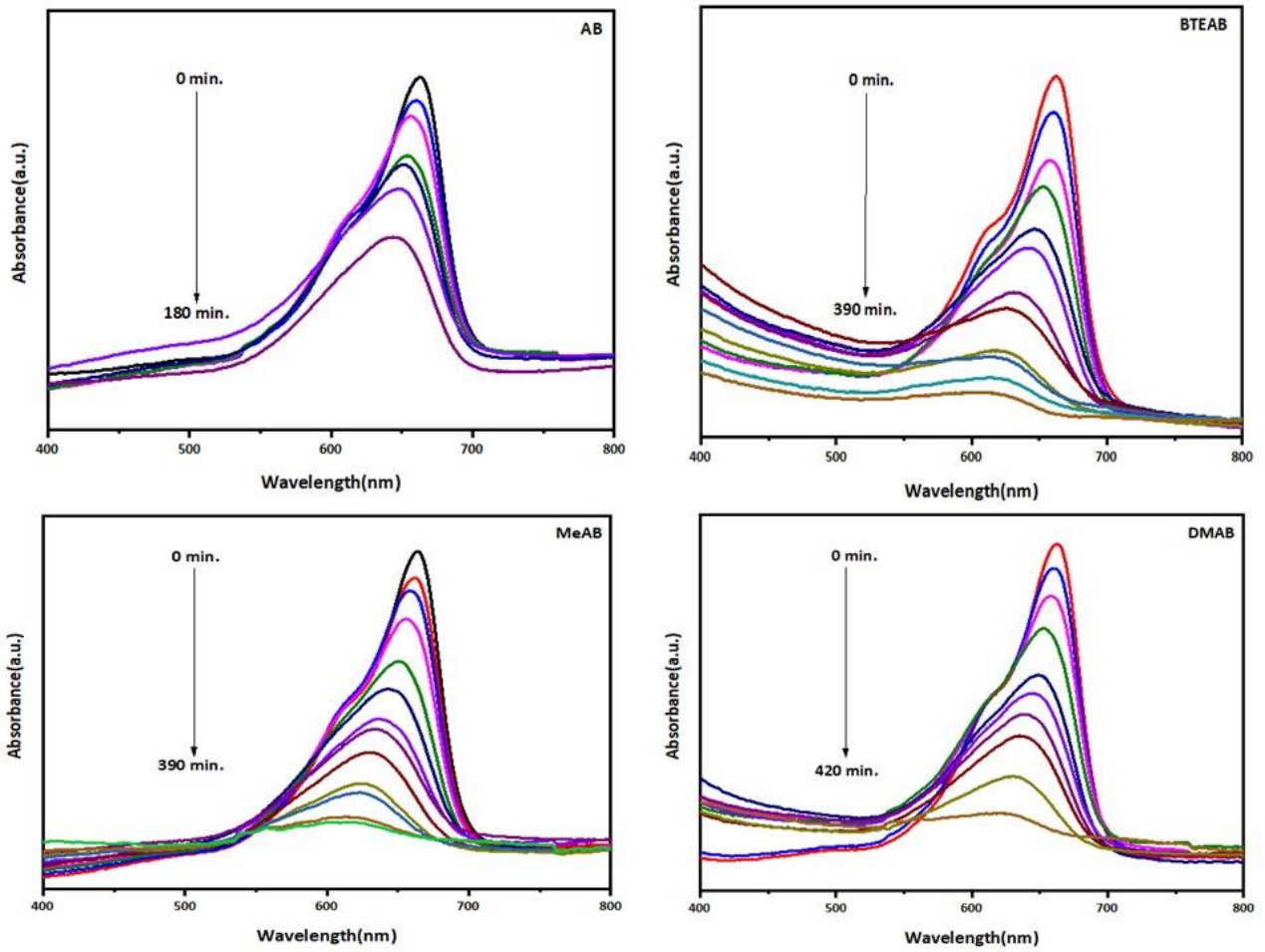
durumunda olduğu ortaya çıkmaktadır (Müller, M., Turner, S., Lebedev, O. I., Wang, Y., van Tendeloo, G., Fischer, R. A. (2011)).



Şekil 4.7. Au/MOF-5 katalizörünün MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin genel XPS analiz grafiği.

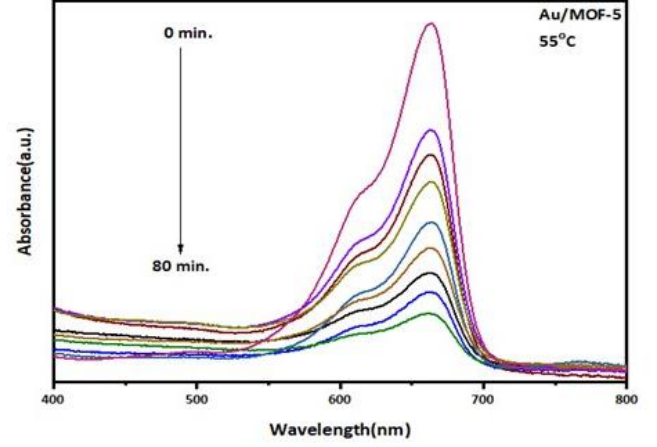
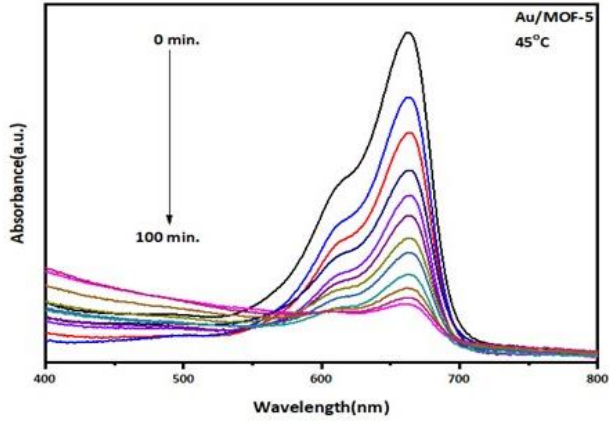
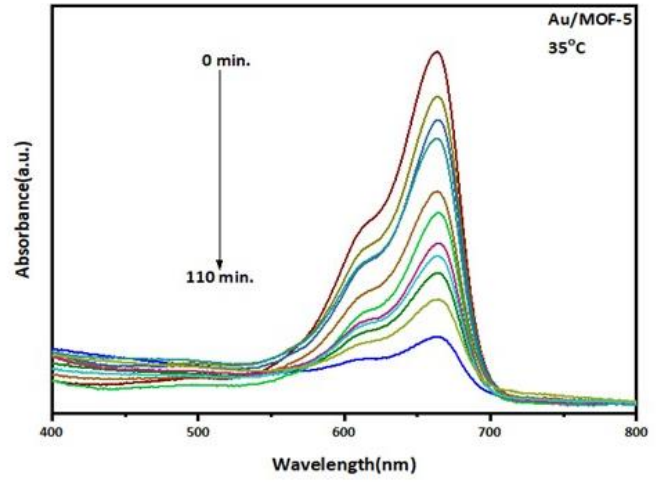
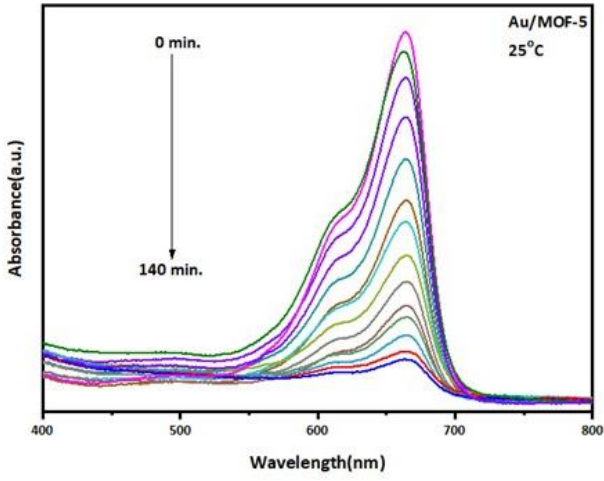
4.3. Metilen Mavisinin Fotokatalitik Bozunması Tepkimesi

İlk olarak, MB'nin bozunma hızlarına etki eden proton verici bileşiklerden AB, BTEAB, MeAB ve DMAB bozunma süreçlerinin absorbans-zaman grafiklerini Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'de verilen sonuçlara göre, AB, BTEAB, MeAB ve DMAB substratları arasında MB'nin bozunma tepkimesinde en etkin ve hızlı gerçekleştiren proton verici substrat AB olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesindeki deneyler de AB substratı kullanılarak çalışmalara devam edildi.

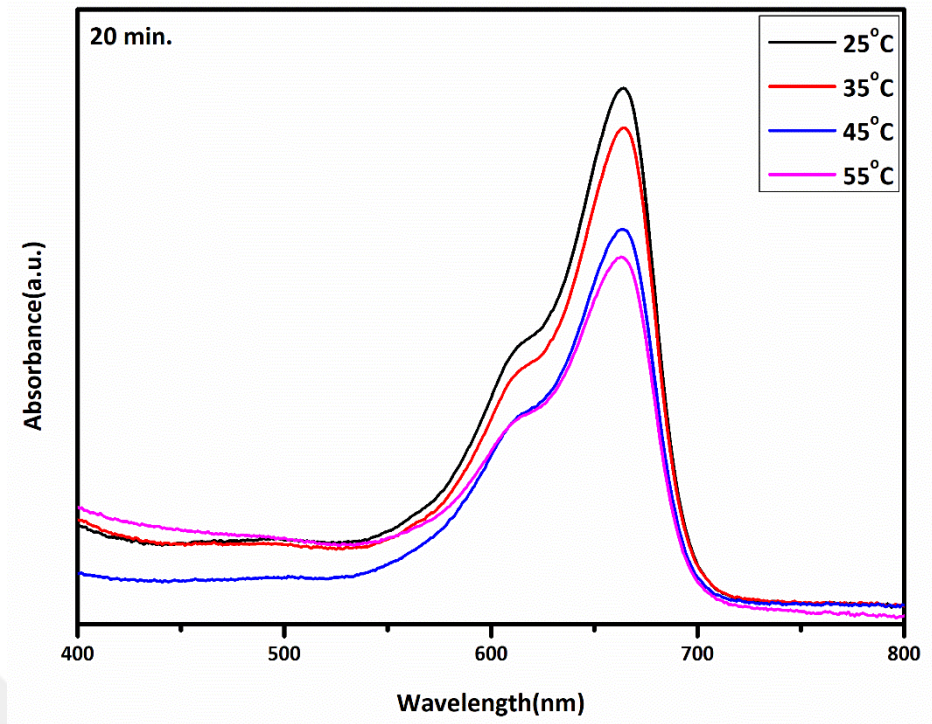


Şekil 4.8. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için 20.0 mg Au/MOF-5 katalizörünün 25°C’de AB, BTEAB, MeAB ve DMAB eşliğinde absorbansa karşı zaman grafikleri.

Daha sonra, sıcaklığın AB varlığında Au/MOF-5 katalizli MB’nin fotokatalitik bozunma hızı üzerindeki etkisini katalizör miktarı (20 mg) ve substrat miktarı (0.0625 mM) sabit tutulmak koşuluyla farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 ve 55 °C) katalitik tepkime gerçekleştirilerek incelendi (Şekil 4.9.). Şekil 4.9’da verilen herbir sıcaklığın t=20. dakikada alınan çözeltilerin DR-UV-vis spektrumlarını karşılaştırmalı olarak Şekil 4.10’da verilmiştir. Bu grafikte beklenildiği gibi sıcaklık artışı MB’nin fotokatalitik bozunma hızını artırmaktadır. Farklı sıcaklıklarda AB varlığında Au/MOF-5 katalizli MB’nin fotokatalitik bozunma hızı için $([C]/[C_0])$ fraksiyonuna karşı zaman grafiği Şekil 4.11 'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen MB’nin fotokatalitik bozunma tepkimesindeki TOF değerleri, 25, 35, 45 ve 55 °C’de sırasıyla 0.078, 0.079, 0.107 ve 0.158 sa⁻¹ olduğu bulunmuştur.

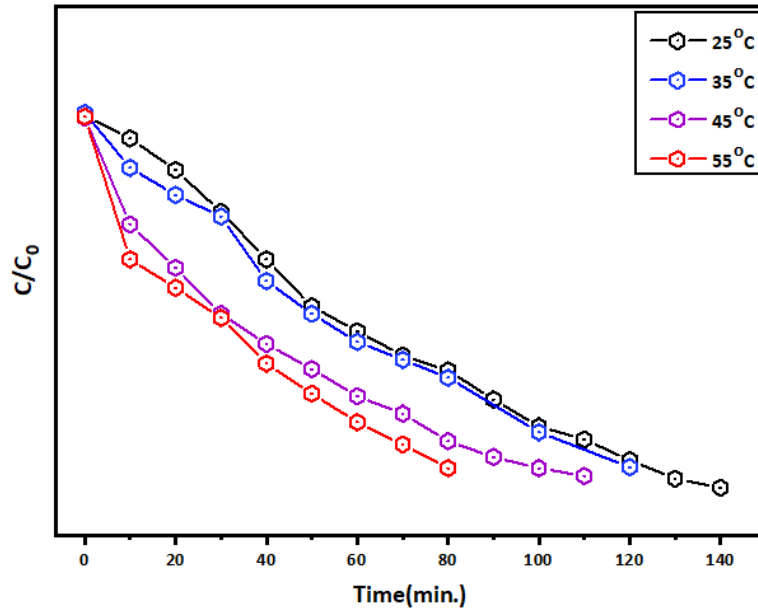


Şekil 4.9. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için 20.0 mg Au/MOF-5 katalizörünün 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C ‘teki sıcaklıkların absorbansa karşı zaman grafiği.

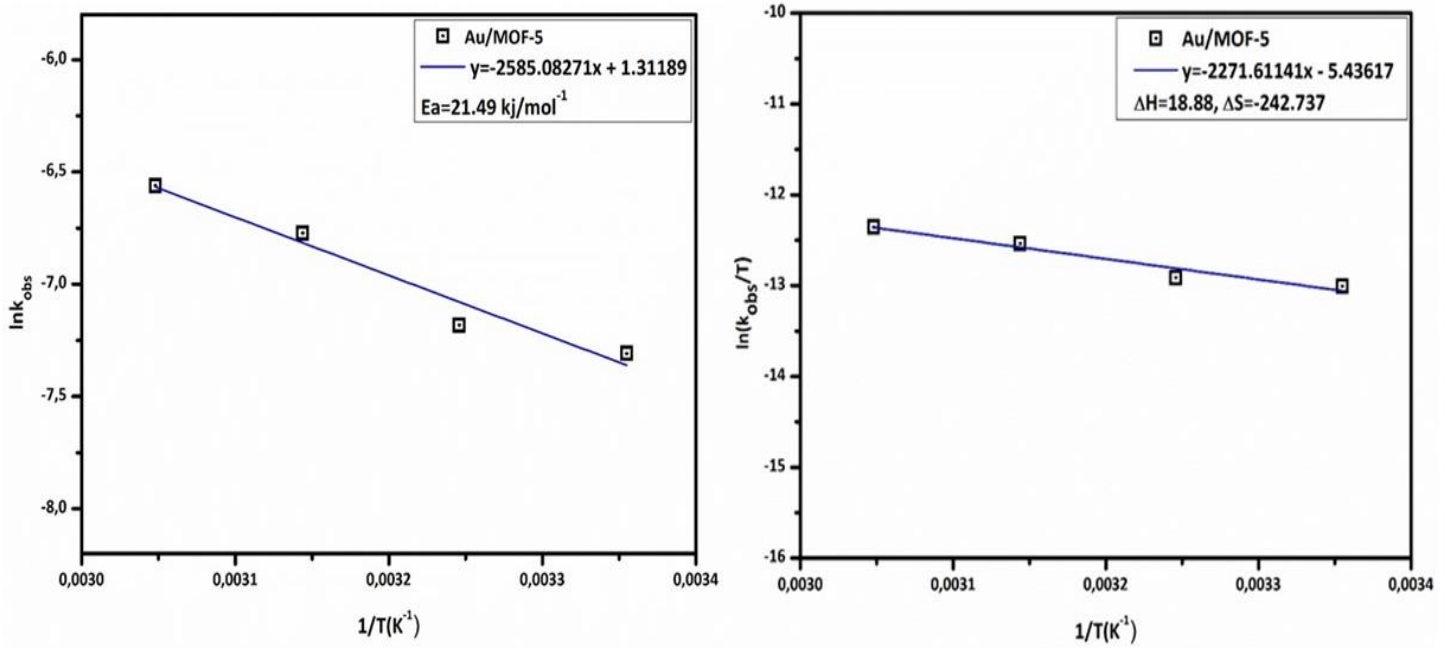


Şekil 4.10. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için 20.0 mg Au/MOF-5 katalizörünün 20. dakikadaki sıcaklık (25°C, 35°C, 45°C, 55°C) karşılaştırmasının absorbansa karşı zaman grafiği.

MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesinde gerçekleşen tepkimeye ait aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değerlerini hesaplamak için Şekil 4.11'deki grafikten elde edilen eğim değerleri Arrhenius ve Eyring denklemlerine aktarıldığında sırasıyla aktivasyon parametreleri $E_a=21.49$ kJ/mol, $\Delta H=18.88$ kJ/mol ve $\Delta S=-242.737$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.12.). Negatif değer olması tepkime mekanizmasının birleşmeli olduğu göstermektedir (Rocha, B. C., Paul, S., Vashisth, H. (2020)).

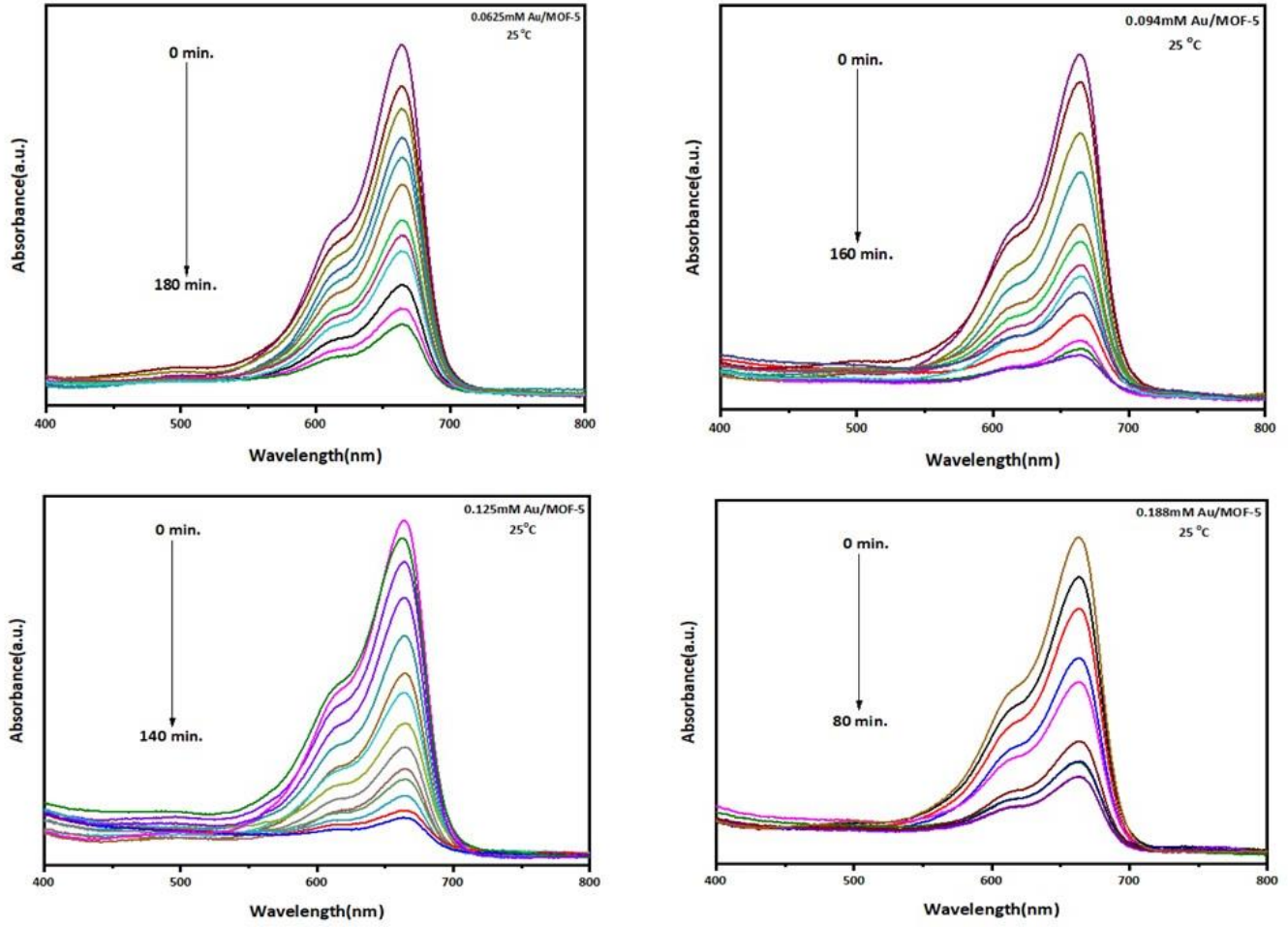


Şekil 4.12. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün sıcaklığa bağlı C/C_0 derişimine karşı zaman grafiğı.



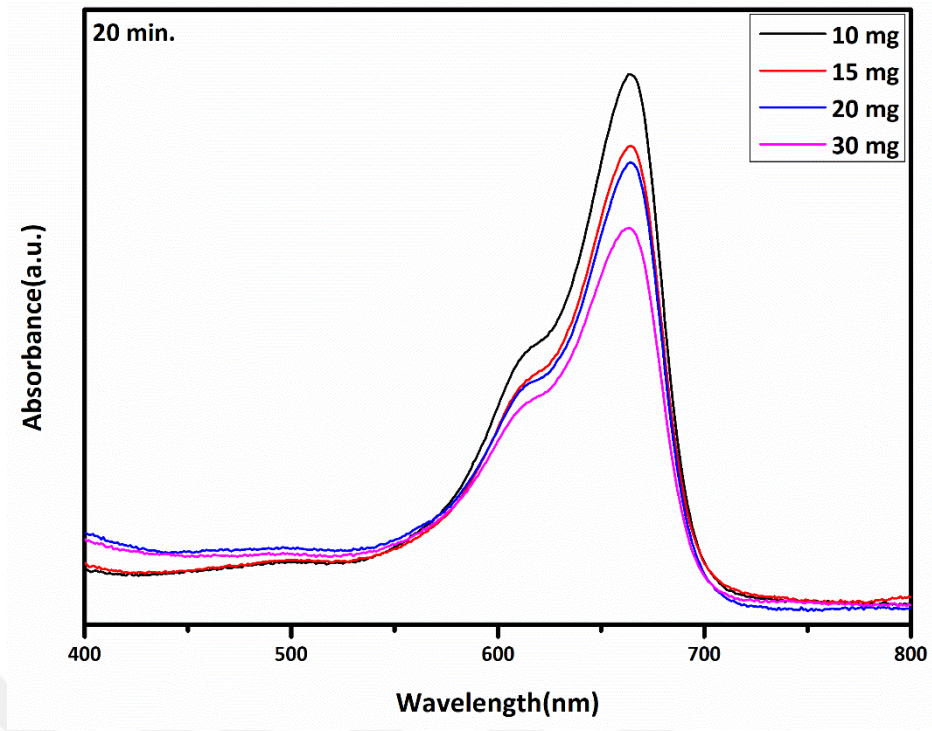
Şekil 4.11. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün sıcaklığa bağlı Arrhenius grafiğı ve Eyring grafiğı.

Katalizör konsantrasyonunun MB'nin fotokatalitik bozunma hızı üzerindeki etkisi, substrat (AB) ve sıcaklık (25°C) sabit tutulmak koşuluyla farklı katalizör konsantrasyonlarında (0.0625 mM , 0.094 mM , 0.125 mM , 0.188 mM) katalitik reaksiyon gerçekleştirilerek incelendi (Şekil 4.13).



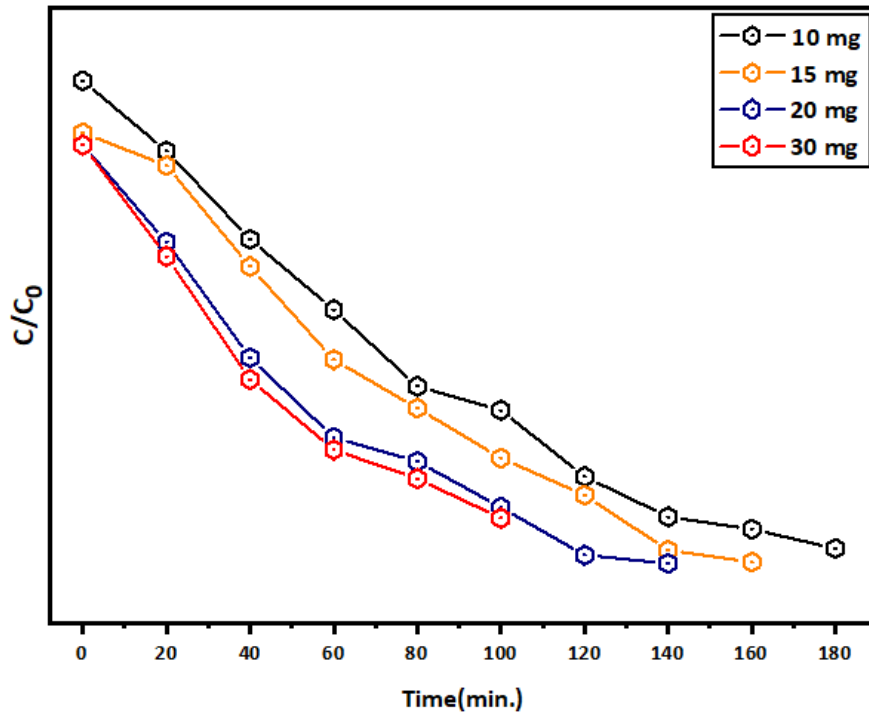
Şekil 4.13. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 0.0625 mM , 0.094 mM , 0.125 mM , 0.188 mM miktarlardaki 25°C’de absorbansa karşı zaman grafikleri.

Şekil 4.13’de verilen herbir katalizör derişiminin $t=20$. dakikada alınan çözeltilerin DR-UV-Vis spektrumlarını karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14’de verilmiştir. Şekil 4.14’de görüldüğü üzere katalizör derişiminindeki düşüş MB’nin fotokatalitik bozunma tepkime hızını artırmıştır.



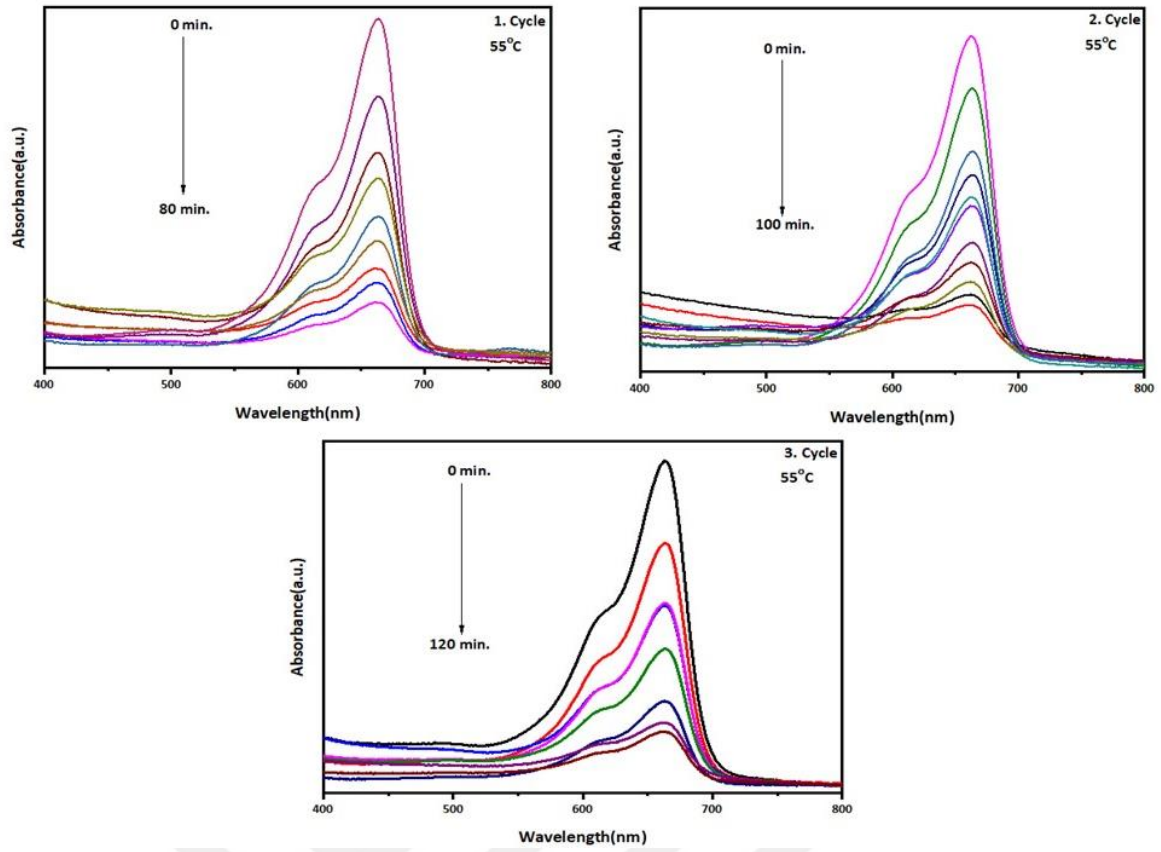
Şekil 4.14. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 25°C’deki farklı miktarların 20. dakikadaki absorbansa karşı zaman grafiği.

Au/MOF-5 katalizörünün konsantrasyonları ile başlayan MB’nin fotokatalitik bozunması ($[C]/[C(0)]$) absorbans-zaman karşı grafiği şekil 4.15’de verilmektedir. Katalizör derişimi arttıkça tepkime hızı da artmış ve MB’nin fotokatalitik bozunması hızlandığı görülmektedir.

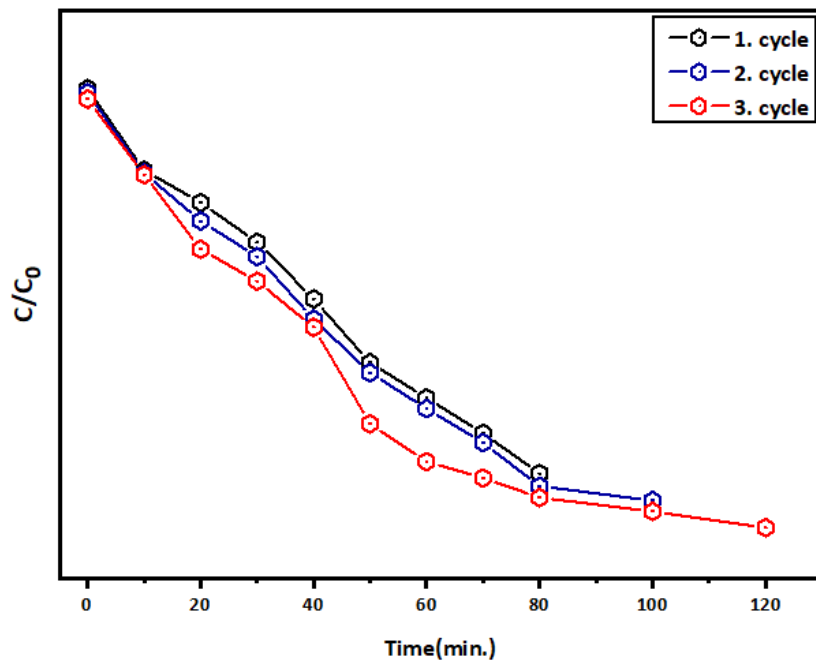


Şekil 4.15. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün katalizör derişimine bağılı C/C_0 derişimine karşı zaman grafiğı.

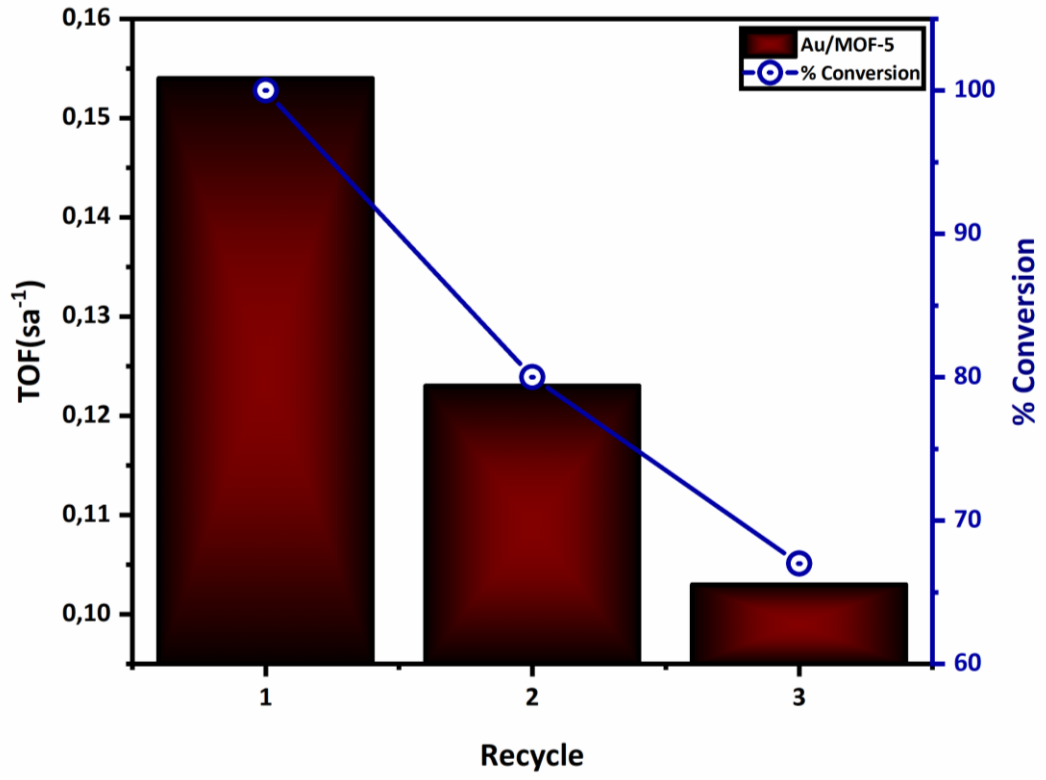
Au/MOF-5 katalizörü, fotokatalitik bozunma tepkimesi tekrar kullanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16’de Au/MOF-5 katalizörünün MB’nin fotokatalitik bozunma tepkime birinci, ikinci ve üçüncü tekrar kullanımlarına ait DR-UV-Vis spektrumları ve fotokatalitik bozunması çevrim histogramı bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, birinci, ikinci, üçüncü tekrar kullanımlar için sırasıyla 0.154, 0.123 ve 0.103 sa^{-1} TOF değerleri ölçülmüştür. Aynı tekrar kullanımlar için fotokatalitik dönüşümler ise sırasıyla %83.51, %83 ve %82.71 olarak belirlenmiştir. Üçüncü fotokatalitik tekrar kullanım sonunda, katalitik performansın etkinlik açısından %83.51’sinin korunduğı, dönüşüm açısından ise % 80’inin korunduğı tespit edilmiştir (Şekil 4.18.). Au/MOF-5 katalizörünün yeniden kullanımı konsantrasyonu ile başlayan MB’nin fotokatalitik bozunma ($[C]/[C_0]$) absorbands-zaman karşı grafiğı şekil 4.17’de verilmektedir.



Şekil 4.17. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 55°C'deki tekrar sürdürülebilirlik 1. çevrim, 2. çevrim ve 3. çevrim absorbansa karşı zaman grafikleri.



Şekil 4.16. MB fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörünün 55°C'deki tekrar çevriminde C/C_0 absorbansa-zaman grafiği.



Şekil 4.18. Au/MOF-5 katalizörünün MB'nin fotokatalitik bozunmasının tekrar kullanılabilirlik birinci çevrim, ikinci çevrim ve üçüncü çevrimlerine ait tekrar kullanılabilirlik performansına ait grafik.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen çalışmalar ve elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır;

- a) MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesi için Au/MOF-5 katalizörü emdirgenme-indirgenme yöntemiyle hazırlanmış, karakterize edilmiş ve oda sıcaklığında amin-boranlar (AB, MeAB, BTEAB, DMAB) varlığında MB'nin fotokatalitik bozunma tepkimesi için heterojen katalizör olarak kullanılmıştır.
- b) Sentezlenen bu katalizörün yapısal ve morfolojik analizleri ICP-OES, XRD, DR-UV-Vis, SEM, SEM-EDX, TEM ve XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu analizler sonucunda MOF-5 katı destek malzemesi yüzeyinde topaklaşma ve bulutlaşmaya uğramadığı ortalama parçacık boyutları 3.98 ± 0.45 nm olan Au nanokümelrinin olduğu tespit edilmiştir.
- c) MB fotokatalitik bozunma tepkimesinde katalizörün çevrim frekansı (TOF) değeri 0.78 sa^{-1} ve %100 dönüşüm sağladığı, literatürle karşılaştırıldığında yüksek performans gösteren katalizörler arasında yer almaktadır.
- d) Aynı zamanda farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda aktivasyon enerjisi (E_a) 21.49 kJ/mol olarak bulunmuştur. MB fotokatalitik bozunma tepkimesinin Entalpi ve Entropi değerleri sırasıyla, $\Delta H^\# = 18.88$ kJ/mol, $\Delta S^\# = -242.737$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- e) Ayrıca, bu sonuçlarla birlikte, heterojen katalizörlerin önemli bir özelliği olan tekrar kullanılabilirlik performansı da değerlendirilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik performansına ait TOF değerleri 0.154 (birinci), 0.123 (ikinci) ve 0.103 (üçüncü) olarak ölçülmüştür. Aynı tekrar kullanımlar için elde edilen fotokatalitik dönüşüm oranları sırasıyla % 100, % 80 ve % 67 olarak ölçülmüştür. Üçüncü tekrar kullanım sonucunda, katalitik performansın etkinlik açısından % 80'ni koruduğu, dönüşüm açısından ise % 80'ini koruduğu hesaplanmıştır.

Tüm bu sonuçlara bakıldığında, Au/MOF-5 katalizörünün yenilikçi bir yaklaşımla sentezlenmiş yapısal/morfolojik tanımlamaları gerçekleştirilmiştir. Etkin ve tekrar kullanılabilir bir katalizör olduğu MB'nin fotokatalitik bozunmasında gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akar, M. (2016). Tekstilde Atık Su Arıtma Yöntemleri, Denge Kimya Teknik Bülten.
- Akın, M., Akın, G. (2007). Suyun Önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları ve Su Kirliliği, Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 47(2): 105-118.
- Altıntığ, E., Altundag, H., Tuzen, M., Sarı, A. (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. Chemical Engineering Research and Design, 122, 151-163.
- Alzahrani, S., Mohammad, A. W. (2014). Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. Journal of Water Process Engineering, 4, 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007>.
- Asri, G. (2021). Tekstil Endüstrisi Atıksularının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Arıtılması. Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Baburşah, S., (2004). “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Gerikazanımı ve Yeniden Kullanılması” İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 117s .
- Bulut, A. (2021). Hidrazin Boranın Sulu Çözeltilerinden Katalitik Tam Bozunma Tepkimesi Yoluyla Yüksek Saflıkta Hidrojen Üretimi İçin Katı Destekli Bimetalik Alaşım Nanokümlerin Geliştirilmesi.
- Burgaz, E., Erciyes, A., Andac, M., Andac, O. (2019). Synthesis and characterization of nano-sized metal-organic framework-5 (MOF-5) by using a consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods. Inorganica Chimica Acta, 485, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.014>.
- Breault, T.M., Bartlett, B.M. (2012). Lowering the Band Gap of Anatase-Structured TiO₂ by Coalloying with Nb and N: Electronic Structure and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye J. Phys. Chem. C., 116, s. 5986-5994.
- Chen, L.-C. (1999). Effects Of Factors And Interacted Factors On The Optimal Decolorization Process Of Methyl Orange By Ozone.

- Chen, Bi; Wang, Xiujian; Zhang, Qianfeng; Xi, Xiaoyong; Cai, Jingjing; Qi, Huang; Shi, Si; Wang, Jie; Yuan, Dan; Fang, Min. (2010). Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5. *J. Mater. Chem. (Journal of Materials Chemistry)*. 18.3758.
- Cheng, N., Zhang, L., Doyle-Davis, K., Sun, X. (2019). Single-atom catalysts: From design to application. *Electrochemical Energy Reviews*, 2, 539-573. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00050-6>.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44 (10), 2997-3027.
- Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., (2017). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd Edition, Weinheim, Wiley VCH.
- Chiu, Y.H., Chang, T.F.M., Chen, C.Y., Sone, M., Hsu, Y.J. (2019). Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts Catalysts., 9, 430.
- Çakır Aktürk, S. (2018). *Tekstil Boyar Maddelerinin İleri Oksidasyon Yöntemleri (Uv, Uv/H₂O₂, Uv/Ozon, Uv/H₂O₂-Ozon) İle Muamele EDİLMESİ*. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı.
- Çınar, Ö. (2013). *Çevre Kirliliği ve Kontrolü*, Nobel Akademik Yayıncılık, 2. Baskı, Ankara
- Doe, J., Smith, A. (2021). Biodegradation of methylene blue by *Aspergillus niger*: Kinetics and mechanism. *Journal of Environmental Management*, 200(1), 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.05.010>.
- Diaz-Urbe, Carlos E.; Rodríguez, Angie; Utria, Daniela; Vallejo, William; Puello, Esneyder; Zarate, Ximena; Schott, Eduardo. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue by the Anderson-type polyoxomolybdates/TiO₂ thin films. *Polyhedron*. 163–170.
- Duan, R., Fang, X., Wang, D. (2020). A methylene blue assisted electrochemical sensor for determination of drug resistance of *Escherichia coli*. *Frontiers in Chemistry*, 8, 769. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.689735>.
- Georgiou, K. (2024). Nanomaterials for Advanced Catalysis: Opportunities and Challenges in Green Chemistry. *Journal of Nanosciences: Current Research*. Advance online publication. <https://doi.org/10.37421/2572-0813.2024.9.217>.

- Gorin, D. J., Sherry, B. D., Toste, F. D. (2008). Ligand Effects in Homogeneous Au Catalysis. *Chemical Reviews*, 108(8), 3351–3378. <https://doi.org/10.1021/cr068430g>.
- Gosavi V., S. S. (2013). A General Review on Various Treatment Methods for Textile Wastewater.
- Hanefeld, U., Lefferts, L. (Eds.). (2018). *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*. John Wiley & Sons.
- Can, H., Metin, Ö. (2012). Tekdüze parçacık boyutuna sahip rutenyum nanoparçacıkları: Hazırlanması, tanımlanması ve amonyak boranın dehidrojenlenmesinde olağanüstü katalitik etkinliği. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2949.8087>.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95 (1), 69-96.
- Khan, S., Malik, A. (2017). Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0783-7>.
- Kamati, S. N., Yan, J., Fan, J. (2024). A review on progresses in reactive dye-containing wastewater treatment. *Water Practice and Technology*, wpt2024142. <https://doi.org/10.2166/wpt.2024.142>.
- Karaoğlu, M.H. (2007, Mart). Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi [Doktora Tezi]. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kaya, N., Yıldız, Z., Ceylan, S. (2018). Preparation and Characterisation of Biochar from Hazelnut Shell and Its Adsorption Properties for Methylene Blue Dye. *Journal of Polytechnic*. Advance online publication. <https://doi.org/10.2339/politeknik.386963>.
- Koparal, A. S. (1991). Sudaki Boyarmaddelerin Bir Elektrokimyasal Reaktörde Renklerinin Giderilmesi. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Korkmaz Nalbant, M., (2019). Hidrojen ekonomisinin otomotiv sektöründe önemi: türkiye örneği (yüksek lisans tezi, basılmamış). Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İktisat Anabilim Dalı Uluslararası İktisat Bilim Dalı, İstanbul.
- Kuo W. G. (1992). Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent.

- L. Smith, A. Johnson, "Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Hydrogen Peroxide and Fenton's Reagent," *Chemical Engineering Journal*, vol. 8, no. 3, pp. 210-218, 2019.
- Le, S. T. T., Khanitchaidecha, W., Nakaruk, A. (2016). Photocatalytic reactor for organic compound removal using photocatalytic mechanism. *Bulletin of Materials Science*, 39(2), 569–572. <https://doi.org/10.3390/ijerph16040631>.
- Levallois, P., Villanueva, C. M. (2019). Drinking Water Quality and Human Health: An Editorial. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(4), Article 590. <https://doi.org/10.3390/ijerph16040590>.
- Lin, S. H. (1993). Adsorption of disperse dye by various adsorbents. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 58(2), 159–163. <https://doi.org/10.1002/jctb.280580209>.
- Li, Z., Ji, S., Liu, Y., Cao, X., Tian, S., Chen, Y., Niu, Z., Li, Y., (2020). Well-defined materials for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to isolated single-atom sites, *Chemical Reviews*, 120: 623-682.
- Li, X., Zhang, L., Wang, S., Wu, Y. (2020). Recent advances in aqueous-phase catalytic conversions of biomass platform chemicals over heterogeneous catalysts. *Frontiers in Chemistry*, 7, 948. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00948>.
- Ma, H., Li, J.B., Liu, W.W., Miao, M., Cheng, B.J., Zhu, S.W., (2015), Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal, *Bioresource technology*, 190, 13-20.
- Mani, S., Bharagava, R. N. (2018). *Tekstile Industry Wastewater: Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches, Study of the Bacterial Degradation and Detoxification Mechanism of Crystal Violet From Textile Wastewater*, December 2018.
- Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8, 14. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>.
- Marcham, C. L., Springston Jr., J. P. (2019). Electronic cigarettes in the indoor environment. *Reviews on Environmental Health*. Advance online publication. <https://doi.org/10.1515/reveh-2019-0012>.
- Mason, J. E. (2007). World energy analysis: H2 now or later? *Energy Policy*, 35(2), 1315–1329. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2006.03.024>.

- Mass, R., Chaudhari, S., (2005), Adsorption and biological decolorization of azo dye Reactive Red-2 in semi continuous anaerobic reactors. *Process Biochem.* 40, 699–705.
- Mıdık, F. (2011). Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin Ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton Ve Foto-Fenton Prosesleri İle Karşılaştırmalı Giderilmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Moulijn, J. A., van Leeuwen, P. W. N. M., van Santen, R. A. (1993). *Catalysis: An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis.* Elsevier Science Publishers.
- Mohapatra, P.; Parida, K. M., (2006). Photocatalytic activity of sulfate modified titania 3: Decolorization of methylene blue in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 118–123.
- Müller, M., Turner, S., Lebedev, O. I., Wang, Y., van Tendeloo, G., Fischer, R. A. (2011). Au@MOF-5 and Au/MOx@MOF-5 (M = Zn, Ti; x = 1, 2): Preparation and microstructural characterization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011(26), 4507-4516. <https://doi.org/10.1002/ejic.201001297>.
- Namal, O. Ö. (2017). Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6: 388-396.
- Narayan, N., Meiyazhagan, A., Vajtai, R. (2019). Metal nanoparticles as green catalysts. *Materials (Basel)*, 12(21), 3602. <https://doi.org/10.3390/ma12213602>.
- Oruçoğlu, E., Hacıyakupoğlu, S. (2015). Organo-Bentonit üretimi ve organo-Bentonitlerin kirlilik giderimi çalışmalarında kullanımı. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 2, 48-62. <https://doi.org/10.7240/mufbed.06792>.
- Palas, B., G. Ersöz, and S. Atalay, (2017). Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally-friendly wastewater treatment methods: Fenton-like oxidation of Methylene Blue in the presence of LaFeO₃ perovskite type of catalysts. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1181-1191.
- Pandit, P. R., Kumar, D. Pandya, L., Kumar, R., Patel, Z., Bhairappanavar, S. B., Das, J. (2020). Bio-Nano Approaches: Green and Sustainable Treatment Technology for Textile Effluent Challenges, (Edt. M. P. Shah, A. Banerjee) *Combined Application of Physico-Chemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant*, Springer, 339-363.

- Pirgholi-Givi, G., Farjami-Shayesteh, S., Azizian-Kalandaragh, Y. (2019). The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water. *Physica B: Condensed Matter*, 570, 92-99. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411886>.
- Poon C.S, Huang, Q, Fung P.C. (1998). Degradation Kinetics of Cuprophenyl Yellow RL by UV/H₂O₂/Ultrasonication (US) Process in Aqueous Solution.
- Ramamurthy, K., Priya, P. S., Murugan, R., Arockiaraj, J. (2024). Hues of risk: Investigating genotoxicity and environmental impacts of azo textile dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(33190–33211). <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33444-1>
- Rocha, B. C., Paul, S., Vashisth, H. (2020). Role of entropy in colloidal self-assembly. *Entropy*, 22(8), 675. <https://doi.org/10.3390/e22080877>.
- Roduner, E. (2014). Understanding catalysis. *Chemical Society Reviews*. <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C4CS00210E>. Eriřim tarihi: 18 Haziran 2024.
- Rothenberg, G., (2008). *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Rosso, F., Pisello, A. L., Pigliautile, I., Cavalaglio, G., Coccia, V. (2020). Natural, bio-based, colored linoleum: Design, preparation, characteristics and preliminary life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 122202. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122202>.
- Ruan, B., Liu, H.-L., Zhan, X.-Q., Ding, H., Xie, L., Tsai, F.-C. (2018). Effect of transition metal ions on luminescence of MOFs. *MATEC Web of Conferences*, 238, 05004. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201823805004>.
- Samyn, L. M., Suresh Babu, R., Devendiran, M., de Barros, A. L. F. (2019). One-step electropolymerization of methylene blue films on highly flexible carbon fiber electrode as supercapacitors. *Micro and Nano Systems Letters*, 7(1), 97. <https://doi.org/10.1186/s40486-021-00130-7>.
- Sangyong, K., Chulhwan P., Tak-Hyun, K., Jinwon, L., Seungwook, K., (2003). Cod reduction and decolorization of textile effluent using a combined process, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1, 102-105.

- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109-136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>.
- Shen, W., Liu, Y., Zhang, L. (2011). Reusability of alumina supported platinum nanoparticles in catalysis. *Catalysis Today*, 160, 131-137.
- Tang, Z., Chen, Z., Zhao, Y. (2011). Activated carbon supported metal oxide
- Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., Yaghi, O. M. (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64(36), 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>
- Tracey, C. T., Shavronskaya, D. O., Shao, J., Yang, H., Krivoschapkin, P. V., Krivoschapkina, E. F. (2022). Heterogeneous carbon dot catalysts for biodiesel production: A mini review. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123456. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.130882>
- Turgut, M., (2018). Tek Kaptı Eş Zamanlı Olarak Grafitik Karbon Nitrüre Destekli Paladyum Nanopartiküllerinin Sentezi, Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesi Ve Nitroarenlerin Hidrojenasyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uğurlu M., Karaoğlu M. H., Duru M. E., Tel G., Vaizoğullar A.İ., Baştan S. (2012). O₃/UV/NaBO₃ ile Fotolitik Olarak Arıtılan Zeytin Karasuyundaki Organik Bileşiklerin Spektroskopik Analizleri.
- Ukaogo, P. O., Ewuzie, U., Onwuka, C. V. (2020). Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies. *Applied Environmental Research*, 42(1), 134-145. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8>.
- Wang, Z., Wu, D., Zhang, Y., Zhang, X. (2020). Review on sustainable treatment and resource utilization of industrial wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 268, 122202. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122202>.
- Whang, T.-J., Huang, H.-Y., Hsieh, M.-T., Chen, J.-J. (2009). Laser-induced silver nanoparticles on titanium oxide for photocatalytic degradation of methylene blue. *International Journal of Molecular Sciences*, 10(11), 4707-4718. <https://doi.org/10.3390/ijms10114707>.
- Wu, S., Snajdrova, R., Moore, J. C., Baldenius, K., Bornscheuer, U. T. (2020). Biocatalysis: Enzymatic synthesis for industrial applications. *Angewandte Chemie*

- Yevjevich, V. (2009). Water and civilization. In F. IWRA (Ed.), Water resources in the arid realm (s. 25-46). Department of Civil Engineering, Colorado State University, Fort Collins, CO, 80523, USA. <https://doi.org/10.1080/02508069208686135>
- Zahmakıran, M., (2010). Ilımlı Koşullar Altında Sodyum Borhidrürün Hidrolizi Ve Aromatiklerin Hidrojenlenmesi İçin Süper Bir Katalizör Olan Zeolit Yapısıyla 83 Kararlaştırılmış Rutenyum(0) Nanokümelerinin Hazırlanması Ve Tanımlanması. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doğal Ve Uygulamalı Bilimler, Ankara.
- Zhang, Y., Wang, M. (2021). Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ nanoparticles under UV light. Journal of Environmental Science and Technology, 10(2), 123-130. <https://doi.org/10.1155/2014/415136>.
- Zhang, X., Li, Y., Wang, J. (2012). Stabilization of metal nanoparticles on silica supports. Journal of Catalysis, 295, 170-176.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :

Doğum Yeri ve Tarihi :

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi :

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller :

Bilimsel Faaliyet/Yayınlar:

Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar :

Projeler ve Kurs Belgeleri.:

Çalıştığı Kurumlar :

İletişim

E-Posta Adresi :

Tarih