

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİETİLEN İMİN MODİFİYE EDİLMİŞ TiO_2 'İN SENTEZİ VE KROM
İYONLARININ ADSORPSİYONU VE/VEYA ORGANİK KİRLİLİKLERİN
FOTOKATALİTİK PARÇALANMASI İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Emrah AKGEYİK

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

HAZİRAN 2022

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİETİLEN İMİN MODİFİYE EDİLMİŞ TiO_2 'İN SENTEZİ VE KROM
İYONLARININ ADSORPSİYONU VE/VEYA ORGANİK KİRLİLİKLERİN
FOTOKATALİTİK PARÇALANMASI İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Emrah AKGEYİK
(23614130301)**

Kimya Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU
Eş Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK**

HAZİRAN 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na,

Deneysel çalışmalarım boyunca bana destek veren saygı değer eş danışmanım Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e,

Polimer malzemelerin temini ve tez çalışmalarım aşamasında önderlik eden Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e,

Antimikrobial çalışmalar konusunda benden yardımını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Özfer YEŞİLADA'ya

Laboratuvar çalışmalarını yürüttüğüm İnönü Üniversitesi İBTAM laboratuvarında yer alan Malzeme Bilimi Laboratuvarlarının alt yapısının kurulmasına ön ayak olan ve gelişmesini sağlayan merhum Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN' ın aziz anısına saygılarımı sunuyorum. Laboratuvarında çalışmamı sağlayan Doç. Dr. Funda OKUŞLUK'a ayrıca teşekkür ederim.

Deneysel çalışmaların karakterizasyon aşamasında analizlerin yapılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Funda ATALAY, Doç Dr. Harun KAYA, araştırma görevlisi Fatma Bilge EMRE, İmren ÖZCAN, Emine METE'ye ve antimikrobial çalışmalarda yardımcı olan Eray TATLICI'ya, aynı laboratuvarında çalışmaktan mutluluk duyduğum sorun çözmede beraber hareket ederek çok güzel sonuçlar aldığımız Dr. Hatice ÇAĞLAR YILMAZ'a

Tezin uygulama aşamasında FDK-2018-1377 kodlu doktora projesine maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi BAP birimine,

Daima sevgi ve desteklerini arkamda hissettiğim canım aileme ve her zaman arkamda olan tezime odaklanmam için her türlü desteğini esirgemeyen sevgili eşim Aytül UZUN AKGEYİK'e

Teşekkür Ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Polietilen imin modifiye edilmiş TiO_2 ’in sentezi ve krom iyonlarının adsorpsiyonu ve/veya organik kirliliklerin fotokatalitik parçalanması için kullanılabilirliğinin araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emrah Akgeyik



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı ve Kapsamı.....	9
2. KURAMSAL TEMELLER.....	11
2.1 Atık Sular.....	11
2.1.1 Atık su arıtma teknikleri.....	14
2.1.2 Atık suların giderimi için nanoteknolojinin kullanımı.....	18
2.2 Nanomateryal Yüzeyine Ağır Metallerin Adsorpsiyonu.....	19
2.2.1 Karbon esaslı nanomalzemeler.....	20
2.2.2 Zeolit nanomalzemeler.....	20
2.2.3 Polimer esaslı nanomalzemeler.....	21
2.2.3.1 Selüloz esaslı nanomalzemeler.....	21
2.2.3.2 Dendrimer tabanlı nanomalzemeler.....	21
2.2.3.3 Kitosan esaslı nanomalzemeler.....	22
2.2.4 Manyetik nanomalzemeler.....	22
2.2.5 Metal oksitler ve metal esaslı nanomalzemeler.....	23
2.2.5.1 Silika esaslı nanomalzemeler.....	23
2.2.5.2 Titanyum esaslı nanomalzemeler.....	24
2.3 Ağır Metal Kirlilik olarak Kromun Doğal Oluşumu ve Kimyası.....	25
2.3.1 Krom döngüsü.....	26
2.3.2 Cr spesiasyonu (türlemesi).....	26
2.3.3 Kromun neden olduğu kirlenme.....	27
2.3.4 Kromun toksisitesi.....	28
2.3.5 Cr iyonlarının adsorban yüzeyine tutunma mekanizması.....	29
2.4 Sulu Çözeltiden Cr ⁶⁺ Toksik İyonunu Uzaklaştırma Teknikleri.....	31
2.4.1 Adsorpsiyon.....	32
2.4.2 Membran teknolojisi.....	33
2.4.3 Fotokatalizör.....	33
2.4.4 Elektrokimyasal arıtma.....	34
2.4.5 Mikrobiyal uygulamalar.....	34
2.4.6 Mikrobiyal yakıt hücresi.....	35
2.4.7 Flotasyon.....	35
2.4.8 İyon değişimi.....	36
2.5 Adsorpsiyon Üzerine Çeşitli Fizikokimyasal Süreçlerin Etkisi.....	36
2.5.1 Ağır metal adsorpsiyonunda parametreler.....	36
2.5.2 Adsorban özelliklerinin adsorpsiyon üzerindeki rolü.....	39
2.5.3 Sentezlenen materyallerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler.....	39
2.5.4 Kesikli adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi ve adsorpsiyon mekanizması.....	40
2.5.5 Kesikli adsorpsiyon izotermelerinin modellenmesi.....	42
2.5.6 Adsorpsiyon sonrası kirlenici yüklü adsorbanlardan adsorptif kirlenicilerin desorpsiyonu.....	43

2.6 Ağır Metallerin Katı Faz Ekstraksiyon ile Ayrılması ve Zenginleştirilmesi...	43
2.6.1 Katı faz ekstraksiyonunun temel işletim süreci.....	45
2.6.2 Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorbanlar	46
2.7 Validasyon Parametreleri.....	47
2.8 Atık su Organik Kirliliklerinin Kaynakları ve Doğadan Temizlenmesi.....	50
2.8.1 Atık sudaki organik kirlilikler.....	50
2.8.1.1 Tannik asit.....	52
2.8.1.2 Reaktif black 5.....	52
2.8.1.3 Metilen mavisi.....	53
2.8.1.4 Rodamin B.....	54
2.8.2 İleri oksidasyon teknikleri (AOP) ile kirliliklerin giderimi.....	55
2.8.2.1 TiO ₂ fotokatalizörlerin modifikasyonu.....	57
2.9 Antibakteriyel, antimikrobiyal ve biyosidal ajanlar	59
2.9.1 Atık su arıtma uygulamalarında antimikrobiyal metal ve metal oksit nanopartiküller.....	60
2.10 Literatür Özeti.....	62
2.10.1 TiO ₂ -PEI ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları.....	62
2.10.2 PEI ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları.....	64
2.10.3 Cr iyonu adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları.....	71
2.10.4 TiO ₂ -Polimer fotokatalitik yıkım ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları.....	77
2.10.5 SPE-Cr iyonu adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları...	82
2.10.6 TiO ₂ -Polimerin antimikrobial etkisi ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları.....	85
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	91
3.1 Materyal.....	91
3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktifler.....	92
3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	93
3.4 Yöntem.....	96
3.4.1 Reaktif Çözeltilerin Hazırlanması.....	96
3.5 Materyallerin Sentezi.....	97
3.6 Analitik Tayinler için Çalışma Aralıklarının Belirlenmesi.....	98
3.7 CrO ₄ ²⁻ → Cr ⁶⁺ İyonlarının TiO ₂ -PEI-GA ile Adsorpsiyonu için Optimum Koşulların Belirlenmesi	101
3.8 Cr ⁶⁺ İyonlarının Ayrılması ve Ön-deriştirilmesi için Sentezlenen Materyallerle Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) Çalışmaları.....	104
3.9 Standart Referans Materyallerle (RSM) Geri Kazanım (Recovery) ve Metod Validasyonu Çalışmaları.....	105
3.10 Fotokatalitik Çalışma Parametreleri.....	106
3.11 Materyallerin Antimikrobiyal Etkisinin İncelenmesi.....	107
4 ARAŞTIRMA BULGULARI.....	108
4.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları...	108
4.1.1 X-ışınları kırınım yöntemi (XRD).....	108
4.1.2 FTIR Analizleri.....	109
4.1.3 SEM analizleri.....	109
4.1.4 Sentezlenen materyallerin S _{BET} yüzey alanlarının belirlenmesi.....	111
4.1.5 Sentezlenen materyallerin band-boşluk enerjilerinin hesaplanması.....	112
4.1.6 Sentezlenen materyallerin yüzey yükünün (Zeta Potansiyeli) ve hidrodinamik çaplarının belirlenmesi.....	114
4.1.7 Sentezlenen materyallerin termal kararlılıklarının belirlenmesi.....	116

4.2 TiO ₂ -PEI-GA Materyali ile CrO ₄ ²⁻ → Cr ⁶⁺ İyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi.....	117
4.2.1 pH Etkisi.....	118
4.2.2 Adsorbent miktarının etkisi.....	119
4.2.3 Adsorpsiyon süresinin etkisi.....	120
4.2.4 Çözelti ortam sıcaklığının adsorpsiyona etkisi.....	121
4.2.5 CrO ₄ ²⁻ → Cr ⁶⁺ derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	122
4.2.6 Adsorpsiyon üzerine çözelti hacminin etkisi.....	123
4.2.7 Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu üzerine organik veya inorganik matriksin etkisi.....	125
4.2.8 CrO ₄ ²⁻ → Cr ⁶⁺ , nın TiO ₂ -PEI-GA'den desorpsiyonu.....	129
4.2.9 TiO ₂ -PEI-GA'in, Cr ⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliğı.....	130
4.2.10 Cr ³⁺ iyonlarının TiO ₂ -PEI-GA ile adsorpsiyonu.....	130
4.2.11 Adsorpsiyon izotermi.....	131
4.3 Sentezlenen Materyalin Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Çalışmaları.....	134
4.3.1 SPE için optimum TiO ₂ -PEI-GA miktarının belirlenmesi.....	135
4.3.2 SPE'nin tekrar kullanılabilirliğı.....	136
4.3.3 Farklı derişimlerdeki CrO ₄ ²⁻ → Cr ⁶⁺ , nın SPE kolonundan geri kazanımı...	137
4.3.4 Standart referans materyallerle SPE için metodun doğruluğunun belirlenmesi.....	138
4.4 Sentezlenen Materyallerin Fotokatalitik Performanslarının Belirlenmesi.....	139
4.4.1 TiO ₂ -PEI-GA ile boyaların fotokatalitik yıkımı.....	140
4.4.2 Tannik asitin fotokatalitik yıkımı.....	142
4.4.3 CrO ₄ → Cr ⁶⁺ ve tannik asit içeren çözeltilerde adsorpsiyon ve fotokatalitik çalışmalar.....	145
4.5 Sentezlenen Bifonksiyonel Materyallerin Antimikrobiyal Etkisinin İncelenmesi.....	147
5 SONUÇ VE TARTIŞMA.....	149
5.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyon Sonuçları.....	149
5.2 Sentezlenen Materyallerin Farklı Alanlarda Uygulamalarına İlişkin Sonuçlar..	155
5.2.1 CrO ₄ ²⁻ → Cr ⁶⁺ iyonlarının TiO ₂ -PEI-GA materyali ile adsorpsiyonuna yönelik değerlendirmeler.....	156
5.2.2 TiO ₂ -PEI-GA ile bazı boyar maddelerin ve tannik asitin fotokatalitik giderimine ilişkin sonuçlar.....	167
5.2.3 Cr ⁶⁺ iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla spe sonuçları...	169
5.2.4 TiO ₂ -PEI-GA materyalinin antimikrobiyal etkisinin belirlenmesi.....	172
5.2.5 TiO ₂ -PEI-GA'in bifonksiyonel özelliğine ilişkin sonuçlar.....	173
5.3. Sonuç.....	174
KAYNAKLAR.....	177
ÖZGEÇMİŞ.....	193

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 :	Seçilen ağır metallerin, antropojenik kaynaklarının, DSÖ'ye göre geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarının (PMTDI), semptomların ve hastalıkların karşılaştırılması.....	13
Çizelge 2.2 :	Atık su arıtımında kullanılan bazı geleneksel tekniklerin avantajlarını ve dezavantajları.....	17
Çizelge 2.3 :	TiO ₂ -PEI ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar	63
Çizelge 2.4 :	Metal iyonlarının adsorpsiyonu için PEI modifiye edilmiş diğer adsorbentler.....	69
Çizelge 2.5 :	Farklı adsorbentlerle krom iyonlarının uzaklaştırılmasına ilişkin literatürde yer alan bazı çalışmalar	75
Çizelge 2.6 :	TiO ₂ -Polimer kompozitlerinin fotokatalitik uygulamalarına ilişkin bazı literatür çalışmaları.....	80
Çizelge 2.7 :	TiO ₂ -Polimerin kompozitlerinin antimikrobial etkisine ilişkin bazı literatür çalışmaları.....	89
Çizelge 3.1 :	Kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	92
Çizelge 3.2 :	Kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	93
Çizelge 3.3 :	FAAS ile Cr iyonu ölçümlerinde uygulanan koşullar.....	94
Çizelge 3.4 :	TiO ₂ -PEI-GA filtrasyonu sonrası saf su ile hazırlanan Cr ⁶⁺ std çözeltileri için FAAS ile okunan abs değerleri.....	99
Çizelge 3.5 :	Sadece saf su içerisinde hazırlanan Cr ⁶⁺ std çözeltileri için FAAS ile okunan abs değerleri.....	100
Çizelge 3.6 :	TiO ₂ -PEI-GA içeren tannik asit std çözeltileri için UV/Vis Spektrofotometre ile okunan abs değerleri.....	100
Çizelge 3.7 :	TiO ₂ -PEI-GA içermeyen ortamda tannik asit std çözeltileri için UV/Vis spektrofotometre ile okunan abs değerleri.....	100
Çizelge 3.8 :	TiO ₂ -PEI-GA ile Cr ⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar.....	103
Çizelge 3.9 :	Mikrodalga ile standart referans maddelerin (CRM) çözünürleştirilmesinde uygulanan programı.....	106
Çizelge 3.10 :	Standart Referans Materyallerdeki toplam krom iyonlarının sertifika değerleri.....	106
Çizelge 4.1 :	TiO ₂ , TiO ₂ -PEI, TiO ₂ -PEI-GA materyallerine ait EDX sonuçları...	111
Çizelge 4.2 :	Sentezlenen materyallerin ve ticari TiO ₂ 'in (Degussa P25) gözenek hacimleri, gözenek boyutları ve yüzey alanları.....	111
Çizelge 4.3 :	Sentezlenen materyallerin hesaplanan bant gap enerjileri.....	114
Çizelge 4.4 :	Materyallere ait zeta potansiyel ve izoelektrik nokta verileri.....	116
Çizelge 4.5 :	Cr ⁶⁺ iyonlarının sentezlenen materyallerle adsorpsiyonu.....	117
Çizelge 4.6 :	pH etkisine bağlı adsorpsiyon oranları ve kapasite değerleri.....	118
Çizelge 4.7 :	Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu üzerine disperse edilen TiO ₂ -PEI-GA oranının etkisi.....	120
Çizelge 4.8 :	Sürenin Cr ⁶⁺ 'nın TiO ₂ -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	121
Çizelge 4.9 :	Cr ⁶⁺ 'nın, TiO ₂ -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine sıcaklığının.....	122
Çizelge 4.10 :	Cr ⁶⁺ başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	123
Çizelge 4.11 :	Cr ⁶⁺ 'nın, TiO ₂ -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi.....	124
Çizelge 4.12 :	Cr ⁶⁺ 'nın, TiO ₂ -PEI-GA ile adsorpsiyon kapasitesine çözelti hacminin etkisi.....	124
Çizelge 4.13 :	TiO ₂ -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine tannik asit ve gallik asit	

	derişiminin etkisi.....	126
Çizelge 4.14 :	Adsorpsiyon üzerine inorganik türlerin etkisi için ortama eklenen katyonlar, anyonlar ve derişimleri.....	126
Çizelge 4.15 :	Cr^{6+} 'nin, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine inorganik matriksin etkisi.....	127
Çizelge 4.16 :	Çözelti ortamında Cr^{6+} ile beraber bulunan diğer iyonlarının TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyon oranları ve kapasiteleri.....	127
Çizelge 4.17 :	Farklı metal iyonlarının, Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	127
Çizelge 4.18 :	Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum; TiO_2 -PEI-GA'nın farklı metal iyonları için bulunan seçicilik faktörü.....	128
Çizelge 4.19 :	TiO_2 -PEI-GA'dan Cr^{6+} iyonlarının farklı çözeltilerle desorpsiyon verimleri.....	129
Çizelge 4.20 :	Farklı derişimlerde NaOH 'in Cr^{6+} desorpsiyonu üzerine etkisi...	129
Çizelge 4.21 :	TiO_2 -PEI-GA ile yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışması.....	130
Çizelge 4.22 :	Cr^{6+} 'nın optimum adsorpsiyon koşullarında TiO_2 -PEI-GA ile Cr^{3+} 'nin adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri.....	131
Çizelge 4.23 :	SPE için optimum TiO_2 -PEI-GA miktarının belirlenmesi.....	135
Çizelge 4.24 :	Farklı derişimlerde $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ ve farklı miktarlarda adsorbentın SPE kolon ayırmalarındaki geri kazanımları.....	136
Çizelge 4.25 :	TiO_2 -PEI-GA'in SPE için tekrar kullanılabilirliği.....	137
Çizelge 4.26 :	Farklı derişimlerdeki $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonları için TiO_2 -PEI-GA ile doldurulmuş SPE kolonlarından geri kazanım oranları ve önderiştirme faktörleri.....	137
Çizelge 4.27 :	SRM standart materyallerinde bulunan Cr iyonlarının, SPE ile önderiştirme sonrası geri kazanımları.....	138
Çizelge 4.28 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ile boyar maddelerin, 240 dk görünür ışık altında fotokatalitik dekolarizasyon oranları.....	141
Çizelge 4.29 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ile boyar maddelerin, 240 dk UV ışık altında fotokatalitik dekolarizasyon oranları.....	142
Çizelge 4.30 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ile boyar maddelerin, 120 dk UV-C ışık altında fotokatalitik parçalanma oranları.....	143
Çizelge 4.31 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ile boyar maddelerin, 240 dk UV-C ışık altında fotokatalitik parçalanma oranları.....	144
Çizelge 4.32 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA, $50 \text{ mgL}^{-1} \text{CrO}_4^{2-}$ ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 120 dk görünür ışık altında fotokatalitik yıkım ve adsorpsiyon sonuçları.....	147
Çizelge 4.33 :	Sentezlenen TiO_2 -PEI-GA'in bakteri ve mayalar üzerine MİK değerleri.....	148
Çizelge 5.1 :	Sentezlenen materyallerin ve ticari Degussa P25' in bazı fiziksel özellikleri.....	149
Çizelge 5.2 :	$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ adsorpsiyonu Üzerine TiO_2 'e Modifiye Edilen PEI miktarının etkisi.....	152
Çizelge 5.3 :	Optimum $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ adsorpsiyon kapasitesi koşullarında diğer metal iyonlarının seçicilik faktörleri.....	160
Çizelge 5.4 :	Literatürde yer alan farklı adsorbentlarla Cr iyonu adsorpsiyonu çalışmalarının ortam koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	166
Çizelge 5.5 :	Optimum adsorpsiyon koşullarında TiO_2 -PEI-GA ile bazı organik kirliliklerin UV ışık ve görünür ışık altında fotokatalitik yıkım oranları.....	167

Çizelge 5.6 :	Literatürde yer alan TiO ₂ -polimer içerikli farklı fotokatalizörlerle boya yıkım çalışmalarına ait bazı sonuçlar.....	168
Çizelge 5.7 :	Literatürde yer alan farklı materyallerle hazırlanan SPE kolonlarının Cr ⁶⁺ iyonu için önderiştirme faktörü ve adsorpsiyon kapasiteleri.....	171
Çizelge 5.8 :	TiO ₂ -PEI-GA'in bakteri ve mayalar üzerinde MİK değerleri, µgmL ⁻¹	172
Çizelge 5.9 :	Literatürde yer alan TiO ₂ içerikli bazı materyallerin antimikrobial çalışmaları.....	173
Çizelge 5.10 :	TiO ₂ -PEI-GA ile aynı ortamda bulunan tannik asitin fotokatalitik, krom iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimine ait sonuçlar.....	173



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 :	Ağır metallerin ve boyaların çevre ve canlılar üzerindeki toksik etkileri.....	12
Şekil 2.2 :	Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan nanomateriyaller.....	20
Şekil 2.3 :	Lineer (a) ve dallanmış (b) PEI'nin kimyasal yapısı.....	25
Şekil 2.4 :	Krom döngüsü.....	26
Şekil 2.5 :	Sulu çözeltide bulunan Cr^{6+} ve Cr^{3+} kompleksleri için türleşme diyagramı.....	27
Şekil 2.6 :	Kolon temelli katı faz ekstraksiyonun aşamaları.....	46
Şekil 2.7 :	SPE çalışmalarında kullanılan adsorbanlar.....	47
Şekil 2.8 :	Tannik asitin kimyasal yapısı.....	52
Şekil 2.9 :	Reaktif black 5'in kimyasal yapısı.....	53
Şekil 2.10 :	Metilen mavisi'nin kimyasal yapısı.....	53
Şekil 2.11 :	Rodamin B'nin kimyasal yapısı.....	54
Şekil 2.12 :	İleri oksidasyon Teknikleri.....	55
Şekil 2.13 :	Görünür ışık altında katkısız (a) ve ametal katkılı (b) TiO_2 'in kirlilik üzerindeki etkisi.....	59
Şekil 2.14 :	Hiyerarşik olarak antibakteriyel, antimikrobiyal ve biyosidal ajanların kategorize edilmesine ilişkin görsel.....	59
Şekil 3.1 :	Element iyonlarının ölçümleri için kullanılan (FAAS).....	94
Şekil 3.2 :	Kolon çalışmalarında kullanılan SPE sistemi ve kolonun kısımları.....	95
Şekil 3.3 :	Organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı için kullanılan fotoreaktör ...	95
Şekil 3.4 :	Titanyumdioksit-Polietilenimin-Gluteralehitin Sentezi (TiO_2 -PEI-GA).....	97
Şekil 3.5 :	(a) TiO_2 -PEI-GA filtrasyonu sonrası saf su ile hazırlanan, (b) sadece saf suda hazırlanan Cr^{6+} std çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri.....	99
Şekil 3.6 :	(a) TiO_2 -PEI-GA filtrasyonu sonrası saf su ile hazırlanan, (b) sadece saf suda hazırlanan tannik asit std çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri.....	100
Şekil 3.7 :	Ayırma ve önderiştirme için kolonda uygulanan işlem basamakları..	104
Şekil 4.1 :	Sentezlenen materyallere ait XRD desenleri.....	108
Şekil 4.2 :	TiO_2 , TiO_2 -PEI, TiO_2 -PEI-GA ve Polietilenimin'e ait FT-IR spektrumları.....	109
Şekil 4.3 :	(a) Saf TiO_2 , (b) TiO_2 -PEI, (c) TiO_2 -PEI-Gluteralehit partiküllerine ait yüzey görüntüleri ve SEM-EDX spektrumları.....	110
Şekil 4.4 :	TiO_2 -PEI-GA materyalinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi....	112
Şekil 4.5 :	Sentezlenen materyallerin UV/Vis spektrumları.....	113
Şekil 4.6 :	Sentezlenen materyallere ait partikül boyut dağılımı grafiği.....	115
Şekil 4.7 :	Sentezlenen materyallerin zeta potansiyel grafiği.....	115
Şekil 4.8 :	Sentezlenen materyallere ait TGA grafiği.....	117
Şekil 4.9 :	TiO_2 -PEI-GA ile Cr^{6+} 'nın adsorpsiyonu üzerine pH etkisi.....	118
Şekil 4.10 :	Cr^{6+} adsorpsiyonu üzerine TiO_2 -PEI-GA sol oranının etkisi.....	119
Şekil 4.11 :	Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi.....	120
Şekil 4.12 :	Sıcaklığın Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	121
Şekil 4.13 :	Başlangıç Cr^{6+} iyonu derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	122
Şekil 4.14 :	Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin	

	etkisi.....	123
Şekil 4.15 :	Tannik asit ve gallik asit derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	125
Şekil 4.16 :	Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm grafiğı.....	132
Şekil 4.17 :	Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci derece hız denklemleri.....	134
Şekil 4.18 :	SPE için kullanılan manifold.....	135
Şekil 4.19 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve (a) RB5, (b) MM, (c) RhB içeren süspansiyonların ışınlama öncesi renkleri.....	140
Şekil 4.20 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve (a) RB5, (b) MM, (c) RhB içeren süspansiyonların 240 dk görünür ışık altında ışınlama sonrası renkleri.....	141
Şekil 4.21 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve (a) RB5, (b) MM, (c) RhB içeren süspansiyonların 240 dk UV ışık altında ışınlama sonrası renkleri.....	142
Şekil 4.22 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların ışınlama öncesi renkleri.....	143
Şekil 4.23 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 120 dakika, UV-C ışık altında fotokatalitik yıkım sonrası görüntüleri.....	144
Şekil 4.24 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 240 dakika, UV-C ışık altında fotokatalitik yıkım sonrası görüntüleri.....	144
Şekil 4.25 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA, CrO_4^{2-} ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların ışınlama öncesi, 30 dk karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon sonrası görüntüleri.....	146
Şekil 4.26 :	Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA, CrO_4^{2-} ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 120 dakika, görünür ışık (UV-A) ışık altında fotokatalitik yıkımı sonrası görüntüler.....	146
Şekil 5.1 :	PEI'nin TGA profili.....	154
Şekil 5.2 :	TiO_2 -PEI-GA'nın UV-Işık öncesi ve sonrası (60 dk) FTIR spektrumları.....	155
Şekil 5.3 :	Sentezlenen TiO_2 -PEI-GA materyalinin tez kapsamında çalışılan alanları.....	155
Şekil 5.4 :	GO-2PEI nanokompozit üzerinde Cr^{6+} iyonlarının olası adsorpsiyon mekanizması.....	156
Şekil 5.5 :	TiO_2 -PEI-GA'nın $CrO_4 \rightarrow Cr^{6+}$ adsorpsiyonuna ait XPS analizleri.....	163
Şekil 5.6 :	TiO_2 -PEI-GA ile Cr^{6+} uzaklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi.....	165

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AOP	: İleri oksidasyon teknikleri
BDD	: Bor katkılı elmas
BET	: Brunauer – Emmett – Teller
COD	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
DOM	: Çözünmüş organik madde
DSÖ	: Dünya sağlık örgütü
ETAAS	: Elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi
FESEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi
GA	: Glutaraldehit
GC	: Gaz kromatografisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
GO	: Grafen oksit
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
LOD	: Algılama sınırı
LOQ	: Miktar sınırı
MİK	: Minimum inhibisyon konsantrasyonu
MS	: Kütle spektroskopisi
MFC	: Mikrobiyal yakıt hücreler
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NM	: Nanomateryal
LDE	: Lazer doppler elektroforez
LLE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
PAM	: Poliakrilamid
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PMTDI	: Geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarı
PLA	: Poli(laktik asit)
PEI	: Polietilenimin

RB5	: Reaktif Black 5
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TG-DTA	: Termal gravimetrik-Diferansiyel termal analiz
TPM	: Trifenilmetan
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüpler
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
UPLC	: Ultra performans sıvı kromatografisi
UCPEA	: Poli(�retan esteramid)
XPS	: X-ışını foton spektroskopisi
XRD	: Toz X-ışını kırınımı

ÖZET

Doktora Tezi

POLİETİLEN İMİN MODİFİYE EDİLMİŞ TiO_2 'İN SENTEZİ VE KROM İYONLARININ ADSORPSİYONU VE/VEYA ORGANİK KİRLİLİKLERİN FOTOKATALİTİK PARÇALANMASI İÇİN KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

EMRAH AKGEYİK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

194+XIVsayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

Tez kapsamında; Anataz TiO_2 'in sentez aşamasında ortama polietilen imin ve glutraldehit eklenerek TiO_2 -PEI-GA materyali reflux yöntemle sentezlendi ve atık sularda bulunan anyonik Cr^{6+} 'nın yani CrO_4^{2-} iyonlarının adsorpsiyonu ve dirençli organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı için "bifonksiyonel" materyalin sentezi gerçekleştirildi. Ayrıca, sentezlenen bifonksiyonel materyal, farklı matriks ortamlarında bulunan düşük derişimdeki Cr^{6+} iyonlarını katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile ayrılması ve ön-deriştirilmesi için kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. TiO_2 -PEI-GA materyalinin, XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET, TGA, Dinamik ışık saçılması (DLS) ve Zeta potansiyel analizleri yapılarak karakterizasyonu yapıldı. $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için batch yöntem kullanıldı ve çözelti pH, adsorbent miktarı, adsorpsiyon süresi, ortam sıcaklığı, başlangıç derişimi, çözelti hacmi, organik ve inorganik kirliliklerin etkisi ve ayrıca seçicilik faktörü araştırıldı. Cr^{6+} 'nın pH 3 çözelti ortamında 45 dk'da maksimum adsorpsiyon kapasitesi $156,0 \text{ mgg}^{-1}$ olarak belirlendi. Fotokatalitik çalışmalar tannik asit, reaktif black 5, rodamin b ve metilen mavisi çözeltileri ile yapıldı. TiO_2 -PEI-GA'nin görünür ışık altında 4 saat ışınlama sonucu tannik asit ve boyar maddeleri neredeyse tamamen parçaladığı görüldü. Son olarak sentezlenen materyalin antimikrobiyal etkisi incelendi ve antifungal etki gösterdiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Titanyumdioksit (TiO_2), polietilenimin (PEI), Cr iyonu adsorpsiyonu, fotokatalitik, antimikrobial, katı faz ekstraksiyon (SPE)

ABSTRACT

Ph.D Thesis

SYNTHESIS OF POLYETHYLENE IMINE MODIFIED TiO₂ AND INVESTIGATION
OF ITS USABILITY FOR ADSORPTION OF CHROMIUM IONS AND/OR
PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF ORGANIC POLLUTANTS

EMRAH AKGEYİK

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

194+XIV pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU

In this thesis; TiO₂-PEI-GA material was synthesized by reflux method by adding polyethylene imine and glutaraldehyde to the medium at the TiO₂ synthesis process. "Bifunctional" material synthesis was aimed for the adsorption of anionic Cr⁶⁺, namely CrO₄²⁻ ions in wastewater and photocatalytic degradation of tannic acid. In addition, the synthesized bifunctional material was used as an adsorbent in order to separate and concentrate low concentration Cr⁶⁺ ions in different matrix environments by solid phase extraction (SPE). The synthesized material was characterized by XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET, TGA, DLS, Zeta potential measurements. The batch method was used to determine the optimum experimental conditions. In this context solution pH, adsorbent amount, adsorption time, ambient temperature, initial concentration, solution volume, the effect of organic and inorganic impurities as well as selectivity factor were studied. The maximum adsorption capacity of Cr⁶⁺ at pH 3 in solution medium in 45 minutes was determined to be 156.0 mgg⁻¹. For photocatalytic studies, tannic acid, reagent black 5, rhodamine B and methylene blue solutions were used. It was observed that TiO₂-PEI-GA almost completely broken down tannic acid and dyestuffs subjected to 4 hours of irradiation under visible light. As a result, the antimicrobial effect of the material with antifungal propertion were elucidated.

Keywords: Titanium dioxide (TiO₂), polyethyleneimine (PEI), Cr ion adsorption, photocatalytic, antimicrobial, solid phase extraction (SPE)

1. GİRİŞ

Günümüz modern hayatı ve pek çok endüstri kolunun gelişimine bağlı olarak, sentetik çok sayıda bileşik, sanayi atık sularına (tekstil, plastik, deri, kağıt, gıda, tarım ilaçları, ağır metral iyonları, vd.) deşarj edilmekte ve oldukça ciddi çevresel sorunlara yol açmaktadırlar. Bu atık sularda yer alan ve ***dirençli organik kirlilikler*** olarak adlandırılan (***Persistent Organic Pollutant-POPs***) kimyasallar, endokrin sistemi bozucu etkileri sonucunda hormonal rahatsızlıklara yol açmakta ve ekolojik denge içerisindeki pek çok canlı için büyük risk oluşturmaktadırlar. Ayrıca, otomobil, madencilik, fosil yakıtlar, metal kaplama, elektronik endüstrisi vd. aktiviteler bağlı olarak sularda oluşan metal iyonu kirlilikleri de en az organik kirlilikler kadar ciddi çevresel problemleri oluşturmakta ve ekosistemi tehdit etmektedirler. Bu nedenle, başta sanayi atık suları olmak üzere farklı şekillerde kirletilmiş su kaynaklarının temizlenmesine yönelik teknikler ve bunlara ilişkin çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Son yıllarda gerek organik ve gerekse inorganik kirliliklerin parçalanması veya taşınması için etkin prosesler geliştirilmiş olmasına rağmen “çevre standartlarının” artan sınırlamaları ve yasal yaptırımları, günümüzde bu çalışmaları daha da önemli hale getirmiştir [1].

Beşeri ve sanayi faaliyetlere bağlı olarak atıkların, düzensiz ve kontrolsüz bir şekilde su kaynaklarına boşaltılması ve katı atıkların yakılması sonucunda yoğun toprak, su ve atmosfer kirliliği dolayısıyla ciddi boyutta çevre kirliliği meydana gelmektedir. Pb, Cd, As ve Hg, Cu, Al, Cr gibi metaller ve bisfenoller, ftalatlar ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) vd. organik bileşikler, çöplüklerden kaynaklanan kirlenmelerin başında gelmektedirler. Dolayısıyla çöplüklerin yakınındaki sucul canlılar, deri yoluyla temas veya kontamine suyun yutulması gibi farklı yollarla bu toksik bileşiklere maruz kalırlar. Vücuda girdikten sonra bu kirleticiler, çeşitli dokularda birikerek, akut zehirlenmelere ve dolayısıyla ciddi sağlık sorunlarına yol açan kritik derişim düzeylerine ulaşabilirler [2]. 1940'lerden beri bu kirliliklerin giderilmesi yönünde çalışmalara yoğun bir şekilde başlanmış ve günümüzde daha da önem kazanmıştır [3].

Tüm Dünya’da farklı sanayi kolları arasında tekstil ve boya endüstrileri, su kirliliğini oluşturan kaynakların başında gelmektedir. Boyama endüstrisinde büyük miktarda su, boya ve yardımcı kimyasallar kullanılır. Boyama sonrası kumaşa tutunamayan boyaların ve yardımcı kimyasalların yaklaşık %8-20’si tekstil endüstrilerinin atık su akışına deşarj edilir. Yine kağıt ve deri endüstrilerinde kullanılan pigmentlerin yaklaşık %1-10’u, atık olarak su kaynaklarına deşarj edilmekte ve günlük olarak tonlarca atık su çevreye salınmaktadır. Özellikle boyar maddelerle kirlenmiş atık suyun, herhangi bir arıtma olmaksızın çevreye deşarjı, baskılanmış fotosentez ve sucul bitkilerin ölümü dahil olmak üzere pek çok canlı için tehdit oluşturmaktadır. Ayrıca bu boyaların ve bileşenlerinin çoğu kanserojen ve mutajenik olduğu için yeryüzündeki tüm canlılar üzerinde zararlı etkilere sahiptir. Suda bu rekatiflerin küçük derişimleri (1 mgL^{-1} den az) dahi canlılar için pek çok olumsuz etkilere yol açar. Boyalar gibi özellikle deri sanayinde koruyucu olarak tanninler de bazı endüstriyel alanlarda (postların bronzlaştırılması veya yapıştırıcıların bir bileşeni olarak) kullanılırlar. Bitkisel tabaklama, bitkisel tanninler kullanılarak derilerin saklanması ve korunması amacıyla kullanılırlar. Tanninler suda çözünür polifenolik bileşiklerdir ve çoğunlukla şekilsiz, zayıf asidik yapıdadırlar ve bu nedenle deri sanayi atık sularında bol miktarda bulunurlar ve çevresel kirliliğe yol açtıkları için uzaklaştırılmaları gerekir. Boyalar ve tanninler dirençli organik kirliliklerdir, fotoliz, biyolojik veya kimyasal arıtma ve diğer geleneksel yaklaşımlar kullanılarak tamamen parçalanmaları zordur. Bu kirliliklerin çevreye olan olumsuz etkilerini azaltmak için iyon değişimi, kimyasal sedimentasyon, elektrokimyasal indirgeme, membran prosesi gibi farklı teknolojiler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin; boyaları ve tanninleri tamamen mineralize edememeleri, yoğun çözelti bertarafı ihtiyacı, yüksek enerji tüketimi, yüksek işletme maliyetleri ve aşırı çamur üretimi gibi sınırlamaları vardır. Bu nedenle, bu kirleticilerin su ortamından tamamen uzaklaştırılması için yenilikçi ve etkinliği yüksek yeni teknolojilere yönelik yoğun talepler vardır [4-5].

Su arıtma teknolojilerinde gerek organik ve gerekse inorganik kirliliklerin atık sulardan uzaklaştırılması veya içme suyunun kalitesini artırmak için koagölasyon, flokülasyon, birlikte çöktürme, aktif karbon veya metal oksit üzerinde adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma, biyoteknolojik yöntemler gibi pek çok klasik metot; kimyasal veya fiziksel olarak uygulanmaktadır. Ancak uygulanan bu yöntemlerde çoğunlukla bir katı yüzeyinde kirliliklerin toplanması sağlanmakta ve bu da önemli miktarda katı atıkların böylece ikincil kirliliklerin oluşumuna yol açmaktadır.

Bu nedenle özellikle organik kirliliklerin gideriminde çok daha etkili olan ileri oksidasyon tekniklerine (**Advanced Oxidation Processes-AOPs**) ihtiyaç duyulmakta ve laboratuvar ölçekli çalışmalardan gerçek tesislere ekonomik olarak uygulanabilmesi için bu konudaki çalışmalar her geçen gün daha da önem kazanmaktadır [6].

AOPs'ler, endüstriyel atık su arıtma, hastane ve mezbaha atıkları dahil tehlikeli atık arıtma, patojenlerin ve kalıcı farmasötik kalıntıların uzaklaştırılması gibi çeşitli alanlarda su arıtma proseslerine uygulanabilir. AOPs'ler, başlıca hidroksil ve süperoksit $^*OH$, O_2^- radikalleri olmak üzere kuvvetli kararsız radikallerin üretilmesini ve kullanılmasını içeren işlemlerdir. Radikaller, güneş enerjisi, elektrik enerjisi, ses enerjisi vb. gibi enerji kullanılarak sudan veya uygun bir homojen, heterojen katalizör kullanarak ya da H_2O_2 , ozon vb. gibi kimyasallarla üretilbilirler. AOPs'lerde homojen ve heterojen katalizörler başarıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte heterojen sistemler, arıtılmış sudan katalizörün yeniden kullanımı için kolayca ayrılması, organik kirlilikleri CO_2 ve H_2O 'ya kadar parçalamaları ve böylece ikincil bir kirlilik oluşturmamaları, atmosferik çalışma koşullarında ve ortam sıcaklığında çalışma kolaylığından dolayı homojen katalizörlere göre daha avantajlıdır. Ayrıca, heterojen katalizörler, doğal su ve atık su için pH (pH 2–9) gibi geniş bir pH aralığında kullanılabilirler. Aktif, kararlı ve verimli yarı iletken heterojen foto katalizörler (ZnO ve TiO_2 gibi) dirençli organik kirleticilerin yıkımında oldukça etkindirler [7].

Yarı iletkenler arasında titanyum dioksit (TiO_2) yüksek fotoduyarlılık ve kimyasal stabiliteye sahip en başarılı ve ilgi gören fotokatalizördür. Toksik değildir ve düşük maliyetlidir. Bununla birlikte, optik ve elektronik özellikleriyle ilgili bazı sınırlamaları vardır. Bu yarı iletken metal oksitlerde, foto-uyarılma, fotokatalizörün bant-gap enerjisine (E_{bg}) eşit veya ondan daha yüksek olan foton enerjisinin ($h\nu$) absorpsiyonu yoluyla gerçekleşir. Bu nedenle, foto-uyarılmış katalizörün yüzeyinde bir elektron-boşluk çifti (h_{DB+})/(e_{IB-}) üretilir. TiO_2 'de fotojenere oluşan (h_{DB+})/(e_{IB-}) kuvvetli oksitleyici ve indirgeyici ajanlar olduklarından, UV ışık altında oldukça aktif fotokatalizörlerdir. Bu avantajlarına rağmen; 3,2 eV geniş band boşluk enerjisine sahip olmalarından dolayı sadece UV ışık altında aktive olurlar ve dolayısıyla güneş ışığı altında sınırlı aktiviteye sahiptirler bu da uygulamalarını sınırlandırır. TiO_2 'in fotoreaksiyonu başlatabilmesi için dalga boyu 400 nm'nin altında UV ışık ile uyarılması gerekir.

TiO₂'in fotoaktivitesini görünür bölge ışık altına kaydırmak ve iyileştirmek için bazı geçiş grubu elementleri veya ametaller (N, C ve S) sentez aşamasında ortama katkılanarak **“doped”** yapılır ve bu element iyonlarının kristal yapıya girmesi sonucu kuantum verimleri artar. Bu şekilde, katalizörün uyarılması için yüksek enerjili UV ışığa gerek kalmadan güneş ışığı altında (h_{DB+})/(e_{IB-}) oluşması sağlanır. Görünür ışığın etkisiyle gerek fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşen değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılan elektronların iletkenlik bandında kalma sürelerinin artması ve gerekse kristal yapı kusurlarının oluşması sonucu fotokatalitik aktivite artar. Son zamanlarda, dirençli organik kirleticilerin yıkımı için güneş ışığından faydalanmayı amaçlayan ve TiO₂'in farklı şekillerde (nanoçubuk, nanotüp, polimerik materyallerle hibrid yapıların oluşması, farklı metal oksitlerle kompozit yapılar oluşturulması, ince film uygulamaları vb.) uygulamalarını içeren çalışmalar oldukça önem kazanmıştır [8].

Dirençli organik kirliliklerin giderilmesi amacıyla nano boyutlu yarı iletkenler (TiO₂, ZnO, CdO, SnO) yanında kitosan ve zeolit gibi karbon içerikli çeşitli adsorbentler de kullanılmaktadır. TiO₂' in fotokatalitik olarak etkin olması ve ayrıca yüzeyinin farklı organik gruplarla modifiye edilerek fonksiyonel hale getirilmesi gibi avantajlarından dolayı en ilgi çekici materyallerin başında gelmektedir [7]. Atık su arıtımında kullanılan adsorbent nanomalzemeler, karbon bazlı materyaller (grafen, CNT, aktif karbon), metaller ve metal oksitleri (TiO₂, ZnO, Ag, Cu) içerirler. Bu nanomalzemeler genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile birlikte fotokatalitik ve antimikrobiyal aktiviteyi içeren çeşitli özellikler için de kullanılırlar. Atık su arıtımı için yaygın olarak çalışılan antimikrobiyal metal ve metal oksit malzemeleri arasında, nano boyutlarda Ag, ZnO, TiO₂ ve karbon içeren selüloz temelli nanokompozitler de bulunur [9].

Metal kaplama tesisleri, madencilik faaliyetleri, gübre endüstrileri, tabakhaneler, piller, kağıt endüstrileri ve pestisitler vb. endüstrilerin hızla gelişmesiyle birlikte, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, ağır metal atık suları doğrudan veya dolaylı olarak giderek artan bir şekilde çevreye deşarj edilmektedir. Organik kirleticilerin aksine, ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir ve birçok ağır metal iyonunun toksik veya kanserojen olduğu bilinmektedir. Sanayi atık sularının arıtılmasında özellikle endişe duyulan toksik ağır metaller arasında çinko, bakır, nikel, cıva, kadmiyum, kurşun ve krom bulunur. Sanayi atık sularında bulunan krom iyonları çevre ve insan sağlığı için risk oluşturan en önemli metal kirliliklerinin başında gelmektedir.

Kritik sınırın üzerinde toksik etki yaparak kalıcı hasarlara veya zehirlenmelere yol açmaktadırlar [10]. Krom (Cr), 18 temel tehlikeli hava kirleticisinden (HAP) ve 33 kentsel hava toksik bileşiğinden biridir. Ayrıca krom, Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı ve Ulusal Toksikoloji Programına göre bir numaralı kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır [11-12]. Krom, deri tabaklama, galvanik kaplama, çelik üretimi, ahşap koruma ve korozyon kontrolü gibi farklı endüstriyel işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı oksidasyon sayılarına sahiptir (-2'den +6'ya kadar), ancak doğadaki en yaygın ve kararlı formları kromat [CrO_4^{2-}] ve üç değerlikli kromittir [Cr^{3+}]. Krom türleri kimyasal özellikler, toksisite ve epidemiyoloji açısından farklılık gösterir. Cr^{6+} , çeşitli endüstriyel faaliyetler sırasında çevreye giren en ciddi ve temel çevresel kirleticilerden biridir. Cr^{6+} oksitleyici doğası nedeniyle mutasyonlara neden olur ve canlı organizmalar için kanserojendir. Çalışmalar, metal komplekslerinin hücrelerden kolayca geçebildiği için Cr^{6+} 'nın zehirli olduğunu göstermiştir. Yine, Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'den 100 kat daha toksik ve 1000 kat daha fazla mutajenik olduğu gösterilmiştir [13]. Bu nedenle Cr^{6+} , ortamdaki uzaklaştırılması gereken toksik bir bileşiktir. Günümüzde Cr^{6+} 'yı ortamdaki ve sudan uzaklaştırmak için adsorpsiyon, membran filtrasyonu, fotokatalitik bozunma, iyon değişimi, çöktürme ve oksidasyon/indirgeme gibi farklı teknikler bulunmaktadır [14].

Günümüzde nanomateriyallerin (NM'ler), adsorbent olarak, karmaşık matris yapısına sahip, düşük analit ve örnek hacmine sahip numunelerden farklı analitlerin ayrılması ve ön deriştirilmesi amacıyla kantitatif analizlerde kullanımları oldukça dikkat çekmektedir. Nanomateriyaller, özellikle karmaşık çevresel ve biyolojik matrislerden eser düzeylerdeki analitlerin önderiştirilmesi için tercih edilen materyallerin başında gelmektedirler. NM'lerin doğrudan ya da farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilmelerine bağlı olarak seçiciliklerinin ve duyarlılıklarının artırılabilmesi, özellikle hedef analitlere yönelik spesifik afinitenin sağlanması, geniş yüzey alanları ve ultra-eser düzeydeki analitler için yüksek önderiştirme faktörü ve geri kazanım verimlerinin elde edilmesinden dolayı uygulamalarda büyük avantaj sağlamaktadırlar. Günümüzde metal veya metaloksit nanomateriyaller, farklı organik gruplarla veya polimerlerle birlikte inorganik/organik hibrid materyalleri olarak hazırlanarak; eser düzeydeki analitlerin farklı matrislerden ayrılması, zenginleştirilmesi veya element spesiyasyonu (türleştirmesi) amacıyla farklı dedeksiyon tekniklerine entegre edilerek kullanılmaktadır. Materyallerin nanoboyuta indirgenmesiyle yüzey alanları artmakta ve analit iyonlarıyla etkileşen aktif yerler arttığı için katı faz ekstraksiyon (SPE) verimi de daha yüksek olmaktadır.

Son yıllarda SPE, ayırma ve/veya önderiştirme amacıyla çevrede eser metal analizinde en sık kullanılan yöntemdir. Kolayca otomatikleştirilebilen kolon SPE tekniği için çok çeşitli katı materyaller mevcuttur. Analitlerin katı fazlar üzerinde alıkonma mekanizmaları, katı fazın yapısına ve tutulacak türlerin doğasına bağlıdır. Ayırma işlemi genellikle, çeşitli fonksiyonel gruplarla etkileşimler, iyon değişimi, şelasyon ve iyon çifti oluşturma işlemleri yoluyla sorbent yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonunu içerir [15].

Gerçek örneklerde analizi istenen element iyonlarının veya organik bileşenlerin derişimlerinin belirlenmesi için, dedeksiyondan önce, hedef analitleri deriştirmek, numunenin fiziksel ve/veya kimyasal durumunu sonraki analizler için uygun hale getirmek, farklı türleri ayırt etmek ya da hedef analitleri matriksten ayırmak için her zaman uygun bir ön-işlem basamağına ihtiyaç duyulabilir. Katı faz ekstraksiyonu, yüksek önderiştirme faktörleri, hızlı faz ayrımı, düşük organik solvent tüketimi, tekrar kullanılabilirlik ve basit işlem özellikleri nedeniyle gerek element iyonlarının ve gerekse organik bileşenlerin ayrılması ve ön deriştirilmesi için halen en yaygın kullanılan yöntemlerinin başında gelmektedir [16]. SPE'nin temel amaçları; eser düzeydeki analitlerin zenginleştirilmesi matriksin ayrılması veya analitlerin katı fazdan farklı bir faza transferidir [17-18].

Polietilenimin (PEI), birincil, ikincil ve üçüncül amino işlevleri içeren sentetik, biyolojik olarak parçalanamayan, katyonik bir polimerdir. Reaktif amino gruplarının bolluğu nedeniyle, PEI arzu edilen fizikokimyasal özellikleri sergileyen çok çeşitli kimyasallarla modifiye edilebilmektedir. Ticari plastikler, tekstiller ve cam da dahil olmak üzere çeşitli organik, inorganik, doğal, sentetik, nano ölçekli, monolitik ve gözenekli yüzey malzemelerine N-alkil-PEI'nin modifikasyonu için pek çok çalışma yapılmıştır. Hareketsizleştirilmiş N-alkil-PEI yüzeylerinde, bakterilerin ve mantarların neredeyse %100 oranında inaktivasyonu sağlanmıştır. Hücre zarının bozunması, antibakteriyel etki için ana mekanizma olarak rapor edilmiştir. Farklı dokuma tekstiller (pamuk, yün ve polyester) üzerinde hareketsiz hale getirilmiş N-alkillenmiş PEI, havadaki çeşitli gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı güçlü bakterisidal aktivite sergilemektedir. Molekül ağırlığı PEI'nin aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PEI'ler mükemmel antimikrobiyal aktivite sergilerken düşük molekül ağırlıklı PEI'ler çok daha düşük antimikrobiyal aktivite göstermişlerdir [19].

TiO₂ nanopartiküller (TiO₂NP), birçok endüstriyel uygulamalar için kullanılabilir ve çok amaçlı bir malzeme olarak işlev görürler. Bu nanopartiküller çok dayanıklıdır ve antimikrobiyal ajanlar olarak geniş bir bakteri yelpazesi için test edilmişlerdir [20]. Farklı özelliklerdeki TiO₂NP'ler; boya, kozmetik, atık su arıtımı, buğulanmayı önleyici ajan ve daha pek çok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmalarının yanında ayrıca çok sayıda biyomedikal uygulamalar için de kullanılmaktadırlar [21]. TiO₂'nin fotokatalitik özelliği nanoyapısına, boyutuna ve kullanılan metal oksidin saflığına bağlıdır. TiO₂'in anataz, rutil ve brokit polimorfları farklı alanlarda kullanılmaktadır ve TiO₂'in antimikrobiyal özellikleri de boyutuna ve kristal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumundan sonraki oksidatif stresin, TiO₂NP'lerinin antimikrobiyal mekanizmasında çok önemli rol oynadığı daha önce rapor edilmiştir [22].

Bonilla ve diğ. (2012) farklı kategorilerde antimikrobiyal materyallerin bir sınıflandırmasını yapmışlardır [23]. Bunlar;

- a) Kendi başlarına antimikrobiyal aktivite gösterenler,
- b) Kimyasal modifikasyonları yoluyla biyosidal aktivite kazandıranlar,
- c) Düşük veya yüksek moleküler ağırlıklı antimikrobiyal organik bileşikler içerenler,
- d) Aktif inorganik grupları içerenlerdir.

Bütün bu bilgiler ışığında bu tez kapsamında; eş zamanlı, hem **fotokatalitik** hem de **adsorbent** özellik gösteren, böylece atık sulardan krom iyonlarını adsorpsiyon yoluyla, organik kirlilikleri ise fotokatalitik olarak parçalayan **“multifonksiyonel”** bir malzemenin hazırlanması hedeflenmiş ve bu amaçla yarı iletken TiO₂ nano materyali seçilmiştir. Anataz yapılı TiO₂ bir fotokatalizör olarak UV ışık altında oldukça aktif olmasına rağmen, güneş ışığı altında band boşluk enerjisine bağlı olarak fotokatalitik aktivitesi oldukça düşüktür. Ayrıca kristal yapılı TiO₂ sulu ortamda çoğu metal iyonlarına karşı iyi bir adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi göstermez. Bu nedenle, TiO₂'in bir fotokatalizör olarak var olan özelliklerini iyileştirmek ve bir fonksiyonel grupla modifiye ederek adsorpsiyon kapasitesini artırmak ve uygulama alanlarını genişletmek tezin öncelikli hedefi olmuştur. Literatürde özellikle TiO₂'in fotokatalitik uygulamalarına yönelik çalışmalar oldukça fazladır. Ancak adsorpsiyon ve fotokatalitik çalışmaların ayrı ayrı yapıldığı çok fazla sayıda çalışma olmasına rağmen, TiO₂'in aynı anda çok amaçlı yani **“multifonksiyonel”** amaçla kullanımına ilişkin çalışmalar oldukça sınırlıdır.

TiO₂'in, fotokatalitik etkinliğini görünür bölgeye kaydırmak veya sulu ortamdaki ağır metal iyonlarını adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırmak için çok sayıda polimer TiO₂ ile birlikte hibrid materyal oluşturmak üzere kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde özellikle dallanmış yapıdaki **polietilen iminler (PEI)** yapılarında çok sayıda **amin** grupları içerdikleri için sulu ortamda anyonik yapıda bulunan metal iyonlarının uzaklaştırılması açısından oldukça uygundur. PEI gibi amin bakımından zengin adsorbanlar, farklı mekanizmalar yoluyla sulu çözeltilerde hem anyonlara hem de katyonlara karşı yüksek adsorpsiyon afinitesi gösterebilirler. Birincil (1/4), ikincil (2/4) ve üçüncül amin (1/4) gruplarının varlığı nedeniyle, dallanmış PEI temelli malzemeler, düşük pH'da artı yük yoğunlukları fazla olduğundan elektrostatik çekimle kromat, paladyum-kloro kompleksleri ve platin-kloro kompleksi gibi sulu ortamdaki anyonik metal iyonlarını elektrostatik çekimle adsorbe ederler.

Ayrıca amin grupları üzerindeki ortaklanamamış elektronlarla, sulu ortamda katyonik formda bulunan krom, bakır, çinko, kurşun gibi ağır metal iyonları koordinasyon/şelasyon oluşturarak adsorpsiyon yaparlar. Bu nedenle PEI sürekli farklı uygulamalarla geliştirilmeye çalışılan bir polimerdir. Ancak suda yüksek çözünürlüğe sahip olduğu için bir sabit faz üzerine modifiye edilerek kullanılması hem uygulama kolaylığı hem de tekrar kullanılabilirlik açısından oldukça önemlidir. **Glutaraldehit (GA)**, PEI ve GA'nın birincil amin grupları arasındaki reaksiyon yoluyla "Schiff's bazı" oluşturarak PEI'yi immobilize etmek/çapraz bağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. Linden ve diğ.(2016) GA çapraz bağlanmasının silika yüzeyler üzerinde oluşan PEI kaplamaların mekanik ve kimyasal stabilitesini önemli ölçüde iyileştirdiğini bildirmiştir [25]. Kaur ve diğ. (2018) tarafından rapor edilen PEI-GA reçineleri, Cu²⁺ iyonlarının bağlanması ve kompleks çözeltilerden bakır iyonlarının geri kazanımı için mükemmel seçicilik göstermiştir [26].

1.1. Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tez kapsamında TiO_2 'in fotokatalitik ve adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmek amacıyla PEI ve GA'nın seçilmesinin birçok nedeni vardır;

➤ TiO_2 'in sentezi aşamasında ortama eklenen PEI'nin yapısında bulunan N atomları ile GA'nın yapısında yer alan C atomları TiO_2 üzerinde *katkılama (doped)* etkisi yapmaktadır. Böylece anataz yapılı TiO_2 'in *band boşluk enerjisi (E_{bg})* düşürerek sadece UV ışık altında değil aynı zamanda güneş ışığında da aktif fotokatalizör hazırlanarak TiO_2 'in pratikteki kullanımına yönelik dezavantaj giderilecektir.

➤ PEI, TiO_2 nanopartikülleri üzerine GA çarpaz bağlayıcısı ile modifiye edilerek amin grupları sabit bir faza bağlanmış ve ağır metal iyonlarının elektrostatik ve/veya şelat oluşturarak materyal yüzeyine bağlanması ve TiO_2 'in adsorpsiyon kapasitesinin artması sağlanmıştır. Bu şekilde, sentezlenen materyalin uzun süre dayanıklı, kararlı ve tekrar kullanılabilirliğinin yüksek olması hedeflenmiştir.

➤ Ayrıca atık sularda eser düzeyde bulunan ve atomik yöntemlerle LOQ tayin sınırının altında kalan ağır metal iyonlarının özellikle bu çalışmada Cr^{6+} iyonlarının katı faz ekstraksiyonu (SPE) ayrılması ve önderiştirilmesi için kullanılması hedeflenmiştir. Böylece hazırlanacak olan materyalin SPE için kolon dolgu materyali ve analitik amaçla kullanımı hedeflenmiştir.

➤ Birincil hedef olmamakla birlikte sentezlenen materyalin atık sularda bulunan biyolojik kirlilikler üzerindeki etkileri, yani malzemenin antimikrobiyal etkinliği ayrıca araştırılmıştır.

Tez çalışmasının kapsamı;

➤ TiO_2 'in görünür ışık altında fotoaktivitesinin ve sulu ortamda bulunan metal iyonları için adsorpsiyon özelliğinin maksimum derecede olması amacıyla TiO_2 'in sentez ortamına PEI ve GA'den farklı oranlarda eklenerek sentez koşulları optimize edilmiştir.

➤ Sentezlenen TiO_2 , TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA materyallerin karakterizasyon çalışmaları XRD, FT-IR, SEM-EDX, BET, TGA, Partikül boyutu, Zeta potansiyel, UV-Vis spektrofotometre analizleri ile yapılmıştır.

➤ Atık sulardan Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması için sentezlenen materyallerle $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının adsorpsiyon oranları belirlendi. Maksimum verim alınan ***TiO₂-PEI-GA*** materyali adsorban olarak kullanıldı ve batch teknikle Cr^{6+} iyonu içeren model çözelti ortamında optimizasyon çalışmaları (pH, adsorbent miktarı, kirlilik derişimi, süre, sıcaklık, hacim, matriks etkisi, desorpsiyon) ve tekrar kullanılabilirlik

alışmaları yapıldı. TiO₂ ortamına eklenen PEI miktarının adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı ve tekrar kullanılabilirlik açısından verimli olduğu görüldü.

➤ TiO₂-PEI-GA ile $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının optimum adsorpsiyon koşullarında **Tannik asit (TA)**, **Reaktif Black 5 (RB5)**, **Rodamin B** ve **Metilen Mavisinin (MM)** ayrı ayrı model çözeltileri hazırlandı. Sentezlenen materyalin bu organik bileşiklere karşı UV ve görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteleri belirlendi. TiO₂-PEI-GA'nın hem UV hem de görünür bölge ışık altında tannik asit ve boyar maddeler üzerinde fotokatalitik aktivitesinin oldukça iyi olduğu görüldü.

➤ Atık sularda bulunan ve FAAS cihazıyla doğrudan ölçülemeyecek kadar düşük derişimlerdeki $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarını ayırarak önderiştirme yapmak için TiO₂-PEI-GA ile hazırlanmış SPE kolonu hazırlandı. Önderiştirme ve ayırma için etkin bir materyal olduğu ve ayrıca batch yöntemde meydana gelen materyal kayıplarının SPE yönteminde olmadığı ve tekrar kullanılabilirlik açısından oldukça etkin olduğu görüldü.

➤ SPE için, metodun doğruluğunu standart referans materyal ile belirlemek amacıyla NIST 1547 peach leaves, GBW07605 tea leaves ve UME CRM 1204 atık su standart referans maddeleri ile çeşme suyuna Cr^{6+} iyonu spike edilerek çalışmalar yapıldı. Katı referans maddeleri mikrodalga çözünürleştirme işleminden sonra, su örnekleri ise belirli derişimlerde krom iyonları eklendikten (spike) sonra TiO₂-PEI-GA ile doldurulmuş SPE kolonları üzerinden geçirildi ve materyale adsorbe olan Cr^{6+} iyonları 1M NaCl+1M NH₃ desorbe edildikten sonra, elüsyon çözeltilesindeki Cr^{6+} derişimleri FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçların referans değerlerle uyumlu olduğu görüldü.

➤ 2 farklı bakteri ve 2 farklı fungus türü seçilerek sentezlenen materyalin antimikrobial etkisi araştırıldı. Materyalin kendisinin, çalışılan funguslara karşı antifungal etki gösterdiği belirlendi.

➤ Materyalin **bifonksiyonel** olarak etkinliğini araştırmak için; optimum adsorpsiyon koşulları ve görünür ışık altında, hem $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonları hem de tannik asit bulunan çözelti ortamında çalışmalar yapıldı. Görünür ışık altında, 2 saat sonunda tannik asit % 96,38 oranında fotokatalitik olarak parçalanırken; Cr^{6+} iyonları %96,75 oranında adsorbe olmuştur. Yüzeye adsorbe olan krom iyonları TiO₂-PEI-GA'nın görünür ışık altında fotokatalitik aktivitesini daha da artırmış, adeta metal doped etkisi göstermiştir. Bu sonuçlar, sentezlen TiO₂-PEI-GA'nın eş zamanlı olark adsorbent ve fotokatalizör özelliği kazanmış olduğunu göstermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

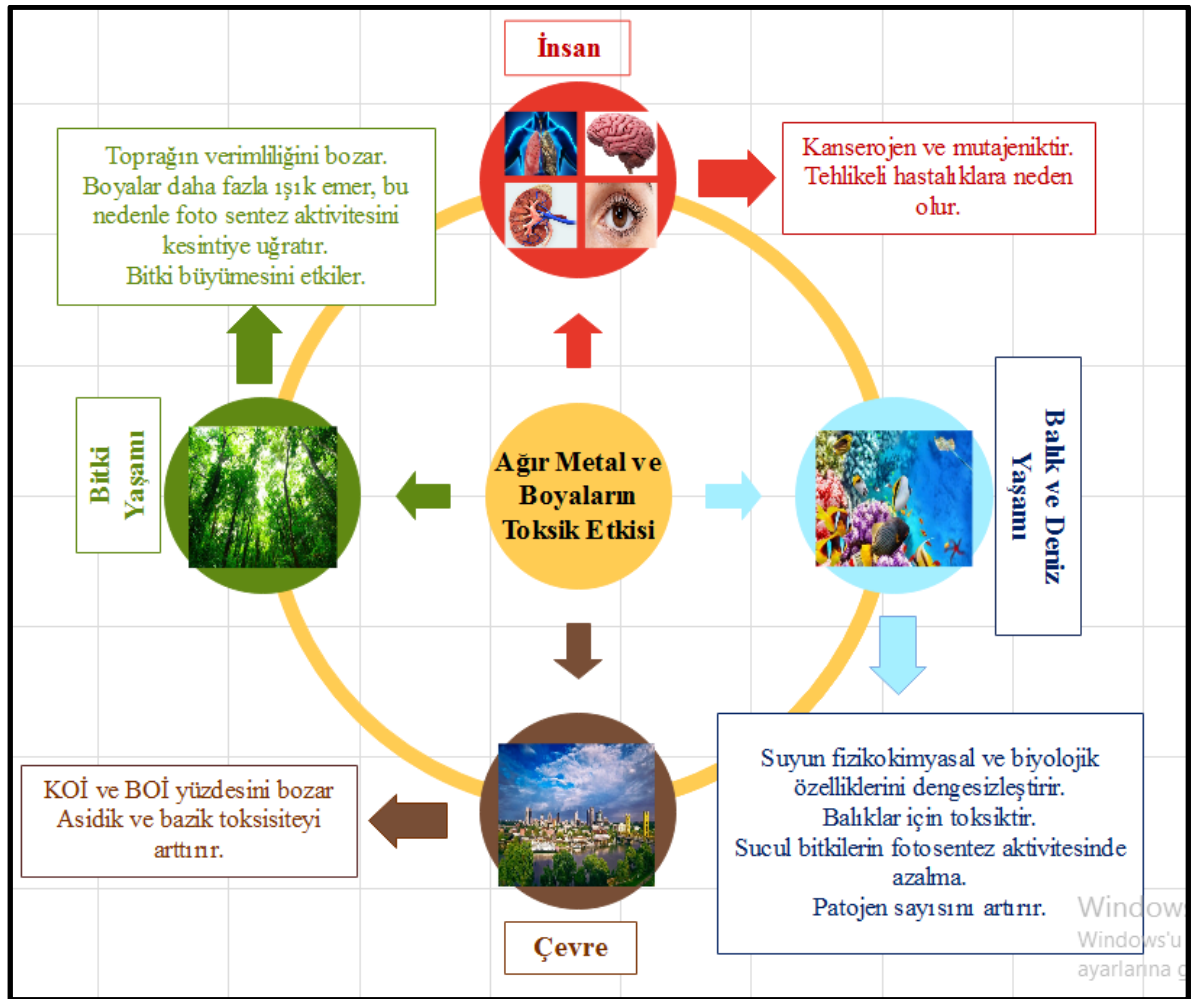
2.1 Atık Sular

Sanayi (madencilik, pil, nükleer, tekstil boyaları, tabakhane vb.), tarım ve insan faaliyetlerinin gelişmesiyle birlikte su kirliliği, dünyanın her yerindeki insanların karşılaştığı ortak bir sorun haline geldi. Çoğunlukla arıtılmamış veya kısmen arıtılmış evsel ve endüstriyel atık su, su kirliliğinin ana kaynağıdır. Bu kirleticilerin büyük çoğunluğu çevresel olarak kalıcıdır ve geleneksel atık su arıtma işlemlerine dirençlidir. İçme suyunda insan ve hayvanların sağlığını tehdit eden birçok kirlenici tespit edilmiştir [27].

Çevreye karşı en hızlı etki, deniz habitatının tahrip olması, mahsul veriminin düşmesine neden olan toprak bozulması ve genellikle kirli suda bulunan ağır metaller, bitkiler tarafından alınır, böylece besin zincirlerine girer, insan ve hayvanlar üzerinde olumsuz sonuçlara neden olur. Ağır metaller, ör. Cr, Cd, Zn, Pb, Fe, Cu, Hg, Ni, Mn, Co, vb. normalde eser miktarlarda bulunurlar, atık sularda en toksik ve yaygın bileşenler olarak kabul edilirler. Bu ağır metaller vücut tarafından metabolize edilmez ve insan sağlığına zararlı olan yumuşak dokularda birikmeye neden olur. Ayrıca Birleşmiş Milletler, küresel atık suyun % 80 'inin bazen arıtılmadan veya bir miktar arıtmadan ekosisteme salındığını belirtmiştir. Genişleyen şehirlerde temiz su için artan talep, sürdürülebilir tarım amaçları ve endüstriyel kalkınmada enerji üretimini arttırmak, yüksek kaliteli arıtılmış atık sular için ilgiyi artırmıştır [28].

Atom yoğunluğu $4 \pm 1 \text{ gcm}^{-3}$ ten yüksek olan eser elementler, ağır metaller olarak bilinir, doğal ve antropojenik faktörlerden türetilen atık suda kalır. Ağır metal kirleticilerinin ana doğal kaynakları arasında toprak erozyonu, kentsel yüzey akışları, aerosol partikülleri, volkanik faaliyetler yer alırken, insan faktörleri yakıt yakma, çöplükler, metal kaplama ve elektrokaplama, çıkarma işlemleri ve sokak akıntılarını içerir. Ağır metaller hem insan sağlığı hem de çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olur, örneğin bakır iyonları karaciğer hasarına, uykusuzluğa neden olabilir ve toprak enzimatik faaliyetlerini engelleyebilir. Cıva, insan sağlığı üzerinde romatoid artrit, sinir ve dolaşım bozukluklarına neden olduğu gibi su sistemini de etkilerken, krom baş ağrısı, ishal ve mide bulantısına neden olabilir. Bakır, karaciğer hastalığına ve anemiye yol açarken, kurşun zehirlenmesi kas bozukluğuna, böbrek yetmezliğine ve bebek beynine zarar verir (şekil 2.1) [29].

Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri arasında çeşitli organ hasarı ve hastalıkları, cilt tahrişi, anemi, bozulmuş kas fonksiyonu yer alır. Yüksek çözünürlüğe sahip, stabil, biyolojik olarak parçalanmayan yapıdaki ve sulu ortamda yer değiştirebilen ağır metal özellikleri sayesinde, metalle kirlenmiş atık sular sağlığı olumsuz etkiler ve ayrıca fotosentezin engellenmesi, tohum çimlenmesinin azalması gibi bitkiler üzerinde zararlı etkilere neden olur [28]. Çizelge 1.1, seçilen ağır metallerin, antropojenik kaynaklarının, DSÖ'ye göre geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarının (PMTDI), semptomların ve hastalıkların karşılaştırılması verilmiştir [30].



Şekil 2.1: Ağır metallerin ve boyaların çevre ve canlılar üzerindeki toksik etkileri [29].

Çizelge 2.1: Seçilen ağır metallerin, antropojenik kaynaklarının, DSÖ'ye göre geçici maksimum tolere edilebilir günlük alım miktarının (PMTDI), semptomların ve hastalıkların karşılaştırılması [31].

Ağır metal	Antropojenik Kaynaklar	PMTDI (mgL⁻¹)	Belirtiler ve Hastalıklar
As	Pestisitler, biyo katı maddeler, endüstriyel atıkların bertarafı, madencilik faaliyetleri, yem katkı maddeleri, böcek öldürücüler, seramikler, veteriner ilaçları, metalurji, herbisitler, elektronik bileşenler, elektrik üretimi, tabaklama ve tekstil	0.01	Arsenikosis, mesane kanseri, deri, akciğerler ve böbrekler
Cd	Petrol arıtma, elektro kaplama ve alaşım endüstrisi, nikel-kadmiyum piller, kömür yakma, plastik stabilizatörler	0.003	Anfizem, hipertansiyon, nefropati, diabetes mellitus, iskelet malformasyonu
Cr	Pigmentler, kimyasallar, elektrokaplama, kıyı işlemleri, ahşap işleme, veri depolama, tekstil ve deri tabaklama, metalurji	0.05	Alerjik reaksiyonlar, deri döküntüsü, burun tahrişleri, burun kanaması, ülser, bağışıklık sistemini zayıflatan genetik materyal değişikliği, böbrek ve karaciğer hasarı, kanser
Co	Yarı iletkenler, nükleer tıp, emaye ve cam üzerine boyama, taşlama taşları, porselen, hidrometreler, elektrokaplama, havacılık malzemeleri, Li-ion pillerin hazırlanması	0.002	Felç, ishal, akciğer tahrişi, kemik kusurları, düşük tansiyon, hücrelerde genetik değişiklikler
Cu	Madencilik işlemleri, kimyasal ve farmasötik ekipman, mutfak gereçleri, kağıt imalatı	1.5	Menkes, Wilson, Alzheimer, Parkinson hastalıkları, göz ve karaciğere zarar, kusma, kramplar, kasılmalar
Fe	Demir ve çelik endüstrileri, madencilik, metal korozyonu	--	Hemokromatoz, göz bozukluğu, kanser ve kalp hastalıkları
Pb	Yakıtlar, elektronik ürünlerin imalatı, metal işleme, boya pigmentleri, elektrokaplama, deri tabaklama ve madencilik	0.01	Üreme sistemi hasarı, merkezi sinir sistemi hasarı, karaciğer ve böbrek hastalıkları
Hg	Madencilik işlemleri, tabakhaneler, diş dolgusu, lehimler, Hg buhar lambaları, metal kaplama tesisleri, amalgamasyon, katalizörler, ilaçlar, redresörler, mantar öldürücüler	0.001	Böbrek, akciğer ve göz hastalıkları, deri dermatiti, sinir sistemi disfonksiyonu
Mn	Demir boruların korozyonu, manganlı çelik üretimi, ferromangan alaşımları	0.5	Uyuşukluk, titreme, psikolojik rahatsızlıklar, solunum yolu enfeksiyonları
Ni	Nikel çeliği, demir dışı alaşımlar, süper alaşımlar, elektro kaplama, alnico mıknatıslar, madeni paralar, mikrofon kapsülleri, şarj edilebilir piller, sıhhi tesisat armatürleri üzerine kaplama, katalizörler, diş ve cerrahi protezler	0.02	Anemi, ishal, ensefalopati, hepatit, akciğer ve böbrek hasarı, gastrointestinal distres, pulmoner fibroz, renal ödem, deri dermatiti, merkezi sinir sistemi disfonksiyonu.
Zn	Piller, pigmentler, Zn alaşımları, kauçuk endüstrisi, kimya endüstrisi, boyalar, kutular, korozyon önleyici kaplama	3	Depresyon, uyuşukluk, solunum güçlüğü, iştah kaybı, ishal, baş ağrısı

2.1.1 Atık su arıtma teknikleri

Genel olarak atık su, inatçı organik kirleticiler ve toksik inorganik kirleticileri içerir. Atık su arıtımı için, (i) Fiziksel (ii) Kimyasal (iii) Biyolojik olarak sınıflandırılabilir, avantajları ve dezavantajları ile birlikte birçok teknik vardır. Bunlar arasında, farmasötikler, kimyasallar ve boyalar dahil olmak üzere yaygın organik kirleticiler, tam mineralizasyonu sağlamak için biyokimyasal bozunma yöntemi ile uzaklaştırılabilir. Biyolojik teknik, atık su arıtımı için ucuz ve çevre dostu bir strateji olarak yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, uzun bir işleme döngüsüne ve bazı kirleticiler için düşük uzaklaştırma verimliliğine sahiptir. Bunun aksine, birçok kirletici için yüksek bozunma etkinliği gösteren kimyasal teknik büyük ilgi görmüştür. Çeşitli kimyasal yöntemler arasında, gelişmiş oksidasyon süreçleri (AOP'ler), kirletici uzaklaştırma için en etkili yaklaşımlardır. AOP'ler, makromolekülleri daha küçük ve daha az zararlı maddelere parçalayan veya hatta makromolekülleri su ve karbondioksit'e tamamen mineralleştiren bir dizi reaksiyona neden olmak için yerinde üretilen hidroksil radikallerini (OH) veya diğer güçlü oksitleyici türleri kullanan teknolojiler olarak tanımlanır. UVC ışını (H_2O_2 -UV), Fenton işlemi, foto-Fenton işlemi, ozon ve ozon gibi farklı AOP'ler atık suyu arıtmak için tabanlı süreç (O_3 , O_3 / UV, O_3 / H_2O_2) ve fotokataliz geliştirilmiştir. Fotokataliz, güneş enerjisini yüksek düzeyde reaktif türlerin üretimine dönüştürerek su kirliliğini ve enerji sıkıntısını çözebildiğinden, atık su arıtımı için en çok çalışılan AOP'lardan biri olmuştur [27].

Çok sayıda mikroorganizma (mantar, alg, bakteri vb.) ve enzimler, boyaların biyolojik olarak parçalanması ve birikmesi için araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Yosun yok etme yönteminde, yosunlar kendi kendine büyümek için boya partiküllerini tüketirler. Enzim parçalama yönteminde, boya moleküllerini parçalamak için ekstrakte edilen enzim kullanılır. *Bacillus sp.*, *Enterococcus sp.*, *Pseudomonas sp.* boya bozunması için kullanılan bazı aerobik bakterilerdir. Macenta, pararosanilin, malahit yeşili, parlak yeşil kristal menekşe ve etil menekşe gibi bir dizi trifenilmetan boyasının *Kurthia sp* suşu tarafından etkin bir şekilde rengi giderilir (%92-100). Boya ayırma için kullanılan anaerobik bakterilerden bazıları *Escherichia coli*, *Clostridium sp.*, ozonlama, fenton reaksiyonu, elektrokimyasal imha, fotokimyasal ışınlama, ileri oksidasyon prosesi gibi kimyasal teknikler genellikle çeşitli kirleticilerin giderilmesi için kullanılır. Ultraviyole ışınlama yönteminde, kirli sudaki kirletici partikülleri parçalamak için UV ışığı kullanılır.

Atık suyu arıtmak için boya partiküllerini tamamen su ve karbondioksit'e dönüştüren birçok oksitleyici ajan kullanılır ve katalizörler kullanılarak oksidasyon hızı daha da arttırılabilir. Fenton reaktifi, çözünür ve çözünmeyen kirleticileri atık sulardan uzaklaştırır, ancak dispers ve tekne boya ları, uzun işlem süresi gerektirdiği ve yüksek oranda demir çamuru ürettiği için bu yöntemle ayrılamaz. Elektrokimyasal imha yöntemi, boya atık suyunu arıtmak için çözünmeyen anotları kullanır. Kimyasal kirleticileri ayırma yöntemleri, pahalı olmaları, enerji tüketmeleri ve zehirli ikincil kirleticilerin üretimi fazladan bir sorunu oluşturması nedeniyle ticari olarak daha az etkilidir. Adsorpsiyon, ters ozmoz, çöktürme veya flokülasyon, ışınlama, membran filtrasyonu, iyon değişimi, nano filtrasyon veya ultra filtrasyon vb. gibi çeşitli geleneksel fiziksel kirletici giderme yöntemleri vardır. Bu yöntemlerin tümü, biyolojik veya kimyasal kirleticileri giderme yöntemlerinden daha az miktarda kimyasal gerektirir. Ters ozmoz, suyun bir tarafta kirleticileri diğer tarafta suyu ayıran çok ince bir zardan geçirildiği basınçla belirlenen sistemdir. Işınlama yöntemi, kontamine sudan kirleticileri çıkarmak için UV ışını kullanır ve laboratuvar düzeyinde faydalıdır. İyon değiştirme tekniği, yüksek kalitede arıtılmış su üretir, ancak seçilen kirleticiler için etkilidir. İyileştirme yöntemleri arasında adsorpsiyon tekniği verimli, çevre dostu, kullanımı kolay ve uygun maliyetlidir. Organik kirleticilerden farklı olarak, ağır metaller tarafından temsil edilen inorganik kirleticiler biyolojik olarak parçalanmaz ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir. Atık su ağır metallerinden H-bağlama, iyon değişimi, kompleksleşme, n- π etkileşimleri vb. ile çözünür ve çözünmeyen bileşikler dahil olmak üzere organik, inorganik ve biyolojik maddeler gibi bir dizi kirletici maddeyi uzaklaştırabilir. Adsorpsiyon mekanizması, adsorban ve adsorbat benzeri yüzeyin özelliklerine, yüzeydeki fonksiyonel bölgelere, adsorbe eden molekül/iyonların etkileşim davranışına bağlıdır [32]. Ağır metali sulu ortamdan verimli bir şekilde çıkarmak için, çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu ve elektrokimyasal teknolojiler gibi çeşitli teknikler önerilmiştir. Kullanılan yaklaşımların seçimi genellikle maliyetler, verimlilik, güvenilirlik, fizibilite, çevresel etki, pratiklik ve işletme zorluklarına dayanır. Çizelge 2.2, atık su arıtımında kullanılan birkaç geleneksel tekniğin avantajlarını ve dezavantajlarını göstermektedir. Bununla birlikte, bu yöntemlerin düşük verimlilik, yetersiz uzaklaştırma, hassas çalışma koşulları, yüksek enerji gereksinimleri ve maliyetli bertaraf prosedürleri gibi bazı dezavantajları vardır [33].

Yöntemler arasında adsorpsiyon tekniği, operasyon ve tasarım süreçlerindeki esnekliğinin bir sonucu olarak ön plana çıkmaktadır ve ağır metallerin atık suda toksisite, biyolojik bulunabilirliği ve taşınması üzerinde önemli etkiye sahip olduğu görölmektedir. Katı sorbent üzerine adsorpsiyonun üç ana adımı, kirletici maddenin sulu çözeltiden emici yüzeye taşınmasını, katı yüzeye adsorpsiyonunu ve sorbent partikül içinde taşınmasını içerir. Yüklü kirleticiler, elektrostatik çekim kuvveti yoluyla zıt yüklü adsorbanlar üzerinde adsorbe olma eğilimindedir. Ağır metaller, yüzey hidroksili veya diğer fonksiyonel gruplar için güçlü afinite gösterir. Adsorpsiyon, desorpsiyon süreci (adsorbat iyonlarının adsorban yüzeyden transfer edildiği ters adsorpsiyon süreci) ile birlikte olduğu için genellikle geri döndürülebilir olduğundan, adsorbanlar birden fazla kullanım için yeniden üretilebilir, bu da onu yüksek kalite üretmek için uygun maliyetli ve yüksek verimli bir proses haline getirir [28].

Çizelge 2.2: Atık su arıtımında kullanılan bazı geleneksel tekniklerin avantajlarını ve dezavantajları [33]

Proses	Ana Özellikleri	Avantajlar	Dezavantajlar
İyon değişimi	Reçinelerin veya adsorbanların kullanımı Tahribatsız süreç	Reçineler rejenere edilebildiğinden yüksek rejenerasyon etkili ve hızlı süreç Uygun reçineler kirleticilerle karşı seçici olabilir Sürekli ve toplu akış için uygulanabilir	Büyük hacimler, büyük sütünlar gerektirir Organik madde ve partiküllerle kirlenen boncuklar (fizyokimyasal ön işlem gerektirir) Atık pH'a duyarlı Seçici reçinelerin sınırlı ticari kullanımı vardır
Kimyasal çökeltme	Kirleticilerin alınması ve oluşan katıların ayrılması	Uygun maliyetli (ör. basit ekipman kullanır) Florür ve metal giderimi için verimli Kimyasal oksijen talebini önemli ölçüde azaltın	Büyük çamur üretim hacmi, taşıma ve bertaraf sorunları yaratır Düşük konsantrasyonlu metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkisiz Metaller karmaşık oksidasyon adımı gerektirir
Membran filtrasyonu	Yarı geçirgen bariyer kullanarak tahribatsız ayırma	Küçük alan gerektirir Karmaşık olmayan, verimli ve hızlı süreç Kimyasal gerekmez Nispeten daha az katı atık üretin Çok çeşitli gerçek uygulamalar	Yüksek enerji gereksinimleri Yüksek işletme ve bakım maliyetleri Membran üzerinde hızlı kirlenme Sınırlı akış oranları
Pıhtılaşma / Flokülasyon	Kirleticilerin alınması ve oluşan ürünlerin ayrılması	Basit süreç Düşük sermaye maliyeti Askıdaki katılar ve koloidal partiküller için son derece verimli Bakteriyel inaktivasyon yeteneği Atık su geri dönüşümü için ortak	Yeniden kullanılamayan pıhtılaştırıcıların ve topaklaştırıcıların eklenmesini gerektirir Arsenik'in kötü şekilde uzaklaştırılması Büyük nesil çamur hacmi
Solvent ekstraksiyonu	Solvent ekleyerek ayırma teknolojisi	Yüksek miktarda kirleticilerle içeren büyük ölçekli işlemler için kullanın Nispeten düşük işletme maliyetleri Prosesin basit izlenmesi ve kontrolü	Yüksek sermaye maliyeti (ekipman) Aşamaların eklenmesi, düşük atık kalitesine neden olur Sulu akıntıların olası çapraz kontaminasyonu Organik çözücü kullanımı oldukça toksik olabilir
Biyolojik yöntemler	Saf veya karışık biyolojik kültürlerin uygulanması	Ortadan kaldırmada verimli biyolojik olarak parçalanabilen organik madde (NH_4^+ , NH_3 , demir) Biyokimyasal oksijen ihtiyacının ve askıda katı maddelerin yüksek oranda uzaklaştırılması Genel olarak halk tarafından kabul edilen mikroorganizmaların (beyaz mantar) kullanımı	Optimal olarak elverişli bir koşul veya ortam oluşturmak için gerekli Nispeten yavaş süreç Biyolojik olarak parçalanamayan veya toksik bileşiklerin ön işlemden geçirilmesini gerektirebilir Mikrobiyolojik mekanizmaların karmaşıklığı
Adsorpsiyon	Kimyasal veya fiziksel etkileşim yoluyla katı yüzeyde sıvı kavramasından atomları, iyonları veya molekülleri içeren kütle transferi süreci	Hızlı kinetik ile yüksek etkili adsorpsiyon süreci Basit ekipman gerektirir Çok çeşitli hedef kirleticiler Geniş ticari ürün yelpazesi	Yöntemler seçici değildir Ticari aktif karbon gibi nispeten yüksek malzeme maliyeti Bazı tür adsorban gerektirir Rejenerasyon pahalıdır ve adsorban kaybına neden olabilir

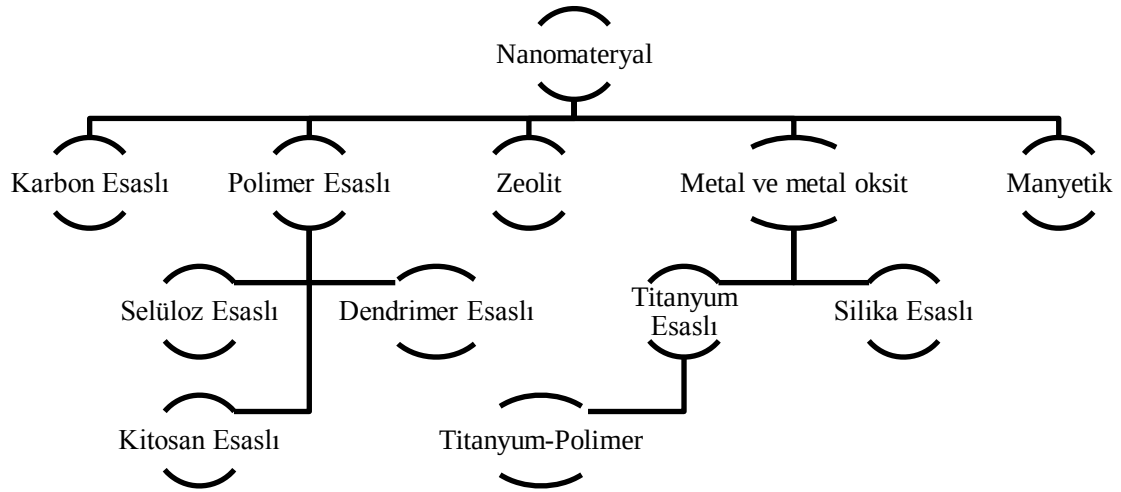
2.1.2 Atık suların giderimi için nanoteknolojinin kullanımı

Su, dünyanın en bol doğal kaynağı olmasına rağmen, insanların tüketimine sunulan suyun sadece %1'i kadardır. Artan temiz su fiyatları, çeşitli iklimsel ve çevresel koşulların yanı sıra dünya genelinde katlanarak artan nüfus nedeniyle, yaklaşık 1,1 milyar insan için yeterli miktarda tatlı suya erişilememekte ve su yetersizliği çekilmektedir (DSÖ raporu 2015) [34]. Dünyanın şu anda karşı karşıya olduğu en büyük sorun, arıtılmamış kanalizasyon, tarımsal atıklar ve endüstriyel atıkların vb. bertarafı nedeniyle temiz suyun kirlenmesidir. BM'nin yakın tarihli bir raporu, arıtılmış ve tatlı suyun mevcudiyetinin yirmi birinci yüzyılda küresel bir sorun haline geleceğini belirtmiştir. Kirlenmiş su, suyu tüketime uygun olmayan ve başka bir amaç için bırakılmayan organik ve inorganik maddelerin varlığından başka bir şey değildir. DSÖ'nün (Dünya Sağlık Örgütü) son raporunda, her yıl yaklaşık 1,7 milyon kişinin kirliliği nedeniyle hayatını kaybettiği ve yaklaşık 4 milyar kişinin su kaynaklı hastalıklar nedeniyle çeşitli sağlık sorunları gösterdiği belirtilmiştir [35]. Bu kirlenmiş suyu arıtmak için geleneksel fiziksel (eleme, çökeltme, sıyırma, havalandırma), kimyasal (pıhtılaştırma, topaklaştırma, çökeltme, elektrokimyasal süreç) ve biyolojik yöntemler (aerobik/anaerobik bozunma, enzim arıtma) kullanılmış; ancak bu yöntemlerin genellikle su kalitesi standartlarını karşılamada daha az verimli olduğu düşünülmektedir [36]. Daha doğrusu, bu teknolojilerin oksijen difüzyon dirençleri, stabil lagünlerin kurulmasını gerektirmesi, toksik bileşenlerle çamurun serbest bırakılması, eksik kirleticilerin uzaklaştırılması, yüksek enerji, işlem maliyeti ve çalışması için zaman gerektirmesi gibi belirli dezavantajları vardır [37]. Biyolojik arıtma işleminin yavaş, mikroplar için toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin varlığı gibi sınırlamaları vardır [38]. Kirleticileri uzaklaştırmak ve böylece fazları değiştirmek için filtrasyon gibi fiziksel işlemler kullanılabilir, ancak bu değişiklik çevre için toksik ve bertarafı çok zor olan büyük miktarda çamurun salınmasına neden olmuştur. Su teknolojisinde mevcut olan farklı yöntemler göz önünde bulundurularak atık su arıtma prosesi için güvenilir ve sürdürülebilir teknolojiler geliştirilmelidir [35]. Nanoteknoloji, düşük işletme maliyeti ile kirleticileri verimli bir şekilde ortadan kaldırmak için alternatif ve en uygun teknolojiyi sağlayan gelişmekte olan bir alan olarak kabul edilmektedir [39]. Nanomalzemeler boyut olarak çok küçüktür ve birkaç nanometre ile 100 nm'den daha küçük ölçülerdedir ve tüm dünyada çeşitli çevresel sorunlara umut verici çözümler sağlayabilmektedir.

Nanotelleri, nanotüpleri, filmleri, partikülleri, kolloidleri ve kuantum noktalarını içeren farklı nanomalzeme formları mevcuttur. Bu nanomalzemeler, atıklarda bulunan çeşitli kirleticilerin arıtılmasında çok yönlü, yüzey aktif ve ekolojik olarak güvenli vb. gibi çeşitli çekici özelliklere sahiptir. Nano-malzemesler, atık su arıtma sürecindeki önemli rollerini dört farklı nano-fotokatalizör, nanomotor, nano-membran ve nano-sorbent formunda gösterebilirler. Çok sayıda literatür çalışması, nano-sorbentlerin hazırlanmasını ve kirleticilerin atık sudan uzaklaştırılmasındaki etkinliklerini göstermiştir [35]. Sentezlenen nanosorbentlerin, yüzeyde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip kimyasal olarak aktif bölgelere sahip olduğu varsayılmaktadır. Bunlar genellikle karbon bazlı, grafen bazlı, silika bazlı, metal oksit bazlı ve kompozit malzemeler gibi kategorilere ayrılabilir [40]. Öte yandan, organik kirleticileri atık sudan ayrıştırmak için birkaç nano boyutlu fotokatalizör sentezlenmiştir ve organik kirleticilerin kimyasal oksidasyonuna aracılık etmek için elektrokatalistler, fenton bazlı katalizörler ve antimikrobiyal özelliklere sahip katalizörler olarak kategorize edilebilir. Ayrıca nanomembranlar, kirleticileri gidermek ve ayrıca suyun kalitesini iyileştirmek için basınçla çalışan sistemi kullanır. Farklı membran filtrasyon türleri de mevcuttur, aralarında nano filtrasyonun (NF) boyut, düşük maliyet, yüksek verimlilik, kullanım kolaylığı ve küçük gözenekliliği nedeniyle endüstrilerde atık su arıtımı için en iyisi olduğu kabul edilir. Çeşitli raporlar, toksik ağır metal iyonlarının, organik ve inorganik kirleticilerin ve bazı zararlı mikroorganizmaların bu yaklaşımlar kullanılarak uzaklaştırıldığını göstermiştir [35,41-45].

2.2 Nanomateryal Yüzeyine Ağır Metal iyonlarının Adsorpsiyonu

Son yıllarda, atık sudan ağır metallerin uzaklaştırılması, zeolit, karbonlu, polimer bazlı, kitosan, ferrit, manyetik, metal oksit, bimetallik, metalik vb. gibi farklı nanomateryaller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanomalzemeler kullanılarak atık sudan çıkan ağır metaller yüzeylerinde adsorpsiyon tekniği ile elde edilir [46].



Şekil 2.2: Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan nanomateriyaller

2.2.1. Karbon esaslı nanomalzemeler

İşlevselleştirilmiş karbon nanomalzemeler, atık su arıtımı için geniş ölçeklerde kullanılmalarına izin veren benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı toksik metaller için en umut verici adsorbanlardan biri olarak kabul edilir. Olağanüstü fiziksel, kimyasal, optik, mekanik ve termal özelliklerinden dolayı bilim camiasında ve mühendislikte büyük ilgi görmüşlerdir. Son yıllarda, grafen, karbon bazlı nanokompozit ve karbon nanotüpler gibi çeşitli karbon bazlı nanomateriyaller kullanılarak farklı tipteki kirleticiler uzaklaştırıldı. Su arıtımı için kullanılan en önemli karbon bazlı nanomalzemelerden biri grafendir. Karbon nanotüpler, sp^2 'ye bağlı karbon atomlarından oluşan silindirik bir nanoyapıya sahipken, bir atom kalınlığında düzlemsel sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşan en ince iki boyutlu malzemedir. Grafen, sulu çözeltide, grafen oksit (GO) yüzeyinde oksijen fonksiyonel gruplarının varlığından kaynaklanan yüksek hidrofilik eğiliminden kaynaklanan yüksek bir dağılım gösterir. GO yüzeyi üzerindeki geniş yüzey alanı ve fonksiyonel grupların varlığı, onu su detoksifikasyonu için umut verici bir malzeme haline getirmektedir [46].

2.2.2 Zeolit nanomalzemeler

Zeolitlerin yüksek gözenekliliği, atık sudan toksik metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmalarına izin verir. Silisyum ve alüminyum iyonları arasındaki negatif yük, alkali toprak ve alkali metallerin çerçevelerindeki hareketi ile dengelenebilir.

Bununla birlikte, zeolitlerin nanopartikülleri, aktif ve geniş yüzey alanları nedeniyle verimli bir şekilde adsorpsiyon için kullanılmaktadır [46].

2.2.3 Polimer esaslı nanomalzemeler

Polimerlerle (selüloz, kitosan, vb.) doldurulmuş nanofibröz membranların yüksek yüzey alanı, küçük arayüzey gözenek boyutu ve şelasyon adsorpsiyon kapasitelerini artıran yüksek gaz geçirgenliği gibi çevresel iyileştirmede uygulanmasını pek çok faktör geliştirir. Basit bozunma davranışları, uyarlanabilir yüzey fonksiyonel grupları ve mükemmel mukavemet iskeletleri nedeniyle adsorpsiyon işlemi için mükemmel bir seçimdir. Polimerlerle doldurulmuş nanomembranlar, nüfuz edilen toksik metallerin şelatlandığı SO_3H , COOH ve NH_2 gibi mevcut fonksiyonel kısımlardan kaynaklanan yüksek bir seçiciliğe ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir [46].

2.2.3.1 Selüloz esaslı nanomalzemeler

Bilim insanları, selüloz gibi biyopolimer bazlı adsorbanlar kullanarak toksik ağır metallerin uzaklaştırılmasını test ettiler. Choi ve diğ.(2020) selüloz nanofiberleri elektrospun selüloz asetat nanolifler deasetilasyon işlemi ile sentezleyen ve ardından esterleştirme reaksiyonu tiyol grubu ile nanoliflerin işlevselleştirilmesini sağladılar [47]. Adsorpsiyon kapasitesine sahip Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılan bu polimer bazlı adsorban, sırasıyla 22.0, 45.9 ve 49 mgg^{-1} 'ye eşit olan langmuir izotermiyle belirlenmiştir. Metal iyonlarının giderilmesi, iki yüzey tiyol grubu ve iki değerlikli metaller arasındaki kompleksleşme reaksiyonu yoluyla, bu sentezlenmiş işlevselleştirilmiş nanomateryalin su temizleme işlemi gerçekleşti [48].

2.2.3.2 Dendrimer tabanlı nanomalzemeler

Toksik metallerin uzaklaştırılması, bu toksik maddeleri kuvvetle şelatlamak için fonksiyonel gruplara sahip organik polimerler kullanılarak verimli bir şekilde başarılmıştır [49]. Bu sistem, fonksiyonel kollara sahip polimerik destekten oluşmaktadır. Bu temelde, sudan yüksek adsorpsiyon kapasiteli Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Cd^{2+} 'nin eliminasyonu için süper adsorban polimer hidrojel sentezinde farklı oranlarda akrilamid ve akrilik asit kullanılmıştır. Kadmiyum ve nikel iyonlarına yönelik adsorpsiyon verimliliği, polimerik destekten küçük katyonların kolay nüfuz etmesi ve fonksiyonel kollarla kolayca kenetlenebilmesi nedeniyle bakır ve kobalt iyonlarından daha düşüktür.

Bu daha yüksek nesil dendrimerler, nikel iyonlarının sudan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasına olanak tanıyan dış tarafta daha fazla dış fonksiyonel gruba sahiptir [50].

2.2.3.3 Kitosan esaslı nanomalzemeler

Kitosan, rastgele dağıtılmış β - (1 $\rightarrow$ 4) -bağlı D-glukozamin (deasetile birim) ve N-asetil-D-glukozaminden (asetillenmiş birim) oluşan doğrusal bir polisakkarittir. Karideslerin ve diğer kabukluların kitin kabuklarının sodyum hidroksit gibi alkali bir madde ile işlenmesiyle yapılır.

Kitosan, kompleksleşme reaksiyonu yoluyla farklı metallerle etkileşime girebilen biyolojik olarak uyumlu, toksik olmayan ve hidrofilik bir polimerdir. Bu kompleksleşme reaksiyonu, kitosan yüzeyi üzerinde amino fonksiyonel grupların varlığından dolayı kolayca meydana gelir. Kitosanın bu işlevselleştirilmesi, adsorpsiyon kapasitesini, seçiciliğini, mekanik özelliklerini ve düşük pH'ta stabilitesini geliştirmek için farklı malzemelerle bağlantı yoluyla gerçekleşir. Örneğin kitosan, 3 boyutlu hiyerarşik olarak gözenekli bir yapıya sahip nitrojen katkılı karbon malzemelerin sentezi için bir karbon ve nitrojen kaynağı olarak kullanılmıştır. Yüzey oksijen ve nitrojen fonksiyonel grupları ve metalik iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimler yoluyla kadmiyum ve kurşun iyonlarının sudan elimine edilmesi için test edilmiştir. Bu nedenle şelasyon süreci, bu nanoadsorbent üzerinden kemisorpsiyondur [51].

2.2.4 Manyetik nanomalzemeler

Gelişmiş nanomalzemeler, manyetik nanomalzemelerin, kolayca manyetik ayırmayı ve toksik metallerin daha iyi uzaklaştırılmasını sağlayan ana sınıf olduğu çeşitli sınıflara sahiptir. Bu nanomateryal sınıfı, ayırmadan sonra bu sınıfa ekolojik faydalar ve çevresel iyileştirmede geniş uygulamalar sağlayan mükemmel geri dönüştürülebilirlik sunar. Boyut küçüldükçe, bu nanomalzemelerin özellikleri önemli ölçüde değişir. Manyetik olmayan nanomalzemelerin su arıtmasındaki etkinliği, sert ayrışmaları ve küçük yüzey alanları nedeniyle manyetik nanomalzemelerden daha düşüktür. Bununla birlikte, manyetik nanomalzemeler kolayca dağılır, daha az toksiktir, inert kimyasal davranışa sahiptir ve geniş bir yüzey alanına sahiptir. Manyetik nanomalzemelerin bu özellikleri, onları uygun maliyetli, verimli ve su arıtma için sadık kılar. Böylece, bu nanomateryaller kullanılarak ağır metallerin uzaklaştırılması etkin bir şekilde başarılır. Bu sınıfın önemli bir unsuru, yeniden kullanılabilirlik, ayırma, hızlı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayan demir oksit nanomalzemelerdir [46].

2.2.5 Metal oksitler ve metal esaslı nanomalzemeler

Son zamanlarda, sudan ağır metallerin çıkarılması, metal oksitler ve metaller kullanılarak art arda gerçekleştirildi. Bununla birlikte, kararsız, kümelenmiş ve işlenmiş ortamdan ayrılmaları çok zordur, bu nedenle bunların su arıtmada kullanımı yaygın değildir. Bu sorunlar, ayrılmalarını kolaylaştırmak ve kümelenme sorunlarını önlemek için kararlılıklarını artırmak için işlevselleştirme süreci yoluyla aşılr. Su arıtma için en önemli nanopartiküllerden biri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, indirgeme özellikleri, toksik olmaması, yüksek yüzey alanı ve yüksek stabilitesi nedeniyle sıfır değerlikli nano demir FeO'dur. Birçok çalışma, sudan toksik metallerin uzaklaştırılması için FeO'nun kullanıldığını bildirmiştir. Metal oksitler nanopartiküller, manyetizmalarına göre manyetik ve manyetik olmayan metal oksitler nanopartiküller olarak sınıflandırıldı. Manyetik olmayan nanopartiküller metal oksitler üzerinde sudan ağır metal uzaklaştırması, Ti, Mn, Cu, Fe, Al, Ce, Zn, vb. oksitleri içerir. Alümina (Al_2O_3), ağır metallerin uzaklaştırılması için bir başka önemli metal oksit nano adsorbenttir. Alümina, toprakta doğal olarak bulunan birçok yapısal form χ , θ , γ , β ve α 'ya sahiptir [52]. Doğal α - Al_2O_3 adsorban, geleneksel yöntemlerde yüksek stabiliteye sahiptir [53]. Al_2O_3 , yüksek elektrik yalıtımı, korozyon ve su direnci, basınç dayanımı ve ısı iletkenlik gibi ilginç özelliklere ve mükemmel adsorban olarak kullanılmasına izin veren güçlü atomlar arası bağlanmasına sahiptir [54]. Alümina adsorpsiyon kapasitesi, metalik nanopartiküller ile kombinasyon yoluyla da geliştirilebilir. Metal oksitler adsorpsiyon kapasiteleri, yüzey aktif maddelerle modifikasyon yoluyla geliştirilebilir. Bu nedenle, alümina nanopartiküllerinin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu, nanopartikül aglomerasyonunu inhibe ederek ve dolayısıyla daha iyi adsorpsiyon kapasitesi için yüzey alanlarını artırarak geliştirilmiştir [46].

2.2.5.1 Silika esaslı nanomalzemeler

Silika bazlı nanomalzemelerin belirli gözenek boyutu, yönetilebilir yüzey karakterleri ve yüksek yüzey alanı gibi istisnai özellikleri, bu nanomalzemeleri suyun ağır metallerden detoksifikasyonu için önemli bir metal oksit sınıfı haline getirmiştir. Ek olarak, bu nanoadsorbentler, tiol ve amino grupları ile modifiye edildiğinde metallerle karşı gelişmiş seçicilik ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ek olarak, çevre dostudur ve toksik değildirler, bu da su ıslahındaki uygulamalarını arttırır [46].

2.2.5.2 Titanyum esaslı nanomalzemeler

Titanyum oksit/titanya (TiO_2) toksik olmaması, mükemmel biyomateryal kullanımı ve kimyasal stabilitesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu özelliklerinden dolayı ambalaj malzemelerinde fotokatalitik antimikrobiyal madde, UV dayanımlı malzeme, yüksek kırılma indeksli malzemeler vb. olarak sıklıkla kullanılmaktadır. TiO_2 nanoparçacıkları, TiO_2 'nin bu özel özelliklerinden dolayı araştırmacıların da ilgisini çekmektedir. Günümüzde TiO_2 NP yüklü nanokompozitlerin, farmasötiklerin üretimini, kozmetik ürünlerini, düzenlenmiş ilaç dağıtım sistemlerini, güneş pillerini, fotokataliz için kimyasal algılamayı, su arıtmayı içeren geniş bir uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir [55].

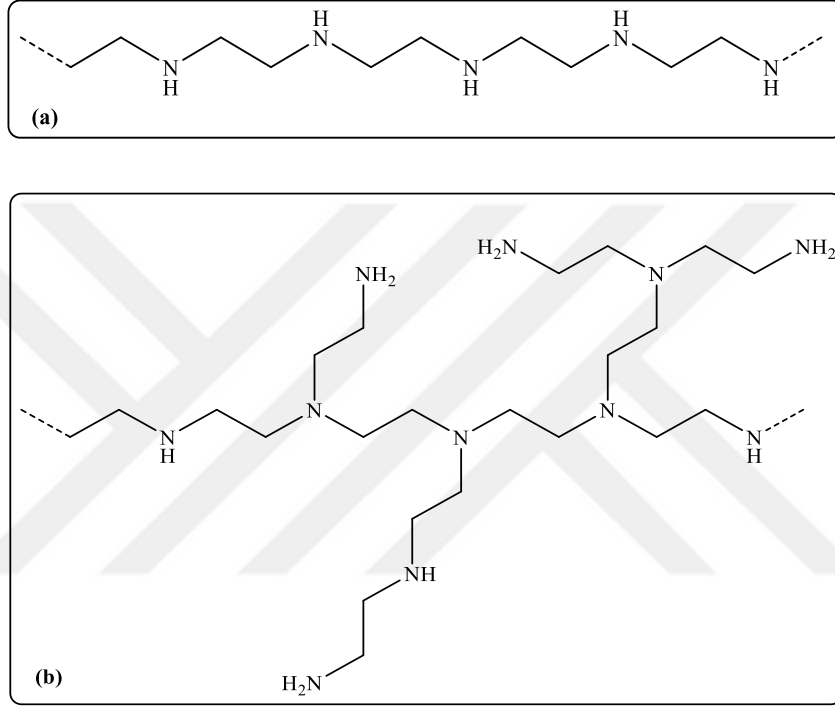
TiO_2 /polimer kompozit nanomalzemeler

Son çalışmalar, polimerlerin seramik ve metal oksit nanomalzemelere kıyasla mükemmel elektron hareketliliği ile üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. CP'ler, TiO_2 ve diğer yarı iletken malzemelerin elektriksel iletkenliğini, korozyon direncini, çevresel kararlılığını, güneş enerjisi transferini fotokatalitik aktivitesini ve adsorpsiyon verimliliğini iyileştirebilir. Ayrıca çevresel kararlılığı ve foto-korozyon direncini de geliştirirler. Foto-duyarlılaştırıcılar, inorganik (TiO_2) ve organik (polimer) arayüzeyde yük ayırma verimliliğini büyük ölçüde artırır ve polimer ile TiO_2 arasında sinerjik etkileşimler sağlar [56]. Ağır metallerin adsorpsiyonu amacıyla TiO_2 ile kompozit oluşturan polimerlerden PEI tez kapsamında çalışıldığı için aşağıda yapısı ve kullanım alanları ile ilgili bilgi verilmiştir.

Polietilenimin

PEI, zincir mimarisine göre dallanmış ve lineer PEI'lere ayrılmaktadır. Ticari dallı PEI'ler, katalizör olarak bir protonik asit ile su veya su-alkol karışımı içinde aziridinin (etilen imin) katyonik halka açma polimerizasyonu ile elde edilir. Dallanmış PEI, suda yüksek katyonik yük yoğunluğuna ve dallı bir yapıya sahip olan, birincil, ikincil ve üçüncül amin grupları içeren bir poliamindir. Dallanmış PEI'ler, su arıtma topaklaştırıcıları, kağıt üretimi, tekstil işlemede boya fiksasyonu, pigment dağıtıcı, kaplamalar, basınca duyarlı yapıştırıcılar ve benzeri gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna karşılık, lineer polioksazolinin asidik ve bazik koşullarda hidrolizinden elde edilen lineer PEI'ler, lineer yapısı nedeniyle oldukça kristallidir. Dallanmış olandan farklı olarak, lineer PEI sadece ikincil aminden oluşur [57].

Lineer PEI'nin kristal yapısından dolayı oda sıcaklığında su ve normal organik çözücüler (metanol hariç) içinde çözülmesi zordur. Doğrusal PEI zincirleri, anhidratta paralel dizi oluşturarak çift sarmallı bir sarmal yapıyı benimserken, tüm-trans düzlemsel-zikzak biçimleri hemihidrat, seskihidrat ve dehidrat için tamamen uzatılmış biçim tarafından benimsenir. Dallanmış PEI'nin endüstriyel ve akademik araştırma alanlarındaki geniş uygulamalarıyla karşılaştırıldığında, lineer PEI'nin sadece laboratuvarında çok sınırlı bir alanda kullanıldığı görülmektedir [57].



Şekil 2.3: Lineer (a) ve dallanmış (b) PEI'nin kimyasal yapısı

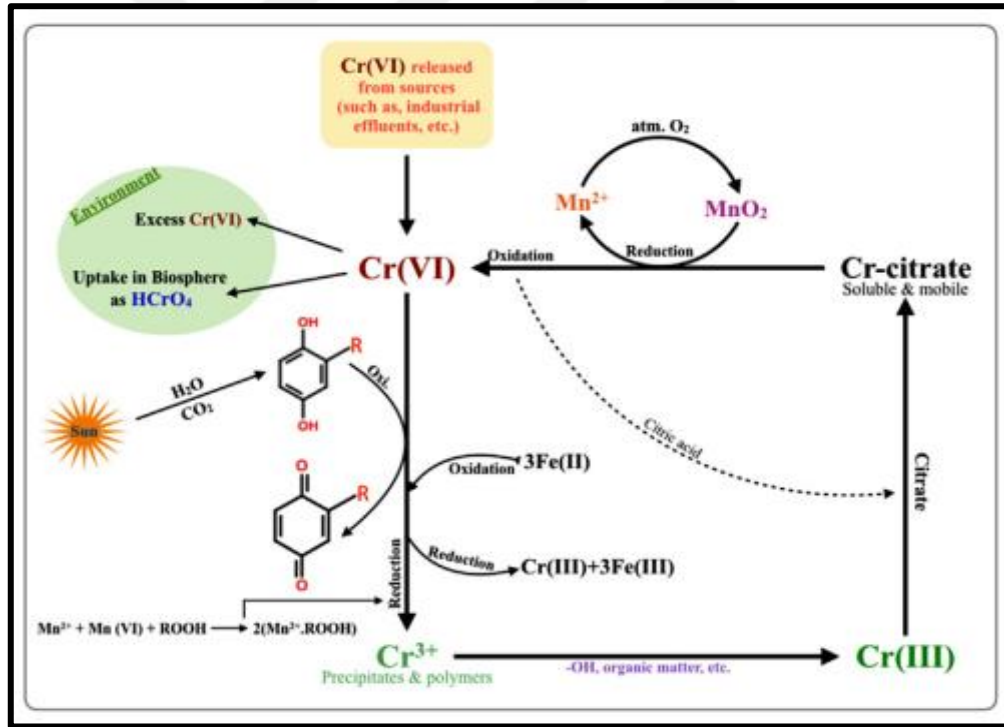
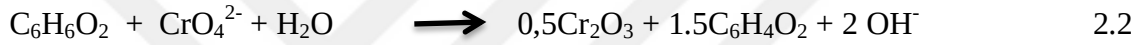
2.3 Ağır Metal Kirlilik olarak Kromun Doğal Oluşumu ve Kimyası

Cr, yer kabuğunda doğal olarak kromit cevheri şeklinde bulunan sert, çelik gri bir metaldir. Bir geçiş metalidir ve grubun ilk elemanı olarak periyodik tablodaki grup VI'ya aittir. Cr^{2+} ile Cr^{6+} arasında değişen çeşitli oksidasyon durumlarında bulunur. Bu durumlar arasında Cr^{3+} ve Cr^{6+} en yaygın olanıdır ve oldukça karardır. Doğal olarak Cr, hava, su ve toprak dahil her türlü çevresel bileşende ancak eser miktarlarda bulunur [10].

2.3.1 Krom döngüsü

Kromun aynı anda oksidasyonu ve indirgenmesi, krom döngüsünün en dikkat çekici gerçeğidir. Cr^{3+} iyonu, mangan oksit (MnO_2) (1) ile topraklarda ve tortularda kendiliğinden Cr^{6+} iyonuna oksitlenirken, Cr^{6+} iyonunun Cr^{3+} iyonuna indirgenmesi, çeşitli indirgenmiş toprak karbon bileşikleri (2) ile gerçekleşir.

Toprakta bulunan Cr^{3+} iyonu ve Cr^{6+} iyonunun kimyasal ve fiziksel özellikleri nispeten zıttır, Cr^{3+} iyonu; daha az hareketli, oldukça kararlı ve neredeyse toksik değildir, Cr^{6+} iyonu ise hareketli, reaktif ve toksiktir. Cr^{6+} iyonu, Cr^{3+} iyonunun oksidasyonu nedeniyle çevrede doğal olarak bulunur. Ancak, çeşitli endüstriyel atıklar tarafından artan konsantrasyon salındığında, bu biyosferde alınan ve toksisiteye yol açan aşırı Cr^{6+} iyonu değerine yol açar. Şekil 2.4, çevredeki doğal Cr döngüsünü göstermektedir [10].

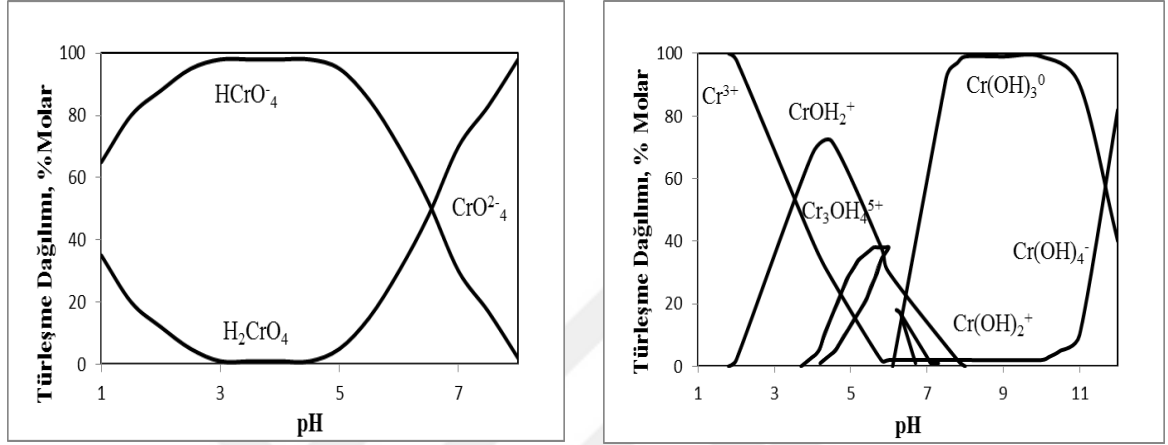


Şekil 2.4; Krom döngüsü [10].

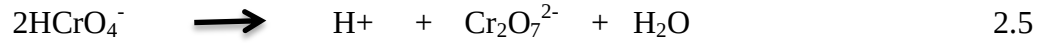
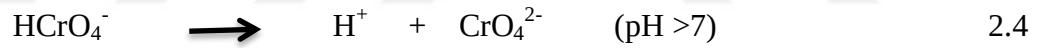
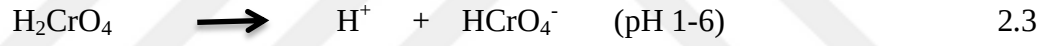
2.3.2 Cr spesiasyonu (türlemesi)

Cr^{6+} iyonu oksitleyici koşullar altında baskın iken Cr^{3+} iyonu indirgeyici koşullar altında baskındır. Sulu çözelti içinde Cr^{6+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 ve HCrO_4^- gibi birkaç tür iyonları oluşturabilir.

Bu dağılım, çözeltinin pH'ına, toplam Cr konsantrasyonuna, oksitleyici ve indirgeyici bileşiklerin varlığına, redoks potansiyeline ve redoks reaksiyonlarının kinetiğine bağlıdır. Çözeltinin pH'ı 7'nin üzerindeyse CrO_4^{2-} , Cr^{6+} konsantrasyonundan bağımsız olarak var olan tek iyondur. Oysa HCrO_4^- , 1-6 pH aralığında baskın türdür [58]. Sulu çözeltide bulunan Cr^{6+} iyonu ve Cr^{3+} iyonu kompleksleri için türleşme diyagramı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Sulu çözeltide bulunan Cr^{6+} ve Cr^{3+} kompleksleri için türleşme diyagramı [59-60].



Cr^{6+} , Cr^{3+} 'den daha fazla çözünür olduğundan, su ve toprakta yüksek hareketliliğe sahiptir, bu da prokaryotik ve ökaryotik hücrelerin alımını daha uygun hale getirir.

2.3.3 Kromun neden olduğu kirlenme

Cr, korozyona dayanıklı kalitesi ve sertliği nedeniyle muazzam endüstriyel uygulamalara sahiptir. Metalurji, elektrokaplama, tabaklama, ahşap koruma, paslanmaz çelik üretimi, boya, pigment, kağıt hamuru ve kağıt üretimi gibi çeşitli endüstrilerde geniş ölçekte kullanılmaktadır [61]. Bu endüstrilerden kaynaklanan atıklar (örn. çamur, uçucu kül, cüruf, vb.), çevredeki önemli bir Cr^{6+} kaynağıdır [10].

Dünyanın önde gelen ülkelerinde yüzey suyundaki toplam Cr konsantrasyonunda, izin verilebilir sınırlarından, yani yaklaşık $0.5-2 \mu\text{g L}^{-1}$ 'den oldukça yüksek bir artış olmuştur [54]. $84 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0.2-44 \mu\text{g L}^{-1}$ 'e kadar toplam krom içeriği, sırasıyla ABD (US EPA, 1987) ve Orta Kanada (İçme suyu kalitesi kılavuzu, Dünya Sağlık Örgütü, 1996) yüzey sularında bulunmuştur.

Endüstriyel atıklar, yıkımın ardından bataklık alanları geri kazanmak, tank setlerinde ve şantiyelerde dolgu yapmak için birçok yerde dolgu malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Kirlenmiş topraktan yer altı sularına Cr^{6+} sızması, önemli bir sağlık tehlikesi oluşturan Cr^{6+} konsantrasyonunu yükseltir. Tabakhaneler, derileri bronzlaştırmak için (hayvan derileri) Cr bileşikleri kullanan en büyük endüstrilerden biridir ve bu nedenle kontaminasyonuna en büyük katkıda bulunanlardır. İşlemden kullanılan Cr tamamen deri tarafından alınmaz ve büyük bir kısmı atık suya karışır. Dünyanın dört bir yanındaki tabakhaneler tarafından yılda yaklaşık 40 milyon ton atık, başlıca ağır metal kirleticileri olan Cr içeren üretilmektedir ve bir arıtma yapılmadan bertaraf edilmektedir. Avustralya'da (Megharaj ve diğ., 2003), Bangladeş'te (Park ve diğ., 2000) ve Hindistan'da (Thacker ve Datta, 2006) tabakhane atıklarının bertarafı nedeniyle verimli tarım arazilerinin ve su kütlelerinin ciddi şekilde kirlendiği gözlemlenmiştir [63-55]. US EPA'ya (2010) göre, Cr^{6+} dahil tüm Cr formları için izin verilen konsantrasyon $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ 'dir. Toksik bölge tanımlama programı, dünya çapında 300'den fazla Cr ile kontamine olmuş bölge tanımlamıştır. 'Pure earth, krom maruziyetinin yaklaşık 16 milyon insanı etkilediğini tahmin etmektedir [10,66].

2.3.4 Kromun toksisitesi

Memelilerde normal şeker, lipit ve protein metabolizması için gerekli olan Cr, hayvanların ve insanların beslenmesinde önemli bir mikro besin maddesi haline gelir. Bitki ve mikroorganizmaların metabolik yollarında bilinen bir Cr gereksinimi yoktur. Yüksek Cr seviyeleri her zaman toksik olsa da, toksisite seviyesi oksidasyon durumuna bağlıdır [10].

Cr^{6+} iyonları, ishal, ülserler, göz ve cilt tahrişleri, böbrek disfonksiyonu ve akciğer kansinomu gibi insan ve hayvan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkilere neden olduğu için oldukça toksik olarak kabul edilir [67]. Sadece yüksek oranda kanserojen ve mutajenik değil, aynı zamanda doğum kusurlarına ve üreme sağlığında azalmaya neden olduğu da bilinmektedir. Yüksek miktarda Cr^{6+} hayvanlarda ve insanlarda ölüme neden olabilir. Sıçanlarda, oral toksisite için LD50'nin Cr^{6+} için $50-100 \text{ mg kg}^{-1}$ ve Cr^{3+} için $1900-3000 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında olduğu bulunmuştur [68]. Prokaryotlarda ve ökaryotlarda Cr^{6+} toksisitesinin ana mekanizması, serbest radikallerin neden olan hücrelerde Cr^{6+} indirgenmesi, ardından bu doğrudan DNA değişiklikleri ve diğer toksik etkilerin neden olan hücre zarı boyunca kolay difüzyonu ile ilgilidir. Hücresel zarın Cr^{3+} komplekslerine geçirimsizliği, onu Cr^{6+} 'dan yaklaşık 10 ila 100 kat daha az toksik hale getirir.

Bununla birlikte, Cr^{6+} 'nın indirgenmesinden kaynaklanan hücre içi Cr^{3+} , mutajenik potansiyeli tam olarak bilinmeyen amino asit nükleotit kompleksleri oluşturur [69]. Prokaryotların Cr^{6+} 'ya ökaryotlardan daha dirençli olduğu bilinmektedir. Günlük ortalama Cr alımının havadan, sudan ve gıdalardan sırasıyla <0.2-0.4, 2.0 ve 60 mg olduğu tahmin edilmektedir. Cr inhalasyonu burun delinmesine neden olarak solunum yolu hastalıkları riskini artırabilir. Makalelerin çoğu Cr^{6+} , Cr^{3+} 'ün toksik etkilerine dayanmasına rağmen, daha az toksik olmasına rağmen lenfosit DNA'sına zarar verdiği bildirilmiştir [70]. Cr^{6+} ayrıca besin alımı ve fotosentezde bir azalma ile ilişkilidir, bu da bitkilerin yavaş büyümesine yol açar. Çeşitli fizyolojik, morfolojik, biyokimyasal süreçleri ciddi şekilde etkiler ve bitki hücrelerinde reaktif oksijen türlerinin oluşumunu tetikler. Cr'nin toksisitesi bitkilerde kloroz ve nekroz şeklinde gösterilir [71]. Ek olarak, bir besin zincirinde dolaşırken canlı dokularda biyolojik olarak birikme eğilimi, kirli alanlardan uzaklaştırılması için bir endişe düzeyini artırır [72]. Kornhauser ve diğ. (2002) vücutta aşırı Cr birikimine bağlı olarak tabakhane işçilerinin demir metabolizmasının olumsuz etkilerini bildirmişlerdir [73].

2.3.5 Cr iyonlarının adsorban yüzeyine tutunma mekanizması

Mekanizma I

Sulu çözeltinin pH'ı, Cr türlemesini ve aktif fonksiyonel grupların ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) ayrışmasını etkiler. Bu nedenle, Cr adsorpsiyonu kritik olarak çözelti pH'ı ile ilişkilidir. Hidroksil gruplarının varlığı talaş, çam yaprakları, *Eichornia crassipes* biyokütlesi, Jatropha küspesinde doğrulanmıştır; Bengal kabuğunun lignoselülozik kısımlarında, prina ve modifiye kızılçam talaşı içinde hidroksil ve karboksil grupları; buğday kepeği ve pirinç samanı kalıntılarında lignoselülozik gruplar halinde karboksil ve bir bitki biyokütlesindeki amid grupları şeklindedir. Düşük pH'ta, lignoselülozik materyalin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar protonlanır ve itme kuvvetlerinin sonucu olarak kationik türlerin yaklaşımını kısıtlar. pH arttıkça protonlama derecesi azalır ve fonksiyonel gruplar negatif olarak yüklenir ($\text{pH} > \text{pKa}$). Sulu Cr^{6+} beş ana tür olarak mevcuttur: H_2CrO_4 ; HCrO_4^- ; CrO_4^{2-} ; HCr_2O_7^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Çözelti pH değerleri 2.0 ile 6.0 arasında, Cr^{6+} iyonları muhtemelen HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ türleri olarak çözelti halindedir, daha düşük pH'ta ($\text{pH} < 2.0$) başlıca türler $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ dir. Bu anyonik türler, biyosorbentin protonlanmış aktif bölgelerine adsorbe edilebilir.

Adsorpsiyon kısımları için HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve OH^- anyonlarının rekabeti nedeniyle, 6.0'dan yüksek pH değerlerinde Cr^{6+} için hiçbir adsorpsiyonu yoktur. Birçok çalışma, Cr^{6+} 'nın, adsorbent ve anyonik Cr^{6+} türleri arasındaki pozitif yüklü adsorpsiyon kısımları arasında bir adsorpsiyon işlemi yoluyla materyaller tarafından sulu çözeltilerden çıkarıldığını bildirmiştir [74].

Mekanizma II

Günümüzde, "adsorpsiyona bağlı indirgeme" reaksiyonu, asidik koşullar altında doğal materyaller tarafından Cr^{6+} adsorpsiyonunun gerçek mekanizması olarak yaygın şekilde kabul edilmektedir. Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesi, Cr^{6+} 'nın canlı bitkiler, sulak alan bitkileri, bakteriler, biyokütle, pirinç kabuğu, ölü fugal biyokütle, lif özü ve yulaf yan ürünleri ile asidik koşullar altında adsorbe edilmesinden sonra gerçekleşir. Park ve diğ. Cr^{6+} 'nın çözeltiden hem doğrudan hem de dolaylı indirgeme mekanizmaları yoluyla doğal materyal ile çıkarılabileceğini bildirdiler:

(i) Doğrudan indirgeme mekanizması: Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesi, sulu fazda, Cr^{6+} 'dan daha düşük indirgeme potansiyeli değerlerine sahip materyalin elektron verici grupları ile temas yoluyla meydana gelir. Cr^{3+} iyonları sulu çözelti içinde kalır veya materyalde bulunan Cr bağlayıcı gruplarla kompleksler oluşturur.

(ii) Dolaylı azaltma mekanizması 3 adımdan oluşur:

(a) anyonik Cr^{6+} 'nın amino ve karboksil grupları gibi materyal yüzeydeki pozitif yüklü gruplara bağlanması,

(b) komşu elektron verici gruplar tarafından Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesi ve

(c) pozitif yüklü Cr^{3+} ile biyomateriyal yüzeydeki pozitif yüklü gruplar arasındaki itmeye bağlı olarak Cr^{3+} 'ün sulu faza salınması veya Cr^{3+} 'ün komşu gruplarla kompleksleşmesi [74].

Amino ve karboksil grupları, dolaylı indirgeme (a) adımıyla yer alır. Materyalde az sayıda elektron verici grup veya sulu fazda proton varsa Cr^{6+} materyal yüzeyine bağlı kalır. Cr^{6+} uzaklaştırma oranı, Cr^{6+} konsantrasyonu ve materyal dozu arttığında redoks reaksiyonunun endotermik doğası nedeniyle (birinci dereceden kinetik) artar. Sıcaklıktaki artış Cr^{6+} giderme oranını artırır, doğrudan veya dolaylı mekanizmanın oluşumu sorpsiyon sistemine bağlıdır: pH, sıcaklık, biyomateriyal türü ve metal konsantrasyonu [74].

Protonlar reaksiyonda yer aldığından pH'nın etkisi her iki mekanizmada da çok önemlidir. Düşük bir pH, materyal yüzeyini, amino ve karboksil grupları protonlanırken pozitif yüklü hale getirir ve sulu fazdan anyonik Cr^{6+} uzaklaştırma oranını artırır. Cr^{6+} azalması ile H^+ tüketimi, çözelti pH'nın yükselmesine neden olur. Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} e indirgenmesi için protonların ve elektronların (materyaldeki elektron verici gruplar tarafından sağlanan) gerekli olduğunu belirtmek önemlidir.

Sorbentlerde bulunan elektron verici gruplarla ilgili bilgiler azdır. Bu grupların belirlenmesi, kirlenmiş sulardan Cr^{6+} uzaklaştırılması için yeni materyallerin seçiminde yardımcı olacaktır. Malzemelerde tiyol, fenolik ve karboksilik fonksiyonel gruplar elektron verici gruplar olarak rapor edilmiştir [74].

2.4 Sulu Çözeltiden Cr^{6+} Toksik İyonunu Uzaklaştırma Teknikleri

Günümüzde, ekonomik ve endüstriyel gelişme nedeniyle, ağır metallerle kirlenmiş su önemli bir endişe kaynağıdır ve akut küresel çevre sorunlarından biridir. Altı değerlikli krom, eser konsantrasyonlarda bile bakteriler, hayvanlar, bitkiler ve insanlar için yüksek toksisiteye sahip önemli bir metal iyon kirleticidir. Potansiyel olarak kanserojen ve mutajeniktir ve canlı organizmalar için ciddi bir tehdit oluşturabilir, bu nedenle Cr^{6+} 'nın çevreye salınmadan önce verimli bir şekilde uzaklaştırılması, hem biyolojik hem de çevresel açıdan önemli bir konu haline gelmiştir. Halen, Cr^{6+} giderimi ve atık sudan geri dönüşümü için çok sayıda teknik çalışılmıştır. Cr^{6+} 'nın yukarıda bahsedilen ciddi sağlık etkileri nedeniyle, Cr^{6+} iyonları içeren su ve atık suyun çevreye salınmadan önce arıtılması veya daha az toksik formlara dönüştürülmesi gerekir. Bu rejimlerde Cr^{6+} 'yı sulu çözeltilerden çıkarmak için adsorpsiyon, fotokatalitik, membran teknolojisi, iyon değişimi, pıhtılaşma vb. gibi çeşitli yaklaşımlardan yararlanılmıştır. Son yıllarda, alternatif bir tedavi olarak adsorpsiyon süreci, yüksek krom bağlama kapasitelerine sahip düşük maliyetli adsorbanlar bulmak için yoğun ilgi çekmiştir.

Karbon bazlı malzemeler, mineral, organik veya biyolojik köken, biyosorbentler, tarımsal atıklar, polimerik malzemeler ve benzerleri dahil olmak üzere çok çeşitli adsorbanlar çalışılmıştır. Membran filtrasyonu, elektrot tedavisi ve fotokataliz de son zamanlarda etkili teknikler olarak Cr^{6+} tedavisi için giderek daha fazla kullanılmaktadır [75].

2.4.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sulu çözeltilerden altı değerlikli krom dahil olmak üzere metal iyonlarının uzaklaştırılması için verimli ve en uygun tekniktir. Bugüne kadar araştırmacılar, Cr^{6+} 'nın su ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve seçiciliğe sahip uygun adsorbanlar bulmaya çalışıyorlardı; ayrıca karbon bazlı malzemeler, nanopartiküller, polimerler ve biyosorbentler dahil çok çeşitli adsorbanlar üzerinde çalışmışlardır. Bununla birlikte, bu adsorbanlar kendi doğal formlarında kullanılmıştır, ancak kimyasal yapıyı değiştirerek, çapraz bağlama, aşılama vb. yoluyla modifikasyonları, son zamanlarda oldukça aktif adsorbanların mühendisliğine büyük ilgi çekmiştir. Cr^{6+} ve adsorbanlar için önerilen dört mekanik etkileşim vardır:

- i) anyonik Cr^{6+} türleri ve pozitif yüklü işlevsel adsorban grupları (örneğin, COOH_2^+ veya NH_4^+) arasındaki elektrostatik kuvvetler yoluyla adsorpsiyon;
- ii) Cr^{6+} 'nın adsorbanın yüzeyine adsorpsiyonu ve ardından Cr^{3+} 'e tamamen indirgenmesi;
- iii) bir Cr^{6+} fraksiyonunun adsorpsiyonu ve başka bir fraksiyonun Cr^{3+} 'e indirgenmesini takiben Cr^{3+} adsorpsiyonu; ve
- iv) bir Cr^{6+} fraksiyonunun adsorpsiyonu ve diğer fraksiyonun Cr^{3+} 'e dönüştürülmesi, ardından bunların solüsyona geri salınması.

Cr^{6+} 'nin Cr^{3+} 'e doğrudan dönüşümü elektronlarını (O, S ve N) vermesiyle gerçekleştirilebilirken Cr^{6+} iyonları adsorpsiyon bölgelerine eklenir. Özellikle, Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesi, adsorban yüzeyinde Fe^{2+} gibi katyonların varlığıyla artırılabilir. Öte yandan, adsorpsiyon sahalarındaki bitişik fonksiyonel gruplardan gelen elektronlar, bağlı Cr^{6+} 'nın indirgenmesine yardımcı olabilir. Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesiyle, adsorpsiyon alanları dönüştürülür (oksitlenir) ve adsorbanların yeniden kullanılabilirliğini engeller. Elektrostatik çekim, iyonik bağlanma ve hidrojen bağlanması gibi Cr^{6+} iyonları ve sorbentler arasındaki kimyasal çekimlere bağlı olarak, sorbent eğilimi ve kapasitesi çözelti pH'ına ve rakip iyonların ve moleküllerin varlığı/yokluğuna göre değişebilir. Son zamanlarda, karbon bazlı malzemeler (aktif karbonlar, karbon nanotüpler, grafen, vb), polimerler, silika bazlı adsorbanlar, polisakkaritler, manyetik demir oksitler, nanomalzemeler, polianilin bazlı adsorbanlar, metal-organik çerçeveler, doğal mineraller, biyosorbentler dahil sulu çözeltilerden Cr^{6+} 'ya doğru farklı adsorbanların uygulanmasına odaklanan çalışmalar mevcuttur [75].

2.4.2 Membran teknolojisi

Membran filtrasyonu, metal iyon atık sularının arıtılmasında önemli bir ilgi görmüştür ve Cr^{6+} iyonlarının giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz dahil olmak üzere gözenek boyutuna göre kategorize edilen çeşitli membran türleri kullanılmıştır [75].

2.4.3 Fotokatalizör

Cr^{6+} iyonu'nun katalitik ve fotokatalitik indirgenmesi, hiçbir tehlikeli kimyasal üretimi olmaksızın oldukça etkili ve düşük maliyetli bir yaklaşımdır. UV, güneş ve özellikle görünür ışık ışınlaması altında Cr^{6+} iyonu azaltımı için oldukça aktif fotokatalizörler bulmak için büyük çabalar harcanmıştır. Bu amaçla TiO_2 , WO_3 , SnS_2 , CdS , CuS , Ag_2S , metalorganik çerçeveler ve diğer birçok fotokatalizör kullanılmıştır, ancak çoğunlukla yavaş bir indirgeme oranından ve zayıf indirgeme etkinliğinden muzdariptir [75].

2.4.3.1 TiO_2

TiO_2 , düşük maliyeti, dayanıklılığı, düşük toksisitesi, hidrofilikliği ve mükemmel kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı nedeniyle Cr^{6+} redüksiyonu için yaygın olarak kullanılan bir iletken fotokatalizördür. Ancak, dar bant aralığı (Örn = 3.0-3.2 eV) ve işlem sonrası zor ayrılma gibi bazı önemli dezavantajları vardır. TiO_2 gibi fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitesi büyük ölçüde arayüzey reaksiyonuna bağlıdır. Bu bağlamda, Cr^{6+} 'nın azaltılması; (i) Yüzey aktif kısımlarda adsorpsiyon, (ii) Foto indirgeme ve (iii) Yüzey desorpsiyonu gerekir. TiO_2 üzerindeki fotokatalitik uzaklaştırma işleminin mekanizması, rekombinasyonu önlemek için yakalanacak üretilen elektron/boşluk çiftlerini içerir [75].

2.4.4 Elektrokimyasal arıtma

Çok yönlülük, hız, maliyet ve enerji verimliliği, çevresel uyumluluk ve güvenlik gibi avantajları nedeniyle, atık su arıtmada alternatif teknoloji olarak elektrokimyasal süreçler büyük ilgi görmektedir. Bu işlemlerin verimliliği, yoğunluk, kütle taşınımı, su bileşimi ve akım gibi elektrodal zeme ve hücre parametrelerine bağlıdır. Elektrokoagülasyon, elektroedüksiyon, elektrodializ ve elektrodeiyonizasyon gibi Cr^{6+} iyonu tedavisi için mevcut çeşitli elektrokimyasal teknikler uygulanmaktadır [75].

2.4.4.1 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon (EC), kirleticileri sudan uzaklaştırmak için etkili bir teknolojidir; bu sayede, askıdaki partikülleri dengeleştirmek ve kirletici maddelerin elektrik yükünü birlikte pıhtılaşması için nötralize etmek için metal plakalarda elektrik akımı kullanılır. Düşük sıcaklık ve bulanıklıkta yerel atık su arıtma tesisleri için nispeten küçük reaktörlere ihtiyaç duyar. Cr^{6+} 'nın EC tedavisi, iki aşama içerir:

- 1) Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgemesi (doğrudan ve dolaylı) ve
- 2) Cr^{3+} 'ün hidroksit olarak çökeltilmesi / ayrılması.

Bu amaç için elektrot malzemesi olarak yaygın olarak alüminyum, demir, paslanmaz çelik ve yumuşak çelik kullanılmıştır [75].

2.4.5 Mikrobiyal uygulamalar

Mikroorganizmalar, çeşitli kirleticileri azaltabilir ve bunları sulu ortamdan veya atık sudan uzaklaştırabilir. Mikroorganizmalar, daha düşük bir oksidasyon durumundan daha toksik olan metalik ve metaloid bileşikler daha yüksek bir oksidasyon durumunda azaltabilir. Bu bağlamda, çeşitli mikroorganizmalar kullanılarak Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e mikrobiyal indirgenmesi, hem aerobik hem de anaerobik işlemlerde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Anaerobik biyoremediasyondan farklı olarak, mikrobiyal reaksiyonların aerobik süreçte ilerlemesi için oksijen gerekirken, bakteriler sırasıyla bir elektron vericisi ve elektron alıcısı olarak bir karbon substratı ve oksijeni kullanır. Anaerobik metabolizmada oksijen, bir elektron alıcısı olarak CO_2 , nitrat, sülfat, organik bileşikler veya oksitlenmiş malzemelerle değiştirilebilir. Mikrobiyal Cr^{6+} uzaklaştırma genellikle üç aşamadan oluşur: (i) Cr^{6+} 'nın hücre yüzeyine bağlanması, (ii) Cr^{6+} hücreye translokasyonu ve (iii) Cr^{6+} 'yı Cr^{3+} 'e indirgeme [74].

2.4.6 Mikrobiyal yakıt hücresi

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MFC'ler), mikrobiyolojik olarak katalize edilmiş indirgeme reaksiyonunu bir biyokatot ile birleştirerek atık su ve atıktan enerji üreten ucuz biyoreaktörlerdir. Elektrokimyasal olarak aktif mikroorganizmaları hem katot hem de anotta katalitik merkezler olarak kullanan biyokatot MFC'ler, sulu çözeltilerden Cr^{6+} biyoremediasyonunda ve işlem sırasında eşzamanlı elektrik üretiminde büyük potansiyel gösterdi.

Tandukar ve diğ. (2009) grafit plaka elektrotları kullanarak biyokatot MFC ile biyolojik Cr^{6+} indirgemisini inceledi ve sırasıyla substrat ve tek harici karbon kaynağı olarak anot ve katot bölmesine asetat ve bikarbonat sağlandı [76]. 80 mgL^{-1} 'den daha düşük başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonlarında nispeten hızlı Cr^{6+} azalması gözlemlendiler, bu arada indirgeme oranı, başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonu arttıkça azaldı. Elde ettikleri sonuçlar, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökeltisinin tüm Cr^{6+} uzaklaştırılmasını doğrulamıştır [75].

2.4.7 Flotasyon

Yerçekimine dayalı bir ayırma işlemi olarak flotasyon, hızı, basitliği, yüksek ayırma verimleri, yüksek geri kazanım ve seçici ayırma nedeniyle ekonomik atık su arıtımında (yani metal iyonlarının geri kazanımı, iyonların seçici olarak ayrılması) yaygın olarak kullanılmaktadır. Mineral işlemde kaynaklanan kabarcık bağlanması ile metal iyon ayırma formundaki sıvı faza uygulanabilir. Metal iyonlarının uzaklaştırılmasına yönelik başlıca yüzdürme işlemleri arasında iyon yüzdürme, çözünmüş hava yüzdürme ve çökeltme-yüzdürme yer alır. İki elektroflotasyon ve elektroklorinasyon tekniğinin bir kombinasyonu, tezgah ölçekli deneylerde, Cr^{6+} ve florürün ön arıtılmış asidik yarı iletken atıklardan aynı anda uzaklaştırılması için tasarlanmıştır. Yüzdürme süresi, kolektör tipi ve konsantrasyonu, ilk Cr^{6+} konsantrasyonu, ilave ajitasyon, pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık, proseste önemli parametrelerdir [75].

2.4.8 İyon değişimi

Katı ve sıvı fazlar arasında tersine çevrilebilir bir iyon değişimini içeren iyon değişim süreci, Cr^{6+} giderimi için büyük ilgi gören popüler bir fizikokimyasal yöntemdir. Bu bağlamda, birkaç iyon değişim reçinesi çalışılmıştır. Sentetik bir Dowex 2-X4 iyon değişim reçinesi kullanarak gerçek kaplama atık suyundan %100 Cr^{6+} iyonu uzaklaştırmayı başarmışlardır. Güçlü bazik anyon reçinesi, anyonik değiştiriciler olarak kolonlarda hidroksit formunda kullanılmıştır. Ambersep 132, dört aşamalı bir iyon değişim işleminde sentetik kaplama solüsyonundan kromik asidin geri kazanılması için uygulanan bir başka sentetik iyon değişim reçinesidir. [75].

2.5 Adsorpsiyon Üzerine Çeşitli Fizikokimyasal Süreçlerin Etkisi

2.5.1 Ağır metal adsorpsiyonunda parametreler

Katılarda sıvı faz adsorpsiyon işleminin etkinliği, adsorban özellikleri (yüzey alanı, gözenek yapısı, yüzeyin kimyası, partikül boyutu vb.) ve adsorbat özelliklerini (moleküler ağırlık, moleküler yapı, moleküler boyut, polarite vb.) içeren bir dizi parametreye bağlıdır. [77]. Çözelti pH'ı, sıcaklık, temas süresi, ilk çözelti konsantrasyonu ve diğer iyonların varlığı gibi birçok fizikokimyasal faktör de adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbat/adsorban etkileşimini etkiler.

Bu parametrelerin incelenmesi, belirli bir adsorbatın (ağır metal veya boya) etkili adsorpsiyonu için kullanılacak hammadde (adsorban) ve hazırlama koşullarının seçilmesinde temel öneme sahip olan adsorpsiyon mekanizması hakkında değerli bilgiler verebilir.

Çözelti pH'ının etkisi

Atık su arıtımında, sulu çözeltilerde adsorban kimyasını ve adsorbanın yüzey özelliklerini etkileyerek adsorpsiyon verimliliği üzerinde hayati bir rol oynayan ilk ve belki de en önemli parametre çözelti pH'sı olduğu çok fazla makalede bildirilmektedir [78]. Bu nedenle, adsorpsiyon olayında, adsorbanın yüzey bağlanma bölgeleri üzerindeki etkisi, adsorbent fonksiyonel grupları üzerindeki karşı iyonların konsantrasyonu ve reaksiyon sırasında adsorbatın iyonlaşma derecesi nedeniyle sulu çözeltinin pH'ı önemlidir [79]. Bu nedenle, sulu bir sistemde, metallerin ve boyaların adsorpsiyon kapasitesi, H^+/OH^- 'nin potansiyel belirleyici iyonlar olduğu çözeltinin pH'ına bağlıdır. Hem adsorban hem de adsorbatın fonksiyonel grupları, çözelti pH'ına bağlı olarak çözeltilerde farklı yüzey yükleri üretmek için protonlanabilir veya protosuzlaştırılabilir [80]. Bu, yüklü adsorbatlar ve adsorbanlar arasında elektrostatik çekim veya itme ile sonuçlanır. Genel olarak, çözelti pH'ı arttıkça, anyonik metallerin veya asidik boyalarınki azalırken, katyonik metallerin veya bazik boyaların biyosorptif olarak uzaklaştırılması artar. Bazı durumlarda, daha yüksek bir pH, katyonik metallerin çökmesine neden olarak bu durumda nötr koşulları gerekli kılar [81]. Daha yüksek çözelti pH'ına sahip geliştirilmiş metal iyonu adsorpsiyonu, metal iyon bağlanması için ligandların miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır. pH arttıkça, H^+ iyonlarının sayısı artar ve metal bağlama kapasitesi için daha fazla değiştirilebilir katyon kullanılabilir hale gelir.

Ayrıca, düşük pH'ta, hidronyum ve pozitif yüklü metal iyonları arasında rekabet meydana gelir ve metal iyonu adsorpsiyonu azalır. Yüksek çözelti pH'ında, negatif yüklü adsorban yüzey ile adsorbat molekülleri arasında elektrostatik itme bulunur, böylece anyonik boyaların adsorpsiyon kapasitesi ve çıkarılma yüzdesi azalır [82].

İlk adsorbat konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisi

Ağır metal ve boya çıkarmanın adsorptif mekanizması, sorbent bazlı su teknolojisinin geliştirilmesi için büyük önem taşır ve özellikle ağır metal iyonlarının ve organik boyaların başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Genel olarak, ilk adsorbat konsantrasyonunun arttırılması, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon alanlarının doygunluğundan kaynaklanabilecek ağır metallerin veya boyaların çıkarılma yüzdesini azaltmaya yol açar [83]. Sulu çözelti içinde, ilk adsorbat konsantrasyonu (metal iyonları veya boyalar), sulu ve katı faz arasındaki adsorbatın tüm kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için itici gücü sağlar. Düşük konsantrasyonlarda, adsorpsiyon alanları mevcut adsorbatları daha hızlı aldıkça adsorpsiyon kapasitesi artar ve bu nedenle daha yüksek konsantrasyonlarda adsorbatın partikül içi difüzyonla sorbent yüzeyine yayılması gerekir [84]. Ayrıca, çözünen moleküller arasındaki sterik itme, adsorpsiyon sürecini yavaşlatabilir. Bununla birlikte, ilk adsorpsiyon aşamalarından sonra, adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri için adsorbat molekülleri arasında bir rekabet meydana gelir ve bu da adsorpsiyon oranında bir azalmaya neden olur [85]. Bu nedenle, genel olarak, ağır metal ve boya çıkarmanın daha yüksek yüzdesinin, başlangıçtaki çözünen konsantrasyondaki bir artışla azaldığı bilinmektedir.

Çözelti sıcaklığının etkisi

Çözelti sıcaklığı, adsorpsiyon işlemlerinin dengesini ve oranını etkileyerek adsorpsiyon üzerinde önemli bir rol oynar. Genel olarak, artan sıcaklıkla artan adsorpsiyon kapasitesi endotermik bir proses olarak bilinir ve çözelti sıcaklığındaki artışla azalan adsorpsiyon kapasitesi, doğası gereği ekzotermik olarak adlandırılır. Sıcaklıktaki artış, genellikle adsorbat (ağır metaller veya boyalar) moleküllerinin hareketliliğini, kinetik enerjilerindeki artış ve sorbatın parçacık içi difüzyon hızının artması ile artırır [86]. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalması, artan sıcaklığa bağlı olarak adsorbat türleri ile adsorpsiyonun adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler arasındaki adsorptif kuvvetlerin azalmasına neden olabilir [87].

Adsorban dozajının etkisi

Adsorban dozajı ayrıca adsorpsiyon sisteminin ekonomik optimizasyonu için önemli bir parametredir. Genel olarak, ağır metallerin ve boyaların çıkarılma yüzdesi, artan adsorban kütlesi ile artar. Daha yüksek adsorban dozajında bu daha yüksek temizleme etkinliği, adsorban kütlesindeki artıştan kaynaklanan yüzey alanındaki artıştan kaynaklanmaktadır, böylece daha iyi adsorpsiyonu kapsayacak şekilde adsorban üzerindeki aktif değiştirilebilir bağlanma yerlerinin sayısını arttırır [88].

Tuzların varlığının etkisi

Endüstriyel atık su ve doğal su, genellikle suyun kaynağına ve kalitesine bağlı olarak geniş bir konsantrasyon aralığında çözünmüş tuzlar içerir. İyonik maddelerin eklenmesinin, adsorpsiyon ortamına sodyum (Na^+) ve kalsiyum (Ca^{2+}) eklenmesi, arayüz potansiyelini güçlü bir şekilde etkilediğini, adsorbatın (metal iyonları / boyalar) emilimini etkileyen sorbent üzerindeki bağlanma yerleri için adsorbat iyonlarıyla rekabet ettiğini ve böylece adsorpsiyon sürecini etkilediği bilinir [89]. Ağır metaller ve organik boyalar içeren atık su, genellikle daha yüksek tuz konsantrasyonuna sahip olduğundan, bu nedenle, tuzların etkisi, adsorbanlar üzerine ağır metal ve boya adsorpsiyonunda biraz önemlidir. Genel olarak, tuzların varlığında koadsorpsiyon etkisinden dolayı boya adsorpsiyonu azalır ve tuz (NaCl) konsantrasyonlarının artmasıyla adsorpsiyon verimi daha da etkili bir şekilde azalır [90]. Bu olgu aşağıdaki nedenlerden oluşabilir. Birincisi, katyonik boyaların protonlanmış amino grubu, iyonik ortamın klorür iyonları ile etkileşime girebilir ve bunun, sorbent malzemenin negatif yükleriyle potansiyel etkileşime karşı kullanılabilirliğini azaltabilir. Bu nedenle, katyonik boya çözünürlüğü, tuzların toplu faz ilavesinden dolayı azalır. İkinci olarak, anyonik boyalar için, tuzdaki anyonlar, adsorpsiyon bölgelerinde adsorbe edilen boya anyonları ile rekabet edebilir ve adsorpsiyonu azaltabilir. Bu, mekanizmanın esas olarak iyon değişimi olduğunu ve tuz konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon alanlarının aktivitesinin azaldığını belirtmişlerdir [91]. Ayrıca, Gouy-Chapman adsorpsiyon modelinin elektriksel difüze çift katman kalınlığına göre, katı adsorban çözelti içindeki sorbat türleri ile temas halinde olduğunda, bunlar, elektrolitin varlığıyla ve dolayısıyla elektrostatik çekim kuvvetindeki değişimle kalınlığı önemli ölçüde genişleyen elektriksel dağınık bir çift katmanla çevreleneceklerdir. Teorik olarak, adsorban yüzey ile adsorbat iyonları arasındaki elektrostatik kuvvetler çekici olduğunda, iyonik kuvvetteki bir artış adsorpsiyon kapasitesini azaltacaktır. Tersine, elektrostatik çekim itici olduğunda, iyonik güçteki bir artış adsorpsiyonu arttıracaktır [92].

Metal iyonları için, tek değerlikli tuzların mevcudiyetinde adsorpsiyonu azaltma eğilimi ve ayrıca artan tuz konsantrasyonu ile metal iyonu giderme etkinliğinde önemli azalma, literatürde gözlenmektedir. Bu nedenle, metal iyonları ve tuzdan (Na^+) katyonlar arasındaki, sorpsiyon işlemi için adsorban yüzeyinde bulunan aynı bağlanma yerleri için rekabetçi etkiye atfedilebilir. Bunun arkasındaki bir başka neden de, yüzey ile sıvı kütlesi arasındaki denge sabitini değiştiren ve sonuçta adsorpsiyonu etkileyen tuz konsantrasyonundaki (Na^+) artış olabilir. Ek olarak, sorbent ve sorbat arasındaki elektrostatik etkileşim, Na^+ ile taranabilir ve daha yüksek iyonik kuvvet, adsorbanların aktivite katsayısını etkiler [93]. Tuz konsantrasyonundaki artış, arayüzde adsorbe edilmiş moleküller arasındaki denge sabitini değiştirir ve sıvının büyük bölümünde çözünenler nihayetinde adsorpsiyonu etkiler [94].

2.5.2 Adsorban özelliklerinin adsorpsiyon üzerindeki rolü

Adsorbanın fiziksel ve kimyasal yüzey özelliklerinin karakterizasyonu, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini tahmin ederek adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Adsorban materyallerin katkıda bulunan ana karakteristik parametreleri, spesifik yüzey alanı, partikül boyutu, gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi, sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve adsorbanların adsorpsiyon kabiliyetini ve verimliliğini belirleyen yüzey fonksiyonel gruplarının varlığıdır [95]. Ayrıca, her bir karakteristik parametrenin analizi, özelliğin adsorbat türü (boyalar, fenoller, metaller vb.) ile ilgili etkisini gösterebilir. Bu nedenle, organik/inorganik iyonların istenen çıkarımını elde etmek için sorbent-sorbat materyallerinin afinitesini bilmek için sorbent özelliklerinin derinlemesine anlaşılması gerekir. Bu amaçla, adsorban olarak malzemenin etkinliğine ve adsorpsiyon alanındaki uygunluğuna daha fazla karar veren adsorbanın fiziksel ve kimyasal yüzey özelliklerini karakterize etmek için bir dizi analitik teknik ve araç kullanılır [88].

2.5.3 Sentezlenen materyallerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü görüntüler üreterek üç boyutlu katı örnekler üzerinde daha fazla odak derinliği sağlayan adsorban malzemelerin yüzey mikromorfolojik dokusunu incelemek için kullanılır. **X-ışını Kırınım Spektrumu** çalışması yeterli adsorpsiyon için, adsorban malzemelerin kristal yapısını araştırmak ve ölçmek önemli ölçüde önemlidir.

Toz X-ışını kırınımı (XRD), adsorban malzemelerin kristal içeriğini ölçmek, mevcut kristal fazları tanımlamak, kafes düzlemleri arasındaki aralığı belirlemek ve malzeme içindeki kristalitlerin tercihli sırasını ve epitaksiyel büyümesini incelemek için kullanılır. **Partikül Boyutu** Adsorpsiyon işlemi için partikül boyutu ve şeklinin bilinmesi çok önemlidir çünkü adsorban partikül boyutu adsorpsiyon için yüzey alanını etkiler. Genellikle, adsorpsiyon kapasitesi, bir dizi adsorpsiyon sahasının mevcudiyetine bağlı olarak spesifik yüzey alanındaki artışla artar; **gözenek boyutu ve mikro gözenek dağılımı**, adsorbanların bileşimi ve sentezleri için sağlanan ham biyokütle malzemesinin türü ile yakından ilişkilidir. Ayrıca, **partikül boyutu**, partikül materyallerin birçok özelliğini etkiler ve içerik tekdüzeliği, çözünme ve daha da önemlisi adsorpsiyon hızlarının kalitesi ve performansı dahil olmak üzere kritik özelliklerin değerli bir göstergesidir [96].

BET Analizi temelde adsorpsiyon bir yüzey olgusudur ve çeşitli fizikokimyasal proses parametreleri altında adsorban, adsorbat özelliklerine bağlıdır. En önemli adsorban özelliklerinden biri, spesifik yüzey alanıdır, çünkü daha geniş yüzey alanı, adsorbat ve adsorban materyaller arasında daha yüksek etkileşim için daha büyük gözenek hacmi sağlayabilir ve bu da etkili ve verimli adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genellikle, Brunauer – Emmett – Teller (BET) denklemi, bu nedenle BET yüzey alanı olarak bilinen spesifik yüzey alanını hesaplamak için kullanılır. **Sıfır Yük Noktası (pzc)**, adsorpsiyon fenomeni ile ilgili bir kavramdır ve fiziksel kimyada temel öneme sahiptir. Yüzey yükünün sıfır olduğu pH, pHpzc olarak adlandırılır. Değişen pH altındaki adsorpsiyon işleminin mekanizmasını anlamak için sıfır şarj noktası kullanılır. $pH > pH_{pzc}$ 'de katyonların adsorpsiyonu tercih edilirken, $pH < pH_{pzc}$ 'de anyonların adsorpsiyonu tercih edilir [97].

2.5.4 Kesikli adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi ve adsorpsiyon mekanizması

Proses tasarımı ve adsorpsiyon olgusunu kontrol etmek için adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak önemlidir. Kinetik çalışmalar, adsorbat alım hızları ve dış kütle transferi, parçacık içi kütle transferi, çözünen difüzyon ve sonunda tam ölçekli proses operasyonu için en iyi proses koşullarının seçilmesine yol açan adsorptif reaksiyonlar gibi hız kontrol adımları hakkında ayrıntılı bilgi verir.

Bununla birlikte, adsorpsiyon araştırması literatüründe, sorpsiyon mekanizmasını incelemek ve potansiyel hız kontrol adımlarını belirlemek için, adsorpsiyon çalışmalarının çoğunda, aşağıda sunulan parçacık içi difüzyon modeli dahil olmak üzere sözde birinci ve sözde ikinci sıra modelleri kullanılmıştır [88].

2.5.4.1 Sözde Birinci Derece Model

Sözde birinci derece, adsorpsiyon alanlarının işgal oranının, kullanılmayan alanların sayısı ile orantılı olduğunu düşünür. Sözde birinci dereceden modelin doğrusallaştırılmış integral formu genellikle şu şekilde ifade edilir:

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

q_t ve q_e sırasıyla t ve denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}), k_1 , sözde birinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir (min^{-1}) ve t , temas süresidir (dak).

$\log (q_e - q_t)$ ve t 'nin doğrusal grafiğinin eğimi ve kesişimi, sırasıyla k_1 ve q_e 'nin değerini verecektir. Düz bir log çizgisi ($q_e - q_t$) ve t , birinci dereceden kinetik modelinin uygulamasını gösterir. Gerçek bir birinci dereceden süreçte, $\log q_e$, t 'ye karşı $\log (q_e - q_t)$ grafiğinin kesişmesine eşit olmalıdır [88].

2.5.4.2 Sözde İkinci Derece Model

Lagergren sözde ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, Ho ve McKay (1999) tarafından tanımlanmıştır ve denklemin doğrusallaştırılmış formu şöyledir:

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad 2.7$$

burada k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$), adsorpsiyonun sözde ikinci dereceden hız sabitidir. t/q_t ile t arasındaki bir grafik, hız sabiti k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ dak}^{-1}$), ilk sorpsiyon hızı h ($\text{mg g}^{-1} \text{ dak}^{-1}$) ve ayrıca q_e (mg g^{-1}) hesaplanabilir. t 'ye karşı t/q_t grafiği, ikinci dereceden kinetiğin uygulanabilirliği için doğrusal bir ilişki vermelidir. Sabit k_2 , $t \rightarrow 0$ 'da ilk sorpsiyon oranını h hesaplamak için aşağıdaki gibi kullanılır:

$$h = k_2 q_e^2 \quad 2.8$$

Bu nedenle, hız sabiti k_2 , ilk adsorpsiyon hızı h ve tahmin edilen q_e , eşitlik (2) kullanılarak t/q_t 'ye karşı zaman t grafiğinden hesaplanabilir [88].

2.5.5 Kesikli adsorpsiyon izotermlerinin modellenmesi

Adsorpsiyon işlemi, adsorbe edilecek çözünmüş türleri (adsorbat) içeren bir katı faz (adsorban) ve bir sıvı faz (solvent, normal olarak su) içerir. Adsorbat molekülleri, sorbatın sorbat türleri için afinitesi nedeniyle katı faza çekilir ve orada farklı mekanizmalarla bağlanır. Bu işlem, katı bağlı sorbat türlerinin miktarı ile çözelti içinde kalan kısmı (bir artık, nihai veya denge konsantrasyonunda (C_e)) arasında adsorpsiyon dengesi kurulana kadar gerçekleşir [98]. Bu, yığın çözelti içindeki sorbat konsantrasyonu arayüzdeki ile dinamik dengede olduğunda elde edilir. Bu nedenle, adsorbat-adsorban etkileşimlerinin miktarının belirlenmesi, parti denge izoterm çalışmaları olarak ifade edilebilen ve mekanik modeller veya ampirik denklemlerle sınıflandırılabilen farklı adsorban türleri için kirlenici alım kapasitelerini değerlendirmek için esastır.

Mekanik modeller, deneysel davranışı temsil etmekle kalmayıp aynı zamanda açıklayıp tahmin edebilen adsorpsiyon mekanizmasına dayanmaktadır [99]. Bununla birlikte, tekli çözünen sistem için ampirik modeller kullanan adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbat moleküllerinin sıvı faz ile katı faz arasında dengede nasıl dağıldığını gösterir. Bu nedenle, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli bir rol oynarlar.

Langmuir izoterm modeli, sınırlı sayıda özdeş bölge ile homojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ile ilgilenir ve adsorbanın dış yüzeyinde adsorbatın tek tabakalı kaplamasının varlığını öngörür. Langmuir izotermi üç varsayıma dayanmaktadır:

- (i) adsorbanın yüzeyi, yüzeye kuvvetle çekilen bir adsorbat içeren bir çözelti ile temas halindedir;
- (ii) yüzey, çözünen moleküllerin adsorbe edilebildiği belirli sayıda bölgeye sahiptir;
- (iii) adsorpsiyon, yüzeye sadece bir molekül tabakasının bağlanmasını, yani tek tabakalı adsorpsiyonu içerir [100].

Langmuir izoterminin temel özellikleri, aşağıdaki gibi tanımlanan boyutsuz bir sabit olan bir ayırma veya denge parametresi ile ifade edilebilir:

$$R_L = (1/(1+K_L C_0)) \quad 2.9$$

burada K_L , Langmuir sabitidir ve C_0 , başlangıç çözünen konsantrasyonudur (mgL^{-1}). R_L , aşağıda belirtildiği gibi adsorpsiyonun doğasını gösterir;

$R_L > 1$, Olumsuz; $R_L = 1$, Doğrusal; $0 < R_L < 1$, Olumlu; $R_L = 0$, Geri döndürülemez.

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip eşit olmayan kullanılabilir alanlara sahip heterojen bir adsorpsiyon yüzeyini dikkate alır. Freundlich teorisine göre, adsorpsiyon izotermi $n = 1$ olduğunda doğrusal, $n < 1$ olduğunda uygun ve $n > 1$ olduğunda elverişsiz hale gelir. Genel olarak, doğrusal regresyon korelasyon katsayısının değeri R^2 , en iyi uyumu sağlamak için hangi modelin seçileceğini gösterir[98].

2.5.6 Adsorpsiyon sonrası kirletici yüklü adsorbanlardan adsorptif kirleticilerin desorpsiyonu

Adsorpsiyon sonrası kirletici yüklü adsorbanlardan adsorptif kirleticilerin desorpsiyonu, adsorpsiyon mekanizmasının tanımlanması, proses maliyetinin azaltılması, harcanan adsorbanların geri dönüştürülerek adsorban materyallerin sürekli tedarik edilmesi, kontaminantların geri kazanılması ve ikincil atıkların azaltılması için önemlidir [89]. Aslında, belirli bir biyokütlenin bir adsorban olarak yararlılığı yalnızca adsorptif kapasitesine değil, aynı zamanda rejenerasyon ve yeniden kullanım kolaylığına da bağlıdır [101]. Genellikle, desorpsiyon işlemi, uygun bir çözücünün metal veya boyayla doymuş çözünen madde (adsorban yüzeyde adsorbe edilir) ile karıştırılmasıyla yapılır ve adsorbandan çözücü üzerinde çözünene kadar sabit bir süre boyunca birlikte çalkalanır ve daha sonra adsorbanı ayırmak için filtrasyon kullanılır [92]. Daha sonra, çözücü-çözücü karışımı çözücüyü buharlaştırmak için yüksek sıcaklıkta kurutulur ve daha sonra desorbe edilmiş metal veya iyonik boya, ilgili spektrofotometre kullanılarak belirlenir. Başarılı bir desorpsiyonun ana kriteri, adsorbat tipine, adsorbana ve adsorpsiyon mekanizmasına büyük ölçüde bağlı olan eluentlerin doğru seçimidir [102]. Ayrıca, eluentin ekonomik olarak uygun, çevre dostu, desorpsiyonda etkili olması ve adsorban özelliklerine zarar vermemesi gerekir [88].

2.6 Ağır Metallerin Katı Faz Ekstraksiyon ile Ayrılması ve Zenginleştirilmesi

İnsan sağlığı ve çevre güvenliğini göz önünde bulundurarak, organik kirletici, ağır zihinsel iyonlar vb. atığın azaltılması ve hatta ortadan kaldırılması önemlidir. Genel olarak, eksiksiz bir numune işleme süreci dört adım içerir, yani numune toplama, numunenin ön konsantrasyonu, numune analizi ve veri işleme. Numune matrislerinin karmaşıklığı ve numunede eser düzeyinde (mgL^{-1}) ve daha da düşük olan bu hedefler göz önüne alındığında, numunenin ön konsantrasyonu SPE tekniğinde önemli bir adım haline gelir.

Koşullu olarak yerleştirilmiş numune ön konsantrasyon yöntemleri arasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE), doğal çökme, santrifüjlü ayırma ve filtreleme vb. yer alır. Bazı dezavantajları vardır: daha düşük doğruluk ve kesinlik, otomatikleştirilmesi zor, zaman kaybı, yüksek sınırlama. Bu geleneksel teknikler, tespit koşulu gittikçe daha katı hale geldiğinden, numune analizinin gerekliliklerini tam olarak karşılayamamaktadır. Özellikle deneylerde çok sayıda organik çözücü kullanıldığında ikincil kirliliğe neden olmak mümkündür. Bu nedenle, maddenin eser düzeyinin önceden yoğunlaştırılması için seçici, hızlı, kullanışlı ve doğru analiz yöntemlerinin araştırılması ve kullanılması gereklidir. Bu sorunu çözmek için birçok bilim insanı büyük çaba sarf etmiştir. LLE prosedürüne dayalı katı faz ekstraksiyonu (SPE), hedef analitleri karmaşık matristen başarılı bir şekilde ayırabilen ve zenginleştirebilen bir tekniktir. SPE teknolojisinin, yüksek güvenlik, düşük organik çözücü tüketimi, basit ve hızlı faz ekstraksiyonu, yüksek verimlilik, mükemmel tekrarlanabilirlik ve farklı formlardaki farklı algılama cihazlarıyla iyi bir kombinasyon yeteneği gibi birçok önemli avantajı vardır. SPE'deki kilit nokta, adsorban seçimidir. Rutin bir SPE işlemi sırasında, hedefler, seçilen adsorbanların dış veya iç yüzeyine adsorbe edilebilir ve daha sonra, elüsyon prosedürünü gerçekleştirdikten sonra farklı gelişmiş teknolojiler toplanır ve tespit edilir. Bu nedenle, kullanılan uygun bir adsorban analiz süresini kısaltabilir, sonuçların kesinliğini artırabilir, organik çözücülerden tasarruf edebilir. Bugüne kadar, SPE'de karbon malzemesi, silika, titanyum dioksit, iyon değişim reçineleri gibi çeşitli adsorbanlar kullanılmıştır. Her birinin kendine özgü avantajları vardır ve bunlarla farklı deneysel amaçlar gerçekleştirilebilir. SPE teknolojisinin farmasötikler, ağır metal iyonları, protein, organik kirleticiler, böcek ilacı, gıda, su, yağ, toprak, insan idrarı, insan kanı, çiğ sığır sütü gibi bitkisel numuneler gibi hormon bileşikleri gibi çeşitli analitlerin izole edilmesi ve zenginleştirilmesinde mükemmel performans gösterdiği kanıtlanmıştır. Tüm bu karakterler, prosedürün ilaç muayenesi, gıdanın analizi, çevrenin tespiti ve diğer alanlar dahil olmak üzere farklı alanlarda kapsamlı bir şekilde uygulanmasını mümkün kılar. Hiç şüphe yok ki, bu avantajlarla donatılmış katı faz ekstraksiyonu, karmaşık numunelerin belirli bir dereceye kadar yoğunlaştırılması ve zenginleştirilmesi için etkili yöntemdir [103].

2.6.1 Katı faz ekstraksiyonunun temel işletim süreci

SPE'yi uygularken, sorbentler sabit faz olarak görev yapar ve eşzamanlı olarak sıvı faz, ekstraksiyon sırasında sulu numunelerdir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, sıvı faz kolonlardan aktığında, analitler, iyon değişim etkileşim kuvvetleri, hidrofobik kuvvet adsorpsiyonu ve fiziksel adsorpsiyon dahil olmak üzere sorbente yüksek afiniteleri nedeniyle zenginleştirilebilir ve adsorbe edilebilir. Katı faz ekstraksiyon kartuşları ile analitler ve safsızlıklar arasındaki farklı dağılım katsayısına göre, safsızlık matrisleri belirli bir polar çözücü ile bir süre elüte edilebilir. Daha sonra, saflaştırma, konsantrasyon ve ayırma amacının başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için katı faz üzerine adsorbe edilmiş analitleri ayırtmak için uygun çözücüyü kullanma zamanı gelmiştir [103].

Aynı hedeflere ulaşmanın başka bir yolu vardır. Kısaca, katışkıların katı faz üzerine sabitlenmesi ve ardından uygun bir polar çözücü uygulanarak analitlerin ayrıştırılmasıdır. Basit bir deyişle, kartuşun uygun seçimi ve aktivasyonu, numune yükleme, yıkama ve elüsyon gibi katı faz ekstraksiyon prosedürü yürütüldüğünde dikkate alınması gereken birkaç adım vardır. Tüm bu adımların çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir [103].

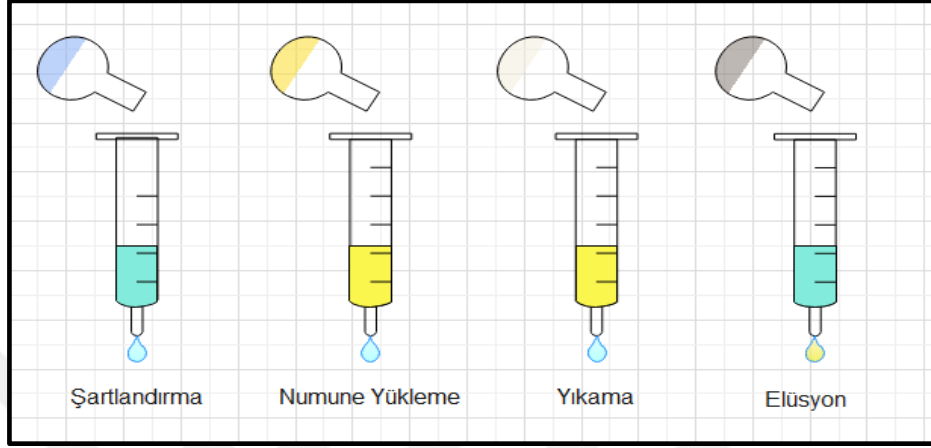
Şartlandırma: safsızlıkları silmek ve ideal bir çözücü koşulu oluşturmak için kolon boyunca belirli polar çözücü akışının kullanılması.

Numune yükleme: numuneleri çözdükten sonra, analitler ve safsızlıklar adsorbanlara yüklenebilir. Analitlerin sorbentler üzerinde tutulabilmesi için düşük polar solüsyonu seçmek daha iyi olacaktır. Çözeltinin polaritesi daha yüksekse, bazı analitlerin boşa gitmesi ve kaybolması mümkündür.

Yıkama: Adımın amacı, neredeyse saf olmayan bileşenleri silmektir, böylece karışan bileşenlerin etkisi maksimum ölçüde azaltılabilir. Bu prosedür sırasında, özütleyici üzerine yüklenen safsızlıkları çıkarmak için çözeltinin polaritesi bir dereceye kadar arttırılabilir. Bununla birlikte, ikinci düşüncelere sahip olması gereken bir ipucu var, yani polar çözelti, hedef analitleri adsorbanlardan süzemez.

Elüsyon: Konsantrasyon hedefine ulaşmak için analitlerin ayrıştırılması önemlidir. Çözücünün polaritesi uygun şekilde kontrol edilmelidir. Bir kere polarite daha yüksektir, bazı safsızlıklar analit çözeltisine akabilir. Tersine, polarite düşükse, adsorbanlarda hala bazı analitlerin kalması ve geri kazanımların azalması mümkündür. Ayrıca ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin sırasının doğru olduğundan emin olmak gerekir.

Ayrıca ideal değeri elde etmek için optimum ön konsantrasyon ve önderiştirme koşulları, örneğin sulu fazın pH'ı, sorbent miktarı, potansiyel müdahale edici iyonlar, çözeltilerin hacmi, akış değişkenleri ve hızın dikkatlice araştırılması gerekir. Genel olarak, her faktör en iyi değere koşullandırılabilirse, optimum sonuçlar doğru bir şekilde elde edilecektir [103].



Şekil 2.6: Kolon temelli katı faz ekstraksiyonun aşamaları

2.6.2 Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorbanlar

Numunelerin önceden konsantre edilmesinde, adsorban çok önemlidir ve bir adsorbanın seçiciliği, sonuçların doğruluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak, uygun ve ideal bir adsorban yalnızca zaman tüketimini azaltmakla kalmaz, protokolü basitleştirir, solventlerden tasarruf sağlar, ancak adsorpsiyon verimliliğini artırır ve sonuçların güvenilirliğini artırır. Adsorban kullanımının yanı sıra, çevrimiçi veya çevrimdışı modlarda HPLC, UPLC, GC, MS, ICP vb. dahil olmak üzere gelişmiş analitik cihazlarla birleştirilmiş farklı SPE teknolojilerinin uygulanması, analitlerin kalitatif ve kantitatif tespiti başarıyla gerçekleştirilebilir.

SPE'de aktif karbon, grafen, karbon nanotüpler, silika, alümina, polistiren, kitosan, polisülfon/montmorillonit kompozitler aktifleştirilmiş karbon/polimer melezleri çeşitli adsorbanlar araştırılmış ve kullanılmıştır. Bu adsorbanlar temel olarak üç alana, yani inorganik materyal, polimer materyal ve kısaca inorganik/polimer materyal olarak kararlaştırılabilir [103].



Şekil 2.7: SPE çalışmalarında kullanılan adsorbanlar

2.7 Validasyon Parametreleri

1990 yılında, Uluslararası Uyum Konferansı (ICH), analitik yöntem doğrulaması için parametrelerin, gereksinimlerin ve bir dereceye kadar metodolojinin daha fazla uyumlaştırılmasını sağlamak amacıyla Avrupa, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri'nin düzenleyici otoritelerini bir araya getirmek için bir proje olarak oluşturuldu.

Analitik yöntemlerin değerlendirilmesi için ICH ve dünya çapındaki diğer endüstriyel komiteler ve düzenleyici kurumlar tarafından tanımlanan temel kriterler şunlardır: seçicilik/özgüllük, doğruluk, kesinlik, doğrusalılık, aralık, algılama limiti, miktar sınırı, tutarlık ve sağlamlık-kararlılıktır [104].

Seçicilik ve Özgüllük

Seçicilik ve özgüllük terimleri, esasen yöntem doğrulamasında çalışan analistler tarafından sıklıkla tanımlanma yollarına odaklanan yoğun eleştirel yorumların konusu olmuştur. Tanım olarak seçicilik, bir yöntemin, karışımdaki diğer bileşenlerin müdahalesi olmaksızın karmaşık bir karışımdaki belirli bir analiti belirleyebilme derecesini ifade eder. Bu tanım sıklıkla yanlış bir şekilde seçicilikte nihai olduğu düşünülen özgüllüğe eşdeğer olarak kullanılır; bu, hiçbir girişimin meydana gelmemesi gerektiği anlamına gelir. Seçicilik 'seç' kelimesiyle, özgüllük 'kesin' kelimesiyle bağlantılı olmalıdır. Yöntem validasyonunda yer alan bir analist, belirli bir amaç için uygun kategoriye seçmek için seçiciliğin düşük, yüksek, kötü, kısmi, iyi vb. olarak derecelendirilebileceğini her zaman hatırlamalıdır. Özgüllük terimi her zaman %100 seçiciliğe veya tersine %0 interferanslara atıfta bulunur [104].

Doğruluk

Doğruluk, tekrarlanan ölçümlerle elde edilen deneysel değer ile kabul edilen referans değeri arasındaki uyum derecesidir. Doğruluğun, herhangi bir analitik yöntemin ele alması gereken en önemli husus olduğuna işaret edilmiştir. Bu parametrenin belirlenmesi, sistematik hataların belirli bir yöntemi ne ölçüde etkilediğinin tahmin edilmesini sağlar [104].

Kesinlik

Kesinlik terimi, ISO Uluslararası Metrolojide Temel ve Genel Terimler Sözlüğü (ISO-VIM) tarafından, belirli koşullar altında bir miktarın tekrarlanan ölçümleriyle elde edilen miktar değerleri arasındaki uyuşmanın yakınlığı olarak tanımlanır. Bu parametrenin belirlenmesi, metot validasyonunda tekrarlanabilirlik ve tekrarlanabilirlik sağlama sürecindeki temel adımlardan biridir. Kesinliğin değerlendirilmesi, standart sapma, varyans veya varyasyon katsayısı aracılığıyla bir dizi bireysel ölçümün rastgele hata veya dağılım derecesini sayısal olarak ifade etmeyi ifade eder [104].

Doğrusal fonksiyon analizi

Doğrusal fonksiyon analizi, kalibrasyon deneylerinde yer alan herkesin aşına olduğu bir alandır ve belki de bu aşinalık, bir kalibrasyonun doğrusallığı değerlendirildiğinde bazı önemli kusurların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Günümüzde bu tür hatalı işlemler sözlü sunumlarda, laboratuvar raporlarında ve kağıtlarda anlatılmakta ve doğru kabul edilmektedir. Doğrusallık, giriş $\rightarrow$ dönüştürücü $\rightarrow$ çıkış temel öğelerinden oluşan daha önce açıklanan analiz sistemi bağlamında, varsayımdır. Girdi (x) ve çıktı (y) değişkenleri arasında matematiksel olarak düz çizgi orijinden geçiyorsa $y = f(x)$ ifadesiyle veya düz çizgi orijinden geçmiyorsa $y = f(x) + 1$ ifadesiyle verilir. Korelasyon katsayısı r'nin incelenmesiyle bir kalibrasyon eğrisinin doğrusallığını kontrol etmek yaygın bir uygulamadır. Bire yakın bir korelasyon katsayısı ($r = 1$), deneycinin mükemmel bir doğrusal kalibrasyona sahip olduğu sonucuna varmak için yeterli kanıt olarak kabul edilir [104].

Aralık

Genel olarak, bir analitik prosedürün aralığı, uygun kesinlik, doğruluk ve doğrusallığın gösterildiği analitin üst ve alt konsantrasyonu arasındaki aralık olarak tanımlanabilir. Metot validasyonu ile ilgili literatür, farklı aralıkları tanımlar. Örneğin, doğrusal aralık, analitik aralık, kalibrasyon aralığı, dinamik aralık, çalışma aralığı.

Ancak bunlar, çalışma (veya analitik) aralığı ve doğrusal (veya kalibrasyon veya dinamik) aralık olarak özetlenebilir. İkincisinden daha geniş olan birinci aralık, rastgele ve sistematik hataların değerlendirilmesi için sinyalin konsantrasyonla ilişkilendirilebileceği en düşük (tespit sınırı) ve en yüksek konsantrasyon arasındaki aralığı tanımlar. Doğrusal aralık, genellikle en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenen, sinyalin konsantrasyon veya kütle üzerindeki işlevsel bağımlılığının geçerli aralığına karşılık gelir [104].

Algılama limiti, LOD

Algılama sınırı (LOD), yaygın olarak, bir numunedeki güvenilir bir şekilde saptanabilen ancak belirli bir analitik yöntemle nicelleştirilmesi gerekmeyen en düşük analit miktarı olarak tanımlanır. LOD'yi değerlendirmek için farklı kriterler kullanılır. LOD'nin görsel tespiti, analitin bilinen konsantrasyonlarına sahip numuneler hazırlanarak ve analitin güvenilir bir şekilde tespit edilebileceği seviye belirlenerek gerçekleştirilir [104].

Miktar sınırı, LOQ

Miktar sınırı (LOQ), kabul edilebilir bir kesinlik ve doğruluk seviyesi ile belirlenebilen en düşük analit konsantrasyonu veya miktarı olarak tanımlanır. LOD'ye benzer şekilde, LOQ farklı yaklaşımlar kullanılarak değerlendirilir, yani:

1. *Görsel değerlendirme:* Bilinen analitik konsantrasyona sahip numuneler hazırlanır ve analitin kabul edilebilir bir belirsizlik seviyesi ile nicelleştirilebileceği minimum seviye belirlenir.
2. *Sinyal/gürültü oranı:* Bilinen analitik konsantrasyonlara sahip numunelerin sinyalleri, boş numunenin ($10 \times \alpha$ blank) standart sapmasının 10 katına eşdeğer bir sinyal üreten bir analitik konsantrasyona kadar boş numunelerin sinyalleriyle karşılaştırılır.
3. *Standart sapma/eğim oranı* ($LOQ = 10 \times \alpha / \phi$): standart sapma ve eğim parametreleri LOD ile aynı şekilde hesaplanır [104].

Tutarlılık

Bu parametre, analist, cihazlar, laboratuvarlar, reaktifler, günler gibi dış faktörler kasıtlı olarak değiştirildiğinde sonuçların sabitliğini değerlendirir. Bu kritik dış faktörleri göz önünde bulundurarak tutarlılığın, laboratuvardan laboratuvara ve analistten analistlere normal, beklenen çalışma koşulları altında test sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsü olduğu açıktır. Tutarlılık, bir sonraki bölümde açıklanacağı gibi, yanlışlıkla sağlamlıkla eşanlamlı olarak kullanılamaz [104].

Sağlamlık veya Kararlılık

Bu parametre, akış hızı, kolon sıcaklığı, enjeksiyon hacmi, mobil faz bileşimi veya analiz yöntemine özgü diğer herhangi bir değişken gibi iç faktörler (tutarlılıkta olduğu gibi dış faktörler yok) kasıtlı olarak değiştirildiğinde sonuçların sabitliğini değerlendirir. Tutarlılık ve sağlamlık, sırasıyla iç veya dış etkilerden bağımsız olarak test sonuçlarının tekrarlanabilirliğini test etmeyi amaçlar [104].

2.8 Atık sudaki Organik Kirliliklerin Kaynakları ve Doğadan Temizlenmesi

2.8.1 Atık sudaki organik kirlilikler

Çeşitli endüstriler tarafından üretilen organik kirleticiler, halk sağlığı ve çevre için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Kağıt ve kağıt hamuru, tekstil, ilaç, petrol, böcek ilacı, gübre vb. endüstriler tarafından üretilen atık sular, nehir gibi doğal ortama bırakılmadan önce kapsamlı arıtma gerektiren zararlı kimyasallar içerir. Farklı endüstriler tarafından çok sayıda organik kirletici salınmaktadır. Bu kirleticiler, organik boyalar, tanninler, pestisitler, gübreler, fenoller, bifeniller, farmasötikler, plastikleştiriciler, yağlar, hidrokarbonlar, proteinler, karbonhidratlar, mikroorganizmalar vb. dahil olmak üzere aşağıdaki kategorilerden birine aittir [105].

Pestisitler, haşereleri yok etmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Pestisitler insektisitler, rodentisitler, herbisitler, fungisitler ve fumigantlar olarak sınıflandırılır. Pestisitler, ekinleri zararlılardan korumak ve dolayısıyla verimi artırmak için tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tarım uygulamaları ve gıda üretimi son birkaç on yılda büyük ölçüde arttıkça, pestisit üretimi ve kullanımı da arttı. Doğal pestisitler, etkileri nedeniyle kullanılsa da, sentetik pestisitler, hazır bulunmaları, ucuz maliyetleri ve verimlilikleri nedeniyle hala büyük miktarlarda kullanılmaktadır.

Pestisitlerin geniş çaplı kullanımları, ciddi çevre kirliliği ve sağlık tehlikesi ile bağlantılıdır. Pestisitler insanlarda akut ve kronik hastalıklara neden olabilir [106].

Atık sulara bulunan farmasötik bileşikler halkın sağlığını olumsuz etkileyebilir ve endüstriyel atıklarda bulunan bazı farmasötikler çevreye zararlı olabilecek bileşikler üretmek için oksidasyon gibi kimyasal işlemler nedeniyle değişebilir [106].

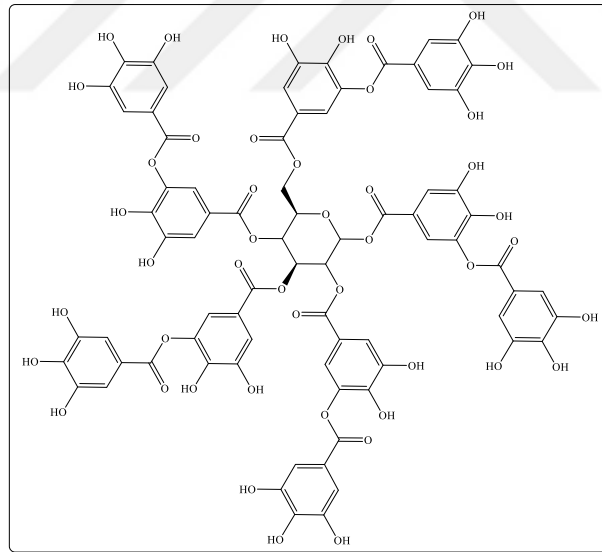
Biyolojik kirleticiler de çevrenin güvenliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Farklı ortamlarda bulunan birçok biyolojik varlık, insan ve hayvan sağlığına ciddi zararlar verebilmektedir. Proteinler, bakteriler, funguslar ve virüs gibi biyolojik ajanlar her ortamda kolaylıkla bulunabilir. Bu ajanların insan veya hayvana en yaygın giriş şekli kontamine su, yiyecek veya hava yoluyla gerçekleşir. Kirlenmiş su yoluyla bulaşan hastalıklardan bazıları arasında kolera, amipli dizanteri, tifo, paratiroid, gastroenterit, tularemi vb. sayılabilir. Süt ve süt işleme gibi endüstrilerden su akışlarına protein içeren atıkların salınması, göl gibi su kütlelerinin besin içeriğini artırabilir, mikroorganizmanın büyümesini destekleyebilir ve göletler ve göllerin ötrofikasyonu gibi olumsuz koşullara yol açabilir [106].

Boyalar (yaklaşık %10'u), düşük konsantrasyonda (1 mgL^{-1} 'den az) bile yoğun bir renk vererek suyu oldukça zararlı hale getirir. Çözünmüş oksijen seviyesi azalır çünkü boya molekülleri güneş ışığını su sisteminin kütlesine engeller. Kirlenmiş su ayrıca artan bir biyolojik oksijen ihtiyacına sahiptir. Sonuç olarak, bunlar biyota için çok büyük bir çevresel tehlike oluşturur. Çeşitli sentetik boyalar, özellikle azo boyalar, oldukça kanserojendir ve acil müdahale gerektirir. Boyaların akut çeşitli etkilerini azaltmak için, boya bileşenlerinin ve metabolitlerinin derinlemesine incelenmesi gibi farklı stratejiler geliştirilmiştir. Bu boyalar, ısı, ışık ve oksitleyici maddelere karşı yüksek stabiliteleri nedeniyle bozulmaya karşı dirençlidir. Ayrıca çevreye deşarj edilmeden önce etkin bir şekilde arıtılması gereken en yaygın kanserojen olan benzidin içerirler. Azo ($-N = N-$) grubu, ikame edilmiş aromatik gruplarla işbirliği halinde azo boyalarına yüksek parlaklık verir [107]. Boya moleküllerinde iki önemli bileşen vardır: renk üretiminden sorumlu olan kromoforlar ve boyanın liflere olan afinitesini artıran oksokromlar. Genel olarak boyalar; bazik boyalar, asit boyalar, reaktif boyalar, direkt boyalar, azo boyalar, mordan boyalar, vat boyalar, dispers boyalar ve kükürt boyalardır ve azo türevleri bugün endüstride kullanılan ana boya sınıfıdır. Boyalar katyonik, anyonik ve iyonik olmayan boyalar olarak sınıflandırılabilir.

Katyonik boyalar bazik boyalardır, anyonik boyalar ise direkt, asit ve reaktif boyaları içerir [108]. Aşağıda tez kapsamında çalışılacak organik kirliliklerin kullanım alanları ve toksik etkileri hakkında bilgi verilmiştir.

2.8.1.1 Tannik asit

Hindistan cevizi, ilaç, deri, kağıt ve kağıt hamuru endüstrilerinden gelen atık su tanenlerle kirlenir. Çeşitli tanenler arasında tannik asit, atık sularda yaygın olan tipik bir hidrolize edilebilir tanendir. Tannik asit (Şekil 2.8), moleküler ağırlığı 1701 ($C_{76}H_{52}O_{48}$) ve suda 300 gL^{-1} çözünürlüğü olan çok sayıda fenolik hidroksil grubuna (anyonik) sahiptir. Doğal kökeni ve geniş dağılımı nedeniyle, tannik asit, çevresel çalışmalarda Çözünmüş Organik Maddenin (DOM) bir vekil veya model bileşiği olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Algler, fitoplanktonlar, balıklar ve omurgasızlar gibi suda yaşayan organizmalar için toksiktir. Yani tannik asitler suda bilinen refrakter organik kirleticilerdir. Tannik asit ayrıca sucul ekosistemlerdeki toksik maddelerle etkileşime girebilir ve toksisitelerini değiştirebilir. Tannik asidin atık sudan uzaklaştırılması için kullanılan geleneksel işlemler biyolojik arıtma, ultrafiltrasyon ve adsorpsiyon içerir [109].

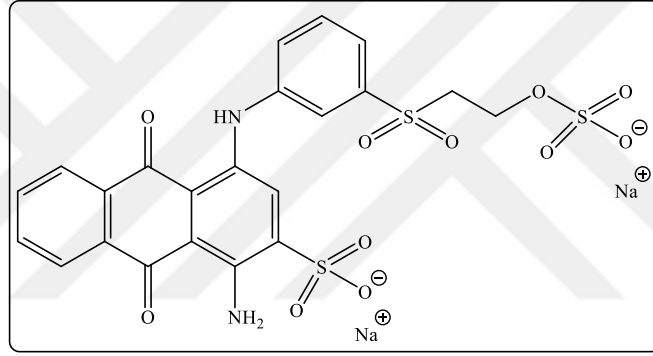


Şekil 2.8: Tannik asitin kimyasal yapısı

2.8.1.2 Reaktif black 5 (RB5)

Reaktif Black 5 (Şekil 2.9), kağıt, tekstil, renk, deri, halı, kozmetik, plastik, mürekkep, ayakkabı cilası, galvanik kaplama ve mineral işleme dahil olmak üzere farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılan ekonomik bir azo boyadır. Bu endüstrilerin atık suları bu teratojenik, mutajenik ve kanserojen boya ile oldukça kirlidir ve bu atıkların deşarjı, RB5'in çevreye salınmasının ana yoludur.

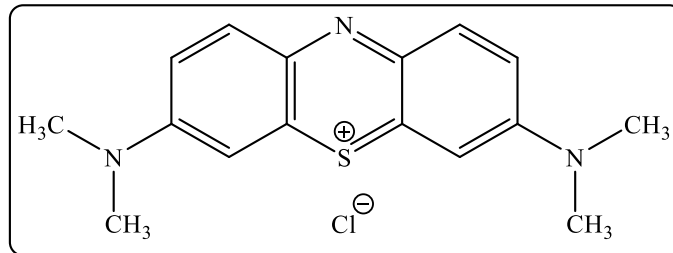
RB5 yapısında azo kromoforlar bulunan vinil sülfon tipi reaktif boyadır. RB5, endüstride Remazol siyah B olarak da bilinir ve yüksek popülaritesi, nispeten düşük maliyeti, düşük enerji tüketimi, parlak rengi ve yüksek stabilitesinden kaynaklanmaktadır. RB5, eser miktarda bile olsa çevresel sulara ışık girişini engelleyebilir ve sonuç olarak sulu ortamlarda fotosentez sürecini azaltarak su bitkilerinin büyümesinin bozulmasına, oksijen konsantrasyonlarının azalmasına ve son olarak sularda ötrofikasyon olgusuna neden olabilir. RB5 sadece ekosistemi etkilemekle kalmaz, aynı zamanda insan ve diğer canlı organizmaların sağlığı için de ciddi sorunlara neden olur. RB5'e sürekli ve uzun süre maruz kalmanın deri döküntülerine, mesane kanserine, kromozomal anormalliklere, solunum ve böbrek yetmezliğine, körlüğe, şoka, kardiyovasküler kollapşa ve astıma neden olabilmektedir. Ayrıca eser miktarda RB5'in varlığı, suya estetik açıdan hoş olmayan bir görünüm verir [110].



Şekil 2.9: Reaktif black 5'in kimyasal yapısı

2.8.1.3 Metilen mavisi (MB)

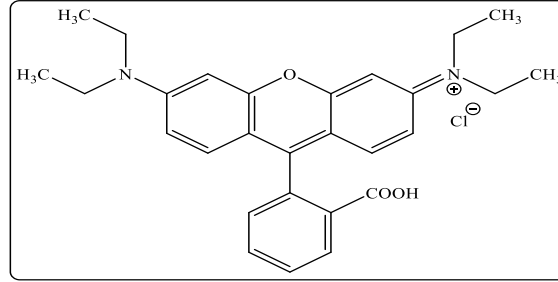
Metilen mavisi (2.10), pamuk, ahşap ve ipek boyamak için en yaygın kullanılan maddedir. İnsan ve hayvanların gözlerinde kalıcı yaralanmalardan sorumlu olabilecek göz yanıklarına neden olabilir. Solunduğunda, ağızdan alındığında yanma hissi yaratırken kısa süreli hızlı veya zor nefes almaları neden olabilir ve bulantı, kusma, aşırı terleme, zihinsel karışıklık ve methemoglobinemiye neden olabilir [111].



Şekil 2.10: Metilen mavisi'nin kimyasal yapısı

2.8.1.4 Rodamin B

Rodamin B (Şekil 2.11), su izleyici floresan olarak bilinir, tekstil ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan renklendiricidir. Kanserojen, nörotoksikite ve kronik toksisite gibi olumsuz etkilerin insan ve hayvanlar üzerinde deneysel olarak zararlı olduğu kanıtlanmıştır [112].

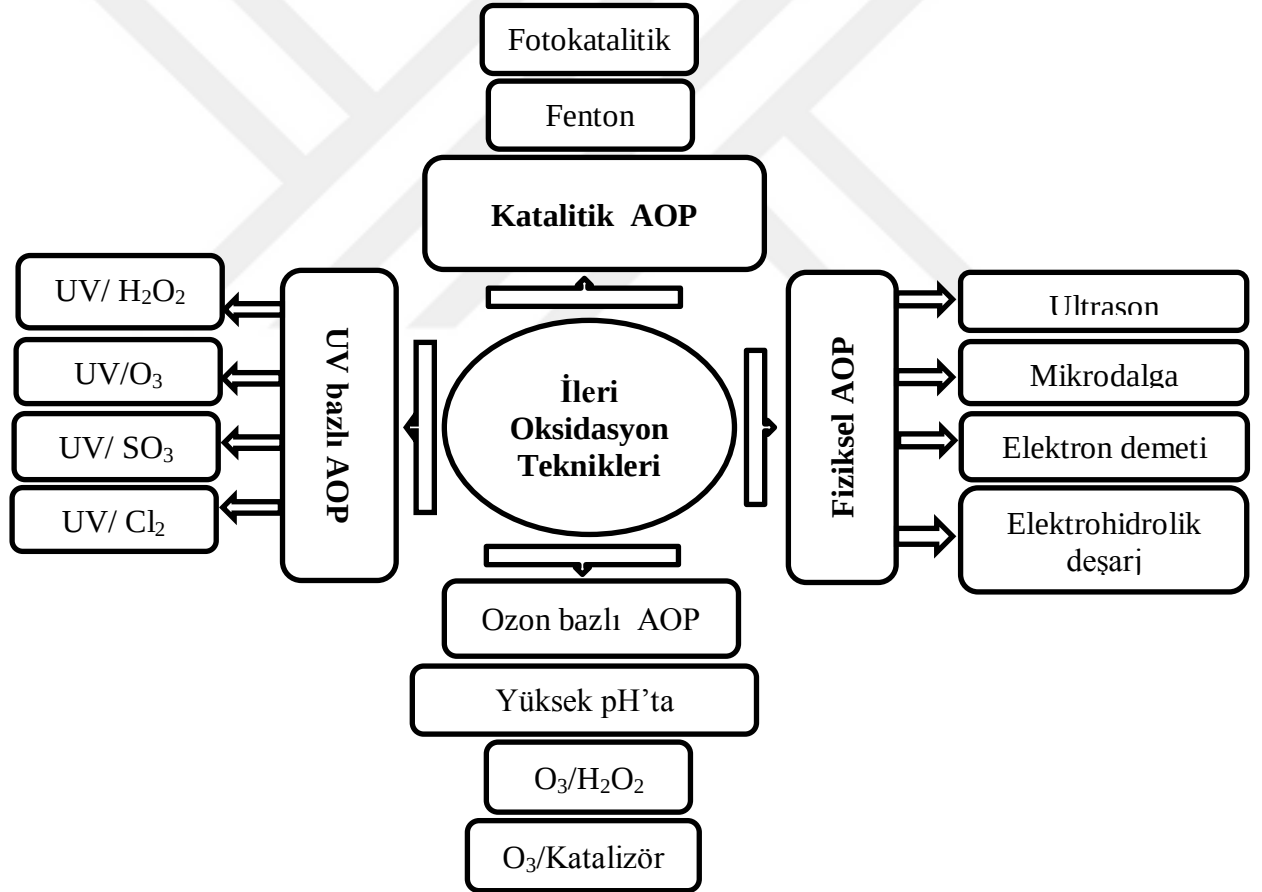


Şekil 2.11: Rodamin B'nin kimyasal yapısı

Doğal ortamlardaki organik kirleticilerin sayısındaki endişe verici artış, organik kirleticilerin ve bunların bozunma ürünlerinin etkin bir şekilde dekontaminasyonu için yeni teknolojilerin doğuşunu teşvik etti. Bu teknolojiler, zararlı kirleticileri, daha az sert veya yumuşak koşullar altında kolayca bozunabilen daha az toksik bileşiklere dönüştürmeyi amaçlar. Endüstriyel atıklardan toksik kimyasalların uzaklaştırılması için kullanılan yaygın prosedürler fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmalar olarak sınıflandırılır. Fiziksel işlemler arasında adsorpsiyon, iyon değişimi, sedimentasyon, ısınlama ve membran filtrasyonu yer alır. Boyalar gibi atık suların arıtılması için kullanılan kimyasal yöntemler arasında oksidasyon, fotokimyasal yıkım, elektrokimyasal bozunma, Fenton reaktifi gibi kimyasal reaktiflerin kullanımı ve ozonlama yer alır. Biyolojik işlemler, endüstriyel atıklardan zararlı kimyasalları ayrıştırmak veya uzaklaştırmak için bakteri, mantar ve alg gibi canlı veya ölü biyolojik ajanları kullanır [106]. Atık su arıtımı alanındaki önemli gelişmelerden biri ileri oksidasyon süreçleridir (AOP'ler). AOP'ler, kirleticileri H_2O_2 , OH^* , O_2^* ve O_3 gibi oldukça reaktif ve kısa ömürlü kimyasal türlerle mineralize ederek organik kirleticileri dekontamine eder. Dekontaminasyon süreci 3 adım içerir: (i) hidroksil radikallerinin üretilmesi, (ii) kirleticinin parçalanmasına yol açabilecek OH^* tarafından bir kirleticiye saldırısı ve (iii) CO_2 ve H_2O 'ya tam mineralizasyona kadar parçalara OH^* 'nin müteakip saldırısı [106].

2.8.2 İleri oksidasyon teknikleri (AOP) ile kirliliklerin giderimi

AOP'ler için teknolojiler, oksidan üretiminin yanı sıra çok farklı aktivasyon yöntemlerini içerir ve potansiyel olarak organik yıkım için bir dizi farklı mekanizma kullanabilir. Ozon bazlı, UV bazlı, katalitik (cAOP) ve fiziksel (pAOP) AOP'ler olarak AOP'leri kategorize edilebilir. Tüm AOP'ler, reaktif oksidatif türlerin in situ oluşumu ve oksidanların hedef kirlenmelerle reaksiyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Radikal oluşum mekanizmaları, işleme özel parametrelere bağlıdır ve sistem tasarımı ve su kalitesinden etkilenebilir. Radikal temizlemenin yanı sıra, diğer parametreler de (örneğin, yüzey bazlı AOP'larda radikal kütle transferi, hidrodinamik) kirlenici madde yok etme etkinliği için önemli bir rol oynar (107). Aşağıda şekil 2.12'de dirençli organik kirliliklerin giderimi için uygulanan ileri oksidasyon tekniklerinin genel şeması verilmiştir.

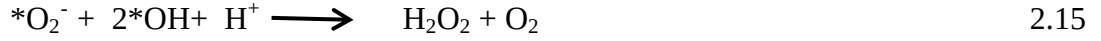
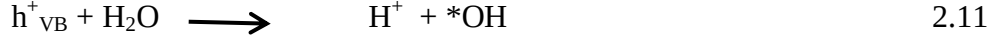
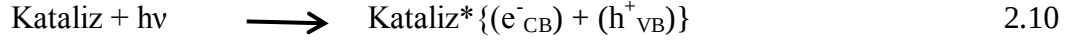


Şekil 2.12: İleri oksidasyon Teknikleri [108].

AOP'ler ilk olarak 1980'de içme suyu arıtımı için önerildi. Ancak daha sonraki yıllarda, uygulanabilirlikleri daha çok farklı atık sulara oksidatif arıtmaya odaklanmıştır.

Bu nedenle, biorekalsitran olarak sınıflandırılan organik kirleticilerin ortadan kaldırılması ve geleneksel yöntemlerle tedavisi zor olan patojenik mikroorganizmaların inaktivasyonu için yeni bir alternatif olarak kabul edildi. Genel olarak, elektrokimyasal ve Fenton gibi homojen süreçler, heterojen süreçlerden daha az enerji gerektirir. Ancak bu işlemler seçicidir ve demir oksitler gibi kirleticilerin oluşumuna yol açar. Kimyasal ve fotokimyasal sistemlerde (H_2O_2/Fe^{3+} ve $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$) olduğu gibi homojen süreçlerin bir başka sınırlaması, çevre teknolojilerinde sınırlı uygulanabilirliklerini içerir. Ayrıca, yüksek işletme maliyetlerine sahiptirler. Verimlilik açısından, heterojen süreçler daha verimlidir ve bazı durumlarda kirleticinin mineralizasyonuna ulaşabilir, çoğu durumda homojen süreçlerde, esas olarak ozonlama ve H_2O_2/UV 'de elde edilemez. Homojen oksidatif süreçler, reaktifin ortama dozajına büyük ölçüde bağlıdır. H_2O_2 kullananlar, boyanın başlangıç konsantrasyonuna ve oksidasyona verilen cevaba bağlı olacak daha yüksek bir uzaklaştırma yüzdesi elde etmek için belirli bir miktar dozlamak zorunda kalacaklardır. Çoğu zaman, dozlanacak miktar, H_2O_2 ve KOI arasındaki teorik stokiyometrik oran ile ölçülür. Ancak seyreltme oranını belirlemeden önce tedavinin olumsuz etkilerini analiz etmek gerekir. Ek olarak, aşırı H_2O_2 kullanımı, KOI 'deki artışa katkıda bulunan veya üretilen hidroksil radikallerinin temizleyicisi olarak işlev gören ve oksidasyon hızını yavaşlatan bir kalıntı oluşturur. Ek olarak, mikrobiyal aktiviteyi ve sonuç olarak, genellikle seçilen AOP'ye son işlem olarak kullanılan biyolojik bozunmanın verimliliğini etkiler. Tüm bu nedenlerle, söz konusu çıkış suyunda kullanılacak tam miktarın elde edilmesi için H_2O_2 dozajının önceden laboratuvar ölçekli çalışmalarla ayarlanması gerekir [109].

AOP'lerdeki homojen katalizörlerin uygulanması kolaydır, düşük maliyetlidir, bunları elde etmek için karmaşık işlemler gerektirmez, kütle transferine karşı düşük direnç gösterir, kirleticilerin arıtılmasını kolaylaştırır ve boyaların tam bozunmasını ve kısmi mineralizasyonunu sağlar. Ancak aynı fazda oldukları için geleneksel işlemlerle reaksiyon ortamından ayrılmaları zordur ve işlem başına maliyet yükselir. Bu heterojen fotokatalitik süreçler, halihazırda çevre sorunları için 'yeşil' ve uygulanabilir stratejiler olarak kabul edilmektedir. Bu işlemin temel mekanizması, ışık fotonlarının adsorpsiyonu ve elektron deliklerinin oluşumudur. Organik kirliliklerin bozunmasını sağlamak için, bu işlemler genellikle üç aktif ajan içerir: hidroksil radikalleri ($^{\circ}OH$), süperoksit anyon radikalleri ($O_2^{\cdot -}$) ve bir dizi fotokatalitik reaksiyona katılan delikler (h^+), aşağıda açıklanmıştır [109] ;



Kataliz = Yarı iletken

Atık sularda organik kirleticilerin parçalanması için katalizörlerin kullanımı son yıllarda artmıştır. Katalizörler, boyaların bozunması için geniş çapta çalışılmıştır, bu nedenle metaller, metal oksitler, yarı iletkenler, metal-organik çerçeveler (MOF), hatta kuantum noktaları, manyetik çekirdekli dendrimer ve diğerleri gibi çok çeşitli katalizörler geliştirilmiştir. Titanyum dioksit (TiO₂) fotokataliz alanında en yaygın olarak uygulanan yarı iletken malzemelerden biridir. Bu nedenle, bolluğu, kimyasal stabilitesi, iyi optik şeffaflığı, yüksek kırılma indeksi, toksik olmayan doğası ve düşük maliyeti nedeniyle boyaları mineralize ürünlere ayrıştırmak için tercih edilen katalizördür. ZnO, CdS, WO₃ ve Fe₂O₃ gibi diğer yarı iletkenler farklı çalışmalarda kullanılmıştır, ancak bunlar ikincil kirleticiler oluşturabilen ağır metaller oldukları için daha az kullanılmıştır. İşlemlerin etkinliğini artırmak için yarı iletken katalizörlerin uygulanmasının avantajlarına rağmen, bunları elde etmenin yolları karmaşıktır. Ayrıca, işlem maliyetini artıran geniş bant boşlukları nedeniyle bir boyayı foto-dekompoze etmek için UV ışınmasına ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle, mükemmel fotokatalitik aktivite sergilediklerinden, adsorpsiyon bandını görünür bölgeye uzatmak için metal, ametal ve geçiş metalleri ile katkı yapmayı seçen birkaç çalışma vardır [109].

2.8.2.1 TiO₂ fotokatalizörlerin modifikasyonu

Fotokatalitik özelliklerini geliştirmek için TiO₂ modifikasyonu üzerine çok sayıda araştırma çalışması yayınlanmıştır. Bu modifikasyonlar, metal ve ametal katkılama, boya duyarlılaştırma, yüzey modifikasyonu, diğer malzemelerle kompozitlerin imalatı ve destek yapılarında immobilizasyon ve stabilizasyon gibi birçok farklı yolla yapılmıştır.

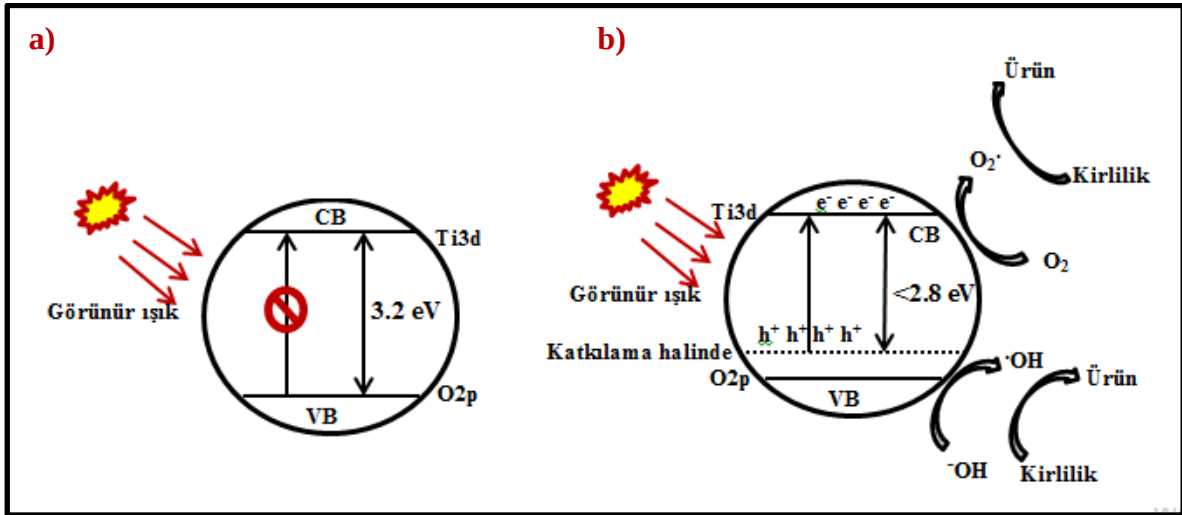
Modifiye TiO_2 'nin özellikleri, ışık absorpsiyonu, yük ayrımı, organik kirleticilerin adsorpsiyonu, TiO_2 partiküllerinin stabilizasyonu ve TiO_2 partiküllerinin ayrılma kolaylığı açısından her zaman saf TiO_2 'den farklıdır [110].

Metal katkılama

Metal katkılama (doping), görünür ışık altında verimli bir şekilde çalışmak üzere modifiye TiO_2 fotokatalizörleri geliştirme çabalarını ilerletmek için yaygın olarak kullanılmıştır. Metal katkılı TiO_2 fotokatalistlerinin fotoaktivitesi, büyük ölçüde katkı iyonunun doğasına ve yapısına, seviyesine, katkılamada kullanılan yöntem, kullanılan TiO_2 tipine ve ayrıca katalizörün kullanıldığı reaksiyona ve reaksiyon koşulları bağlıdır. TiO_2 'nin metallerle katkılanmasının, TiO_2 'yi fotoaktif etmek için görünür ışığın kullanımını destekleyen, absorpsiyon spektrumunda daha uzun dalga boylarına bir kaymaya neden olan metallerin d seviyeleri ile Ti 3d orbitallerinin örtüşmesiyle sonuçlandığına inanılmaktadır. Ag, Pt, Pd, Rh ve Au gibi asil metal nanopartiküller de fotokataliz için TiO_2 'yi değiştirmek için kullanılmıştır ve metal TiO_2 arayüzünde ortaya çıkan Schottky bariyeri nedeniyle elektron deliği rekombinasyonunu verimli bir şekilde engellediği bildirilmiştir. Asil metal nanopartiküller, fotojenere elektronların TiO_2 yüzeyinden bir alıcıya depolanmasında ve taşınmasında bir aracı görevi görür. Yük taşıyıcıların rekombinasyon hızı azaldıkça fotokatalitik aktivite artar [110].

Ametal Katkılama

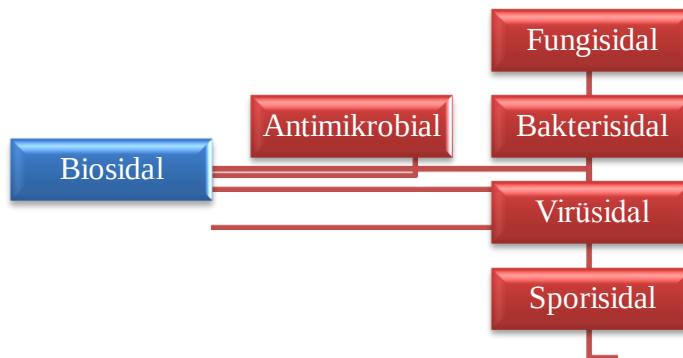
TiO_2 nanoparçacıkları, O bölgelerinde C, B, I, F, S ve N gibi metal olmayanlarla kapsamlı bir şekilde katkılanmıştır. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinin görünür bölgeye yayılması için metal olmayan katkı maddelerinin metal katkı maddesine kıyasla daha uygun olduğu bildirilmektedir [111]. Bu, değerlik bandı kenarına yakın olan safsızlık durumlarına atfedilebilir, ancak bunlar yük taşıyıcı olarak hareket etmezler ve rekombinasyon merkezleri olarak rolleri en aza indirilebilir [112]. Aşağıdaki Şekil 2.13'da TiO_2 fotokatalizörüne ametal katkılamanın kirlilik üzerindeki etkisini göstermektedir. Azot ve karbon katkılı TiO_2 nanoparçacıklarının, diğer metal olmayan katkı maddelerine kıyasla, görünür ışık ışınması altında daha fazla fotokatalitik aktivite sergilediği rapor edilmiştir [110].



Şekil 2.13: Görünür ışık altında katkısız (a) ve ametal katkılı (b) TiO_2 'in kirlilik üzerindeki etkisi [113].

2.9 Antibakteriyel, antimikrobiyal ve biyosidal ajanlar

Antibakteriyel ve antimikrobiyal ajanlar arasındaki temel fark, engelledikleri mikroorganizmaların doğasında veya türlerinde yatmaktadır. *E. coli* gibi geniş bir zararlı bakteri spektrumuna karşı antibakteriyel ajanlar kullanılır ve genellikle aktif bileşen olarak gümüş içerirler. Öte yandan, antimikrobiyal ajanlar bakteri, fungus vb.'nin üremesini sınırlar. Mikroorganizmaların yüzeylerde üremesini çok daha uzun bir süre boyunca sürekli olarak önleyerek, antibakteriyel maddelere göre daha yüksek düzeyde koruma sağlarlar. Antimikrobiyal ajanlar, geniş bir mikroorganizma spektrumunun üremesini inhibe etme yeteneğine sahiptir ve tipik aktif maddeler olan gümüş ya da çinkodur. Antimikrobiyal, kalıcı olmasa da uzun vadede çeşitli mikrobiyal toplulukların üremesini engelleme yeteneğini belirten bir özelliktir, antibakteriyel ise yalnızca zararlı bakteri topluluklarıyla sınırlıdır. Biyosidal ajanlar veya biyositler, çok hedefli antimikrobiyal ajanlardır, yani biyosidal, antimikrobiyal ile birbirinin yerine kullanılabilir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Hiyerarşik olarak antibakteriyel, antimikrobiyal ve biyosidal ajanların kategorize edilmesine ilişkin görsel [9].

Antimikrobiyal aktivite, biyosit konsantrasyonu, sıcaklık, biyosit ve mikroorganizmaların temas süresi, ortamın pH'ı, mikroorganizmaların türü ve doğası, ve toprak organik maddesinin varlığı gibi faktörlere bağlıdır. Biyositlerin (veya antimikrobiyal ajanların) ortak etki mekanizmaları, bunlarla sınırlı olmamak üzere, sitoplazma zarlarına, iç zar veya plazma zarına saldırı, hücre proteinlerinin amino grupları (-NH₂) ile etkileşim ve tiyol gruplarının değiştirilmesini içerir (-SH). Metal iyonları ve özellikle gümüş iyonları, geniş mikroorganizma spektrumları üzerinde belirgin aktivite göstermiştir. Gümüş bazlı biyositlerin yaygın olarak hedeflenen etki alanları, bakteriyel enzimler ve proteinlerdeki tiyol gruplarını, hücre zarlarındaki membran ve yapısal hasarları, DNA'daki bazik siteler üzerindeki tercihlili eylemi ve fungus enzimlerinin temel fonksiyonel gruplarına bağlanmayı içerir [114-115]. Antimikrobiyal aktivite genellikle farklı adımların bir kombinasyonunu içerir: (i) biyositin mikrobiyal hücre duvarı üzerinde adsorpsiyonu, (ii) adsorbe edilen biyositin, yapısal ve membran hasarına neden olan dış hücre tabakası ile etkileşimi ve (iii) hücrenin içine biyositin alınması ve hücrede hedeflenen bölgelerle etkileşim [9].

Bu mekanizmaların veya adımların bir veya daha fazlasının toplamı, genellikle hücre inhibisyonu veya inaktivasyonu ile sonuçlanır [116]. Burada bahsedilen mekanizmaların, antimikrobiyal aktivite ile sonuçlanan fiziksel veya kimyasal değişiklikleri içerdiğini belirtmekte fayda vardır. Bu değişiklikler genellikle kullanılan ortam ve pH, sıcaklık, antimikrobiyal ajanın dozu, bazı durumlarda oksijenin varlığı, mikroorganizmaların doğası vb. gibi çalışma koşullarından kaynaklanır [9].

2.9.1. Atık su arıtma uygulamalarında antimikrobiyal metal ve metal oksit nanopartiküller

Birçok çalışma, kimyasal olarak kararlı metal veya metal oksit nanoparçacıklarının (NP'ler) önemli bir antimikrobiyal aktivite göstermediğini belirlemiştir. Kimyasal olarak kararsız olanların (yani oksitlenebilen, indirgenebilen veya çözülebilen) hücresel mikroorganizmalara karşı belirli bir düzeyde toksisite sergilediği gösterilmiştir [117]. Bazı metal ve metal oksit NP'lerin kimyasal kararsızlığı ve dolayısıyla hücresel toksisitesi, dezenfeksiyon amacıyla atık su arıtımında uygulanmaları için kullanılabilir. Geleneksel kimyasal dezenfeksiyon işlemleri, zararlı yan ürünler oluşturmadan yeterli dezenfeksiyonu sağlayamaz [118]. Bu nedenle mikrobiyal dezenfeksiyon teknolojileri için yeni ve verimli materyallere ihtiyaç duyulmaktadır.

Metal ve metal oksit NP'lerin toksisitesi, biri NP'nin boyutu olan birkaç fiziksel ve kimyasal faktöre bağlıdır. Genel olarak, partikül boyutu ne kadar küçükse, bakteri üremesini engellemedeki verimlilik o kadar fazladır. Bunun nedeni, daha küçük NP'lerin hücre zarından kolayca akabilmesi ve sonuç olarak hücre içi bozulmaya neden olması olabilir. Buna göre, küçük NP'lerin genellikle büyük NP'lerden veya küçük NP'lerin kümelerinden daha toksik olduğu bildirilmektedir [119]. Metal NP'ler söz konusu olduğunda, oksijenin varlığı/yokluğu toksisitenin belirlenmesinde başka bir önemli faktör oynar. Oksijen varlığında metal NP'ler oksitlenebilir ve bu da metal iyonlarının ve reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumuna yol açar. Öte yandan, metal oksit NP'leri ışığın varlığından/yokluğundan etkilenebilir ve sudaki çözünürlükleri toksisite ile ilgili diğer bir ilgili husustur. Işık varlığında, bazı metal oksit NP'leri, ROS oluşumuna yol açan bir dizi redoks reaksiyonu başlatabilir. ZnO ve CuO NP'ler gibi bazı metal oksit NP'leri uygun süspansiyon koşullarında mevcut olduklarında çözünerek metal iyonları oluşturabilirler [120]. Atık su dezenfeksiyonu ve mikrobiyal kontrol için metal veya metal oksit NP geliştirilecekse, bu NP'lerin güçlü oksitleyici etki olmaksızın antimikrobiyal özellikler gösterdiğinden emin olmak önemlidir. Düşük oksitleme gücü, insan hücreleri için toksik olabilecek dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturma eğilimini en aza indirir. Gümüş (Ag), çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıkları, bu kadar çekici bir davranış sergileyen nanomalzemelere birkaç örnektir [121].

2.10. Literatür Özeti

2.10.1 TiO₂-PEI ile ilgili bazı literatür çalışmaları

Li ve diğ. (2019) polietilenimin (PEI) ile birleştirilmiş süper hidrofilik titanyum dioksit (TiO₂)'i vakumlu filtrasyon yoluyla bir polidopamin (PDA) temelli membran yüzeyine sabitlemişlerdir. PDA'nın yüzeyinin bir organik-inorganik hibrit katman ile kaplanması sonucu hazırlanan kompozit membran, mükemmel bir ayırma performansı göstermiştir. Ayrıca gümüş nanopartiküllerin (Ag NP'ler) kompozit membran üzerine in situ sentezi ile membran yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olmuştur. Sentezlenen kompozit membran, % 99.7 gibi yüksek bir bakteriyostatik özelliğe, 40.6 Lm⁻²h⁻¹bar⁻¹ gibi oldukça yüksek su geçirgenliğine ve boya adsorpsiyonuna sahiptir [122].

Mansouri ve diğ. (2014) PEI/TiO₂ çok katmanlı ince filmleri, pürüzsüz ve homojen morfolojiye sahip kuvars tüpler üzerine, elektrostatik olarak montaj yöntemi ile kaplamışlardır. İnce film, SEM, AFM, XRD ve BET analizleri ile karakterize etmişlerdir. AFM ve SEM görüntüleri, film yüzeyinin pürüzsüz ve muntazam olduğunu ve film kalınlığının 120 nm civarında olduğunu göstermiştir. Kuvars tüpler üzerinde biriken PEI / TiO₂ çoklu tabakanın fotokatalitik aktivitesi ham petrol rafinerisi atık sularının (PRW) arıtılmasında için test edilmiş ve işlemler fotokatalitik reaktörde UV ışık altında gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktörlerde PRW muamelesi üzerindeki en önemli değişkenler olan başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı (COD), H₂O₂ derişimi, pH ve reaksiyon süresini çalışmışlardır. 8.8 mM H₂O₂ derişiminde, pH 6 ve 120 dk ışınlama sonrası maksimum kimyasal oksijen giderimini % 98 olarak belirlemişlerdir [123].

Chen ve diğ. (2014) anataz TiO₂ boşluklu nanoküreleri, yardımcı ajan olarak PEI kullanarak solvothermal yöntemle hazırlamışlardır. Ardından materyali farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulamışlardır. XRD, SEM, TEM, HRTEM, termal gravimetrik diferansiyel termal analiz (TG-DTA) ve BET analizleriyle karakterize etmişlerdir. Materyalin optik özelliklerini ve fotokatalitik reaksiyon mekanizmasını UV/Vis Diffüz Reflektans analizi, radikal yakalama deneyleri ve floresans tekniği ile araştırmışlardır. PEI miktarının materyalin morfolojileri üzerindeki etkisi ve TiO₂ nanosferlerinin oluşum mekanizmasını araştırmışlardır. Materyallerin fotokatalitik aktiviteleri Rodamin B (RhB) çözeltisi için test edilmiş ve ticari TiO₂ (P25) ile karşılaştırılmıştır. 500°C'de kalsine edilen TiO₂ nanosferlerinin fotokatalitik aktivitesinin P25'inkinden daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir [124].

Yamazaki ve diğ. (2016) titanyum içi boş mikro küreler materyalini (THM'ler), titanyum kaynağı olarak titanyum biskülat kullanarak bir arayüzey reaksiyon yöntemiyle hazırlamışlardır. PEI'i, THM yüzeyinde içi boş küreler oluşturmak için template amacıyla kullanmışlardır. THM yüzeyinde PEI'i uzaklaştırmak için kalsinasyon işlemi uygulamışlardır. Sentezledikleri materyali SEM, XRD, BET yüzey alanlarını ölçerek karakterize etmişlerdir. Fotokatalitik olarak etkinliğini metilen mavisi üzerinde denemişler ve iyi bir etki görmüşlerdir [125].

Yukarıda verilen literatür bilgileri Çizelge 2.3'te topluca verilmiştir.

Çizelge 2.3: TiO₂-PEI ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar

Adsorbent	Karakterizasyon	Kullanım Amacı	Kaynak
PEI-TiO ₂ /Ag	-	Kongo Red Reaktif Black 5 ve Reaktif orange 16	Li ve diğ. (2019)
PEI/TiO ₂ çok katmanlı film	SEM, AFM, XRD, BET	Ham petrol rafinerisi atık sularının (PRW) arıtılmasında	Mansouri ve diğ. (2014)
Anataz TiO ₂ nanoküreler	XRD, SEM, TEM, HRTEM ve TG-DTA	Rodamin B nin fotokatalitik giderimi	Chen ve diğ. (2014)
Titanyum içi boş mikro küreler materyali (THM'ler)	SEM, XRD, BET	Metilen Mavisi' nin fotokatalitik giderimi	Yamazaki ve diğ. (2016)

2.10.2 PEI ile ilgili bazı literatür çalışmaları

Deng ve diğ. (2005) PEI'i basit bir çapraz bağlama reaksiyonuyla bir biyokütleye kimyasal olarak bağlayarak modifiye edilmiş bir biyosorbent hazırlamışlardır. Böylece modifiye biyosorbente mekanik dayanıklılık sağlayarak, Cu^{2+} , Pb^{2+} ve Ni^{2+} 'in adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Hazırlanan materyalin, atık su arıtımında ağır metalleri uzaklaştırmak için alternatif bir biyosorbent olarak, kullanım potansiyeli olduğunu ifade etmişlerdir. Yüzey modifikasyonu için FTIR, XPS ve titrasyon analizleri kullanılmıştır [126].

An ve diğ. (2007) PEI'i, γ -kloropropil trimetoksisilanın (CP) kullanarak silika jel parçacıklarının yüzeyine aşılayarak, PEI'nin güçlü şelatlama, hidrofilik ve büyük spesifik yüzey alanı özelliğini silika jelin iyi mekanik mukavemeti ile birleştirerek yeni bir şelatlayıcı adsorbent malzeme PEI/SiO₂ hazırlanmışlardır. PEI/SiO₂ malzemesinin Pb^{2+} için mükemmel adsorpsiyon özelliği sergilediğini, rejenere edilmesinin kolay olduğunu ve tekrar kullanım özelliğine sahip olduğunu göstermişlerdir. PEI/SiO₂ kompozit şelatlayıcı adsorbent malzemesinin, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, zenginleştirilmesi ve ayrılması için geniş bir uygulama alanına sahip olacağını belirtmişlerdir [127].

Bae ve diğ. (2016) ağır metal iyonlarının atık su veya içme suyundan hızlı ve verimli bir şekilde uzaklaştırılması için polielektrolit (PE) fırçalarla süslenmiş portatif, toksik olmayan ve çevre dostu sünger kompozitler geliştirmişlerdir. Poliakrilamid (PAM) ve poliakrilik asit (PAA) fırçaları, "graft" polimerizasyonu ile sünger üzerine aşılandıktan sonra yine PEI için de "aşılama" polimerizasyonu kullanmışlardır. PEI aşılantı süngerlerin çok sayıda aktif uçları nedeniyle en iyi adsorpsiyon kapasitesi ve en hızlı reaksiyon oranı sergilediklerini belirlemişlerdir. Düşük derişimli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için de oldukça iyi sonuçlar alınmıştır [128].

Wang ve diğ. (2015) iyon baskılı hidrojeller içerisinde yer alan PEI ile Cu^{2+} iyonlarını başarılı bir şekilde seçici olarak sulu ortamdan uzaklaştırmışlardır. Hidrojel yapıların karakterizasyonu için SEM, TEM, FTIR, TGA, XPS analizleri yapmışlardır. Cu^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 40 mg/g belirlemişlerdir. $\text{Cu}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ için iyon baskılı hidrojelin seçicilik katsayılarını sırasıyla 55.09, 107.47 ve 63.12 bulmuşlardır. Cu^{2+} için PEI/Hidrojel'in adsorpsiyon kapasitesi, dört adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra hala % 85'ten fazla çıkmıştır [129].

Huang ve diğ. (2018) polimer modifiyeli $\text{SiO}_2(\text{SiO}_2@\text{PEI-TA})$ hibrid materyalini, TA ve PEI kullanılarak tek aşamalı çok fonksiyonlu kaplama yoluyla kolaylıkla hazırlamışlardır. Elde edilen $\text{SiO}_2@\text{PEI-TA}$ kompozit materyali, TEM, FT-IR, TGA ve XPS kullanarak karakterize etmişlerdir. Sentezlenen materyal sulu çözeltiden Cu^{2+} iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Temas süresi, başlangıç Cu^{2+} derişimi, pH ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel faktörlerin adsorpsiyon prosesi üzerine etkilerini ayrıca çalışmışlardır [130].

Wang ve diğ. (2017) atık sulardan ağır metal iyonlarını gidermek için yüksek oranda monodisperse olan polietilenimin-kitosan (PEI-CS) biyosorbentleri sentezlemişlerdir. Hazırlanan biyosorbentlerin Cu iyonlarına karşı 146 mgg^{-1} gibi yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca, PEI-CS biyosorbentlerin iyi mekanik dayanıklılık, farklı valans değerlerine sahip diğer metal iyonlarının varlığında hedeflenen iyonla karşı mükemmel adsorpsiyon seçiciliği ve yüksek tekrar kullanılabilirlik özellikleri gösterdiğini belirtmişlerdir [131].

Yang ve diğ. (2019) kitosanın (CS) ağır metal iyonlarını giderme oranlarını artırmak için; zengin amino fonksiyonlu CS elektrospun membranlar hazırlamışlardır. Sentez sırasında, poli (glisidil metakrilat) (PGMA) ve polietilenimin (PEI), CS elektrospun membran yüzeyi üzerine sırayla aşılantılmıştır. Amino gruplarının kitosana girişini, XRD, ATR-FTIR ve XPS ile göstermişlerdir. Hazırlanan membranlarla (CS-PGMA-PEI) ağır metal iyonlarını (Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Co^{2+}) ortamdan uzaklaştırması araştırıldı. Adsorpsiyon kapasitelerini Cr^{6+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} için sırasıyla 138.96 , 69.27 ve 68.31 mgg^{-1} olarak belirlemişlerdir [132].

Chen ve diğ. (2011) makro gözenekli bir katyon değıştirici D-001'a PEI'i glutaraldehit (GA) ile çapraz bağlayarak, Cu^{2+} adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Bakır iyonu, endüstriyel atıklarda veya doğal su kütlelerinde yaygın olarak bulunduğı ve aşırı bakır alımı, anemi kalp, böbrek, karaciğer, pankreas ve beyin, bağırsak sıkıntısı gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açtığı için temsili bir ağır metal olarak seçilmiştir [133].

Ying ve diğ. (2007) karbonla aktive edilmiş palmye kabuğı yüzeyine PEI'i emperye etmişlerdir. PEI emdirilmiş aktif karbon (AC), BET, TEM, elementel analiz, TGA, FTIR, analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. PEI emdirilmiş AC'un Cd^{2+} iyonları için adsorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. PEI çok sayıdaki amin gruplarıyla mükemmel bir şelatlayıcı olup; suda çözünürlüğü yüksektir ve kimyasal olarak kararlıdır.

Sentezlenen materyalin, diğer geçiş grubu metal iyonları için de adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olabileceği belirtilmiştir [134].

Godiya ve diğ. (2019) doğal ve yüksek verimli sodyum aljinat (ALG)/polietilenimin (PEI) kompozit hidrojelini hazırlayarak, ağır metal iyonlarının atık sudan uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Ağır metal iyonlarının ALG bazlı, 3D kompozit hidrojel üzerine adsorpsiyonunu ayrıntılı olarak araştırmışlardır. Atık sudaki ağır metal iyonlarının basamaklı arıtımı ve geri dönüşümü için etkili ve pratik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen kompozit materyalin adsorpsiyon özelliğini Cu^{2+} ve Pb^{2+} çözeltileri üzerinde çalışmışlardır [135].

Nosrati ve diğ. (2017) endüstriyel koşullar altında, sulu çözeltilerden bakır iyonlarının seçici geri kazanımı için etkili, hibrit bir adsorban geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, diatomeli toprak (DE) partiküllerinin glutaraldehit (GA)-çapraz bağlı polietilenimin (PEI) ile saflaştırılması ve fonksiyonelleştirilmesi, sentezlenen materyalin fizikokimyasal karakterizasyonu ve $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Al}^{3+}/\text{Na}^{+}$ iyonları içeren çözeltilerden metal adsorpsiyonu ve elüsyon davranışlarını incelemişlerdir. PEI'nin GA ile çapraz bağlanması sonucunda, DE partiküllerinin spesifik yüzey alanında herhangi bir değişiklik olmazken; polimerin yüzey alanını değiştirdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, fonksiyonelleştirilmiş partiküllerin, 2M'ye kadar H_2SO_4 konsantrasyonlarında kimyasal olarak kararlı olduklarını ve Cu adsorpsiyon/desorpsiyon performanslarında bir kayıp olmadan 10 tekrara kadar tekrar kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir [136].

Jin ve diğ. (2017) polietilenimin-bakteriyel selüloz (PEI-BC) kompozit malzemeyi, dialdehid BC'nin polietilenimin ile indirgeyici aminasyonu ile sentezlediler. Sulu çözeltilerden Cu^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonundaki PEI-BC'nin kapasitesini araştırdılar. Cu^{2+} ve Pb^{2+} üzerindeki PEI-BC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, sırasıyla modifiye edilmemiş BC ve bildirilen diğer modifiye BC'den daha yüksek 148 ve 141 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. PEI-BC'in ayrıca Cu^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonunda iyi tekrar kullanılabilirlik gösterdiğini belirlemişlerdir [137].

Huang ve diğ. (2018) çok miktarda imin ve ditiyokarbamat gruplarına sahip oldukça gözenekli, melamin sünger esaslı, (MF-PEI/ CS_2) materyalini, epiklorohidrin yardımı ile polietileniminin (PEI)'in çapraz bağlanma reaksiyonu ve bazik koşullar altında CS_2 ile esterleştirme içeren basit iki aşamalı işlemle hazırlamışlardır.

Materyalin melamin süngerinin geniş yüzey alanı ile güçlü metal şelatlama kabiliyetine sahip polietilenimin ve ditiyokarbamat gruplarının bir kompozit halinde kombinasyonu, MF-PEI/CS₂ süngerinin mükemmel metal adsorpsiyonu gösterdiğini belirlemişlerdir. Arıtılmış sudan kolayca ayrılan bu monolitik ürün, Cu²⁺ adsorpsiyon kapasitesi 25 dakika içinde doymuş adsorpsiyon kapasitesinin (93 mgg⁻¹) yaklaşık %96 'sına ulaştığını ve karıştırılmadan 35 dakika sonra doyma noktasına (97 mgg⁻¹) ulaştığını belirlemişlerdir [138].

Sayed ve diğ. (2017) palmye yapraklarının yağından ürettikleri amorf ince karbon, filmi, bipolietilenimin ile modifiye ederek (ACTF-PEI) ile işlevselleştirdikten sonra sulu çözeltilerden Pb²⁺ ve Cr⁶⁺ iyonlarını gidermek için kullanmışlardır. Hazırlanan (ACTF-PEI) adsorbenti, HR-TEM, Raman spektroskopisi, FTIR, BET analizleriyle karakterize etmişlerdir. Pb²⁺ ve Cr⁶⁺ iyonları için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesini, sırasıyla 143 ve 125 mgg⁻¹ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ ve Fe²⁺ 'nin adsorpsiyon verimleri üzerindeki etkilerinin de araştırmışlardır. Sentezlenen ACTF-PEI adsorbanın, Pb²⁺ ve Cr⁶⁺ için beşinci tekrar kullanımdan sonra adsorpsiyon oranları sırasıyla %88 ve %90'a düşmüştür. ACTF-PEI'nin atık su arıtımında potansiyel bir adsorban olabileceğini belirtmişlerdir [139].

Thakur ve diğ. (2017) elektron verici azot atomlarınca zengin bir polimer olan PEI kullanarak yeni bir adsorbent geliştirmişlerdir. Bu amaçla, geri dönüştürülebilir hale getirmek için dallı PEI, mesopoöz silika nanopartiküllerine (MCM-41) destek olarak aşılanmışlardır. PEI aşılanmış MCM-41 adsorban (PEI / MCM-41), adım adım silanizasyon ve nükleofilik yer değiştirme yoluyla üretmişlerdir. PEI/MCM-41 materyalini, XRD, FT-IR, BET, TGA, SEM ve TEM ile karakterize etmişler ve sulu çözeltilerden Cd²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarını adsorbe etmek için kullanmışlardır [140].

Reddy ve diğ. (2019) hareketsiz adsorbanlar kullanarak, tekrarlanan emme ve rejenerasyon (desorpsiyon) döngüleri ile nikel iyonlarının Ni²⁺ iyonlarını, sudan uzaklaştırmak için etkili bir yöntem geliştirmişlerdir. Aktif bölgeleri yoğun olan polietilenimin PEI modifiye edilmiş, epoksi kaplı gazlı bezleri adsorbent olarak hazırlamışlardır. Sentezlenen materyalin karakterizasyonu, XPS, SEM, XRD kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca çapraz bağlanmanın, maddelerinin tipinin ve PEI/çapraz bağlayıcı mol oranının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri araştırmışlardır.

Materyalin Ni^{2+} iyonları için optimize edilmiş adsorpsiyon kapasitesini 650 mgg^{-1} olarak belirlemişlerdir. Adsorbanın tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinden sonra bile adsorpsiyon kapasitesini koruduğunu belirlemişlerdir [141].

Godiya ve diğ. (2019) sulu çözeltilerdeki ağır metal iyonlarının iyileştirilmesi için tekrar kullanılabilir ve düşük maliyetli bir ipek fibroin (SF) / polietilenimin (PEI) kompozit hidrojel üretmişlerdir. SF/PEI hidrojel, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Ag^{+} iyonları için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 163.9, 185.2, 169.5, 125.0, 140.8 ve 200.0 mgg^{-1} gösterdiğini belirtmişlerdir. Fonksiyonel SF/PEI hidrojeline dayanarak, basamaklı arıtma prosedürü mühendislik, atık sudaki ağır metal iyonlarının işlenmesi ve geri dönüştürülmesi için etkili ve pratik bir yöntem geliştirmişlerdir [142].

Gao ve diğ. (2006) PEI'i g-kloropropil trimetoksisilanın (CP) birleştirme etkisi ile silika jel parçacıklarının yüzeyine aşıladılar ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyon için kompozit şelatlayıcı adsorpsiyon malzemesi PEI/SiO₂ hazırladılar. PEI/SiO₂ materyalinin Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} için mükemmel adsorpsiyon özelliği sergilediğini ve rejenere edilmesinin kolay olduğunu ve tekrarlanır kullanım özelliğine sahip olduğunu göstermişlerdir [143].

Çizelge 2.4'de, yukarıda yer alan ve sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için PEI'nin fonksiyonel grup olarak kullanıldığı bazı çalışmalar toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 2.4: Metal iyonlarının adsorpsiyonu için PEI modifiye edilmiş diğer adsorbentler

Adsorbent	Sentez Karakterizasyonu	Kirlilik	Optimum pH değerleri	Adsorpsiyon Kapasiteleri	Örnek Matrisi	Tekrar Kullanılabilirlik	Kaynak
Polietilen imin ile modifiye edilmiş <i>Penicillium chrysogenum</i> biosorbent materyali	XPS, FTIR, SEM	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Ni ²⁺	Cu ²⁺ : 5,50 Pb ²⁺ : 5,50 Ni ²⁺ : 5,50	Cu ²⁺ : 92.4 mgg ⁻¹ Pb ²⁺ : 204.3 mgg ⁻¹ Ni ²⁺ : 54.9 mgg ⁻¹	Model çözelti	-	Deng ve diğ. (2005)
PEI/SiO₂ materyali	FTIR	Pb ²⁺	Pb ²⁺ : 6,00	Pb ²⁺ : 17.5 mgg ⁻¹	Model çözelti	-	An ve diğ. (2007)
Taşınabilir küp şekere benzer sünger/PEI fırça kompozitler	SEM/EDX, XPS	Pb ²⁺ Cu ²⁺	Pb ²⁺ : 6,00 Cu ²⁺ : 6,00	Pb ²⁺ : 0.67 mmolg ⁻¹ Cu ²⁺ : 3.74 mmolg ⁻¹	Atık su İçme suyu	-	Bae ve diğ. (2016)
PEI ile işlevselleştirilmiş iyon baskılı hidrojel (Cu (II) -p (PEI / HEA))	SEM, TEM, XPS, FTIR, TGA	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Ni ²⁺	Cu ²⁺ : 5,50	Cu ²⁺ : 40,0 mgg ⁻¹	Model çözelti	4. kullanımda %85 verim	Wang ve diğ. (2005)
TA ve PEI kullanılarak SiO₂ hibrid materyali (SiO₂@PEI-TA)	TEM, XPS, FTIR, TGA	Cu ²⁺	Cu ²⁺ : 7,00	Cu ²⁺ : 100.1 mgg ⁻¹	Model çözelti	3. kullanımda %60 verim	Huang ve diğ. (2018)
PEI-CS biosorbent materyali	SEM, EDX, FTIR	Cu ²⁺	Cu ²⁺ : 5,50	Cu ²⁺ : 145,92 mgg ⁻¹	Atık su	5. kullanımda %71,2 verim	Wang ve diğ. (2017)
CS-PGMA-PEI materyali	XRD, ATR-FTIR, XPS, SEM, TGA	Cr ²⁺ Cu ²⁺ Co ²⁺	Cr ²⁺ : 2,00 Cu ²⁺ : 4,00 Co ²⁺ : 6,00	Cr ²⁺ : 138,96 mgg ⁻¹ Cu ²⁺ : 69,27 mgg ⁻¹ Co ²⁺ : 68,31 mgg ⁻¹	Atık su	5. kullanımda %82 verim	Yang ve diğ. (2019)
PEI-GA'in katyon değiştirici D001 üzerine immobilizasyonu ile hazırlanan materyal (D001-PEI-GA)	TEM, Elementel analiz, SEM, BET	Cu ²⁺	Cu ²⁺ : 5,60	Cu ²⁺ : 99,0 mgg ⁻¹	Model çözelti	3. kullanımda %95 verim	Chen ve diğ. (2011)
PEI ile emperye edilmiş aktif karbon (PEI/AC)	SEM, BET, TGA, Elementel analiz,	Cd ²⁺	Cd ²⁺ : 5,00	Cd ²⁺ : 15,0 mgg ⁻¹	Model çözelti	-	Yin ve diğ. (2007)
Aljinat / PEI kompozit hidrojel materyali (ALG/PEI)	SEM, TEM, XPS, FTIR, TGA, XRD	Pb ²⁺ Cu ²⁺	Pb ²⁺ : 5,50 Cu ²⁺ : 5,50	Pb ²⁺ : 344,8 mgg ⁻¹ Cu ²⁺ : 322,6 mgg ⁻¹	Model çözelti	-	Godiya ve diğ. (2019)

Çizelge 2.4 (devam): Metal iyonlarının adsorpsiyonu için PEI modifiye edilmiş diğer adsorbentler

Adsorbent	Sentez Karakterizasyonu	Kirlilik	Optimum pH değerleri	Adsorpsiyon Kapasiteleri	Örnek Matriksi	Tekrar Kullanılabilirlik	Kaynak
PEI ile işlevselleştirilmiş mezogözenekli diatome parçacıkları	SEM, XRF	Cu ²⁺	Cu ²⁺ : 4,00	Cu ²⁺ : 12,5 mgg ⁻¹	Model çözelti	10. kullanımda %90 verim	Nosrati ve diğ. (2017)
PEI-bakteriyel selüloz biyoadsorbent(PEI-BC)	FTIR, SEM, Elementel analiz,	Pb ²⁺ Cu ²⁺	Pb ²⁺ :5,50 Cu ²⁺ : 4,50	Pb ²⁺ :141 mgg ⁻¹ Cu ²⁺ :148 mgg ⁻¹	Model çözelti	4. kullanımda %60-80 arası verim	Jin ve diğ. (2017)
Yüksek gözenekli, melamin sünger bazlı metal emici (MF-PEI / CS2)	ATR-FTIR, SEM, XPS,	Cu ²⁺	Cu ²⁺ : 5,00	Cu ²⁺ : 93 mgg ⁻¹	Model çözelti	5. kullanımda yaklaşık %50 verim	Huang ve diğ. (2018)
PEI/Aktif karbon ince film (ACTF-PEI)	HR-TEM, FT-IR, BET	Cr ⁶⁺ Pb ²⁺	Cr ⁶⁺ : 2,00 Pb ²⁺ : 6,00	Cr(VI) : 108.80 mgg ⁻¹ Pb ²⁺ : 109.61 mgg ⁻¹	Model çözelti	5. kullanımda %88-90 verim	El-Sayed ve diğ. (2017)
PEI ile modifiye edilmiş mezogözenekli silika adsorbent (PEI/MCM-41)	BET, FT-IR, TGA	Cd ²⁺ Ni ²⁺	Cd ²⁺ : 6,00 Ni ²⁺ : 6,00	Cd ²⁺ :156 mgg ⁻¹ Ni ²⁺ : 139,7 mgg ⁻¹	Model çözelti	5. kullanımda %70-80 arası verim	Thakur ve diğ. (2017)
PEI bazlı epoksi kaplı gazlı bez	FE-SEM, XPS	Ni ²⁺	Ni ²⁺ : 7,00	Ni ²⁺ : 650 mgg ⁻¹	Model çözelti	-	Reddy ve diğ. (2019)
İpek fibroin / PEI fonksiyonel hidrojel materyali, SF/PEI hidrojel (AgNPs-SF50)	SEM, XRD, FTIR, TEM	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺ Ni ²⁺ Ag ²⁺	Cu ²⁺ : 5,50 Pb ²⁺ : 5,50 Cd ²⁺ : 5,50 Zn ²⁺ : 5,50 Ni ²⁺ : 5,50 Ag ²⁺ : 5,50	Cu ²⁺ : 163,9 mgg ⁻¹ Pb ²⁺ : 185,2 mgg ⁻¹ Cd ²⁺ : 169,5 mgg ⁻¹ Zn ²⁺ : 125, mgg ⁻¹ Ni ²⁺ : 140,8 mgg ⁻¹ Ag ²⁺ : 200,0 mgg ⁻¹	Model çözelti	4. kullanımda %38-75 arası verim	Godiya ve diğ. (2019)
PEI/silika jel materyali (PEI/SiO ₂)	--	Cu ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺	Cu ²⁺ : 6,00 Cd ²⁺ : 7,00 Zn ²⁺ : 7,00	Cu ²⁺ : 50,25 mgg ⁻¹	Model çözelti	-	B. Gao ve diğ. (2006)

2.10.3. Cr iyonu adsorpsiyonu ile ilgili bazı literatür çalışmaları

Mohamed ve diğ. (2017) Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonuna dayanan yeni bir malzeme kompozit nanofiber ($\text{PAN-CNT/TiO}_2\text{-NH}_2$) sentezlemişlerdir. Amin grupları ($\text{TiO}_2\text{-NH}_2$) kompozit nanofiberlerle fonksiyonelleştirilmiş poliakrilonitril (PAN) ve karbon nanotüp (CNT'ler)/ TiO_2 elektrospin ile üretmişlerdir. Elde edilen $\text{PAN-CNT/TiO}_2\text{-NH}_2$ kompozit nanofiberlerin nanoyapıları ve oluşum süreç mekanizmaları FTIR, XRD, XPS, SEM ve TEM kullanarak incelemişlerdir. Kompozit nanofiberleri, sulu çözeltide toksik krom Cr^{6+} iyonlarını gidermek için yeni bir adsorban olarak kullanmışlardır. Kinetik çalışma, adsorpsiyon izotermi, pH etkisi, başlangıç konsantrasyonu ve termodinamik çalışma batch teknikle araştırmışlardır. Kompozit nanofiberlerin, nötr ve asidik koşullar altında Cr^{6+} iyonlarının emilimi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğunu ve maksimum adsorpsiyonun, pH 2'de olduğunu belirlemişlerdir. İzoterm verilerini lineer ve lineer olmayan Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Temkin izoterm adsorpsiyon modelini kullanarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi, 5 tekrar kullanımdan sonra %80'e kadar düşmüştür. Adsorpsiyon mekanizmasını UV-Vis Spektroskopisi ve XPS ile izlemişlerdir [144].

Deveci ve diğ. (2013) *Pistacia terebinthus* L'nin yağlı tohumlarının pirolizinden biyo-yag üretimi sırasında üretilen biyo kütleleri kullanarak sulu çözeltiden Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonlarını, izotermelerini, kinetiklerini ve mekanizmalarını incelemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon davranışını belirlemek için adsorpsiyon izoterm modelleri de araştırmışlardır. Deveci ve diğ. biyolojik malzemeye, Cr^{6+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılma kapasitesi açısından ticari aktif karbon ile karşılaştırmışlardır [145].

Li ve diğ. (2008) amino gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiş mezopor silika sentezleyerek Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Sentezledikleri materyali, XRD, TEM, SEM, FTIR ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile karakterize etmişlerdir. Materyalin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu 25, 35 ve 45° C'de ortam sıcaklıklarındaki adsorpsiyon çalışmalarında Cr^{6+} iyonlarının sırasıyla 2.28, 2.86 ve 3.32 mmol g^{-1} adsorpsiyon kapasitesine ulaşabileceğini göstermişlerdir [146].

Gupta ve diğ. (2010) akaryakıt bazlı endüstriyel jeneratörlerde üretilen karbon bulamacını düşük maliyetli, gübre endüstrisi atık malzemelerini, sulu çözeltilerden altı değerlikli krom iyonlarının uzaklaştırılması için etkili ve verimli bir adsorbent haline getirmişlerdir.

Atık kimyasal olarak işleyip, aktive ettikten sonra karakterizasyonunu yapıp, kromun batch teknikle adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Karbon bulamaç miktarı, temas süresi, pH, sıcaklık, krom iyonlarının derişimi parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmak için çalışmaları yapmışlardır. Maksimum adsorpsiyon oranı, 70 dakika, pH 2.0'de, 4.0 g L⁻¹ doz ve 303 K sıcaklık koşullarında gerçekleşmiştir. Cr⁶⁺ iyonları için karbon bulamacının maksimum adsorpsiyon kapasitesi 15.24 mgg⁻¹ olarak gözlenmiştir. Adsorpsiyon verilerini analiz etmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygulamış ve her iki modele de uyduğunu göstermişlerdir. Termodinamik parametreler, Cr⁶⁺ 'nın karbon bulamacına adsorpsiyonunun, incelenen koşullar altında uygulanabilir, spontan ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe hız denklemini takip ettiğini bulmuşlardır. Sentezlenen adsorbentin, krom iyonu içeren atık sular için uygun bir malzeme olduğunu ifade etmişlerdir [147].

Owled ve diğ. (2010) Cr⁶⁺ iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunu, aktifleştirilmiş palmye kabuğundan elde edilmiş modifiye karbon kullanarak araştırmışlardır. Katkılama amacıyla düşük moleküler ağırlıklı polietilenimin (LMW PEI) kullanmışlardır. Aktif karbon üzerine adsorbe edilen maksimum LMW PEI miktarının yaklaşık 228.2 mgg⁻¹ olduğu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini, sentetik atık sudaki Cr⁶⁺ kaynağı olarak potasyum dikromat K₂Cr₂O₇ çözeltisini kullanarak yapmışlardır. pH'nı, Cr⁶⁺ derişiminin ve PEI'nin aktif karbonun adsorpsiyonu üzerine etkileri araştırmışlardır. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeline uyduğunu ve krom iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdini belirlemişlerdir [148].

Kumar ve diğ. (2012) potansiyel bir adsorban olarak dodesilamin ile modifiye edilmiş montmorillonit kullanılarak hekzavalent krom iyonlarının adsorpsiyonu üzerine detaylı bir araştırma yapmışlardır. Adsorpsiyon öncelikle anyonik kromat iyonları ile protonlanmış dodesilamin ve kil malzemesinin elektrostatik etkileşimini içermektedir. Deneysel verilerin sözde ikinci dereceden kinetik model uyduğunu ve Langmuir izoterm modelinden 23.69 mgg⁻¹ adsorpsiyon kapasitesi elde etmişlerdir. Adsorbanın, tabakhane atık sularından kromun başarılı bir şekilde uzaklaştırılması için kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir [149].

Hua ve diğ. (2011) etilendiamin ile modifiye edilmiş çapraz bağlı manyetik kitosan reçinesi ile sulu çözeltilerden Cr⁶⁺ iyonlarının kesikli adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır.

pH 2.0'de, Cr^{6+} iyonları optimum adsorpsiyon gösterirken; adsorpsiyonun son derece hızlı bir şekilde 6-10 dakika içinde dengeye ulaştığını göstermişlerdir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Temkin izotermlerine uymaktadır. Langmuir modelinden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 293, 303 ve 313 K'de 51.813 mgg^{-1} , 48.780 mgg^{-1} ve 45.872 mgg^{-1} olduğunu belirlemişlerdir [150].

Selveraj ve diğ. (2003) damıtma çamuru kullanarak batch yöntemle sulu ve endüstriyel atık sulardan altı değerli kromu uzaklaştırmaya çalışmışlardır. PH, temas süresi, başlangıç derişimi ve adsorbent miktarının, Cr^{6+} adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Veriler, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uyarken, Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin 5.7 mgg^{-1} olarak bulmuşlardır. Desorpsiyon çalışmaları, altı değerlikli kromun %82' sinin elüe edildiğini göstermiştir. Kromun uzaklaştırılmasına yönelik adsorbentin verimliliği krom kaplama atık suları kullanılarak test edilmiştir [151].

Garg ve diğ. (2004) kereste endüstrisi atığı Indian Rosewood'un formaldehit ile işlenmiş talaşı (SD) ve sülfürik asit ile işlenmiş talaş karbonunu (SDC) kullanarak sulu çözeltilerden Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Cr^{6+} iyonlarının derişimleri, adsorbent miktarı, pH ve temas süersini optimize etmiş ve sonuçları hindistancevizi temelli bir aktif karbon ile karşılaştırmışlardır. SDC'deki Cr^{6+} adsorpsiyon verimliliğini SD'den daha yüksek bulmuşlardır. pH 3 değerinin her iki adsorbent için de uygun olduğunu ve SDC ve SD'nin seyreltik Cr^{6+} çözeltilerinden krom iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabileceğini belirtmişlerdir [152].

Preethi ve diğ. (2017) karışık oksihidroksit (MOH) ve kitosan destekli karışık oksihidroksit (CSMOH) adsorbaentleri, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezleyip, bunların etkinliğini, sentetik sulu çözeltiden heksavalent krom iyonlarının adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Alüminyum-lantan karışık oksihidroksit (ALMOH) ve kitosan/alüminyum-lantan karışık oksihidroksit (CSALMOH) materyallerini, FTIR, SEM, XRD, EDX, TGA ve DSC kullanarak karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini, pH 4-5'te, 200 mgL^{-1} dikromat çözeltisi ve 2 gL^{-1} adsorbent miktarı için bulmuşlardır. ALMOH ve CSALMOH sorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 49.80 ve 78.90 mgg^{-1} olarak belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanmılar ve adsorbentlerin 5 tekrara kadar adsorpsiyon kapasitelerinin iyi olduğunu belirtmişlerdir. [153].

Hamadi ve diğ. (2001) ekonomik adsorbanlar kullanarak farklı deneysel koşullar altında, altı değerlikli kromun iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması için araştırmalar yapmışlardır. Bu adsorbentler, atık lastiklerin pirolizi (TAC) ve aktivasyonu ve talaşın (SPC) pirolizinden üretilmişlerdir. Bu adsorbentlerin, ticari olarak aktif karbon F400'e (CAC) karşı performansları karşılaştırılmıştır. Tüm karbon türleri için pH 2'de maksimum adsorpsiyon gözlemlenmiştir. İyon derişiminin, sıcaklık ve partikül büyüklüğünün adsorpsiyona etkilerini incelemiştir. Tüm sorbentlerin Cr^{6+} 'yı çözeltiden etkili bir şekilde uzaklaştırdığını bulmuşlardır. Uyguladıkları kinetik modellemelerden Langmuir izoterminin mevcut sistem için uygun olduğunu ifade etmişlerdir [154].

Rodrigues ve diğ. (2010) bir tür $ZrO_2 \cdot nH_2O$ sentezlemiş ve Cr^{6+} iyonlarının uzaklaştırma potansiyelini, kinetik çalışma, adsorpsiyon izotermi, pH etkisi, termodinamik çalışmalar ve desorpsiyon çalışmaları yaparak incelemiştir. Cr^{6+} iyonlarının düşük pH değerlerinde adsorpsiyonu artarken; adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyduğunu ve sıcaklık 298'den 338 K'ye çıkarıldığında adsorpsiyon kapasitesi 61'den 66 mgg^{-1} 'e yükseldiğini belirlemiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle, Cr^{6+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılabileceğini belirtmişlerdir [155].

Çizelge 2.5'te yukarıda verilen çalışmalarda yer alan adsorbentler, çalışma koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri toplu olarak verildi.

Çizelge 2.5: Farklı adsorbentlerle krom iyonlarının uzaklaştırılmasına ilişkin literatürde yer alan bazı çalışmalar

Adsorbent	Sentez Yöntemi	Sentez Karakterizasyon	Kirlilik	Cr'un Optimum Adsorpsiyon Koşulları	Cr'un Adsorpsiyon Kapasitesi	Örnek Matrisi	Kaynak
PAN-CNT/TiO₂-NH₂	Elektrospın yöntemiyle	FTIR, XRD, XPS, SEM, ve TEM	Cr ⁶⁺	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 30 dk, Kirlilik derişimi:10 mg/L Kirlilik hacmi: 100 mL	714.27 mgg ⁻¹	Sulu çözelti	Mohamed ve diğ. (2017)
Bio-chars	Proliz yöntemiyle	Elementel Analiz, FTIR, SEM	Cr ⁶⁺	pH: 1,50 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 120 dk Kirlilik derişimi:25 mg/L Kirlilik hacmi: 50 mL	9.97 mgg ⁻¹	Sulu çözelti	Deveci ve diğ. (2013)
Amino fonksiyonlaştırılmış mezopor Silika (NN-Silika)	Batch tekniği 450°C 'de 4 saat kalsinasyon	FTIR, XRD, SEM, BET ve TEM	Cr ⁶⁺	pH: 3,30-3,80 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 480 dk Kirlilik derişimi:25 mg/L Kirlilik hacmi: 100 ml	3.32 mmolg ⁻¹	Model Çözelti	Li ve diğ. (2008)
Fuel oil bazlı endüstriyel jeneratörlerinde üretilen karbon bulamacı	-	SEM ve FTIR	Cr ⁶⁺	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 4 g Adsorpsiyon süresi: 70 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 1000 ml	15.24 mgg ⁻¹	Model Çözelti	Vinod K. Gupta,(2010)
PEI ile modifiye/ hurma kabuğundan elde edilen aktif karbon	-	BET	Cr ⁶⁺	pH: 3,00-4,00 Adsorbent miktarı: 7.84 mg PEI/g Kirlilik derişimi: 200 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	20.50 mgg ⁻¹	Sulu çözelti	Owlad ve diğ. (2010)
Dodesilamin modifiye sodyum montmorillonit	Batch tekniği	FTIR, XRD, Azot adsorpsiyon, SEM ve EDS	Cr ⁶⁺	pH: 2,50 Adsorbent miktarı: 0,5 g Adsorpsiyon süresi: 30 dk Kirlilik derişimi: 10 mg/L Kirlilik hacmi: 25 ml	23.69 mgg ⁻¹	Deri atık suyu	Kumar ve diğ.. (2012)

Çizelge 2.5 (devam): Farklı adsorbentlerle krom iyonlarının uzaklaştırılmasına ilişkin litertürde yer alan bazı çalışmalar

Adsorbent	Sentez Yöntemi	Sentez Karakterizasyonu	Kirlilik	Cr'un Optimum Adsorpsiyon Koşulları	Cr'un Adsorpsiyon Kapasitesi	Örnek Matriksi	Kaynak
Etilendiamin ile modifiye edilmiş çapraz bağlı manyetik kitosan reçinesi (EMCMCR)	Batch tekniği	SEM	Cr ⁶⁺	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 0,5 g Adsorpsiyon süresi: 60 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 100 ml	51.813 mgg ⁻¹	Atık su	Hu ve diğ. (2011)
Çamur Materyali	--	--	Cr ⁶⁺	pH: 3,00 Adsorbent miktarı: 250 mg Adsorpsiyon süresi: 105 dk Kirlilik derişimi: 10 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	3.91 mgg ⁻¹	Sulu ve endüstriyel atık	Selvaraj ve diğ. (2003)
Karbon Yüklenmiş Talaş	Batch tekniği	--	Cr ⁶⁺	pH: 3,00 Adsorbent miktarı: 400 mg Adsorpsiyon süresi: 180 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 100 ml	9.2 mgg ⁻¹	Model Çözelti	Garg ve diğ. (2004)
Kitosan/alüminyum-lantan karışık oksihidroksit (CSALMOH) materyali	Batch tekniği	FTIR, SEM, EDX, XRD, TGA ve DSC	Cr ⁶⁺	pH: 4,00-5,00 Adsorbent miktarı: 200mg Adsorpsiyon süresi: 30 dk Kirlilik derişimi: 200 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	78.90 mgg ⁻¹	Model Çözelti	Preethi ve diğ. (2017)
Atık lastiklerin pirolizi (TAC) ve talaşların pirolizi (SPC)	Piroliz yöntemi	SEM, BET, EDS,	Cr ⁶⁺	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 400 mg Adsorpsiyon süresi: 120 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	48.19 mgg ⁻¹ ve 37.785 mgg ⁻¹	Atık su	Hamadi ve diğ. (2001)
ZrO ₂ ·nH ₂ O materyali	Batch tekniği	TG/DTG, BET	Cr ⁶⁺	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 60 dk Kirlilik derişimi: 200 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	66 mgg ⁻¹	Sulu çözelti	Rodrigues ve diğ. (2010)

2.10.4 TiO₂ - Polimer fotokatalitik yıkım ile ilgili yapılan bazı literatür çalışmaları

Bai ve diğ. (2020) sol-jel yöntemi ile tetrabütül titanat çözeltisinde, florenin FeCl₃ ile katı hal oksidatif kenetlenme reaksiyonu ile öğütülmesiyle elde edilen polifloren partiküllerinden nanoTiO₂@polifloren kompozit partiküllerini başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Kompozit parçacıkların morfolojisi ve optik özelliklerini, taramalı elektron mikroskobu, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını foto elektron spektrometresi, X-ışını difraktometresi, UV-görünür dağınık yansıma spektroskopisi, fotoluminesans spektrumları ile karakterize etmişlerdir. Kompozit parçacıklar, güneş ışığı veya görünür ışık altında malakit yeşili ve rodamin B gibi trifenilmetan boyaların bozunması üzerinde mükemmel fotokatalitik aktivite sergilediğini belirlemişlerdir. Nano-TiO₂@polifloren kompozit partikülleri, organik kirleticileri arıtmak için verimli bir fotokatalizör olarak kullanılabilirliğini göstermişlerdir [156].

Tang ve diğ. (2007) poliakrilamid (PAM) süper emici polimerin benzersiz emici karakterleri ve üç boyutlu ağ yapısını temel alarak, çapraz bağlayıcı olarak da N,N-O-metilen bis-akrilamid kullanarak, TiO₂/PAM kompozitini sentezlemişlerdir. Kompozitin fotokatalitik bozunabilirliği, fotodegradasyon hedefi olarak metil oranj kullanılarak değerlendirilmiş ve kompozitin geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliğini araştırmışlardır. TiO₂/PAM kompozitinin metil oranj için iyi bir fotokatalitik performansa sahip olduğunu göstermişlerdir [157].

Wang ve diğ. (2010) polianilin (PA) ile nano-TiO₂-P25'in farklı kütle oranlarına (1:200-1:700), sahip kompozitlerini sentezlemişler ve TEM, SEM, XRD, XPS ve DRS analizleri ile karakterize etmişlerdir. Kompozit materyal sulu ortamda disperse edilerek, metilen mavisinin (MM) görünür ışık altında fotokatalitik yıkımı için kullanılmışlardır. PA TiO₂'in kristal yapısı üzerinde olumsuz bir etki göstermezken, PANI ile ışık duyarlı hale getirilen TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi artmıştır. Polianilinin TiO₂'ye kütle oranının 1:400-1:500 aralığında olduğunda; MM'nin saf TiO₂ ile parçalanmasına göre daha yüksek yıkım oranları gözlenmiştir [158].

Tekin ve diğ. (2020) TiO₂ nanoparçacıklarını PVA/TiO₂ ve PEG/TiO₂ kompozitleri sol-jel yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen TiO₂, PVA/TiO₂ ve PEG/TiO₂ kompozitlerinin karakterizasyonu için SEM-EDS, XRD, FTIR ve TGA analizleri yapılmıştır. PVA/TiO₂ ve PEG/TiO₂'in fotokatalitik ve antibakteriyel aktiviteleri için sırasıyla Acid Black I boyası ve E. coli bakterileri kullanılmıştır.

Fotokatalitik ve antibakteriyel deneyler sonucunda PEG/TiO₂ kompoziti daha iyi sonuçlar vermiştir. PEG/TiO₂ kompozitinin boya dekompozisyonu %62.82, bakteri giderme ise %26,2 olarak belirlenmiştir [159].

Zhu ve diğ. (2010) politiyofen (PT)/TiO₂ kompozit materyalini hazırlayarak XRD, XPS, DRS ve TEM ile karakterize etmişlerdir. Hedef kirletici olarak metil oranj (MeO) kullanılarak hem adsorpsiyon kapasiteleri hem de fotokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Pozitif yüklü kompozit parçacıkların yüzeyleri ile MeO arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle PT/TiO₂ kompozitlerinin iyi adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu gösterip, PT'nin kompozitlere dahil edilmesinin hem UV hem de görünür ışık altında MeO için fotokatalitik bozunma aktivitesini arttırdığını belirlemişlerdir [160].

Li ve diğ. (2021) yaygın olarak bulunan, biyokütle türevli fenilpropenler trans-anetol (ANE) ve N-fenilmaleimidin (N-PMI) çökelme polimerizasyonu yoluyla üretilen yeni bir biyo-bazlı polimerik mikro küre yapısına sahip fotokatalizör sentezlemişlerdir. Bu amaçla amino ile modifiye edilmiş TiO₂ nanoparçacıklarını, mikrokürelerin yüzeylerine aşılayıp, fotokatalizör kullanarak Poli[ANE+NPMI]-TiO₂ mikroküreler üretmişlerdir. Mikroküreler, atık sudaki rodamin B (RhB) boyası ve tetrasiklin (TC) antibiyotiklerinin bozunması için fotokatalizör olarak kullanmıştır. 50 mgL⁻¹ RhB ve 100 mgL⁻¹ TC için sırasıyla %95 ve %97 bozunma oranlarına ulaşmıştır. Sentezlenen fotokatalizörün, yüksek stabilite ve geri dönüştürülebilirlik sergilediğini ve devam eden döngü sırasında mükemmel fotokatalitik performans gösterdiğini bulmuşlardır [161].

Jamat ve diğ. (2017) TiO₂'in sentez ortamına farklı oranlarda (%10, %20 ve %40) polianilin (PAni) katarak template yöntemle sentez yapmışlardır. Fotokatalizörü, XRD, FTIR, Raman ve Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile karakterize etmişlerdir. FESEM görüntülerinden PAni-TiO₂ nanokompozitlerinin nanoçubuk/nanotüp yapısında olduğunu görmüşlerdir. Reaktif Siyah 5 üzerinde yaptıkları fotokatalitik işlemler sonunda %96 oranına kadar yıkım sağlayabilmişlerdir ve bu oran saf TiO₂'den daha iyi bir orandır [162].

Fang ve diğ. (2015) solvotermal koşullarda TiO₂/rGO/polimer kompozitlerini sentezlemişler ve XRD, FESEM ve Raman Spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Solvotermal reaksiyon süresinin, anataz TiO₂ nanoparçacıklarının kristallliği ve boyutunda, ayrıca TiO₂/rGO/polimer kompozitlerinin fotokatalitik aktivitelerinde önemli bir faktör olduğunu ve 30 dk görünür ışık altında Rodamin B boyar maddesi için %96 yıkım oranı yakaladıklarını ifade etmişlerdir [163].

Kalikeri ve diğ. (2018) polianilin-TiO₂ (PANI-TiO₂) nanokompoziti in-situ polimerizasyon yöntemi ile hazırlamış ve anataz yapıda, 46 nm ortalama kristalit boyutuna sahip PANI-TiO₂ nanokompoziti sentezlemişlerdir. PANI-TiO₂ nanokompozitinin, liflerin uçlarında ve kenarlarında dağılmış küresel TiO₂ nanoparçacıkları ile PANI'nin kısa zincirli lifli yapısından oluştuğunu ve nanokompozitin ortalama hidrodinamik çapının 99.5 nm, bant-gap enerjisinin 2.1 eV olduğunu belirlemişlerdir. Nanokompozitin, Reaktif Mavi (RB-19) boyasını, görünür ışık altında Degussa TiO₂-P25'den daha iyi parçaladığını belirtmişlerdir. Asidik ortamda, 1 gL⁻¹'lik optimum katalizör miktarıyla, 50 mgL⁻¹ boyanın hem UV ışık altında hem de görünür ışık altında tamamen parçalandığını göstermişlerdir [164].

Yukarıda verilen TiO₂-Polimer hibrid kompozit materyalleri ya da polimerlerin template olarak kullanıldığı TiO₂'lere ilişkin bazı uygulamalar Çizelge 2.6'da topluca verilmiştir.

Çizelge 2.6: TiO₂-Polimer kompozitlerinin fotokatalitik uygulamalarına ilişkin bazı literatür çalışmaları

Fotokatalizör	Sentez Karakterizasyon	Uygulanan Kirlilik	Sonuç Giderim	Örnek Matriksi	Kaynak
NanoTiO₂@polifloren kompozit	SEM, EDX, HRTEM, TGA, XRD, XPS, BET	75 ml çözeltide Malakit Yeşili; 6x10 ⁻⁵ M Rodamin B; 6x10 ⁻⁵ M	Görünür ışık altında Malakit Yeşili; 1,5 saatte %99,5 giderim, Rodamin B; 0,5 saatte %100 giderim	Model çözelti	Bai ve diğ. (2020)
Titanyum dioksit/poliakrilamit (TiO₂/PAM) kompozit	XRD, SEM, FT- IR	Metil Oranj; 200 ml'de 20 mgL ⁻¹ çözeltisi	UV ışık altında Metil Oranj; %88 giderim	Model çözelti	Tang ve diğ. (2007)
Polianilin/Titanyum dioksit kompozit (PANI/TiO₂)	TEM, XRD, XPS, DRS	Metilen mavisi; 50 ml'de 10 mgL ⁻¹ çözeltisi	Görünür ışık altında Metilen mavisi; 3 saatte %95,41 giderim	Model çözelti	Wang ve diğ. (2010)
Polivinilalkol/ Titanyum dioksit (PVA/TiO₂) ve Polietilenglikol/ Titanyum dioksit (PEG/TiO₂) kompozitleri	SEM-EDS, XRD, FTIR, TGA	Acid Black I; 400 ml'de 20 mgL ⁻¹ çözeltisi	UV ışık altında PVA/TiO ₂ ile; % 55,46 giderim PEG/TiO ₂ ile; % 62,82 giderim	Model çözelti	Tekin ve diğ. (2020)

Çizelge 2.6(devam): TiO₂-Polimer kompozitlerinin fotokatalitik uygulamalarına ilişkin bazı literatür çalışmaları

Fotokatalizör	Sentez Karakterizasyon	Uygulanan Kirlilik	Sonuç Giderim	Örnek Matriksi	Kaynak
Poli(fenilpropenler trans- anetol+N- fenilmaleimidin)- Titanyum dioksit (Poli[ANE+NPMI]-TiO₂)	UV-DRS,	Rodamin B; 50 mgL ⁻¹ Tetrasiklin ; 100 mgL ⁻¹	UV ışık altında Rodamin B; 2 saatte % 95 giderim Tetrasiklin ; 2 saatte % 97 giderim	Model çözelti	Li ve diğ. (2021)
Polianilin-titanyum dioksit (PAni-TiO₂) nanokompoziti	XRD, FESEM, Raman, FTIR	Reaktif Black 5; 10 mgL ⁻¹	Görünür ışık altında Reaktif Black 5; 3 saatte %96 giderim	Model çözelti	Jamat ve diğ. (2017)
Titanyumdioksit-grafen oksit-polimer (TiO₂/rGO/polimer) kompoziti	XRD, FESEM, Raman	Rodamin B ; 100 ml'de 8 mgL ⁻¹ çözeltisi	Görünür ışık altında Rodamin B ; 0,5 saatte % 96 giderim	Model çözelti	Fang ve diğ. (2015)
polianilin-titanyumdioksit (PANI-TiO₂) nanokompoziti	XRD, SEM, FT- IR, DLS	Reaktif mavi 19; 100 ml'de 50 mgL ⁻¹ çözeltisi	Reaktif mavi 19; UV ışık altında 2 saatte % 93,5 giderim, görünür ışık altında 2 saatte % 100 giderim	Model çözelti	Kalikeri ve diğ. (2018)
Politiyofen/titanyum dioksit (PT/TiO₂) kompozitleri	UV-DRS, XPS, TEM, Zeta potansiyel	Metil oranj; 300 ml'de 40 mgL ⁻¹ çözeltisi	Görünür ışık altında Metil oranj; ; 3,5 saatte %100 yakın giderim	Model çözelti	Y. Zhu ve diğ. (2010)

2.10.5. Krom iyonlarının SPE ile zenginleştirilmesine yönelik bazı literatür çalışmaları

Yu ve diğ. (2001) TiO_2 dolgu kolonları kullanılarak doğal sulardaki krom türlerinin SPE ile ayrılması ve ICP-MS ile tayinine yönelik hızlı, hassas ve seçici bir yöntem önermişlerdir. pH 2'ye şartlandırılmış SPE kolonunda Cr^{6+} iyonları kolonda tutulurken; Cr^{3+} iyonları adsorbe olmadan geçmiştir. Cr^{6+} deriimi, doğrudan belirlenen toplam krom derişiminden çıkartılarak Cr^{3+} iyonları belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, satnadart katma tekniğiyle, özellikle doğal sulardaki krom türlerinin tayini için kullanılmıştır. Ayrıca geliştirilen yöntem, sertifikalı referans materyaller NWRI TM-23, TM-24 ve TM-26 için uygulanarak valide edilmiştir [165].

Chen ve diğ. (2014) titanyum dioksit nanotüpler (TiO_2NT) ile doldurulmuş bir mikro kolon hazırlayarak ICP-MS ile birleştirmiş ve çay yapraklarında veya çay infüzyonunda toplam, askıda ve çözünür krom ile Cr^{3+} ve Cr^{6+} iyonlarının tayini için kullanmışlardır. Deneysel sonuçlar, Cr^{3+} 'ün TiO_2NT 'ler pH 5.0-8.0 aralığında kantitatif olarak tutulduğunu, Cr^{6+} 'nın ise çözeltide kaldığını göstermişlerdir. Toplam krom, Cr^{6+} 'yı Cr^{3+} 'e indirgedikten sonra belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, bu yöntemin dedeksiyon limitleri, Cr^{3+} için $0.0075 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Bu yöntem, çay yapraklarında, çay infüzyonunda ve çay yapraklarının sertifikalı referans materyalinde kromun türünün ve dağılımının ve içeriğinin analizi için tatmin edici sonuçlarvermiştir [166].

Vassileva ve diğ. (2000) Cr^{3+} ve Cr^{6+} 'yı, yüksek özgül yüzey alanına sahip farklı metal oksitlerle (MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ve CeO_2) doldurulmuş SPE kullanarak adsorpsiyon koşullarını araştırmışlardır. SiO_2 'in Cr^{3+} 'nın seçici ve kantitatif adsorpsiyonu için kullanılabileceğini buna karşılık pH'a bağlı olarak TiO_2 ve Al_2O_3 'ün Cr^{3+} veya Cr^{6+} 'yı seçici olarak adsorbe edebileceği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara dayanarak, yüksek yüzey alanlı TiO_2 (anataz), doğal su numunelerinde Cr^{3+} ve Cr^{6+} 'nın seçici tayini için SPE olarak kullanmışlardır. Kantitatif ve tekrarlanabilir önderiştirme, elüsyon ve takiben ET-AAS ile tayini için uygun koşullar oluşturmuşlardır. Alıkonma verimliliğinin Cr^{3+} ve Cr^{6+} için %95'ten daha iyi ve 100 ml'lik bir numune hacmi için 100 katlık bir duyarlılık artışı sağladığını belirlemişlerdir [167].

Chen ve diğ. (2010) tek duvarlı karbon nanotüplerle doldurulmuş (SWCNT) mikrokolonlar kullanarak, SPE ve ICP-MS ile krom spesiasyonu (türleendirmesi) çalışmışlardır.

Çözeltinin pH'ı, numune akış hızı, eluent hacmi ve konsantrasyonu, numune hacmi ve girişim yapan iyonlar gibi deneysel parametrelerin Cr^{3+} ve Cr^{6+} iyonlarının ayrımı ve tayini üzerindeki etkilerini detaylı olarak incelemişlerdir. Cr^{6+} 'nın, pH 2-4 aralığında kolonda tutulurken Cr^{3+} 'nın ise çözelti içinde kaldığını buldular. Tutulan Cr^{6+} daha sonra 2.0 mL 1.2 molL^{-1} nitrik asit ile elue edilmiştir. Optimum koşullar altında, 3σ kriterine dayalı tespit limitleri Cr^{3+} ve Cr^{6+} için sırasıyla 0.01 ng mL^{-1} ve 0.024 ngmL^{-1} ölçmüşlerdir. Yöntem, doğal ve atık su dahil olmak üzere gerçek numunelerde krom türleştirmesi için başarıyla uygulanmıştır. Spike edilen numunelerde geri kazanım verimleri %92,5'ten daha yüksek olarak bulunmuştur [168].

Hirata ve diğ. (2000) deniz suyundan Cr^{3+} ve toplam kromun belirlenmesi için ICP-MS kullanarak çevrimiçi SPE ile önderiştirme ile otomatik bir düşük basınçlı akış enjeksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Ticari olarak temin edilebilen iminodiasetat reçinesi Muromac A-1 içerisine doldurulmuş ve Cr^{3+} 'ü deniz suyunda pH 3.0'da deriştirmek için kullanmışlardır. Kolonun su ile yıkanmasının ardından, Cr^{3+} 0.70 M nitrik asit ile plazmaya aktarılmıştır. Sekiz tekrarlı ölçüme dayalı yapay deniz suyundaki Cr^{3+} için tayin sınırını 0.020 ngmL^{-1} ölçmüşlerdir. Önerilen yöntem, deniz suyu NASS-4 ve CASS-3'ün iki Referans Standart Malzemesinin analizi ile doğrulanmıştır [169].

Bartyzel ve Cukrowska (2011), N,N'-bis-(α -metilsalisiliden)-2,2-dimetil-1,3-propandiimin (SBTD) modifiye silika jeli hazırlayarak, sulu çözeltiden Cr^{3+} iyonlarının deriştirilmesi için SPE dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Hazırladıkları sorbent, Cr^{3+} için yüksek bir sorpsiyon afinitesi gösterirken, Cr^{6+} iyonlarının geri kazanımının çok düşük olduğunu görmüşlerdir. Kolon üzerinde kalan analit iyonunu 1 molL^{-1} HNO_3 ile ayırtmışlardır. Eluentteki krom iyonu, ETAAS ile tayin edilmiştir. pH, eluent tipi ve hacmi, Schiff baz konsantrasyonu, numune ve eluent akış hızı, girişim yapan iyonlar ve adsorban miktarı gibi farklı parametrelerin etkileri ayrıca araştırılmıştır [170].

Machackova ve Zemberyova (2009) Chromabond NH_2 kolonu üzerinde katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile V^{5+} ve Cr^{6+} iyonlarını seçici olarak ayırıp, zenginleştirip daha sonra ETAAS ile tayin etmişlerdir. İlk olarak V^{5+} iyonlarını, Alizarin Red S ile şelat oluşturarak pH 5.5'te zenginleştirdikten sonra, Cr^{6+} iyonlarını önderiştirmek için kullanmışlardır. SPE prosedürünün geri kazanımını etkileyen çeşitli deneysel parametreleri (numune çözeltisinin pH'ı, şelatlama maddesinin derişimi, hacmi, vd.) araştırmışlardır.

Optimize edilmiş deneysel koşullar altında, tayin sınırları V^{5+} ve Cr^{6+} için sırasıyla 0.11 ve 11.7 mgL^{-1} olarak belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemlerin, farklı su örneklerinde V^{5+} ve Cr^{6+} tayini için başarıyla uygulamışlardır [171].

Chen ve diğ. (2010), N-metilimidazolyumun'u (Nmim), PVC yüzeyler üzerine immobilize ettikten sonra, anyon değişim özelliğini kullanarak ve pozitif yüklü yüzey içeren hidrofilik iyonik sıvı 1-klorovinil-3-metilimidazolyum klorür (PVC-NmimCl) immobilize ederek bir kolon geliştirmişlerdir. Bu kolonla pH 5.6'da Cr^{6+} için 23,2 mgg^{-1} tutma kapasitesi ile Cr^{6+} 'nın uygun şekilde tutulmasını kolaylaştırdığını belirtmişlerdir. PVC-NmimCl mini kolonlu sıralı bir enjeksiyon sisteminde Cr^{6+} 'nın ayrılması ve zenginleştirilmesi için yeni bir çevrimiçi katı faz ekstraksiyon yaklaşımı geliştirmişler ve PVC-NmimCl mini kolonuna girmeden önce numune solüsyonunda $Cr(III)$ 'ü önceden ayırmak için asidik stiren tipi katyon değiştirici reçine içeren ön kolon yerleştirmişlerdir. Tutulan Cr^{6+} iyonları, 0,2 $molL^{-1}$ NH_4NO_3 çözeltisi ile elüe edilmiş ve ETAAS ve ICPiMs ile tayin etmişlerdir. 2000 ml'lik bir numune hacmi ile 23.4'lük bir önderiştirme faktörü sağlamışlardır. Cr^{6+} için 0,01–1,0 mgL^{-1} doğrusal aralığı ile birlikte 3 ngL^{-1} saptama sınırı ve 0,5 mgL^{-1} 'de %2,9 RSD elde etmişlerdir. Yöntemin doğruluğunu, GBW08608 atık su referans maddesi kullanarak test etmişlerdir. Çalışmanın doğruluğunu ayrıca musluk suyu ve kar suyu numunelerinde eser düzeydeki kromların zenginleştirilmesi için de test etmişlerdir [172].

Mulani ve diğ. (2013) Cr^{6+} 'nın uzaklaştırılması için adsorbent olarak polifenol-formaldehit/asetaldehit reçineleri kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Adsorban reçineler, kafeinsiz kahve tozunun formaldehit/asetaldehit ile yoğunlaştırılmasıyla hazırlamış ve sulu çözeltilerden Cr^{6+} iyonlarının uzaklaştırılması için kullanmıştır. 1,5-difenilkarbazid reaktifi kullanılarak spektroskopik yöntemle eser seviyelerde krom tayini için basit ve hassas bir katı faz ekstraksiyon prosedürü geliştirmişlerdir. Kahve polifenol-formaldehit/asetaldehit reçineleri üzerinde Cr^{6+} adsorpsiyonu FTIR ve EDX analizi ile belirlenmiştir. Temas süresi, pH, Cr^{6+} iyon derişimi ve adsorbent miktarı gibi metal adsorpsiyon parametrelerini araştırmışlardır. Cr^{6+} için, kahve polifenol formaldehit reçinelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, pH 2'de %98 olduğunu ve tekrar kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir [173].

Behzad ve diğ. (2016) Cr^{6+} iyonlarının tayini için kolay ve oldukça hassas bir adsorban geliştirmişlerdir. Sorbent, manyetik nanoparçacıkların 3-aminopropiltrietoksilan-2,4-bis(3,5-dimetilpirazol)-triazin ile doğrudan sililasyonu ile hazırlanmıştır. Triazin ile işlevselleştirilmiş Fe_3O_4 nanoparçacıklarını, kızılötesi spektroskopi, transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını toz kırınımı ve elektron dağılımlı X-ışını analizleri ile karakterize etmişlerdir. Sorbent, katı faz ekstraksiyon yöntemiyle adsorpsiyon, önderiştirmesi ve kromat anyonlarının belirlenmesi için uygulamışlardır. Çözeltinin pH'ı dahil çeşitli faktörlerin etkilerini (adsorbat konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığı) Cr^{6+} iyonlarının uzaklaştırılması için optimize etmişlerdir. % 85,8'lik Cr^{6+} giderme verimliliğini, pH 3'te sağlamışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini, 0.1 gL⁻¹ adsorbent miktarında, 75.0 mgL⁻¹ başlangıç derişiminde ve 170.68 mgg⁻¹ bulmuşlar ve bazı çevresel örneklerde Cr^{6+} anyonlarının belirlenmesi için başarıyla uygulamışlardır [174].

2.10.6 TiO₂–Polimerin Antimikrobial Etkisi ile İlgili Bazı Literatür Çalışmaları

Safaei ve diğ. (2017) sodyum hiyaluronat-TiO₂ biyonanokompozitinin karakterizasyonu ve antifungal özelliklerini incelenmişlerdir. Sodyum hiyalüronat (SH) biyopolimeri bakteriyel fermantasyon ile sentezlenirken, sırasıyla sol-jel ve in-situ yöntemlerle TiO₂ nanoparçacıkları ve SH-TiO₂ nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Materyallerin karakterizasyonlarını, XRD, TEM, EDS ve FTIR ile yapmışlardır. SH-TiO₂ nanokompozitleri, sodyum hiyaluronat biyopolimeri ve TiO₂ nanopartikülleri ile karşılaştırıldığında *Aspergillus niger*'e karşı daha iyi antifungal aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir [175].

Fonseca ve diğ. (2015) titanyumdioksit (TiO₂) ~10-nm nanopartiküller içeren poli(laktik asit) (PLA) kompozitleri ergitme işlemi ile üretmişler ve temel özelliklerini değerlendirmişlerdir. Nanopartiküller TEM ile incelenmiş ve düşük derecede aglomerasyon ile matris içinde homojen olarak dağıldığını görmüşlerdir. TiO₂'in ağırlıkça %5'i eklendiğinde kristal sıcaklığının yaklaşık %12 arttığını, bunun da nanopartiküllerde çekirdekletirici ajanlar olarak işlev gördüğünü optik görüntülerle doğrulamışlardır. PLA/TiO₂ nanokompozitleri, saf PLA'dan daha düşük kesme viskozitesi gösterdiğini, muhtemelen partiküller nedeniyle polimerin bozulmasını yansıttığını açıklanmışlardır. Biyosidal özelliklerle ilgili olarak, 2 saatlik temastan sonra, ağırlıkça %8 TiO₂ ile PLA/TiO₂ kompozitleri, saf PLA ile karşılaştırıldığında UVA ışınlaması olmadan *Escherichia coli* kolonilerinde ~%82 azalma gösterdiğini belirtmişlerdir.

Bu biyosidal özellik, UVA ışınması altında, bakterilerin %94'ünü öldüren ağırlıkça %8 TiO₂ içeren nanokompozitler ile arttırılabildiğini, ağırlıkça %8 olan PLA/TiO₂ nanokompozitlerinin UVA ışınlanması altında *Aspergillus fumigatus*'a karşı %99,99 etkili olduğunu göstermişlerdir [176].

Wei ve diğ. (2014) Cu ve TiO₂ nanoparçacıklarının ince parçacıklarını içeren yenilikçi bir polimer bazlı kaplama sistemi geliştirmişlerdir. Bu polimer bazlı kaplamalar aynı anda mükemmel antimikrobiyal ve iyi mekanik özellikler sergilediğini belirlemişlerdir. TiO₂ ilavesinin güneş ışığı altında antimikrobiyal özelliği geliştirdiğini ve bu da dış ortamda daha uzun süreli uygulamalara olanak sağladığını göstermiştir. TiO₂ içermeyen kaplamalarla temas ettirilerek 10⁶ bakterinin ortadan kaldırılması 5 saate ihtiyaç duyarken, Cu/TiO₂ ağırlıkça %1 TiO₂ ile temasa geçildiğinde aynı miktarda bakterinin öldürülmesi sadece 2 saat olduğunu belirlemişlerdir. Kaplamalar ayrıca TiO₂ eklendikten sonra gelişmiş sertlik ve aşınma direnci de sundu. Synchrotron Kızılötesi Mikroskopisini, moleküler düzeyde bakteri öldürme sürecini yerinde ve in-vivo olarak incelemek için kullanmışlardır. Bakteriyel aktivitelerin gerçek zamanlı kimyasal görüntülerini, bakteri hücre zarlarının Cu ve TiO₂ içeren kaplamalar tarafından zarar gördüğünü göstermişlerdir [177].

Yaung ve diğ. (2009) TiO₂ nanoparçacıkları (yani, nano-TiO₂), titanya-silika aerogel ve nano dokulu TiO₂ filmi dahil olmak üzere üç nano yapılı titanyum dioksitin foto kaynaklı reaktivitesini, trikloretilenin gaz fazı fotokatalitik oksidasyonu ve *Bacillus subtilis* ve *Escherichia coli* mikrobiyal hücrelerinin inaktivasyonu için araştırmışlardır. TCE dönüşümü için fotoreaktivite ile benzer nanoyapıların ve bileşimin (yani elemental ve faz) TiO₂ içindeki bakterisidal aktivite arasında bir korelasyon gözlemlendiğini belirlemişlerdir. TCE foto oksidasyonundan sorumlu UV ışınli TiO₂'den fotojenere radikal türlerinin de mikrobiyal hücrelerin inaktivasyonunda önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir. Titania-silika aerogellerin (yani, canlı *B. subtilis*'te 6 log'a kadar azalma) ve nano dokulu TiO₂ filminin (3.4 log azalma) üstün bakterisidal aktiviteleri, ticari Degussa P25 TiO₂ (0.64log azaltma) ve optimum nano-TiO₂ (1.3log azaltma) ile karşılaştırıldığında, TCE foto-oksidasyonu için gözlemlenen aktivite artışının çok üzerinde olduğunu belirlemişlerdir [178].

Shaik ve diğ. (2014) hint yağı bazlı polyesteramid (CPEA) reçinesi, N-N-bis (2-hidroksietil) hint yağı yağ amidinin (HECA) tereftalik asit ile kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

İlave polimerizasyon yoluyla poli(üretan esteramid) (UCPEA) elde etmek için ağırlıkça yüzdesi %7, 9,11 ve 13 olan toluen-2,4-diizosiyanat (TDI) ile modifiye etmişlerdir. TiO_2 (%0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 ağırlıkça) nanoparçacıkları UCPEA reçinesi içinde dağıtmışlardır. HECA, CPEA ve UCPEA'nın yapısal açıklamaları FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. UCPEA'nın termal stabilitesi ve moleküler ağırlığı, sırasıyla termogravimetrik analiz (TGA) ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile değerlendirmişlerdir. Ayrıca, UCPEA kaplamalarının yumuşak çelik üzerindeki korozyon davranışı, oda sıcaklığında farklı koroziv ortamlarda (ağırlıkça %3,5 HCl, ağırlıkça %5 NaCl, ağırlıkça %3,5 NaOH ve musluk suyu) potansiyodinamik polarizasyon, SEM ve EDX ile yüzey analizi ölçümlerini yapmışlardır. UCPEA'nın antibakteriyel aktivitelerini agar disk difüzyon yöntemi ile bakteri ve mantarlara karşı test etmişlerdir. UCPEA nanokompozit kaplamalarının 200°C 'ye kadar güvenle kullanılabilen iyi fizikomekanik, korozyon önleyici ve antimikrobiyal özellikler sergilediğini belirlemişlerdir [179].

Abutalib ve diğ. (2020) sodyum aljinat ve polianilin (SA/PANi) bazlı polimer nanokompozit (PNC) filmler ve nanoseramik olarak TiO_2 çözelti döküm yöntemiyle sentezlemişlerdir. XRD, TiO_2 NP'lerinin ortalama kristal boyutunun 19 nm olduğunu ve SA/PANi karışımının amorf derecesinin TiO_2 NP'lerinin eklenmesi nedeniyle azaldığını göstermişlerdir. TiO_2 NP'leri ve SA/PANi harmanı arasındaki etkileşim, polimer harmanına TiO_2 katkı maddesinin eklenmesinden sonra meydana gelen titreşimsel değişiklikler nedeniyle FT-IR spektroskopisi ile doğrulamışlardır. UV-Görünür spektrum ile optik enerji bandı boşluklarını (doğrudan ve dolaylı) hesaplamak için kullanmışlardır. Termogravimetrik, nanokompozitin termal stabilitesinin saf SA/PANi'den daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. TiO_2 NP konsantrasyonundaki ve frekansındaki artışla birlikte, saf karışımın dielektrik ve ac iletkenliği gibi elektriksel özellikleri geliştiğini ve ağırlıkça %1 yüklemde maksimum elektriksel özellikler (dielektrik ve iletkenlik) sergilediğini belirlemişlerdir. Polimer matrisinde TiO_2 NP'lerinin, nanokompozitlerin test için alınan tüm bakterilere karşı mükemmel antimikrobiyal aktivite sergilediğini kanıtlamışlardır [180].

Correa ve diğ. (2016) TiO_2 ile mikrodalga destekli hidrotermal-MAH sentezi yoluyla, grafen oksit (GO) bazlı iki tip dolgu maddesi geliştirerek, polimerikpolidimetilsiloksan (PDMS)'nin antimikrobiyal aktivitesini çalışmışlardır.

Nanokompozitler, farklı kompozisyonlar, konsantrasyonlar ve işlevselleştirmeler (PDMS/TiO₂/GO; PDMS/TiO₂ ve PDMS/GO) kullanılarak hazırlanmıştır. Numunelerin antimikrobiyal aktivitesini, *Candida albicans*, *Staphylococcus aureus* ve *Enterococcus faecalis* üzerinde farklı tedaviler için modifiye edilmiş bir doğrudan temas testi (mDCT) ile değerlendirmişlerdir. Numuneleri ayrıca yüzey morfolojisi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile aktif parçacıkların yerleştirilmesinin bir fonksiyonu olarak pürüzlülük üzerinden de değerlendirmişlerdir. Polimeri GO ve hidrotermal TiO₂ ile gömülü olan PDMS filmlerinin çoğu, 24 saat boyunca bakteri ve *Candida*'nın en yüksek inhibisyon büyümesini gösterdiğini belirlemişlerdir. 24 saat sonra sentezlenen numunelerden 3'ü çok iyi antibakteriyel aktivite gösterirken, bir numunenin ise iyi antifungal aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Nanokompozitler PDMS/GO/TiO₂MAH ve PDMS/GO numunesinin test edilen işlemlerde antimikrobiyal aktiviteyi arttırdığını göstermişlerdir [181].

Huang ve diğ. (2012) *Bipolaris maydis* (*B. maydis*) mantarının neden olduğu güney mısır yaprağı yanıklığını kontrol etmek için güçlü bir mantar önleyici malzeme olarak bir kitosan/TiO₂ hibrit filmini hazırlayıp karakterize etmişlerdir. *B. maydis*'e karşı antifungal aktivitesini incelenmişlerdir. Sentezlenen kitosan/TiO₂ hibrit filminin, hem görünür ışık ışınlaması altında hem de karanlık bir ortamda %100'lük bir inhibisyon oranı ile *B. maydis*'e karşı güçlü antifungal aktivite sergilediğini, görünür ışığın ışıması altında 4 saat sonra %100'lük mantar önleyici etkinlik sergilediğini belirlemişlerdir [182].

Xing ve diğ. (2021) bir kitosan (CTS)/nano TiO₂ kompozit kaplamanın *C. gloeosporioides* (MA), *C. oxysporum* (ME) ve *P. steckii* (MF)'ye karşı antifungal etkisine ilişkin in vitro bir araştırma yapmışlardır. Sonuçlar, tekli kitosan tedavisini takiben MA, ME ve MF ölüm oranlarının sırasıyla %63.3, %84.8 ve %43.5 olduğunu, misel inhibisyon oranlarının ise sırasıyla %84.0, %100 ve %25.8 olduğunu göstermişlerdir. CTS'ye %0.5 nano-TiO₂ eklenmesinin ardından, MA ve ME için hem mortalite hem de misel inhibisyon oranları %100'e ulaştığını ve MF için mortalite ve misel inhibisyon oranı da önemli ölçüde artarak sırasıyla %75,4 ve %57,3e ulaştığını ölçmüşlerdir. MA'da, CTS/%0.5 nano-TiO₂ işleminden sonra miselyumun kuru ağırlığı, tedavi edilmeyen gruba kıyasla %36,3 azalırken, iletkenlik değeri, tedavi edilmeyen grubun yaklaşık 1,7 katı ve protein çözünme hızı ve nükleik asitlerin ekstrasvazasyon derecesi de önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir [183].

Çizelge 2.7: TiO₂-Polimerin kompozitlerinin antimikrobal etkisine ilişkin bazı literatür çalışmaları

Materyal	Sentez yöntemi	Karakterizasyon	Antimikrobyaller	Etki oranı	Kaynak
Sodyum Hiyaluronat-Titanyum dioksit (SH-TiO₂)	İn sitü yöntem	XRD, EDS, TEM, UVvis,	<i>Aspergillus niger</i>	Işık altında 28°C'de 48 saatlik inkübasyondan sonra iyi bir antifungal etki göstermiştir.	Safaei ve diğ. (2017)
Titanyumdioksit/Poli(laktik asit) (PLA /TiO₂) kompozit	İn sitü eriyik polikondenzasyonu yöntemi	XRD, DSC, TG, TEM,	<i>Escherichia coli</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> ,	2 saat UVA ışıması altında, <i>E. Coli</i> , bakterilerin %94'ünü, <i>Aspergillus fumigatus</i> 'a karşı %99,99 etkili olduğunu göstermiştir.	Fonseca ve diğ. (2015)
Polimer içerisine dağıtılmış Cu/TiO₂ kompozit	--	ESEM, EDS, XRD, AAS	<i>Escherichia coli</i>	2 saat'te, <i>E. Coli</i> , üzerinde %100 etkili olduğunu göstermişlerdir.	Wei ve diğ. (2014),
Titanyum dioksit (TiO₂) filmler ve TiO₂/SiO₂ arojeller	Asit-baz kataliz metodu	XRD, TEM, Atomik Kuvvet Mikroskobu, EDX	<i>Bacillus subtilis</i> ve <i>Escherichia coli</i>	Titania-arojellerin ve nano TiO ₂ filmin üstün bakterisidal özellik belirlemişlerdir.	Yaung ve diğ. (2009)
Poliüretan-ester amid/TiO₂ Nanokompozitler	Kondenzasyon Polimerizasyonu	FT-IR, NMR, TGA, GPC, SEM, EDX, TEM	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> ,, <i>Bacillus pasteurii</i> , <i>Fusarium solani</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Aspergillus niger</i> .	27°C'de 48 saatlik inkübasyondan sonra <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Bacillus pasteurii</i> , için ve 30°C'de 72 saatlik inkübasyonda yüksek etki göstermiştir.	Shaik ve diğ. (2014)

Çizelge 2.7(devam): TiO₂-Polimerin kompozitlerinin antimikrobial etkisine ilişkin bazı literatür çalışmaları

Materyal	Sentez yöntemi	Karakterizasyon	Antimikrobialler	Etki oranı	Kaynak
Sodyum aljinat ve polianilin (SA/PANi) bazlı polimerlerin TiO₂ ile kompoziti (SA/PANI-TiO₂)	Sol Jel Yöntemi ve Çözelti Döküm Yöntemi	XRD, FT-IR, HR-TEM, UV-Vis	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Escherichia coli</i>	Antimikrobial olarak yüksek etkinlik gösterdiği belirtilmiştir.	Abutalib ve diğ. (2020),
Polidimetil siloksan/Titanyum dioksit/grafen oksitin (PDMS/TiO₂/GO) 8 adet farklı oranlarda kompozitler	Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	XRD, FESEM, BET, AFM	<i>Candida albicans</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Enterococcus faecalis</i>	37°C'de 24 saatte, kompozitlerden 3'ü çok iyi antibakteriyel aktivite gösterirken, bir tanesi ise iyi bir antifungal aktivite belirlemişlerdir.	Correa ve diğ. (2016)
Kitosan/TiO₂ hibrit filmi	--	SEM, XRD, FT-IR, DRS, UV-Vis	<i>Bipolaris maydis</i>	Görünür ışık altında 4 saatte %100 aktivite gösterdiği belirtilmiştir.	Huang ve diğ. (2012),
Kitosan/nano-titanyum dioksit (CTS/TiO₂) kompozit	--	SEM	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> , <i>Cladosporium oxysporum</i> , <i>Penicillium steckii</i>	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> ve <i>Cladosporium oxysporum</i> , için %100, <i>Penicillium steckii</i> için ise %75,4 oranında aktivite gösterdiği belirtilmiştir.	Xing ve diğ. (2021),

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir.

a) Atık sulardan krom iyonları başta olmak üzere ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması ve aynı zamanda dirençli organik kirliliklerin (Persistent organic Pollutants-POPs) fotokatalitik yıkımını sağlamak amacıyla bir inorganik/organik hibrid malzeme sentezlenmesi ve karakterizasyonu:

➤ Bu amaçla reflux yöntem kullanılarak anataz TiO_2 , farklı oranlarda polietilenimin (PEI) yüklenmiş TiO_2 (TiO_2 -PEI) ve TiO_2 -PEI üzerine çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit (GA) eklenerek (TiO_2 -PEI-GA) hibrid materyali sentezlendi ve XRD, XPS, SEM-EDX, BET, UV-Vis/DRS, FTIR, Zeta potansiyel ve partikül boyut dağılım analizleri kullanılarak ayrı ayrı karakterize edildiler.

b) Sentezlenen materyallerin, sulu ortamlardan metal iyonlarının adsorpsiyonu ve organik kirliliklerin fotokatalitik giderimi için performanslarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar:

➤ Cr^{6+} çözeltisinin adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi (ortam pH, adsorbent miktarı, adsorpsiyon süresi, Cr^{6+} başlangıç derişimi, çözelti haciminin etkisi, matriks etkisi). Cr^{6+} 'için belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında ayrıca Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunun test edilmesi.

➤ Tekrar kullanılabilirlik için Cr^{6+} 'nın adsorbent üzerinden desorpsiyon koşullarının belirlenmesi, adsorpsiyonun-desorpsiyonun tekrarlanırlığı ve buna bağlı olarak adsorbentin tekrar kullanılabilirliği,

➤ Sentezlenen materyallerin fotokatalitik aktivitesinin, Reaktif Black 5, Rodamin B, Metilen mavisi ve tannik asit için belirlenmesi

➤ Materyallerin, optimum adsorpsiyon ve fotokatalitik etki gösterdiği koşulların model atık sular için denenmesi,

c) Sentezlenen materyallerin, düşük derişimdeki krom iyonlarının ayrılması ve ön zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyon kolonu (SPE) olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, yani analitik amaç için performansının belirlenmesi ve referans materyaller için geri kazanım testlerinin yapılması,

d) Sentezlenen materyallerin antimikrobiyal etkisinin incelenmesi

3.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda sırasında kullanılan reaktifler çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1: Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal	Formülü	Firma Adı
Titanyum izopropoksit	Ti(OPri) ₄	Alfa Aesar
Polietilenimin-H ₂ O(%50-50)	(C ₂ H ₅ N) _n	Sigma-Aldrich
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	Sigma-Aldrich
Hidrojen klörür	HCl	Merck
Potasyum dikromat	K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck
Krom nitrat nona hidrat	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Chem-Lab
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck
Gluteraldehit(%25 sulu çöz.)	C ₅ H ₈ O ₂	Sigma-Aldrich
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Merck
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	Merck
Nitrik asit	HNO ₃	Merck
Potasyum klorür	KCl	Merck
Potasyum nitrat	KNO ₃	Merck
Sodyum dihidrojenfosfat	H ₂ NaPO ₄	Merck
Magnezyum klorürheksahidrat	MgCl ₂ .6H ₂ O	Merck
Potasyum karbonat	K ₂ CO ₃	Merck
Tannik asit	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₈	Sigma-Aldrich
Kalsiyum sülfat dihidrat	Ca ₂ SO ₄ .2H ₂ O	Merck
Mangan sülfat hidrat	MnSO ₄ . H ₂ O	Merck
Demir(III) klorür	FeCl ₃ .6H ₂ O	Merck
Kalsiyum klörür	CaCl	Merck
Sodyum bikarbonat	NaHCO ₃	Merck
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck
Sodyum fosfat	NaHPO ₄	Merck
Magnezyum klörür	MgCl	Merck
Rodamin B	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O	Sigma-Aldrich
Reaktif black 5	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	Sigma-Aldrich
Metilen mavisi	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Sigma-Aldrich
Enzimatik hidrolize sığır kollajeni	-	Artılane

3.3 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihazın Adı	Cihazın markası	Kullanım amacı
Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (F-AAS)	Thermo	Çözütlilerdeki metal iyonlarının derişimlerini belirlemek için kullanıldı.
X-Ray difraktometre (XRD)	Rigaku Geigerflex D-Max/B	Sentezlenen materyallerin faz analizleri ve kristal boyutlarının belirlenmesi için kullanıldı.
XPS Analiz Cihazı	PHI 5000 VersaProbe	Sentezlenen materyalin yüzeyine Cr iyonlarının hangi element üzerinden bağlandığının belirlenmesi için kullanıldı.
Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Sistemi	Restek	Sentezlenen materyallerin SPE çalışmaları için kullanıldı.
Taramalı elektron mikroskobu (SEM, SEM-EDX)	Dijital LEO-EVO 40	Sentezlenen materyallerin morfolojik yapılarının ve element dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı.
Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR)	Perkin Elmer Spectrum One	Sentezlenen materyallerin infrared bölgedeki soğurum piklerini görmek için kullanıldı.
Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)	Micromeritics Instrument Corp. Gemini VII 3.03, serial 679	Sentezlenen materyallerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanıldı.
Partikül boyut analiz cihazı	Malvern Zeta-sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen materyallerin sulu ortamda parçacık boyut dağılımının ve yüzey yükünün belirlenmesinde kullanıldı.
Toplam organik karbon analiz cihazı	Teledyne Tekmar TOC Torch	Tannik asitin fotokatalitik parçalanma sonrasında ortamda kalan karbon derişimini belirlemek için kullanıldı.
UV/Vis spektrofotometresi	Varian Carry 50	Fotokatalitik parçalanma süreçlerinde organik bileşiklerin derişiminin belirlenmesinde kullanıldı.
Magnetik karıştırıcı ısıtıcı	Heidolph MR 3001	Karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Vakum etüvü	Binder VD 23	Sentezlenen materyallerin sentezlenmesi aşamasında kullanıldı.
Santrifüj cihazı	Hettich zentrifugen universal 320R	Materyallerin sentezi aşamasında ve adsorpsiyon sonrasında katı-sıvı ayrımının yapılmasında kullanıldı.
Ultrasonik banyo	Elma Transsonic-660/H	Materyallerin sentezi aşamasında kullanıldı.
Analitik terazi	Ohyo JL-180	Deney süresince kimyasalların tartımlarında kullanıldı.
Magnetik karıştırıcı	Variomag Multipoint	Karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
pH metre	Hanna instruments HI 2211	pH ölçümlerinde kullanıldı.
Liyofilizatör	Christ alpha 1-2 LD	Sentezlenen materyallerin kurutulmasında kullanıldı.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS)

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası ortamda çözelti ortamında kalan krom iyonu derişimleri FAAS ile belirlendi (Şekil 3.1). Ölçüm koşulları Çizelge 3.3’de verilmiştir. Ölçümlerde Cr içeren kombine oyuk katot lambası kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Element iyonlarının ölçümleri için kullanılan (FAAS)

Çizelge 3.3: FAAS ile Cr iyonu ölçümlerinde uygulanan koşullar

Parametreler	
Örnek verme hızı, mL dk ⁻¹	6
Hava akış hızı, L dk ⁻¹	2
Asetilen akış hızı, L dk ⁻¹	1,2
Lamba akımı, mA	10
Dalga boyu, nm	357,9
Bant genişliği, nm	5

Kolon Çalışmasında Kullanılan Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Sistemi

Katı faz ekstraksiyon çalışmaları (SPE) aşağıda Şekil 3.2’de gösterilen sistem yardımıyla yapılmıştır. Vakum pompası ve basınç ayarıyla akış hızının ayarlanabildiği sistemde, sentezlenen materyal boş kolonlara yerleştirilmeden önce dolgu malzemesinin dökülmemesi için kolonların iç kısmına cam flit yerleştirilmiştir. Kolon dolgu maddesi sıkı bir istiflemeyle, örnek yükleme bölmesine kadar kolonlara dolduruldu.



Şekil 3.2: Kolon çalışmalarında kullanılan SPE sistemi ve kolonun kısımları

Fotokatalitik Çalışmalarda Kullanılan Fotoreaktör

Fotokatalitik çalışmalar için, Erichsen 1500 solar box kullanılmıştır (Şekil 3.3). Işınlama kaynağı Xe lamba kullanılmıştır. Görünür bölgedeki çalışmalar için çözelti kabının üzerine UV cut-off sarı filtre yerleştirilerek sadece görünür ışığın geçmesi sağlanmıştır. Çalışma süresince ışınlama cihazının alt kısmında soğutucu fan bulunduğu için ortam sıcaklığının sabit kalması sağlanmıştır.



Şekil 3.3: Organik kirliliklerin fotokatalitik yıkımı için kullanılan fotoreaktör

3.4 Yöntem

3.4.1. Reaktif çözeltilerin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün çözeltiler, analitik saflıktaki kimyasallardan ultra saf su $0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$ (25°C) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler $+4^\circ\text{C}$ ' de, koyu renk şişelerde buzdolabında muhafaza edildi.

Stok çözeltisinin hazırlanması (Cr^{6+} , 1000 mg/L): 2,884 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ katısının 100 mL'de saf su içerisinde çözülmesiyle hazırlandı. Bu stok çözeltiden ayrıca 100 mgL^{-1} 'lik ara stok çözelti hazırlandı.

Stok çözeltisinin hazırlanması (Cr^{3+} , 1000 mg/L): 1000 mgL^{-1} hazır standart çözeltisi $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kullanıldı. Bu standart çözeltiden 100 mgL^{-1} 'lik ara stok çözeltisi hazırlandı.

Standart çözeltilerinin hazırlanması: 100 mgL^{-1} 'lik ara stok çözeltilerinden uygun hacimler alınarak 0,5-1-2,5-5-10-25 ve 50 mgL^{-1} derişimlerinde standart Cr^{6+} ve Cr^{3+} çözeltileri hazırlandı ve FAAS'de kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması için kullanıldı.

Tannik asit, Reaktif Black 5, Rodamin B ve Metilen mavisi, 1000 mgL^{-1}) stok çözeltilerinin hazırlanması: Her bir boyadan ve tannik asitten 0,1000 g tartılarak 100 mL saf su içerisinde ultrasonik banyoda ayrı ayrı çözülerek hazırlandı. Bu stok çözeltilerden ayrıca 100 mgL^{-1} 'lik ara stok çözeltiler hazırlandı.

Standart çözeltilerinin hazırlanması: Boya ve tannik asitin 100 mgL^{-1} 'lik ara stok çözeltilerinden uygun hacimler alınarak 2,5-5-7,5-10 ve 20 mgL^{-1} derişimlerinde standart ayrı ayrı standart çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltiler UV-Vis spektrofotometresinde kalibrasyon grafiğı için kullanıldı.

Organik matriks etkisi için gallik asit ve tannik çözeltilerinin hazırlanması: 250 mgL^{-1} derişimlerindeki stok gallik asit ve tannik asit çözeltilerinden 5-10-20 ve 30 mgL^{-1} derişimlerinde standart çözeltiler hazırlandı.

Anyon katyon etkisi için inorganik matriks çözeltilerinin hazırlanması: $500 \text{ mgL}^{-1} \text{Mg}^{2+}$, $1000 \text{ mgL}^{-1} \text{Ca}^{2+}$, $1500 \text{ mgL}^{-1} \text{Na}^{+}$ derişiminde katyon içeren çözeltiler aynı zamanda 1200 mgL^{-1} , SO_4^{2-} , $688,4 \text{ mgL}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$, $2368 \text{ mgL}^{-1} \text{Cl}^{-}$, $1304 \text{ mgL}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$ derişiminde anyon içermektedir. Böylece hazırlanan inorganik matrikste Mg^{2+} , Na^{+} , Ca^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} ve CO_3^{2-} iyonları aynı çözelti içerisinde bulunmaktadır.

Diğer metal iyonlarını içeren çözeltilerin hazırlanması: Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının krom iyonu adsorpsiyonu üzerine etkisini görmek için FAAS için hazırlanmış olan 1000 mgL^{-1} lık stok çözeltileri kullanılarak, her bir elementin ayrı ayrı 250 mgL^{-1} derişiminde ara stokları hazırlandı ve uygun hacimlerde seyreltmeler yapılarak standart çözeltiler hazırlandı.

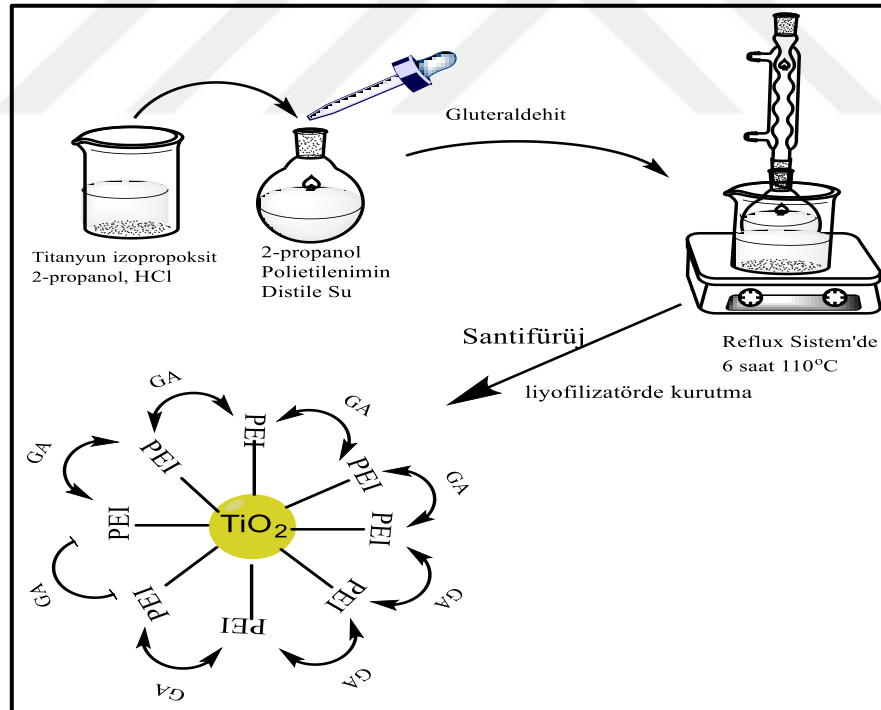
3.5 Materyallerin Sentezi

Titanyumdioksit (TiO_2), Titanyumdioksit-Polietilenimin (TiO_2 -PEI) ve

Titanyumdioksit-Polietilenimin-Glutaraldehitin Sentezi (TiO_2 -PEI-GA)

Sentez için kullanılan mol oranları aşağıda verilmiştir. Çalışma miktarı titanyum izopropoksit miktarından titanyum mol miktarı belirlenmiş ve diğer miktarlar belirlenerek yapılmıştır.

PEI/Ti (n/n)	GA/Ti(n/n)	H ₂ O/Ti (n/n)	2-propanol /Ti (n/n)	HCl/Ti(n/n)
$2,13 \times 10^{-5}$	0,40	100	100	0,15



Şekil 3.4: Titanyumdioksit-Polietilenimin-Glutaraldehitin Sentezi (TiO_2 -PEI-GA)

A Çözeltisi: 2-Propanol + $Ti(OPri)_4$ + HCl

B Çözeltisi: 2-Propanol + PEI + H₂O

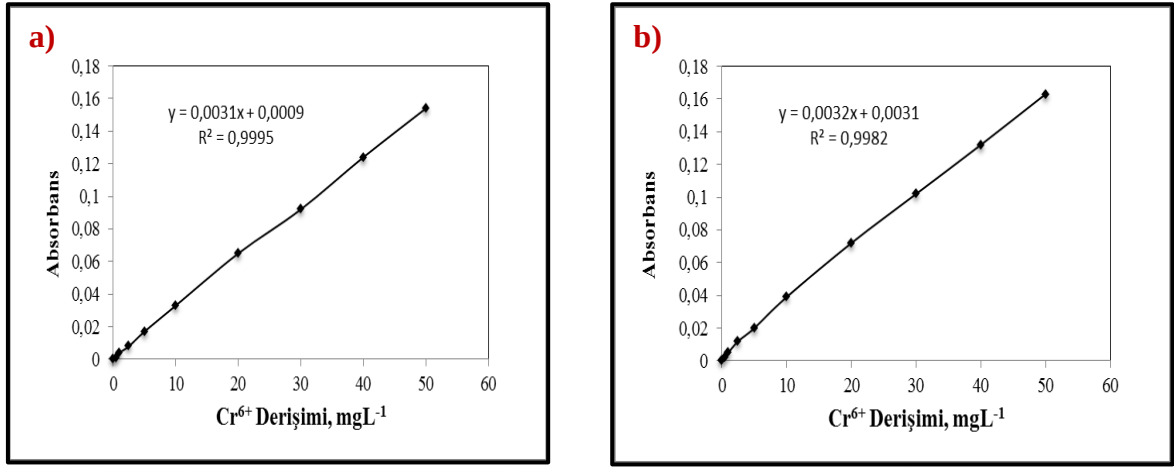
A ve B çözeltisi hazırlandıktan sonra bir gece 250 rpm'de karıştırılarak bekletilir. A çözeltisi B çözeltisine damla damla 250 rpm'de karıştırılarak eklenir ve karıştırma işlemine 15 dk daha devam edilir. Daha sonra karışmakta olan çözelti karışımına gluteraldehit (GA %25) çözeltisi eklendikten sonra reflux sistemde 110°C' de 6 saat ısıtım uygulanır. Isıtmadan sonra karışım oda sıcaklığında bırakılarak soğuması sağlanır. Ortamda bulunan safsızlıkları ve alkolü uzaklaştırmak için 9000 rpm'de santrifüjledikten sonra en az 3 defa saf su ile yıkama işlemi yapılarak yapıya girmeyen gluteraldehit ve polietilenimin uzaklaştırılır. Sentezlenen materyal bir gün liyofilizatörde bekletilerek kurutulur. Sentezlenen materyal **TiO₂-PEI-GA** olarak etiketlenir (Şekil 3.4). TiO₂ ve TiO₂-PEI materyalleri de aynı yöntemle sentezlendi. **TiO₂** materyali sentezlenirken çözelti ortamında polietilenimin ve gluteraldehit; **TiO₂-PEI** materyali sentezlenirken ise gluteraldehit çözelti ortamında olmaksızın sentez yapıldı.

3.6 Analitik Tayinler için Çalışma Aralıklarının Belirlenmesi

Nanoboyutta TiO₂-PEI-GA ile adsorpsiyon ve filtrasyon işlemlerinden sonra çözelti ortamında kalan krom iyonlarının derişimlerinin veya UV/Vis spektrofotometresi ile dirençli organik kirliliklerin belirlenmesinde ışık saçılmasına veya zemin sinyallerinde yükselmelere bağlı olarak analitik problemlerle karşılaşılabilir. Sonuçta nanomalzeme santrifüjleme işleminden sonra 0,22 µm'lik filtrelerden geçirilerek analizlenmektedir. Dolayısıyla nanopartiküllerin sulu ortamda bulunma ve girişim yapma olasılığı söz konusu olabilir. Bu nedenle stok çözeltilerden standart çözeltiler hazırlanırken; çözeltilerin seyreltilmesi için içerisinde TiO₂-PEI-GA dağıtılan ve filtre edilen saf su kullanıldı. Böylece hem krom iyonlarının FAAS ile analizinde hem de UV/Vis spektrofotometre ile organik bileşenlerin analizinde kalibrasyon grafikleri için; analit iyonları ve saf su, ayrıca analit iyonları ve TiO₂-PEI-GA dağıtılan ve filtre edilen saf su kullanılarak hazırlanmış iki farklı seride standart çözeltiler hazırlandı.

FAAS ile Cr İyonlarının Tayini için Kalibrasyon Grafikleri: 0,5-50 mgL⁻¹ derişim aralığında Cr⁶⁺ iyonlarını içeren farklı ortamlarda hazırlanmış std çözeltiler için FAAS ölçümlerinden elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.5 ve abs değerleri ise Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de görülmektedir. LOD ve LOQ değerlerini hesaplamak için FAAS cihazında elde edilen kalibrasyon grafiğinden düşük derişimlerde Cr çözeltileri hazırlandı ve ölçüldü. Kalibrasyon grafiğine bağlı olarak doğru okunan en küçük değer belirlendi. Aynı çözeltiden aynı derişimde 10 adet hazırlanarak FAAS cihazında ölçüldü.

Elde edilen değerin standart sapması hesaplandı. Elde edilen standart sapmanın 3,3 katı LOD, 10 katı LOQ olarak belirlendi.



Şekil 3.5: (a)TiO₂-PEI-GA filtrasyonu sonrası saf su ile hazırlanan, (b) sadece saf suda hazırlanan Cr⁶⁺ std çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri

Çizelge 3.4 : TiO₂-PEI-GA filtrasyonu sonrası saf su ile hazırlanan Cr⁶⁺,std çözeltileri için FAAS ile okunan absorban değerleri (n=10 için $X_{ort} \pm s$)

Cr ⁶⁺ derişimi, mgL ⁻¹	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
Blank	0,000±0,001	
0,5	0,001±0,001	
1	0,004±0,001	
2,5	0,008±0,001	y = 0,0031x + 0,0009 R ² = 0,9995 LOD=0,26 mgL ⁻¹ LOQ=0,78 mgL ⁻¹
5	0,017±0,001	
10	0,033±0,001	
20	0,065±0,002	
30	0,092±0,002	
40	0,124±0,003	
50	0,154±0,004	

Çizelge 3.5: Sadece saf su içerisinde hazırlanan Cr⁶⁺,std çözeltileri için FAAS ile okunan absorban değerleri (n=10 için $X_{ort} \pm s$)

Cr ⁶⁺ derişimi, mg/L	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
Blank	0,000±0,001	
0,5	0,002±0,001	
1	0,005±0,001	y = 0,0032x + 0,0031 R ² = 0,9982 LOD=0,184 mgL ⁻¹ LOQ=0,614 mgL ⁻¹
2,5	0,012±0,001	
5	0,020±0,002	
10	0,039±0,002	
20	0,072±0,002	
30	0,102±0,002	
40	0,132±0,003	
50	0,163±0,003	

UV/Vis Spektrofotometre ile Tannik Asit'in Tayini İçin Kalibrasyon Grafiği:

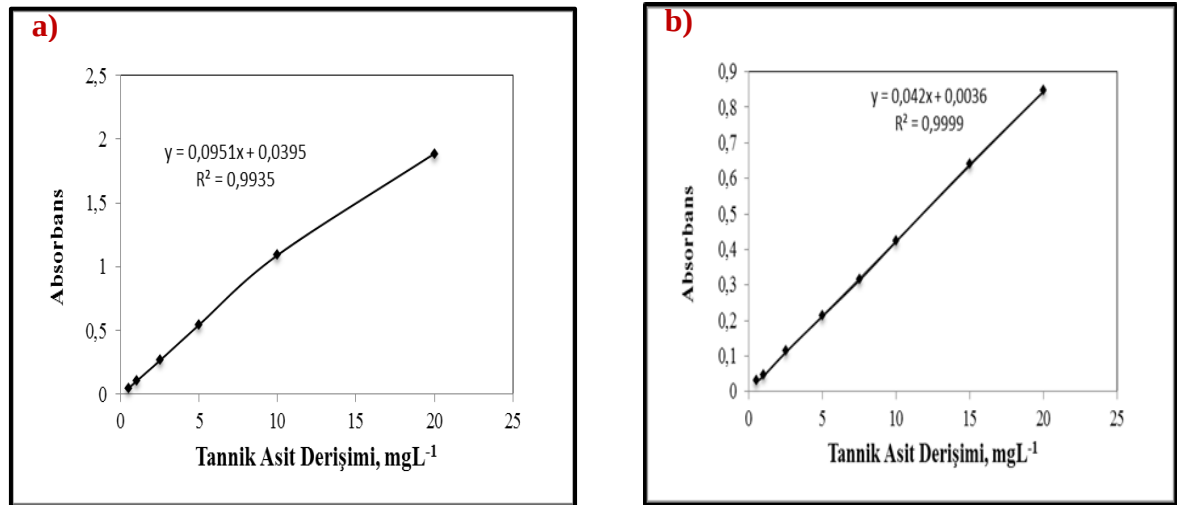
0,5-20 mgL⁻¹ derişim aralığında tannik asit içeren farklı ortamlarda hazırlanmış standart tannik asit çözeltileri için UV/Vis spektrofotometre ile 275 nm'de okunan absorbans değerleri Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7'de kalibrasyon grafikleri ise Şekil 3.6'da görülmektedir.

Çizelge 3.6: TiO₂-PEI-GA içeren tannik asit std çözeltileri için UV/Vis Spektrofotometre ile okunan absorbans değerleri (n:10 için $X_{ort} \pm s$)

Tannik Asit derişimi, mgL ⁻¹	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
0,5	0,05015±0,007	
1	0,1042±0,0006	$y = 0,0951x + 0,0395$
2,5	0,2666±0,0006	$R^2 = 0,9935$
5	0,5461±0,0008	LOD= 0,32 mgL ⁻¹
10	1,0918±0,0005	LOQ= 0,98 mgL ⁻¹
20	1,8867±0,0004	

Çizelge 3.7: TiO₂-PEI-GA içermeyen ortamda tannik asit std çözeltileri için UV/Vis spektrofotometre ile okunan absorbans değerleri (n:10 için $X_{ort} \pm s$)

Tannik Asit derişimi, mgL ⁻¹	Absorbans	Kalibrasyon değerleri
0,5	0,0279±0,0001	
1	0,0444±0,0002	
2,5	0,1110±0,0001	$y = 0,042x + 0,0036$
5	0,2125±0,0002	$R^2 = 0,9999$
7,5	0,3134±0,0002	LOD= 0,19 mgL ⁻¹
10	0,4225±0,0001	LOQ= 0,56 mgL ⁻¹
15	0,6384±0,0003	
20	0,8441±0,0001	



Şekil 3.6: (a) TiO₂-PEI-GA filtrasyonu sonrası saf su ile hazırlanan, (b) sadece saf suda hazırlanan tannik asit std çözeltileri ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri

Şekil 3.5(a) ve Şekil 3.6(a)'da görüldüğü üzere nanopartiküller filtre edilseler dahi kalibrasyon çözeltilerinin içerisinde yer almaktadırlar ve bu da hem abs ölçüm değerlerini hem de LOD ve LOQ değerlerini etkilemektedir yani matriks etkisi oluşturmaktadır. Bu nedenle daha sonraki bütün analitik ölçümlerde, nanopartiküller filtre edildikten sonra elde edilen saf su ile analitlerin kalibrasyon grafikleri hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.7 $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ İyonlarının TiO_2 -PEI-GA ile Adsorpsiyonu için Optimum Koşulların Belirlenmesi

Sulu ortamda K_2CrO_4 'ın çözülmesiyle hazırlanan ve CrO_4^{2-} dolayısıyla Cr^{6+} iyonlarını içeren model çözeltiler kullanılarak, sentezlenen TiO_2 -PEI-GA hibrid materyali üzerinde Çizelge 3.8'de verilen adsorpsiyon çalışmaları, çalkalama (batch teknikle) yapıldı. **Çalkalama (batch) teknik:** Analit iyon veya bileşiklerini içeren çözelti ortamına, adsorbent materyalleri eklenerek adsorpsiyon dengesi sağlanıncaya kadar karıştırılma yapılır. Adsorpsiyon işleminden sonra, çözelti santrifüjlenerek ortamdan alınır ve süzültüde kalan analit iyon veya bileşiklerinin derişimi doğrudan ya da adsorbe olan analit uygun bir elüsyon çözeltisi kullanılarak tekrar çözelti içerisine alınarak tayin edilir. Adsorpsiyon koşullarının ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde batch teknik kullanılır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, optimizasyon parametrelerinin belirlenmesinde öncelikle pH'ın etkisine bakıldı. Ortamın pH'ına bağlı olarak, gerek adsorbent materyalinin yüzey yükü ve gerekse krom iyonlarının değerliği değiştiğinden pH çalışmalarına öncelik verildi. Ortamda Cr iyonları dışında bulunan diğer iyonların adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için farklı tuz bileşikleri bir arada çözülerek hem anyonik hem de katyonik türler oluşturuldu. Ayrıca organik matriksin etkisini belirlemek için ise hem düşük molekül ağırlıklı gallik asit hem de büyük molekül ağırlıklı tannik asit, belirli derişimlerde çözülerek çözelti ortamına eklendi. Sentezlenen materyallerle Cr^{6+} iyonlarının % adsorpsiyon oranları ve adsorpsiyon kapasiteleri yine batch teknik kullanılarak belirlendi.

$$\% \text{ Ads} = (\text{C}_{\text{baş}} - \text{C}_{\text{son}}) / \text{C}_{\text{baş}} \times 100 \quad 3.1$$

$\text{C}_{\text{baş}}$ = çalışılan elementin başlangıçtaki mgL^{-1} derişimi

C_{son} = çalışılan elementin adsorpsiyon sonrası mgL^{-1} derişimi.

Optimum koşullardaki adsorpsiyon oranları belirlendikten sonra, sentezlenen materyallerin **adsorpsiyon kapasiteleri** ise eşitlik 3.2'den hesaplandı.

$$q_e = ((C_o - C_e) * V) / m$$

3.2

q_e: Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi

C_o: Adsorbatın başlangıç derişimi, mgL⁻¹

C_e: Adsorbatın denge anındaki derişimi, mgL⁻¹

V: Çözelti hacmi, L

m: Adsorbentin ağırlığı, g

Sentezlenen materyallerin Cr⁶⁺ çözelti ortamında adsorpsiyon etkinliği yukarıda belirtilen iki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [139].



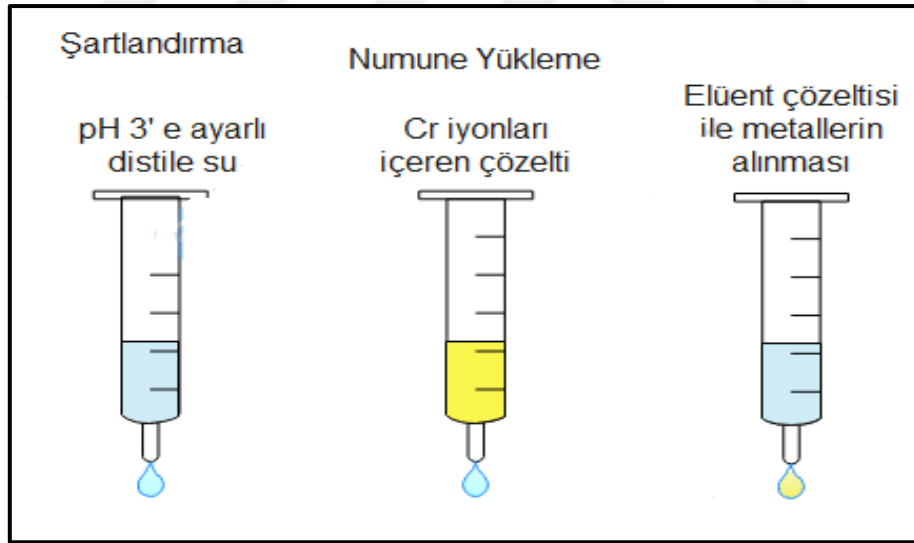
Çizelge 3.8: TiO₂-PEI-GA ile Cr⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için çalışılan deneysel parametreler ve belirlenen optimum koşullar

İşlem parametreleri	Değerler	Amaç
pH Etkisi	2	Sentezlenen materyal üzerine Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde çalışılarak maksimum Cr ⁶⁺ adsorpsiyon gösteren pH belirlendi.
	3	
	4	
	5	
	6	
	8	
	10	
	12	
Adsorbent miktarının etkisi, % a/h	0,02	Sentezlenen materyal üzerine Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu için farklı adsorbent miktarlarının etkisi çalışılarak maksimum Cr ⁶⁺ adsorpsiyon gösteren miktar belirlendi.
	0,04	
	0,06	
	0,08	
	0,1	
Adsorpsiyon süresinin etkisi, dk	1	Sentezlenen materyal üzerine Cr ⁶⁺ adsorpsiyonuna sürenin etkisi adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi dikkate alınarak çalışıldı.
	5	
	10	
	20	
	30	
	45	
	60	
	90	
Başlangıç derişiminin etkisi, mgL⁻¹	120	Sentezlenen materyal üzerine Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu için farklı Cr ⁶⁺ derişimlerinin etkisi çalışılarak maksimum adsorpsiyon gösteren derişim belirlendi.
	25	
	50	
	75	
	100	
Kirlilik hacminin etkisi, mL	150	Sentezlenen materyal üzerine Cr ⁶⁺ adsorpsiyonu için çözeltilerin farklı hacimlerinin etkisini görmek amacıyla çalışıldı.
	10	
	25	
	50	
	75	
	100	
Organik matriks etkisi (Gallik asit ve tannik asit), mgL⁻¹	150	Küçük veya büyük molekül kütlesine sahip organik iyonların Cr ⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi çalışıldı.
	200	
	5	
	10	
Anyon-kasyon etkisi, mgL⁻¹	20	Çözelti ortamındaki anyon ve kasyon iyonlarının adsorpsiyon üzerine etkisi çalışıldı.
	30	
	Na ⁺ : 30,00	
	Mg ²⁺ :10,00	
	Ca ²⁺ :20,00	
	SO ₄ ²⁻ :24,00	
NaHCO₃	PO ₄ ³⁻ : 13,77	Çözelti ortamında bulunan diğer elementlerin Cr ⁶⁺ adsorpsiyonuna etkisi çalışıldı.
	Na ₂ SO ₄	
	NaHPO ₄	
	Cl ⁻ :47,36	
MgCl₂.6H₂O,	CO ₃ ²⁻ :26,08	
Cu²⁺, Pb²⁺, Mn⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, mgL⁻¹	10	

3.8 Cr⁶⁺ İyonlarının Ayrılması ve Ön-deriştirilmesi için Sentezlenen Materyallerle Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) Çalışmaları

Bu bölümde yukarıda verilen optimum adsorpsiyon koşulları belirlendikten sonra, kolon tekniği kullanılarak FAAS ile tayin sınırının altında kalan krom iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi (SPE) çalışmaları yapıldı. Birbirinden oldukça farklı matriks içeren gerçek örneklerde, Cr iyonları FAAS ile tayin edilemeyecek kadar düşük derişimlerde olabilir. Bu durumda tayin öncesi, örnek hazırlama basamağında ayırma ve önderiştirme işlemleri yapıldıktan sonra FAAS ile ölçüm yapılmalıdır.

Kolon Tekniği: Sentezlenen materyaller, yaklaşık çapı 0,8 cm, yüksekliği 5 cm olan kolonlara belirli miktarlarda konularak hazırlandı. Adsorbentler kolonlara doldurulmadan önce, kolonun iç kısmına önce frit, materyal konulduktan sonra ise üst kısmına cam pamuk konularak kolon içerisindeki adsorbent dağılması ve kolondan uzaklaşması önendi. Kolon tekniğiyle önderiştirme için uygulanan işlem basamakları aşağıda Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7: Ayırma ve önderiştirme için kolonda uygulanan işlem basamakları

Şekil 3.7’de görülen; işlem basamakları başlıca üç aşamadan oluşur.

1. İşlem: Çalışma pH’nı sağlamak için uygun pH da asit veya baz çözeltisi eklenerek kolon şartlandırılır. Bazen şartlandırma için pH çözeltisi dışında tampon, ligand gibi farklı çözeltilerin de eklenmesi gerekebilir.

2. İşlem: Kolon şartlandırıldıktan sonra Cr iyonları içeren çözelti, kolondan belli akış hızında geçirilerek sentezlenen materyal ile Cr iyonlarının etkileşimi (adsorpsiyon, iyon değişimi, kompleks oluşumu, elektrostatik çekim vd.) sağlanır.

3. İşlem: Kolon üzerinde alıkonan Cr iyonlarını, ortamdan almak ve geri kazanım (recovery) oranını bulmak için uygun elüsyon çözeltileri kullanılarak desorpsiyon yapılır. Eğer kolon tekrar kullanılacaksa, ortamdan distile su geçirilir ve ardından kolon şartlandırma işlemleri yeniden yapılır ve kolon tekrar kullanım için hazırlanmış olur.

Analitik amaçla kolon çalışmaları, daha çok analit iyonlarının seçimli olarak çözeltilerden ayrılması veya matriks türlerinin çözeltiliden uzaklaştırılması için, ayrıca tayin basamağı öncesi analit iyonlarının zenginleştirilmesi için kullanılır. Eğer çözelti ortamında bulunan metal iyonları seçimli olarak ayrılacaksa, kolona yüklenen örnek hacmi kadar elüsyon çözeltisi eklenir ve elüsyon sağlanır. Fakat önderiştirme işlemi yapılacaksa kolona yüklenen örnek hacminden çok daha düşük hacimlerde elüsyon çözeltisi kullanılır. Bu işlemler için bir önderiştirme faktörü (eşitlik 3.3)'den hesaplanır.

$$F = Q_T / Q_{T^0} \quad 3.3$$

F, önderiştirme faktörü, Q_{T^0} önderiştirme öncesi metal iyonu derişimini, Q_T ise önderiştirme sonrası metal iyonu derişimini gösterir.

3.9 Standart Referans Materyallerle (RSM) Geri Kazanım (Recovery) ve Metot Validasyonu Çalışmaları

Sentezlenen adsorbent materyallerin Cr iyonlarının çözelti ortamından ayrılması ve zenginleştirilmesi için uygunluğunu test etmek ve analitik performansını göstermek amacıyla referans standart materyaller (CRM) kullanılarak ve ayrıca çeşme suyu örneklerine belirli derişimlerde Cr^{6+} eklenerek (spike) metod validasyonu yapıldı. Bu amaçla **NIST 1547 peach leaves, GBW07605 tea leaves ve UME CRM 1204 atık su** standart referans maddeleri kullanıldı. NIST 1547 peach leaves ve GBW07605 tea leaves ve materyallerinin çözünürleştirme işlemi, kısa sürede, kolay uygulanabilir ve element kayıplarının en az olduğu mikrodalga çözünürleştirme işlemi kullanılarak yapıldı. Çözünürleştirme işlemi için uygulanan program Çizelge 3.9'da verildi.

Çizelge 3.9: Mikrodalga ile standart referans maddelerin (CRM) çözünürleştirilmesinde uygulanan program (Her bir çalışma için 0,25 g numune + 6 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂)

Aşamalar	Güç, W	Sıcaklık, °C	Süre, dk
1.Aşama	1000	25'den 185 çıkış	10
2.Aşama	1000	185'de sabit	20
3.Aşama	1000	185'den 60' ye düşüş	10

Standart Referans materyallerdeki refere krom derişimleri ise Çizelge 3.10' da verilmiştir.

Çizelge 3.10: Standart referans materyallerdeki toplam krom iyonlarının sertifika değerleri

	NIST 1547 peach leaves	GBW07605 tea leaves	UME CRM 1204 Atık su
Cr, mg kg ⁻¹	1,000	2,000	0,243

3.10 Fotokatalitik Çalışma Parametreleri

Sentezlenen materyallerin fotokatalitik aktiviteleri, tannik asit, Reaktif Black 5 (RB5), Rodamin B (RB) ve Metilen Mavisi (MM) gibi bazı sentetik boyalar için ayrı ayrı test edildi.

Ayrı ayrı 25 mL, 20 mgL⁻¹ Reaktif Black 5, Rodamin B ve Metilen Mavisi içeren çözeltilere, sentezlenen TiO₂-PEI-GA materyalinden %0,06 a/h oranında eklendi ve çözeltilerin pH'ı 3'e ayarlandı. Materyal ile boyalar veya tannik asit arasında adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi kurulması için 30 dk karanlıkta bekletildikten sonra şekil 3.3'de verilen solar box içerisinde UV veya görünür ışık altında ışınlama yapıldı. Çözeltiler 7000 rpm'de santrifüjlenerek, herbir boyanın veya tannik asitin süzöntüde kalan derişimleri maksimum absorbans gösterdikleri dalga boylarında UV-Vis spektrofotometre ile tayin edildi. Fotokatalitik yıkım oranları aşağıda eşitlik 3.4'den hesaplandı.

$$\% \text{Fotokatalitik yıkım} = ((C_o - C)/C_o) \times 100 \quad 3.4$$

C_o: Başlangıçtaki boya veya tannik asit derişimi

C: Işınlama sonrası süzöntüde kalan boya veya tannik asit derişimi

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda ayrıca tannik asit ve Cr⁶⁺ içeren çözeltiler kullanılarak sentezlenen materyallerin hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik verimleri belirlendi. Solar box içerisinde ışınlamadan sonra fotokatalitik olarak parçalanmadan kalan tannik asit derişimi UV/Vis spektrofotometre ile tayin edilirken; ışınlama sonrası ortamda adsorbe olmadan kalan Cr⁶⁺ derişimleri ise FAAS ile belirlendi. Böylece sentezlenen materyalin, aynı anda hem adsorbent hem de fotokatalizör olarak multifonksiyonel kullanılabilirliği test edildi.

3.11 Materyallerin Antimikrobiyal Etkisinin İncelenmesi

Çalışmada Kullanılan Mikroorganizmalar

Çalışmada 2 bakteri ve 2 maya türü kullanılmıştır. Bakteri olarak *Gram negatif Escherichia coli* ATCC 25922 ve Gram pozitif *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 kullanılırken maya olarak da *Candida albicans* ATCC 90028 ve *Candida tropicalis* kullanılmıştır.

Maddelerin Antimikrobiyal Aktivitelerinin Saptanması

Maddelerin mikroorganizmalar üzerine antimikrobiyal aktivitelerinin testi, minimum inhibe edici konsantrasyon (MİK) yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla, bakteriler Nütrient Agar ve mayalar da Sabouraud Dekstroz Agar besiyerlerinde 37°C'de statik olarak 1 gece inkübe edildikten sonra bu mikroorganizmaların yoğunluğu 0.5 McFarland'a eşdeğer bulanıklığa ayarlanmıştır. 0.5 McFarland'a ayarlanan bu kültürler seyreltilerek MİK için uygun yoğunluklara getirilmiştir.

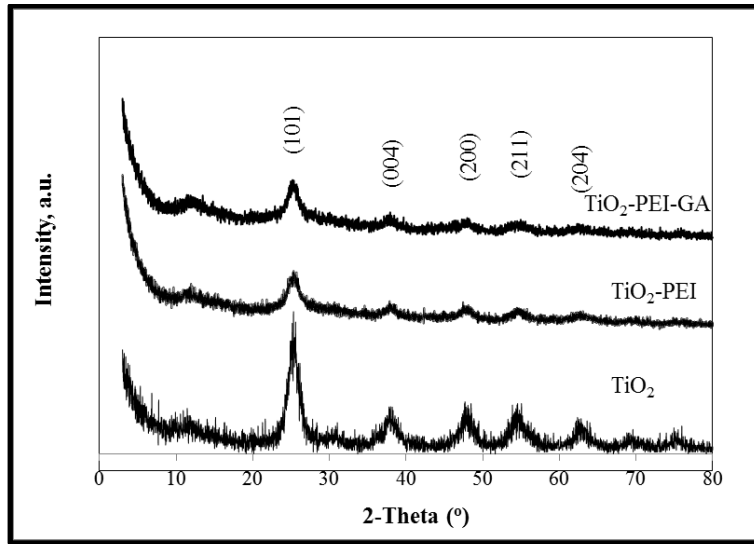
Antimikrobiyal etkileri araştırılacak maddelerin stok çözeltileri hazırlandıktan sonra, taze besiyeri içeren 96 kuyucuklu mikrolakalarda seri sulandırılmaları yapılmıştır. Daha sonra, yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanmış olan mikroorganizma süspansiyonlarından kuyucuklara 100 µL eklenmiş ve bu şekilde hazırlanan plakalar 37°C'de bakteriler için 24 saat ve mayalar için 48 saat statik olarak inkübe edilmiştir. Plakalarda hem üreme hem de sterilit kontrol kuyucuları da oluşturulmuştur. MİK, mikroorganizma üremesini inhibe eden en düşük konsantrasyondur [184,185].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyonuna İlişkin Araştırma Bulguları

4.1.1 X-ışınları kırınım yöntemi (XRD)

Sentezlenen TiO_2 , TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA'nın kristal yapısının incelenmesi ve faz analizleri için XRD spektrumları, **Rigaku RadB-DMAX II** markalı bir toz spektrometrede Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ile alınmıştır. Uyarıcı voltaj ve emisyon akımı sırası ile 45 kV ve 40 mA'dır. XRD difraktogramları tarama derecesi $20\text{--}80^\circ$ (2θ) ve tarama aralığı 3 min^{-1} olacak şekilde elde edilmiştir.



Materyal	Kristal boyutu, nm n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$
TiO_2	$9,6 \pm 0,4$
TiO_2 -PEI	$10,2 \pm 0,6$
TiO_2 -PEI-GA	$11,5 \pm 1,3$

Şekil 4.1: Sentezlenen materyallere ait XRD desenleri

Sentezlenen TiO_2 , TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA ait XRD desenleri, Şekil 4.1' de verilmiştir. Elde edilen difraktogramlardan da görüldüğü gibi en şiddetli pik yaklaşık $2\theta = 25,28^\circ$ de gözlenmiştir. Ayrıca diğer belirgin pikler de ($\sim 37,86^\circ$, $47,82^\circ$ ve $54,54^\circ$) anataz yapıyı ifade etmektedirler [186]. Saf TiO_2 'in PEI ile oluşturduğu hibrid yapı ve çarpaz bağ oluşturmak için GA'nın yapıya girmesi anataz yapıyı bozmamıştır. Sentezlenen materyallerin kristal boyutları Scherrer eşitliğinden hesaplandı.

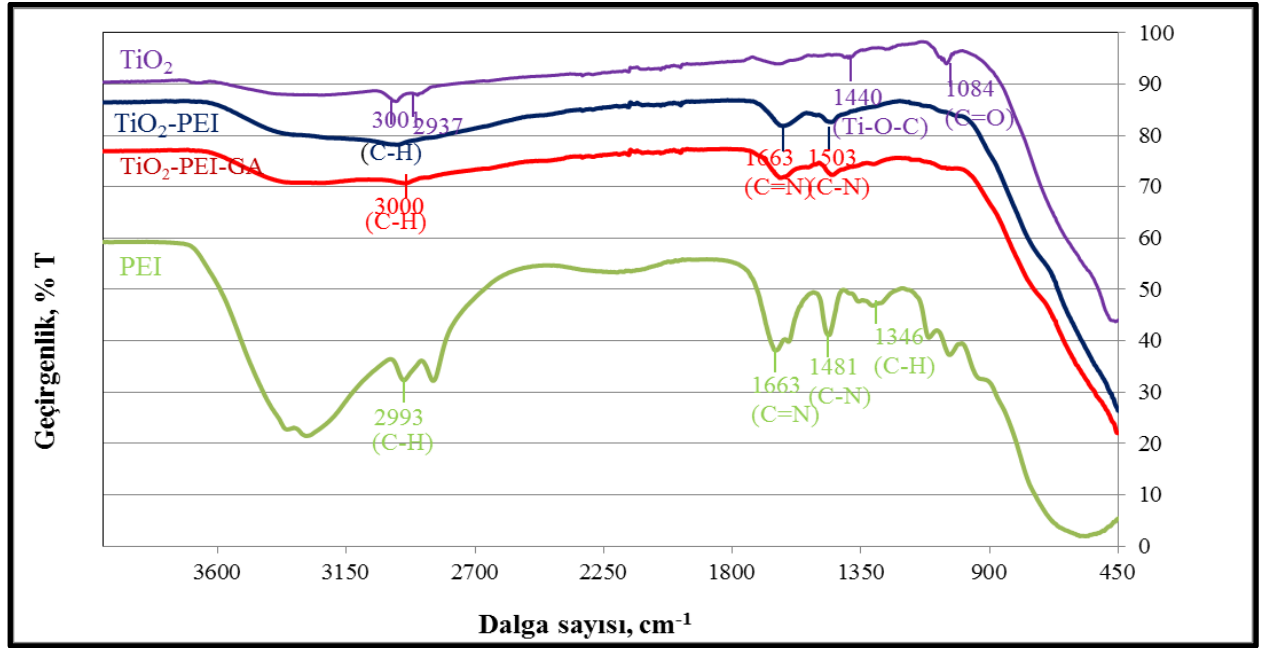
$$D = (k\lambda) / (\beta \cos \theta) \quad 4.1$$

Eşitlikte D; nanometre cinsinden ortalama kristal boyutunu, K; kristal form faktörünü (0.94), λ ; X-Ray ışınının dalga boyunu (Cu $K\alpha$ radyasyonu için 0.1548 nm 'dir), β ; maksimum saçılma pikinin yarı yüksekliğinin sahip olduğu genişliği ve θ ; pik noktasını (Bragg açısı) ifade etmektedir.

TiO₂, TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA'in bulunan kristal boyutları sırasıyla 9,6 nm, 10,2 ve 11,5 nm'dir. TiO₂'e polimer yapının girmesiyle kristal boyutlarında artış görüldü.

4.1.2 FTIR analizleri

Sentezlenen TiO₂, TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA materyallerinin FTIR spektrumları aşağıda verildi.

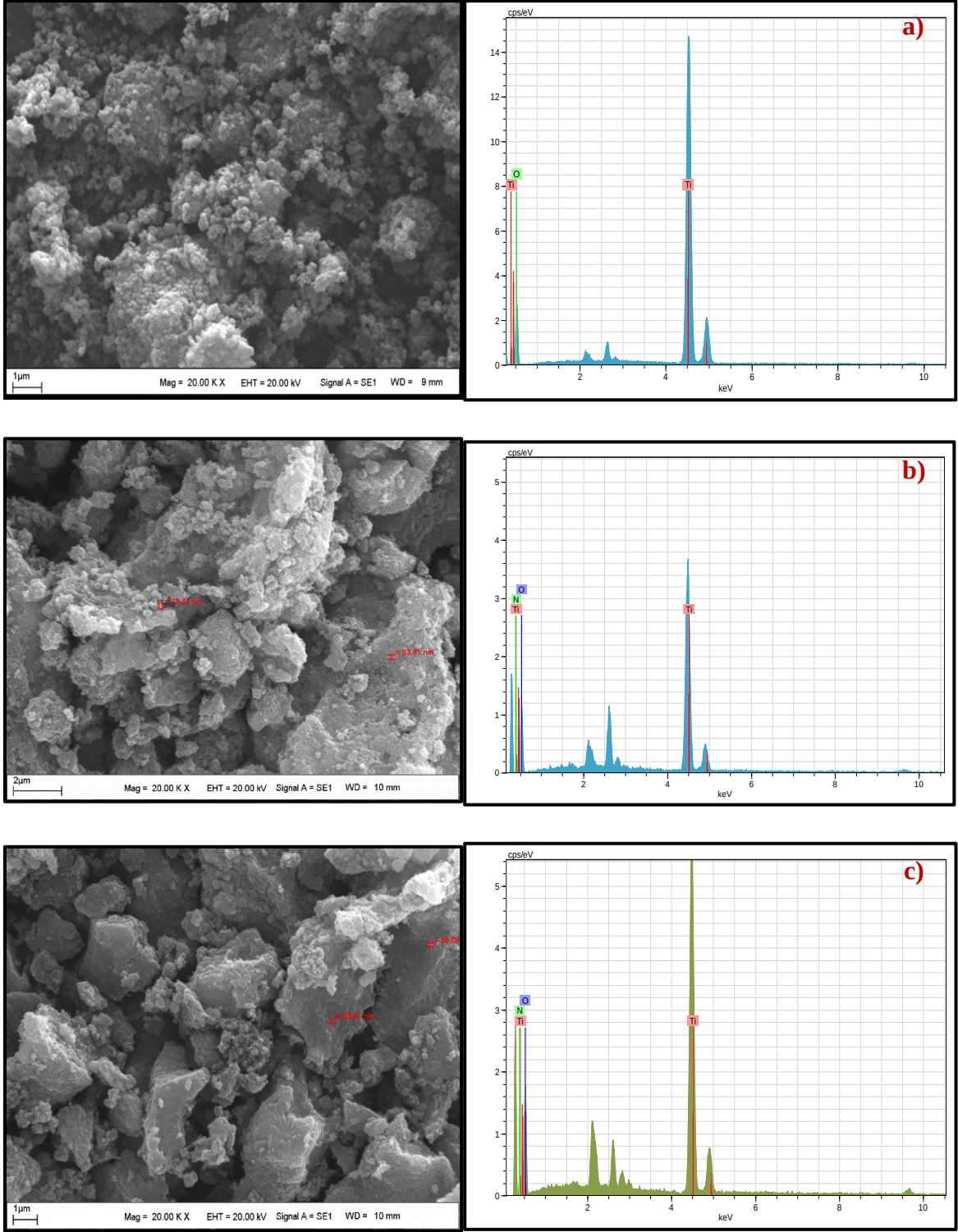


Şekil 4.2: TiO₂, TiO₂-PEI, TiO₂-PEI-GA ve Polietilenimin'e ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.2, sentezlenen materyallerin ve polietilenimin'in FTIR spektrumları görülmektedir. PEI'nin FT-IR spektrumları 3382, 2968, 2833 ve 1663 cm⁻¹'de bulunan amin gruplarının karakteristik absorpsiyon piklerini gösterir. TiO₂ nanoparçacıklarının FTIR spektrumundan, Ti-OH gerilme modunun Ti-O bükülme modu ve deformatif titreşimi 1440 cm⁻¹ görülebilir. TiO₂-PEI-GA'deki 1663 ve 1481 cm⁻¹'deki C=N ve C-N çapraz bağlarına ait spektrumları göstermektedir [139,142,187].

4.1.3 SEM analizleri

Sentezlenen materyallerin, mikrokristal yapısı ve yüzey karakteristiklerini belirlemek için SEM analizleri yapıldı. Materyallerin iletkenliğini sağlamak ve iyi görüntü elde etmek için, altın ile kaplama yapıldıktan sonra elektron mikroskopunda incelenmiştir.



Şekil 4.3: (a) Saf TiO_2 , (b) TiO_2 -PEI, (c) TiO_2 -PEI-Glutaraldehyit partiküllerine ait yüzey görüntüleri ve SEM-EDX spektrumları

Şekil 4.3 (a) daki SEM görüntülerinden reflux yöntemle sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin küresel yapıya sahip olmakla birlikte aglomerasyona bağlı olarak düzensiz yığınlar halinde olduğu görülmektedir.

PEI ve GA'in yapıya girmesiyle küresel yapıların bozulduğu, bazı yerlerde yığılma, toplanma ve düzensiz yapıların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca partikül boyutlarında düzenli olmayan artışlar gözlenmiştir. Çizelge 4.1'de SEM-EDX sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1: TiO₂, TiO₂-PEI, TiO₂-PEI-GA materyallerine ait EDX sonuçları (n=3 için $X_{ort} \pm s$)

Materyal	Element wt, %		
	Ti	O	N
TiO₂	61,30±3,02	38,70±2,60	-----
TiO₂-PEI	41,24±1,86	31,12±1,28	27,64±1,13
TiO₂-PEI-GA	43,57±2,22	30,32±1,09	26,11±1,64

EDX sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 4.1) ortama katılan PEI'e bağlı olarak azotun TiO₂'in yapısına girdiği görülmektedir. N ve O miktarlarına bağlı olarak Ti yüzdesi düşmüştür. Bu veriler literatür bilgileriyle uyumludur [188].

4.1.4 Sentezlenen materyallerin S_{BET} yüzey alanlarının belirlenmesi

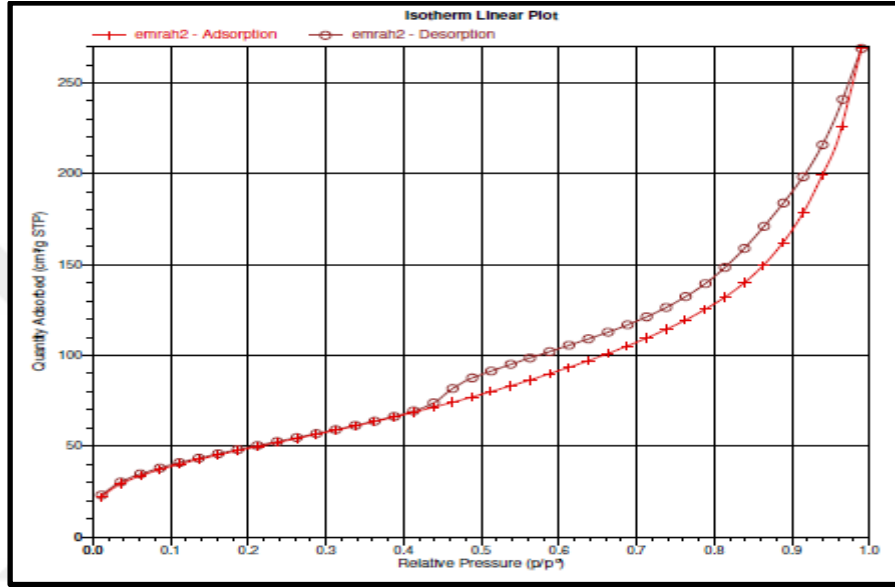
Sentezlenen materyallerin, statik volumetrik metotla, dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla BET ölçümleri yapılmıştır. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek, yüzey alanını m²/g veya cm²/g olarak vermektedir. Bu amaçla 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu sağlanmış, daha sonra BET ölçümleri için örneklerden 140° C' de 2 saat boyunca geri salınan N₂ gazı ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Sentezlenen materyallerin ve ticari TiO₂'in (Degussa P25) gözenek hacimleri, gözenek boyutları ve yüzey alanları

Materyal	Yüzey alanı m ² g ⁻¹	Gözenek hacmi, cm ³ g ⁻¹	Gözenek boyutu, Å°
TiO₂	231,1299	0,247837	42,8914
TiO₂-PEI	225,5616	0,262738	72,8188
TiO₂-PEI-GA	185,7833	0,223460	69,3997
Degussa P25	54,5000	0,250000	175,0000

Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi reflux metotla sentezlenen TiO₂, TiO₂-PEI, TiO₂-PEI-GA'in yüzey alanları ticari olarak satılan Degussa P25'den oldukça yüksektir.

Sentezlenen materyallerden TiO_2 ve TiO_2 -PEI materyallerinin yüzey alanları ve gözenek hacimleri birbirine yakın olmasına rağmen, yapıya PEI'nin girmesiyle gözenek boyutlarının arttığı görülmektedir. Yapıya GA'nın girmesiyle yüzey alanı düşmüştür, ancak gözenek boyutları TiO_2 -PEI'e yakındır. Degussa P25'in yüzey alanı ise düşük olmasına rağmen gözenek boyutunun oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Materyallerin, çapraz bağlarla daha dayanıklı olması için, ortama eklenen glutaraldehitin azda olsa yüzey alanını düşürdüğü görülmektedir [189].



Şekil 4.4: TiO_2 -PEI-GA materyalinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Yukarıda Şekil 4.4'da TiO_2 -PEI-GA materyaline ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. TiO_2 , TiO_2 -PEI ve Degussa P25 materyalleri de benzer izotermi vermişlerdir ve Tip IV izotermi göstermektedirler. Asuha ve ark., (2010) hidrotermal yöntemle sentezledikleri TiO_2 ile, Cr iyonları ve metil oranj boyasının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Yaptıkları yüzey alanı karakterizasyonunda, TiO_2 'in Tip VI izotermi gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca numunenin BET yüzey alanının $161.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ortalama gözenek boyutunu 5,2 nm ve gözenek hacmini ise $0,33 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [190]

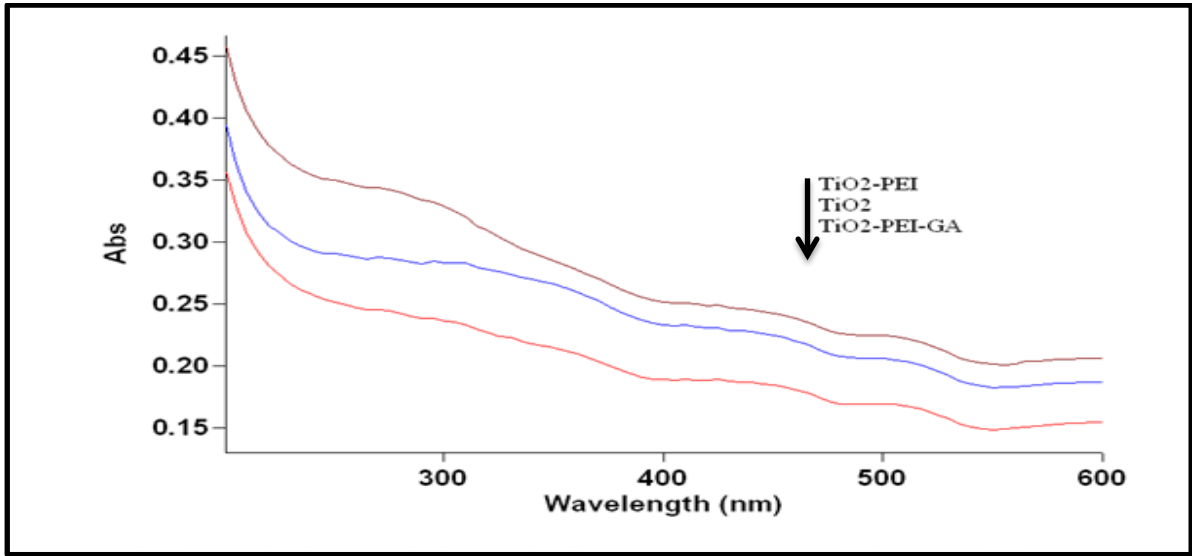
4.1.5 Sentezlenen materyallerin band-boşluk enerjilerinin hesaplanması

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} 'deki değişim diffuse reflektans spektroskopik ölçümleriyle doğrudan belirlenebilir ya da UV/Vis spektrofotometrik ölçümlerine bağlı olarak dalga boylarındaki kaymalardan hesaplanabilir.

Bu amaçla; kristal yapılu materyallerin %0,1'lik sol çözeltileri hazırlanarak 200-800 nm arasında alınan UV-Vis spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir.

$$E_g = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad 4.2$$

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



Şekil 4.5: Sentezlenen materyallerin UV/Vis spektrumları

Şekil 4.5'de TiO_2 , TiO_2 -PEI, TiO_2 -PEI-GA'nın absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Absorpsiyon spektrumu, değerlik bandından iletim bandına elektron geçişleriyle ilgili olan TiO_2 , TiO_2 -PEI, TiO_2 -PEI-GA içsel bant aralığına karşılık gelen 430 nm'nin altında güçlü absorpsiyon sergiler. Numunelerin doğrudan bant gap enerjisi (E_{bg}), her bir materyalin maksimum abs gösterdiği dalga boyundaki spektrumlarına çizilen teğetle belirlenen dalga boyu, dikkate alınarak Kubelka-Munk eşitliğinden hesaplanabilir veya doğrudan diffüz reflektansları ölçülerek belirlenir [191].

Katıların optik özelliklerini incelemek için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Bu bağlamda, klasik Kubelka-Munk (K-M) modeli, yarı iletken toz malzemelerin yüzeyinden ışık saçılımını anlamak için kapsamlı bir şekilde kullanılmıştır. K-M modeli, DRS sonuçlarını analiz etmek ve yarı iletken malzemelerin optik bant aralığı enerjisini (veya basitçe bant aralığını) tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [192].

Çizelge 4.3: Sentezlenen materyallerin hesaplanan bant gap enerjileri

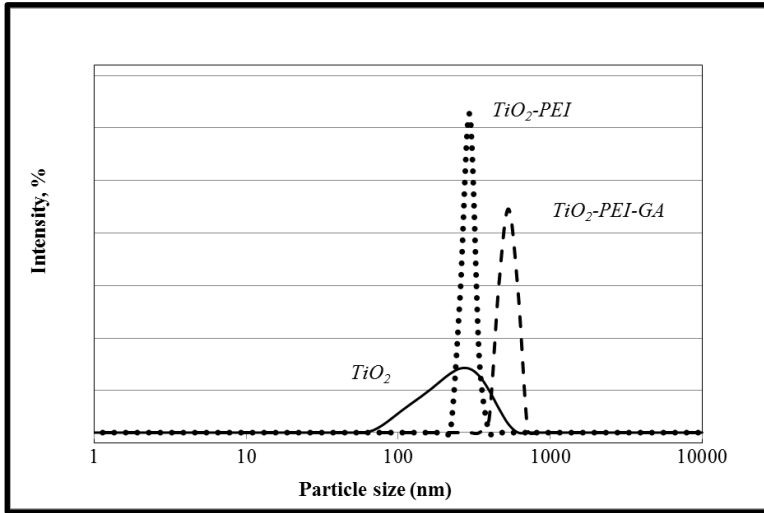
Materyal	Dalga boyu (λ), nm	E_{bg} , eV
TiO ₂	355	3,49
TiO ₂ -PEI	370	3,35
TiO ₂ -PEI-GA	420	2,95
Degussa P25		3,2

E_{bg} , elektronların değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki mesafedir. Bant boşluk enerjisi, materyalin fotokatalitik aktivite göstermesi için çok önemlidir. Çizelge 4.3’den de görüldüğü gibi reflux yöntemle sentezlenen TiO₂’in E_{bg} 3,49 eV dur ve ticari TiO₂’den daha yüksek bulunmuştur. Dolayısıyla sadece UV bölgede aktiftir. Ancak yapıya PEI ve GA’in girmesiyle E_{bg} düşmüştür. Burada PEI yapısında bulunan N’ların TiO₂’in yapısına girmesiyle beklendiği gibi N “doped” etkisi yaparak TiO₂’in E_{bg} ’ni düşürmektedir. Böylece sadece UV bölgede değil aynı zamanda görünür bölgede de aktif fotokatalizör elde edilmiştir. Ayrıca yapıya GA’in girmesiyle, PEI molekülleri arasında çapraz bağların oluşmasının band boşluk enerjisini düşürme yönünde olumlu sonuçları görülmektedir.

4.1.6 Sentezlenen materyallerin yüzey yükünün (Zeta Potansiyeli) ve hidrodinamik çaplarının belirlenmesi

Sentezlenen materyallerin yüzey yükü ve hidrodinamik çaplarının ölçülmesi için bir Malvern Zetasizer cihazı kullanıldı. Bu amaçla;

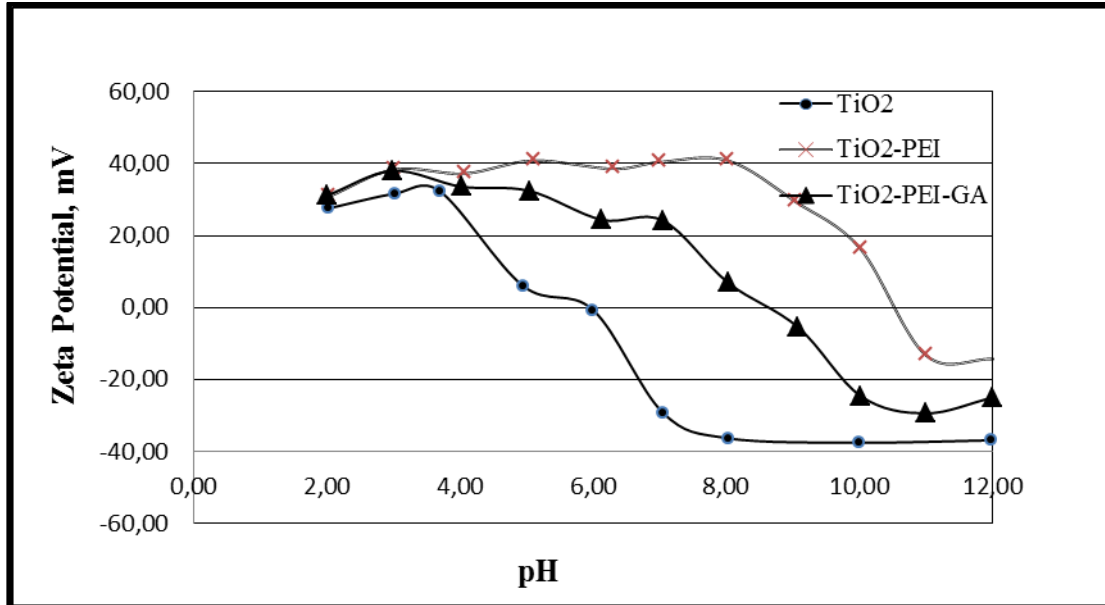
- Kolloidal süspansiyonlardaki parçacıkların büyüklük dağılımları, dinamik ışık saçılması (Dynamic Light Scattering, DLS) ile ölçülerek hidrodinamik çap olarak verilir. Ölçümler, % 0,1 materyal içerecek şekilde 1×10^{-3} M KCl çözeltisi içerisinde sollerin hazırlanmasıyla yapıldı.
- Yüzey yükleri ise (zeta potansiyel) lazer doppler elektroforez (LDE) ile belirlendi. Bu amaçla 1×10^{-3} M KCl içerisinde nano partiküllerin %0,1 solü hazırlandı ve pH’a bağlı olarak zeta potansiyel ölçümleri alındı.



Materyal	En çok bulunan partikül boyut, nm n=3 için $X_{ort} \pm s$
TiO ₂	447,7±35,5
TiO ₂ -PEI	458,7±31,3
TiO ₂ -PEI-GA	825,0±40,7

Şekil 4.6: Sentezlenen materyallere ait partikül boyut dağılımı grafiği

Dinamik Işık Saçılımı (DLS) yöntemi, nanopartiküllerin hidrodinamik çapı ve süspansiyon stabilitesini değerlendirmek için güçlü bir tekniktir [193]. TiO₂'in PEI ve GA ile oluşturduğu hibrid yapının partikül boyut dağılımları belirlenmiştir. Yapıya polimerik yapının girmesiyle ve özellikle GA'nın çarpaz bağ oluşturmasıyla sulu ortamda nanopartiküllerin hidrodinamik çapları TiO₂'e göre oldukça büyümüştür [194]. Buna karşılık Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi, bütün materyallerin monomodal dağıldıkları ve piklerin şiddetinin arttığı, dağılım aralığının düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.7: Sentezlenen materyallerin zeta potansiyel grafiği

Sentezlenen materyallerin pH'a bağı olarak yüzey yüklerindeki değişim ve izoelektrik noktasındaki pH değerlerini belirlemek için yapılan zeta potansiyel ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 4.7'da ve Çizelge 4.4'de görülmektedir.

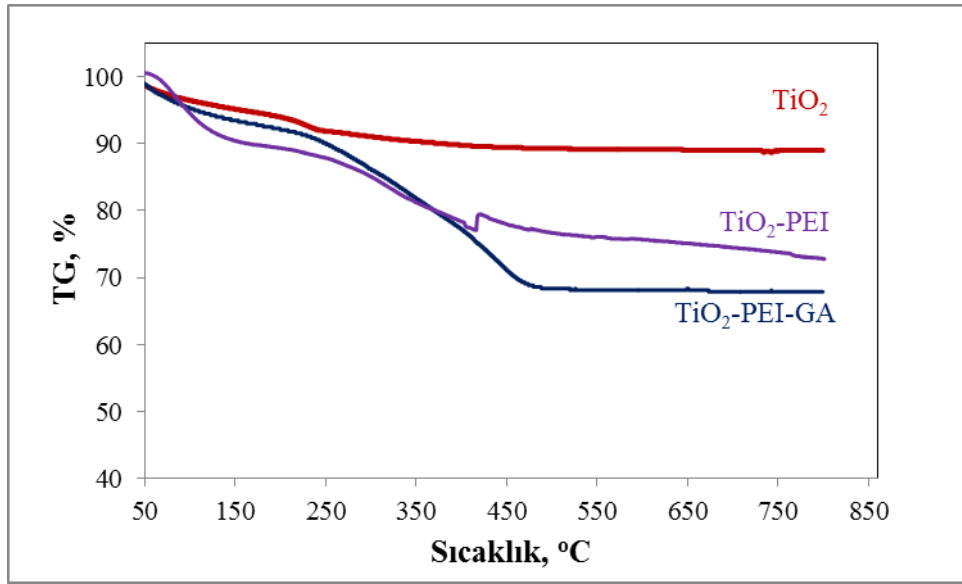
Çizelge 4.4: Materyallere ait zeta potansiyel ve izoelektrik nokta verileri (n=3 için $X_{ort} \pm s$)

Materyal	Zeta Potansiyeli, mV	NP'ün doğrudan dağıtıldığı ortam pH'ı	Izoelektrik nokta (ISEP), pH
TiO ₂	32,33±0,65	3,70	5,90
TiO ₂ -PEI	36,90±0,70	3,56	10,84
TiO ₂ -PEI-GA	33,70±0,10	3,60	9,14

Zeta potansiyel, kolloidal sistemlerde kararlılığın belirlenmesinde oldukça önemlidir ve bir süspansiyon içerisindeki tanecikler arasındaki itme veya çekme değerinin ölçüsünü gösterir. Nanoparçacıkların zeta potansiyel değeri ± 30 mV değerinin altında ise, nanoparçacıklar agregasyon eğiliminde olup uzun süreli kararlı soler oluşturamazlar ve çökelme eğilimi gösterirler. Süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyel değerinin ± 30 mV'dan büyük olması istenir [195]. Farklı pH koşullarında zeta potansiyellerinin ölçümü, genellikle malzemenin yüzey yükünün belirlenmesini sağlar ki adsorpsiyon için yüzey yükü oldukça önemli bir parametredir. İzoelektrik nokta (IEP), zeta potansiyelinin sıfır olduğu bir pH'da, yani genel olarak pozitif ve negatif yüklerin konsantrasyonlarının eşdeğer olduğu pH'da meydana gelir [196]. Çizelge 4.4 incelendiğinde sentezlenen TiO₂, TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA materyallerin zeta potansiyel değerlerinin süspansiyonun kararlı kalması için uygun olduğunu göstermektedir.

4.1.7 Sentezlenen materyallerin termal kararlılıklarının belirlenmesi

Sentezlenen materyallerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için termal gravimetrik analizler (TGA) yapıldı. Bu amaçla oda sıcaklığından 800°C' ye kadar sıcaklık kademeli olarak artırılarak materyallerin, sıcaklığa bağlı % kütle kaybındaki değişimler izlendi ve termogramlar Şekil 4.8'da verildi. Sentezlenen TiO₂ materyalinin sıcaklığa karşı dayanıklı olduğu görülmüştür. TiO₂ oda sıcaklığı ile 800°C arasında küçük bir kütle kaybı (yaklaşık %10 ağırlık) gösterirken, TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA için 800°C ye kadar sırasıyla %27 ve %32 'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Buradaki kütle kaybı polietilenimin ve glutraldehitten kaynaklanmaktadır. TGA'daki bu değişimler PEI ve GA'ın TiO₂ ile hibrid kompozit bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8: Sentezlenen materyallere ait TGA grafiği

Boon ve diğ., (2014), sentezledikleri TiO₂ ve polimer katkılanmış TiO₂ nanomateriyallerinin, TGA analizlerini yapmış ve sıcaklığın 50°C'den 800 °C'ye kadar yükseltilmesiyle saf TiO₂'in kütle kaybının %2 olduğunu, polimerin yapıya katılmasıyla ise oldukça yüksek oranda kütle kaybı olduğunu belirtmişlerdir [197].

4.2 TiO₂-PEI-GA Materyali ile CrO₄²⁻ → Cr⁶⁺ İyonlarının Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle; sentezlenen TiO₂, TiO₂-PEI, TiO₂-PEI-GA ve ticari Degussa P25 kullanılarak sulu ortamda bulunan krom iyonlarının adsorpsiyonu çalışıldı ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı. Böylece sentezlenen materyaller içerisinde en uygun adsorbent belirlenmeye çalışıldı (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5: Cr⁶⁺ iyonlarının sentezlenen materyallerle adsorpsiyonu (Cr⁶⁺=50 mgL⁻¹ 25 mL, pH= 3; adsorbent miktarı=%0,06 wtv; adsorpsiyon süresi=45 dk) (n=3 için X_{ort}±s)

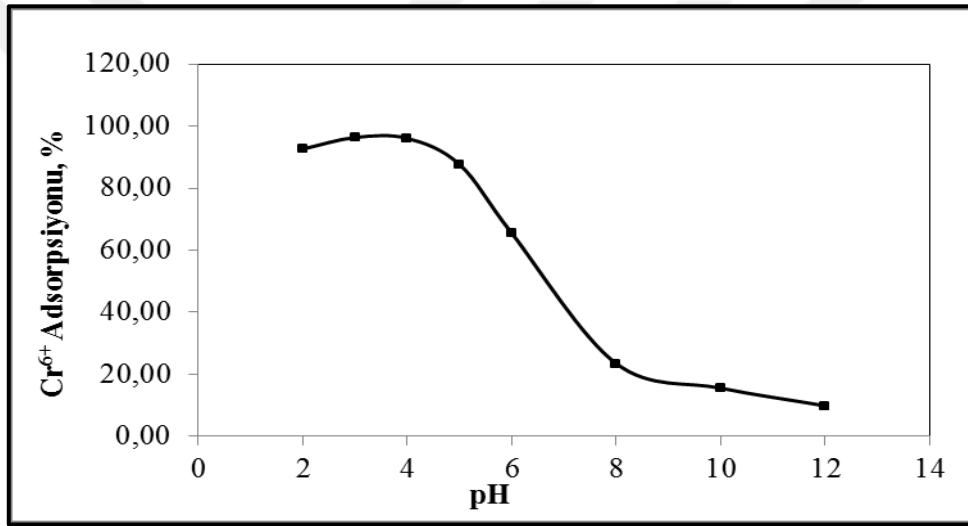
Materyal	Adsorpsiyon, %	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg g ⁻¹
TiO ₂	7,35±0,64	6,13±0,53
TiO ₂ -PEI	77,21±0,72	64,34±0,60
TiO₂-PEI-GA	96,36±1,08	80,30±0,90
Degusa P25	6,42±0,74	5,35±0,62

Çizelge 4.5'den görüldüğü gibi sentezlenen materyaller içerisinde, TiO₂-PEI-GA en yüksek adsorpsiyon oranına ve adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Bu nedenle tez kapsamında yapılan adsorpsiyon, fotokatalitik ve antibakteriyel çalışmalar, TiO₂-PEI-GA materyali ile sürdürülmüştür. Multi fonksiyonel deneysel çalışmalar için de yine TiO₂-PEI-GA kullanılmıştır. Öncelikli amaç adsorpsiyon olduğu için CrO₄²⁻ → Cr⁶⁺’nın optimum adsorpsiyonu için deneysel koşullar belirlenmiştir.

4.2.1 pH etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözeltinin pH’ı, adsorban-analit arasındaki elektrostatik çekimi, analitin sulu çözelti ortamındaki değerliğini ve adsorbentlerin yüzey yükünü ve özelliklerini etkilediği için adsorpsiyon verimini doğrudan belirler [19]. pH’a bağlı olarak, Cr⁶⁺ ‘nin TiO₂-PEI-GA adsorbenti yüzeyine tutunmasına ilişkin grafik Şekil 4.9’de verildi.



Şekil 4.9: TiO₂-PEI-GA ile Cr⁶⁺’nın adsorpsiyonu üzerine pH etkisi

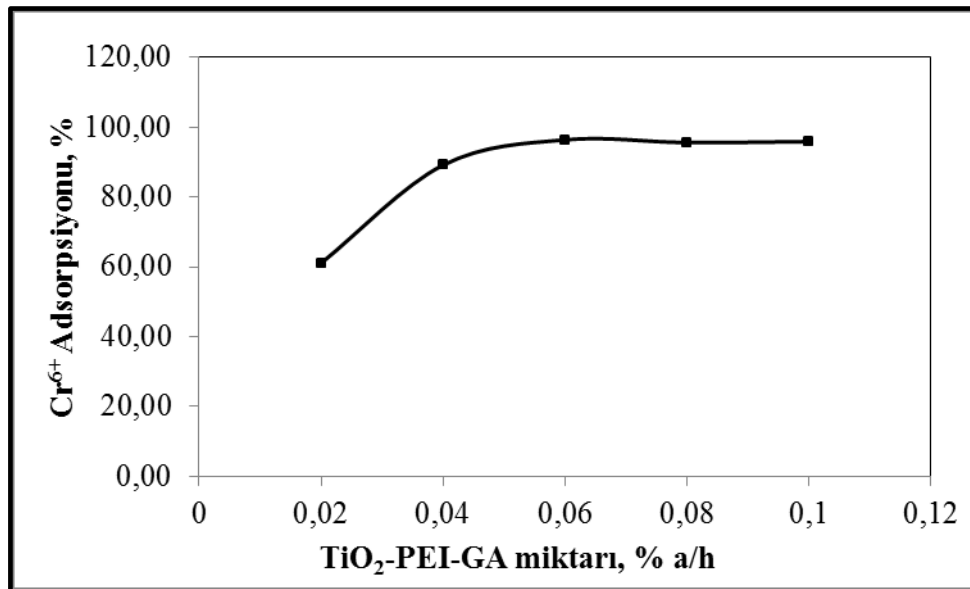
Çizelge 4.6. pH etkisine bağlı adsorpsiyon oranları ve kapasite değerleri (Cr⁶⁺ =50 mgL⁻¹ 25 mL, adsorbent miktarı=% 0,06 a/h, adsorpsiyon süresi=45 dk) (n=3 için X_{ort}±s)

pH	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg ⁻¹
2	92,62±1,44	77,19±1,20
3	96,36±1,08	80,30±0,90
4	96,07±0,86	80,05±0,72
5	87,63±0,98	73,32±0,82
6	65,45±1,16	54,54±0,97
8	23,45±0,76	19,54±0,63
10	15,55±0,88	12,96±0,73
12	9,86±1,02	8,22±0,85

Çizelge 4.6’da ise farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimleri görülmektedir. pH ayarı yapılmadan, TiO₂-PEI-GA doğrudan sulu ortamda disperse edildiğinde pH=4,5 dir. Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi en iyi veriminin elde edildiği pH 3 ve 4’tür. Sonraki deneysel çalışmalarda başlangıç ortam pH’ı 3’e ayarlanarak çalışmalara devam edildi.

4.2.2 Adsorbent miktarının etkisi

Adsorbent miktarının Cr⁶⁺ adsorpsiyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla % 0,02-0,10 wt v⁻¹ arasında adsorbent içeren soler hazırlandı ve krom iyonlarının adsorpsiyonu için kullanıldı. Farklı adsorban miktarına bağlı olarak Cr⁶⁺ çözeltisinin TiO₂-PEI-GA adsorban yüzeyine tutunması ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Adsorbent miktarının artırılmasıyla, çözelti ortamında bulunan nanopartiküllerin agregasyona uğradıkları görüldü ve belirli bir sol oranından sonra adsorpsiyon doygunluk düzeyine ulaştı. Ayrıca agregasyona bağlı olarak materyal yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısında ve ışığın penetrasyonunda azalma olmakta ve bunun sonucunda sadece adsorpsiyon değil fotokatalitik performans da düşmektedir [144]. Çizelge 4.7’de ve Şekil 4.10’de; %0,02 a/h’lik adsorbent miktarında, adsorpsiyon kapasitesinin 152,60 mgg⁻¹’a kadar yükseldiği görülmektedir. Ancak Cr⁶⁺ adsorpsiyon oranının %96,36 verimle elde edildiği %0,06 a/h koşullarında, adsorpsiyon kapasitesi 80,30 mgg⁻¹’a kadar düşmüştür. Bununla birlikte en iyi adsorpsiyon verimi %0,06 a/h oranında bulunduğu için, çalışmalara bu sol oranında devam edilmiştir.



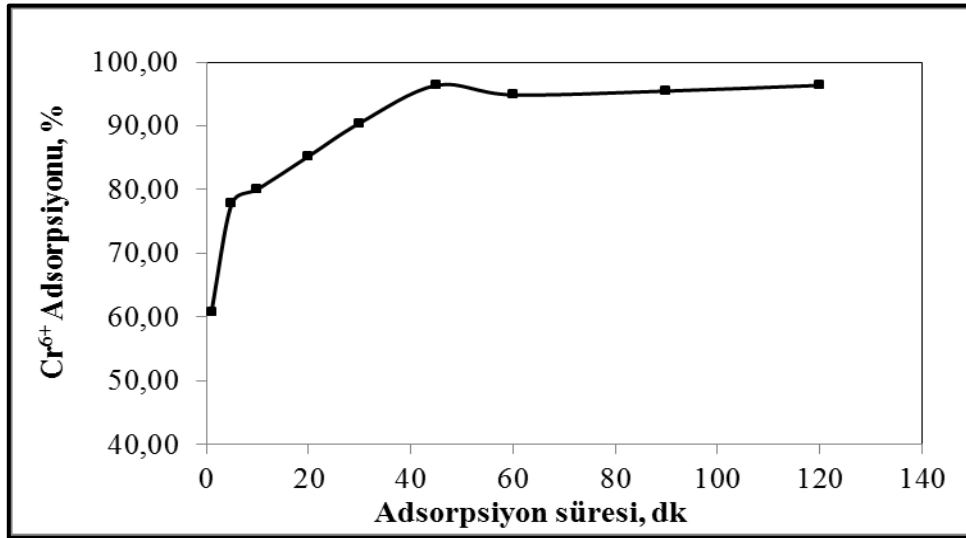
Şekil 4.10: Cr⁶⁺ adsorpsiyonu üzerine TiO₂-PEI-GA sol oranının etkisi

Çizelge 4.7: Cr^{6+} adsorpsiyonu üzerine disperse edilen $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ oranının, etkisi ($\text{Cr}^{6+}=50 \text{ mgL}^{-1}$ 25 mL, pH=3, adsorpsiyon süresi=45 dk) ($n=3$ için $X_{\text{ort}}\pm s$)

$\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ miktarı, %a/h	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
0,02	$61,04\pm 1,12$	$152,60\pm 2,80$
0,04	$89,10\pm 1,42$	$111,38\pm 1,78$
0,06	$96,36\pm 1,08$	$80,30\pm 0,90$
0,08	$95,56\pm 1,42$	$59,73\pm 0,89$
0,10	$95,84\pm 1,08$	$47,92\pm 0,54$

4.2.3 Adsorpsiyon süresinin etkisi

Adsorpsiyon süresinin Cr^{6+} giderimi üzerine etkisini görmek amacıyla 120 dakikaya kadar farklı zaman aralıklarında çalışıldı. Belirli zaman aralıklarındaki adsorpsiyondan sonra, süzüntüde kalan Cr^{6+} derişimleri FAAS ile ölçüldü ve sonuçlar Çizelge 4.8’de verildi. Şekil, 4.11’den; Cr^{6+} iyonlarının ilk 10 dakika boyunca, adsorbanların yüzeyindeki çok sayıdaki aktif bağlanma yerlerinden dolayı, sulu çözeltiden hızla uzaklaştırıldığı görüldü. Ancak zamanla adsorpsiyona bağlı olarak, adsorbent yüzeylerindeki aktif yerlerin azalmasından dolayı adsorpsiyon oranı azalmakta ve ayrıca çözelti ortamında krom iyonlarının derişiminin azalmasına bağlı olarak krom iyonlarının difüzyon hızı da düşmektedir. Bundan dolayı ilerleyen zaman dilimlerinde adsorpsiyon hızı düşmektedir. Çizelge 4.8’de verilen sonuçlara bakılarak; 45 dakikalık bir temas süresinin yeterli olacağına karar verilmiş ve sonraki deneysel çalışmalarda bu sürenin uygun olacağına karar verilmiştir [145].



Şekil 4.11: Cr^{6+} iyonlarının, $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile adsorpsiyonu üzerine zamanın etkisi

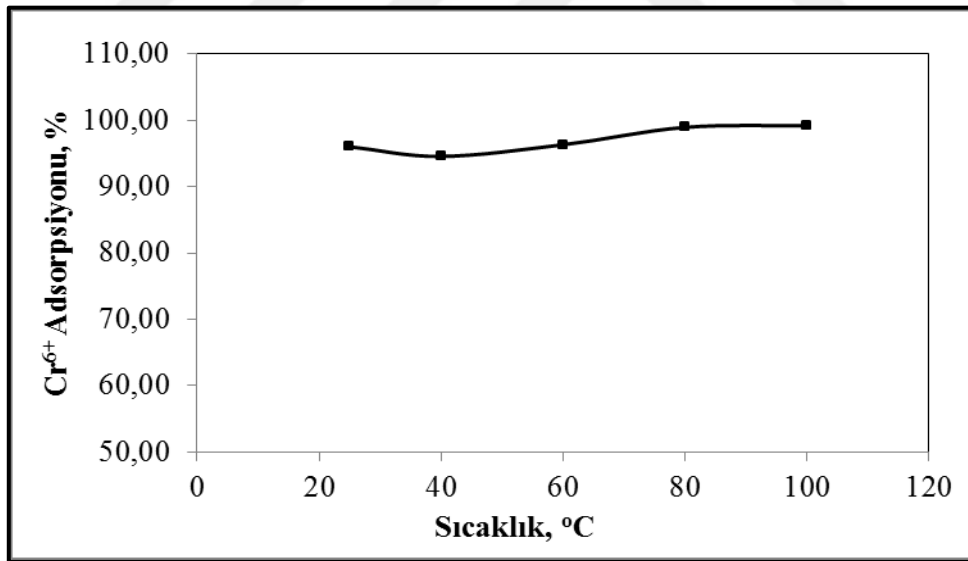
Çizelge 4.8: Sürenin Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi ($\text{Cr}^{6+} = 50 \text{ mgL}^{-1}$, 25 mL, adsorbent miktarı= % 0,06 a/h, pH= 3,0) (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Adsorpsiyon Süresi	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
1	60,81 $\pm$ 0,64	50,68 $\pm$ 0,53
5	77,81 $\pm$ 0,79	64,84 $\pm$ 0,66
10	80,04 $\pm$ 0,93	66,70 $\pm$ 0,78
20	85,22 $\pm$ 1,24	71,02 $\pm$ 1,03
30	90,43 $\pm$ 1,16	75,36 $\pm$ 0,97
45	96,36 $\pm$ 1,08	80,30 $\pm$ 0,90
60	94,88 $\pm$ 0,75	79,06 $\pm$ 0,63
90	95,47 $\pm$ 1,25	79,56 $\pm$ 1,04
120	96,36 $\pm$ 1,02	80,30 $\pm$ 0,85

45 dk adsorpsiyon süresinde maksimum adsorpsiyon görülmüş ve 120 dk'ya kadar neredeyse değişiklik görülmemiştir.

4.2.4 Çözelti ortam sıcaklığının adsorpsiyona etkisi

Sıcaklığın, sentezlenen materyalin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır (Şekil 4.12). Sıcaklık çalışması ayarlaması için çeketli ısıtıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.12: Sıcaklığın Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi

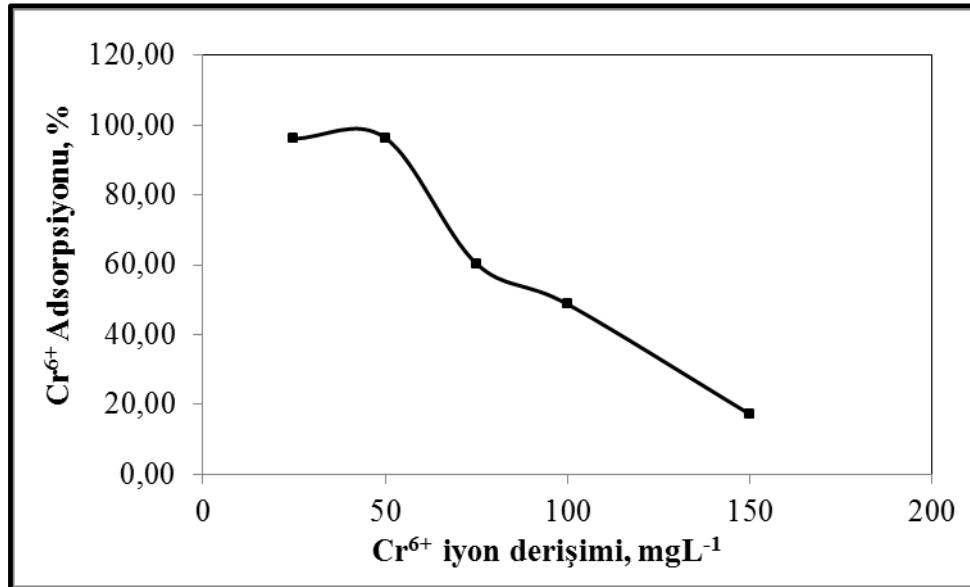
Çizelge 4.9: Cr^{6+} nın, $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile adsorpsiyonu üzerine sıcaklığının (Cr^{6+} 50 mgL^{-1} 25 mL, pH 3, adsorbent miktarı: % 0,06 a/h, süre:45 dk) ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Ortam Sıcaklığı, °C	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
25	96,01±1,02	80,06±0,85
40	96,30±0,95	80,25±0,79
60	96,32±0,54	80,31±0,45
80	98,92±1,21	82,48±1,01
100	99,20±1,12	82,72±0,93

Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi sıcaklık adsorpsiyon kapasitesi üzerinde 60°C'ye kadar fazla bir etki göstermemektedir. Bununla birlikte 60°C'nin üzerine çıktığında çok az da olsa bir artış gözlenmektedir. Sıcaklık arttıkça, krom iyonlarının hareketliliği ve buna bağlı olarak iyon göçü ve $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ yüzeyinde yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşabilir ve bu da adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlayabilir [198].

4.2.5 $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Adsorpsiyon üzerinde, başlangıç metal iyonu derişimi, sulu ve katı fazlar arasında metal iyonlarının kütle transferi üzerinde yani derişime bağlı kütle transferi üzerinde etkili olduğu için oldukça önemlidir. Farklı derişimlerdeki Cr^{6+} iyonlarının, $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile adsorpsiyonuna ilişkin sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.13: Başlangıç Cr^{6+} iyonu derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

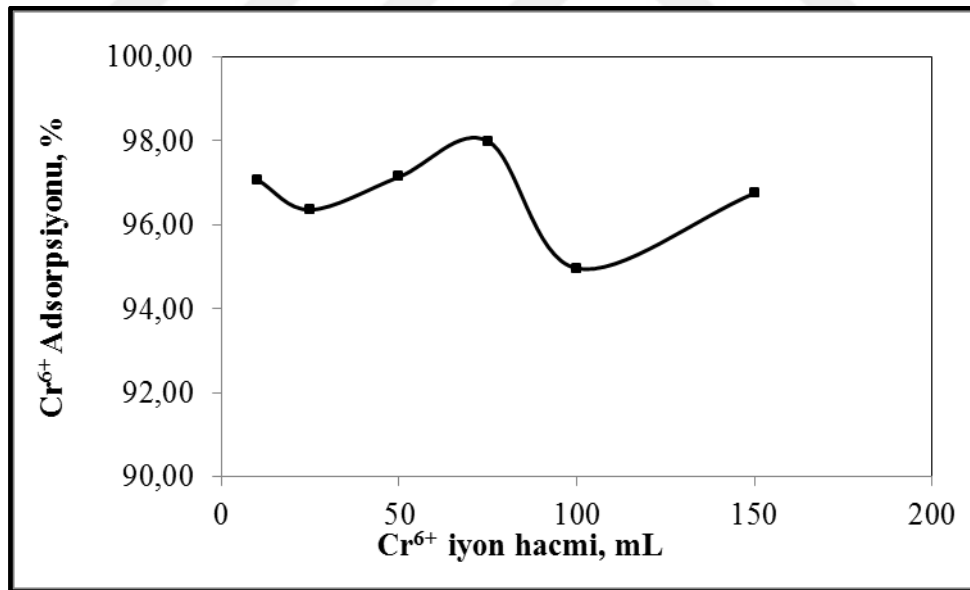
Çizelge 4.10: Cr^{6+} başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi (adsorbent miktarı= %0,06 a/h, örnek hacmi=25 mL, pH=3, adsorpsiyon süresi: 45 dk) (n=3 için $\bar{X} \pm s$)

Cr^{6+} derişimi, mgL^{-1}	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
25	96,12 $\pm$ 0,76	40,05 $\pm$ 0,32
50	96,36 $\pm$ 1,08	80,30 $\pm$ 0,90
75	64,99 $\pm$ 0,77	81,24 $\pm$ 0,96
100	48,75 $\pm$ 1,12	81,26 $\pm$ 1,87
150	17,27 $\pm$ 0,88	77,65 $\pm$ 3,96

Çizelge 4.10' ve Şekil 4.13' de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi, 50 mgL^{-1} Cr^{6+} derişimden sonra 150 mgL^{-1} 'e kadar fazla değişim göstermemektedir ancak % adsorpsiyon değeri düşmektedir. Düşük metal iyon derişimlerinde TiO_2 -PEI-GA yüzeyi doygunluğa henüz ulaşmamışken, metal iyon derişimleri arttıkça adsorpsiyon alanlarının kademeli olarak işgal edilmesi nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin artmasıdır [199].

4.2.6 Adsorpsiyon üzerine çözelti hacminin etkisi

TiO_2 -PEI-GA ile Cr iyonlarının adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi Şekil 4.14 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.14: Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi

Çizelge 4.11: Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine çözelti hacminin etkisi (50 mgL^{-1} Cr^{6+} , pH 3, adsorbent miktarı: %0,06 a/h, adsorpsiyon süresi:45 dk) (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Cr^{6+} çözelti hacmi, mL	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
10	97,08 $\pm$ 1,22	80,90 $\pm$ 1,02
25	96,36 $\pm$ 1,08	80,30 $\pm$ 0,90
50	97,15 $\pm$ 1,11	80,95 $\pm$ 0,93
75	98,00 $\pm$ 1,14	81,66 $\pm$ 0,95
100	94,96 $\pm$ 0,74	79,14 $\pm$ 0,62
150	96,75 $\pm$ 1,42	80,63 $\pm$ 1,18
200	94,92 $\pm$ 0,99	79,10 $\pm$ 0,83

Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi: çözelti hacminin artmasıyla ne adsorpsiyon kapasitesinde ne de % adsorpsiyon oranında belirgin bir değişiklik gözlenmemiş ve adsorpsiyonun 10-200 mL aralığında çözelti hacminden bağımsız ilerlediği görülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda, her ne kadar optimum adsorpsiyon koşullarına %0.06 a/h adsorbent miktarında ulaşılmışsa da maksimum adsorpsiyon kapasitesine %0.02 a/h adsorbent miktarında ulaşılmıştır. Bu adsorbent miktarı sabit alınarak hacim artışının adsorbent kapasitesine etkisi için ayrıca farklı hacimlerde çalışılmıştır. Buna ilişkin sonuçlar Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.12: Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyon kapasitesine çözelti hacminin etkisi (50 mg L^{-1} Cr^{6+} pH 3, Adsorbent miktarı=%0,02 a/h, süre= 45 dk) (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Cr^{6+} çözelti hacmi, mL	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
10	61,04 $\pm$ 1,02	152,6 $\pm$ 2,55
25	31,20 $\pm$ 0,46	156,0 $\pm$ 3,16
50	16,84 $\pm$ 0,62	126,3 $\pm$ 8,52
75	9,8 $\pm$ 0,26	98,0 $\pm$ 5,36

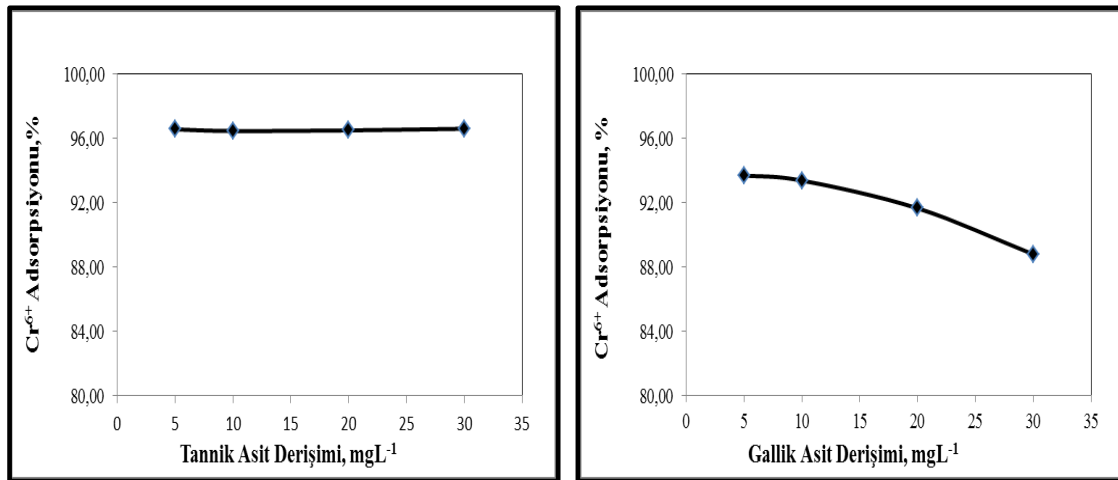
Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi, çözelti hacminin 25 ml'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artarken, daha yüksek hacimlerde kapasite düşmektedir. Materyalin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 156,0 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. Seçicilik faktörünün belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda %0,02 a/h adsorbent miktarı ve 156,0 mgg^{-1} maksimum adsorpsiyon kapasitesi dikkate alınmıştır.

4.2.7 Cr⁶⁺ adsorpsiyonu üzerine organik veya inorganik matriksin etkisi

Madencilik, tabaklama ve elektrokaplama faaliyetlerinden kaynaklanan endüstriyel atık sular ve çoğu yeraltı suları Cr iyonları dışında, pek çok inorganik ve organik türleri de beraberlerinde bulundurulur. Cr⁶⁺ iyonlarının nanosorbentler üzerine adsorpsiyonu, aynı çözeltide farklı iyonların varlığından yani matriksin varlığından olumsuz etkilenebilir. Cr iyonlarıyla birlikte bulunan bu türler, Cr iyonları ile nanomateriyallerin yüzey bölgeleri için rekabet ederler. Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃⁻ ve PO₄⁻ gibi negatif yüklü türlerin bir arada bulunması Cr iyonlarının adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkileyebilirler. Anyonların varlığı, nanomateriyallerin bağlanma bölgeleri ile dış küre yüzey komplekslerinin oluşturulmasına yol açar. Bu tür anyonlar, Cr iyonlarına kıyasla nanomalzemenin tutucu bölgelerine karşı zayıf bir adsorpsiyon afinitesine sahiptir [200]. Adsorpsiyon kapasitesini belirlerken, ortamda bulunan diğer iyonların (katyon, anyon ve organik matriks) varlığında çalışmak, gerçek atık su ortamlarındaki koşulları göz önüne almak açısından oldukça önemlidir. Adsorpsiyon parameterleri belirlenirken sadece Cr⁶⁺ iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışıldığından; adsorpsiyonun verimliliğini gerçek örneklerde göstermek açısından matriks ortamında yapılan çalışmalara da ihtiyaç vardır.

Organik matriks etkisi

Şekil 4.15’de adsorpsiyon ortamına eklenen farklı derişimlerde tannik asit ve gallik asitin Cr⁶⁺’nın TiO₂-PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi ve Çizelge 4.13’te adsorpsiyon kapasitesindeki değışimler görölmektedir.



Şekil 4.15: Tannik asit ve gallik asit derişiminin adsorpsiyon üzerine etkisi

Çizelge 4.13: TiO₂-PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine tannik asit ve gallik asit derişiminin etkisi (Cr⁶⁺ 50 mgL⁻¹ 25 mL pH 3, adsorbent miktarı= %0,06 a/h, adsorpsiyon süresi=45 dk) (n=3 için X_{ort}±s)

Organik matriks	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg ⁻¹
Tannik asit, 5 mgL ⁻¹	96,56±1,15	80,47±0,96
Tannik asit, 10 mgL ⁻¹	96,46±0,97	80,38±0,81
Tannik asit, 20 mgL ⁻¹	96,50±1,12	80,42±0,93
Tannik asit, 30 mgL ⁻¹	96,60±0,78	80,50±0,65
Gallik asit, 5 mgL ⁻¹	93,70±0,89	78,08±0,74
Gallik asit, 10 mgL ⁻¹	93,38±0,90	77,82±0,75
Gallik asit, 20 mgL ⁻¹	91,66±1,03	76,38±0,86
Gallik asit, 30 mgL ⁻¹	88,80±0,85	74,00±0,71

Çizelge 4.13'den de görüldüğü gibi büyük molekül ağırlığına ve dallanmış yapıya sahip tannik asit ile küçük molekül ağırlığına sahip gallik asitin, farklı derişimlerde sulu çözelti ortamına eklenmesinin Cr⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde çok büyük bir olumsuz etkisi olmamıştır. Ancak gallik asitin gerek adsorpsiyon oranını ve gerekse adsorpsiyon kapasitesini düşürme oranı tannik asite oranla daha fazladır. Ortamda organik moleküller bulunmadığı durumda, yukarıda verilen çalışma koşullarında adsorpsiyon yaklaşık %96, adsorpsiyon kapasitesi ise 80,30 mgg⁻¹ dir. Özellikle tannik asitin ayrıca sterik etki oluşturarak Cr⁶⁺ iyonlarının adsorbent yüzeyine difüzyonunu azaltabileceği düşünülse de, hiçbir azalma belirlenmemiştir, aynı derişimdeki gallik asitin varlığında adsorpsiyon %8 oranında düşmüştür.

İnorganik matriks iyonlarının etkisi

Atık sularda yüksek derişimlerde bulunan katyonik türler (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) ile anyonik türlerin (PO₄³⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻), Cr⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi araştırıldı. Bu amaçla optimum adsorpsiyon koşullarında ortama ayrıca inorganik iyonlar eklenerek (Çizelge 4.14) Cr⁶⁺'nın adsorpsiyon oranındaki derişimler izlendi (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.14: Adsorpsiyon üzerine inorganik türlerin etkisi için ortama eklenen katyonlar, anyonlar ve derişimleri

Katyonlar	Derişim, mgL ⁻¹	Anyonlar	Derişim, mgL ⁻¹
Na ⁺	30,00	SO ₄ ²⁻	24,00
Mg ²⁺	10,00	PO ₄ ³⁻	13,77
Ca ²⁺	20,00	Cl ⁻	47,36
		CO ₃ ²⁻	26,08

Çizelge 4.15: Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine inorganik matriksin etkisi (50 mgL^{-1} 25 mL Cr^{6+} pH 3, adsorbent miktarı= $\%0,06$ a/h, süre=45 dk) ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Adsorpsiyon ortamı	Adsorpsiyon, %	Kapasite, mgg^{-1}
İnorganik matriks var, Cr^{6+}	$79,76 \pm 1,16$	$66,47 \pm 0,97$
İnorganik matriks yok, Cr^{6+}	$96,36 \pm 1,08$	$80,30 \pm 0,90$

Çizelge 4.15'den de görüldüğü gibi ortamda var olan inorganik iyonlar yaklaşık $\%17$ adsorpsiyon oranını, $\%14$ 'de adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir.

Ortamda bulunan diğer element iyonlarının Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi (Seçicilik faktörü)

Cr^{6+} 'ı sulu ortamda CrO_4^{2-} iyonu şeklinde bulunmaktadır. Dolayısıyla adsorbent üzerine anyonik formda taşınmaktadır. $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarıyla birlikte ortamda bulunan diğer metal iyonlarının Cr^{6+} 'nın, TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi bu bölümde araştırıldı. Çizelge 4.16'da verilen metal iyonlarının tamamı, Cr^{6+} iyonlarının olduğu çözelti ortamına birlikte eklendi ve adsorpsiyon sonrasında hem adsorbe olan Cr iyonları hem de diğer metal iyonları FAAS ile ayrı ayrı tayin edildi. Böylece hem Çizelge 4.16'da verilen metal iyonlarının TiO_2 -PEI-GA ile yarışmalı adsorpsiyonları hem de Cr^{6+} 'nın adsorpsiyon oranlarındaki değişimlerine (Çizelge 4.17) bakıldı.

Çizelge 4.16: Çözelti ortamında Cr^{6+} ile beraber bulunan diğer iyonlarının TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyon oranları ve kapasiteleri (50 mgL^{-1} 25 mL Cr^{6+} pH 3, adsorbent miktarı: $\%0,06$ a/h, süre, 45 dk) ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Ortamda bulunan diğer iyonlar, 10 mgL^{-1}	Adsorpsiyon, %	Kapasite mgg^{-1}
Cu^{2+}	$12,37 \pm 1,11$	$2,06 \pm 0,19$
Ni^{2+}	$12,50 \pm 0,26$	$2,08 \pm 0,04$
Mn^{2+}	$0,43 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,01$
Zn^{2+}	$0,89 \pm 0,18$	$0,15 \pm 0,03$
Fe^{3+}	$86,36 \pm 0,74$	$14,39 \pm 0,12$
Pb^{2+}	$77,19 \pm 1,32$	$12,87 \pm 0,22$

Çizelge 4.17: Farklı metal iyonlarının, Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu üzerine etkisi ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Ortam	Cr^{6+} Adsorpsiyon, %	Cr^{6+} Kapasite, mgg^{-1}
Farklı metal iyonları var	$83,44 \pm 1,25$	$69,53 \pm 1,04$
Metal iyonları yok	$96,36 \pm 1,08$	$80,30 \pm 0,90$

Çizelge 4.17’de görüldüğü gibi ortamda bulunan diğer metal iyonlarının varlığında Cr^{6+} ’nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonunda %13 gibi bir azalma ve kapasitesinde düşüş olmaktadır. Çizelge 4.16’da ise Fe^{3+} ve Pb^{2+} ’nın pH 3 koşullarında özellikle Fe^{3+} ’nın çok iyi adsorbe olduğu ve seçiciliğin $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ olduğu görülmektedir.

Seçicilik Faktörü

Sentezlenen TiO_2 -PEI-GA’ın farklı metal iyonları için seçicilik faktörü, maksimum adsorbent kapasitesinin gözlendiği koşullarda adsorbant özelliği gösteren TiO_2 -PEI-GA’nin Cr^{6+} ile adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu koşullarda seçiciliği, sırasıyla Eşitlik 4.3–4.5 kullanılarak dağılım katsayısı (**Kd**), konsantrasyon faktörü (**CF**) ve ayırma faktörü (**α**) hesaplanarak ölçülmüştür [201,202].

$$\text{Kd (mLg}^{-1}\text{)} = (\text{C}_{\text{baş}} - \text{C}_{\text{son}}) \times \text{V} / (\text{C}_{\text{son}} \times \text{m}) \quad 4.3$$

$$\text{CF (Lg}^{-1}\text{)} = \text{q} / \text{C}_{\text{baş}} \quad 4.4$$

$$\alpha \text{ Cr}_{\text{Metal}} = \text{Kd}(\text{Cr}) / \text{Kd}(\text{Metal}) \quad 4.5$$

$\text{C}_{\text{baş}}$ = çalışılan elementin başlangıçtaki mgL^{-1} derişimi

C_{son} = çalışılan elementin adsorpsiyon sonrası mgL^{-1} derişimi.

q = Adsorpsiyon kapasitesi

m = adsorbent miktarı

V = çalışılan çözelti hacmi

Çizelge 4.18: Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum; TiO_2 -PEI-GA’nın farklı metal iyonları için bulunan seçicilik faktörü ($50 \text{ mgL}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ ve $10 \text{ mgL}^{-1} \text{ Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ içeren çözelti pH 3, adsorbent miktarı: %0,02 a/h, adsorpsiyon süresi 45 dk)

Parametre	Cr^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}
Başlangıç Derişimi, mgL^{-1}	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Adsorpsiyon kapasitesi, mgg^{-1}	157,50	9,21	0,78	91,23	1,21	62,63	0,22
$\text{CF} \times 10^{-3}, \text{Lg}^{-1}$	3150	920	80	9120	120	6260	20
Kd, mLg^{-1}	4,60	1,01	0,08	104,00	0,12	16,76	0,02
Seçicilik, Cr/metal iyonu	1,00	4,53	58,34	0,04	37,55	0,27	211,99

Çizelge 4.18’den de görüldüğü üzere; diğer metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında, TiO_2 -PEI-GA’nın Cr^{6+} ’ya karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir. Cr^{6+} için Kd; $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ve Zn^{2+} için belirlenen Kd değerlerinden çok daha yüksektir. Konsantrasyon faktörü CF, Cr^{6+} derişiminin 3150 faktörü kadar artırılabilceğini, Fe^{3+} ve Pb^{2+} iyonu hariç diğer katyonların ise önemli ölçüde daha düşük derecelerde zenginleştirilebileceğini ortaya koydu.

Ayırma faktörü α 'dan TiO₂-PEI-GA için Cr 'un diğer metal iyonlarından daha yüksek bir ayırma verimi ile ayrıldığını göstermektedir. Bu sonuçlardan, TiO₂-PEI-GA adsorbentinin Cr 'ya karşı iyi bir seçicilik gösterdiği görülmektedir.

4.2.8 CrO₄²⁻ → Cr⁶⁺,nın TiO₂-PEI-GA'den desorpsiyonu

TiO₂-PEI-GA'dan Cr⁶⁺ iyonlarının desorpsiyonu için öncelikle uygun çözelti ve daha sonra uygun çözelti derişimi belirlendi. Bu amaçla 4 farklı çözelti denendi ve en yüksek desorpsiyon verimini sağlayan çözelti belirlendikten sonra 8 farklı derişimi kullanıldı ve en uygun desorpsiyon verimi yani geri kazanım verimi hesaplandı. Desorpsiyon çalışmaları; 25 mL desorpsiyon çözeltisi, 200 rpm'de statik karıştırma ve 60 dk desorpsiyon süresi uygulanarak yapıldı ve elüsyon çözeltisi içerisindeki Cr iyonları yine FAAS ile belirlendi. Farklı çözeltilerle krom iyonlarının desorpsiyonu sonrasında elde edilen verimler, Çizelge 4.19'da görülmektedir.

Çizelge 4.19: TiO₂-PEI-GA'dan Cr⁶⁺ iyonlarının farklı çözeltilerle desorpsiyon verimleri (50 mgL⁻¹ 25 mL Cr⁶⁺ pH 3, %0,06 a/h adsorbent ile adsorpsiyondan sonra, desorpsiyon süresi 60 dk) (n=3 için X_{ort}±s)

Çözelti Ortamı	Desorpsiyon, %
1M HCl	12,41±2,68
1M HNO ₃	2,37±0,86
1M H ₂ SO ₄	17,9±2,42
1M NaOH	47,36±1,96

Çizelge 4.19'dan görüldüğü gibi en iyi desorpsiyon verimi 1 M NaOH ile sağlanmıştır. Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda en uygun NaOH derişimini bulmak için farklı çözelti derişimlerinde desorpsiyon yapıldı. Sonuçlar Çizelge 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.20: Farklı derişimlerde NaOH 'in Cr⁶⁺ desorpsiyonu üzerine etkisi (n=3 için X_{ort}±s)

NaOH çözelti derişimi, M	Cr ⁶⁺ desorpsiyonu, %
0,10	25,56±1,75
0,25	38,57±2,44
0,50	32,34±2,14
1,00	47,36±1,96
2,00	71,55±2,22
3,00	95,02±2,89
4,00	94,27±2,21
5,00	94,76±2,94

Çizelge 4.20’den de görüldüğü gibi Cr^{6+} için en iyi desorpsiyon verimi 3M NaOH elüsyon çözelti ile sağlandı. Bundan sonraki çalışmalara Cr^{6+} için desorpsiyon ve kolonun tekrar kullanılabilirlik çalışmalarına 3M NaOH çözeltisi ile devam edildi. Literatür çalışmaları incelendiğinde farklı adsorbentlerden krom iyonlarının desorpsiyonu için farklı çözeltiler kullanılmış, ancak en yüksek desorpsiyon verimliliğinin NaOH çözeltisiyle yapılan çalışmalarla sağlandığı görülmüştür. Bulunan sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. [144,150,153].

4.2.9 TiO_2 -PEI-GA’in, Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu için tekrar kullanılabilirliği

Sentezlenen adsorbent materyalin rejenerasyon sonrası yeniden kullanımı atık su arıtma proseslerinde maliyet etkinliğini değerlendirmek açısından önemli bir faktördür [141]. Malzemenin adsorpsiyon amacıyla tekrar tekrar kullanılabilirliği, atık sulardan metal iyonu kirliliklerinin giderimi açısından, ekonomik katkı sağlayacağı için oldukça önemlidir. %0,06 a/h TiO_2 -PEI-GA ile 25 mL 50 mgL^{-1} Cr^{6+} iyonlarının pH 3’te adsorpsiyonu sonrası, 3 M, 25 mL NaOH ile 60 dk desorpsiyon sonrası ortam pH’ı tekrar 3’e ayarlanarak adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü devam ettirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21’de görülmektedir.

Çizelge 4.21: TiO_2 -PEI-GA ile yapılan tekrar kullanılabilirlik çalışması (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Tekrar Sayısı	Adsorpsiyon, %	Adsorpsiyon Kapasitesi, mgg^{-1}
1.Tekrar	96,76 $\pm$ 1,08	80,63 $\pm$ 0,90
2.Tekrar	94,78 $\pm$ 1,04	78,98 $\pm$ 0,87
3.Tekrar	92,10 $\pm$ 0,76	76,75 $\pm$ 0,63
4.Tekrar	88,76 $\pm$ 1,00	73,97 $\pm$ 0,83
5.Tekrar	89,12 $\pm$ 0,85	74,27 $\pm$ 0,71

Çizelge 4.21’den de görüldüğü gibi 5. tekrar kullanıma kadar % adsorpsiyon ve adsorpsiyon kapasitesi azalmış olsa da yine %90’a kadar adsorpsiyon sağlanmaktadır. Bu oran atık sulardan krom iyonlarının uzaklaştırılması için sentezlenen materyalin en az 5 kullanıma kadar uygun olduğunu göstermektedir.

4.2.10 Cr^{3+} iyonlarının TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonu

TiO_2 -PEI-GA materyali ile Cr^{6+} içeren çözeltinin optimum adsorpsiyon gösterdiği koşullarda; Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu ayrıca çalışıldı. Tahergorabi ve diğ.(2015), sentezledikleri tiyol işlevli mezogözenekli silika kaplı manyetit nanoparçacıkların (TF-SCMNP’ler) Cr^{3+} ’ün sulu çözeltide, farklı pH seviyelerine uzaklaştırılmasını araştırmışlardır.

Cr^{3+} 'ün TF-SCMNP materyali üzerinde maksimum adsorpsiyonunu pH 10'da elde ettiklerini belirlemişlerdir [203]. Literatür çalışmalarına bakıldığında Cr^{3+} çözeltisinin adsorpsiyonu için en uygun pH 10 olarak belirtildiği için iki ayrı pH da Cr^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu çalışıldı. Sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22: Cr^{6+} 'nın optimum adsorpsiyon koşullarında $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile Cr^{3+} 'nın adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri (50 mgL^{-1} , 25 mL Cr^{3+} , %0,06 a/h adsorbent miktarı, 45 dk adsorpsiyon süresi, 3 M NaOH ile desorpsiyon) (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Ortamı pH'ı	Cr^{3+} adsorpsiyonu %	Ads kapasitesi Cr^{3+} , mgg^{-1}	Cr^{3+} Desorpsiyonu %
3	2,30±0,32	3,83±0,53	94,46±2,72
10	81,20±0,65	135,3±1,08	95,49±1,88

Çizelge 4.22'den $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ materyali ile krom iyonlarının adsorpsiyonu için ortam pH'nın oldukça önemli olduğu görülmektedir. Ayrıca sentezlenen materyalin pH farklılığına bağlı olarak farklı krom türlerini ayırdığı ve böylece krom spesiasyonu için de kullanılabileceği görülmektedir. Analitik açıdan bu oldukça önemli bir bulgudur.

4.2.11 Adsorpsiyon izotermi

Belirli bir sıcaklıkta birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile, çözeltide kalan adsorban madde miktarı arasındaki ilişkiye “*Adsorpsiyon İzotermi*” denir. Bu olay denge haline dönüşüncüye kadar devam eder. Adsorbat, gazlarda kısmi basınç veya mol yüzdesi, çözeltelerde ise derişim kütle birimi olarak belirtilir. En genel kabul gören, *Langmuir*, *Freundlich* ve *Brunauer-Emmet-Teller (BET)* izotermi olmasıyla beraber, *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich*, *Toth*, *Sips*, *Redlich-Peterson* izotermi de bazı özel durumlarda kullanılır. Uygun adsorbenti seçimi, bir filtre içindeki adsorbent in ömrünü tespit etmek ve adsorbent in adsorpsiyon sonrası tekrar adsorpsiyon kapasitesini test etmek için kullanılabilirler [204].

Adsorpsiyonda denge anında, adsorbent in birim kütlesinin adsorpladığı miktar, aşağıda verilen denklemle belirlenir;

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot (v/m) \quad 4.6$$

c_0 adsorplanan maddenin başlangıç derişimini (mgL^{-1} , molL^{-1}), c_e ; adsorplanan maddenin denge derişimini, v ; çözelti hacmini (L) m ; adsorbent miktarı (g), q_e ; adsorpsiyon kapasitesini (mgg^{-1}) (molg^{-1}) ifade eder.

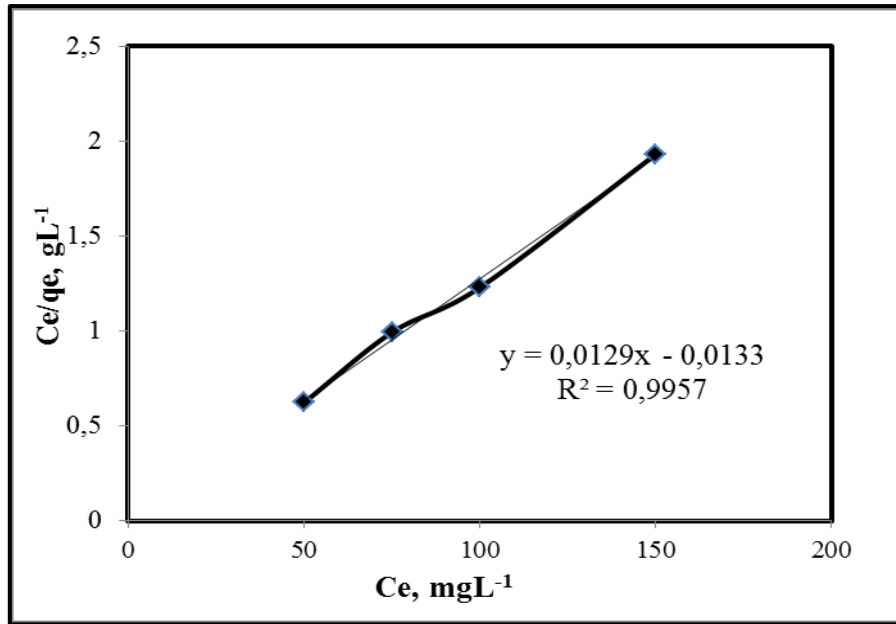
Langmuir İzotermi homojen yüzey üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorplayıcı yüzeyinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge vardır ve adsorpsiyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon için en basit teorik model Langmuir ve Freundlich modelleridir ve aşağıdaki eşitliklerle ifade edilirler.

$$\text{Langmuir } Q_e = (K_L Q_m C_e) / (1 + K_L C_e) \quad 4.7$$

$$\text{Freundlich } Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4.8$$

C_e (mgL^{-1}) kirleticinin denge konsantrasyonunu, Q_e (mgg^{-1}) ve Q_m (mgg^{-1}) sırasıyla denge ve teorik izoterm doymuşluk adsorpsiyon kapasiteleridir. K_L ve K_F , sırasıyla Langmuir bağ etkileşim enerjileri (Lmg^{-1}) ve Freundlich afinite katsayısı (Lmg^{-1})^{1/n} ile ilgili terimlerini temsil eder. n , ise adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir [205].

TiO_2 -PEI-GA adsorbentinin, Cr^{6+} iyonlarına karşı adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için adsorpsiyon izotermi değerlendirildi. Optimum adsorpsiyon koşullarında TiO_2 -PEI-GA adsorbentin 50; 75; 100 ve 150 ppm 25 mL Cr^{6+} çözeltileri hazırlandı. Farklı başlangıç derişimlerdeki adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı. C_e 'ye karşılık C_e/Q_e grafiğe geçirildi. Langmuir çizgisel izoterm grafiği aşağıda verildi.



Şekil 4.16: Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm grafiği (adsorbent miktarı=0,06 wtv, Cr^{6+} başlangıç derişimi:0-75-100-150 mgL^{-1} , hacim 25 mL pH 3 adsorpsiyon süresi=45 dk)

Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür (Şekil 4.16). Langmuir izotermi, sulu ortamda bulunan Cr iyonlarının nanomateriyallerin sabit/kesin emici bölgeleri üzerinde tek tabakalı adsorpsiyonunu varsaymaktadır. Langmuir izotermi, analit iyonlarının çeşitli nanomateriyaller tarafından soğurularak uzaklaştırılması için genellikle daha uygun ($R^2 > 0.99$) modelini göstermektedir. $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonları, nanomateriyallerin mevcut aktif bölgelerinde tek katmanlı adsorpsiyon yüzeyleri oluştuğunu gösterir [205].

Kinetik model analizi

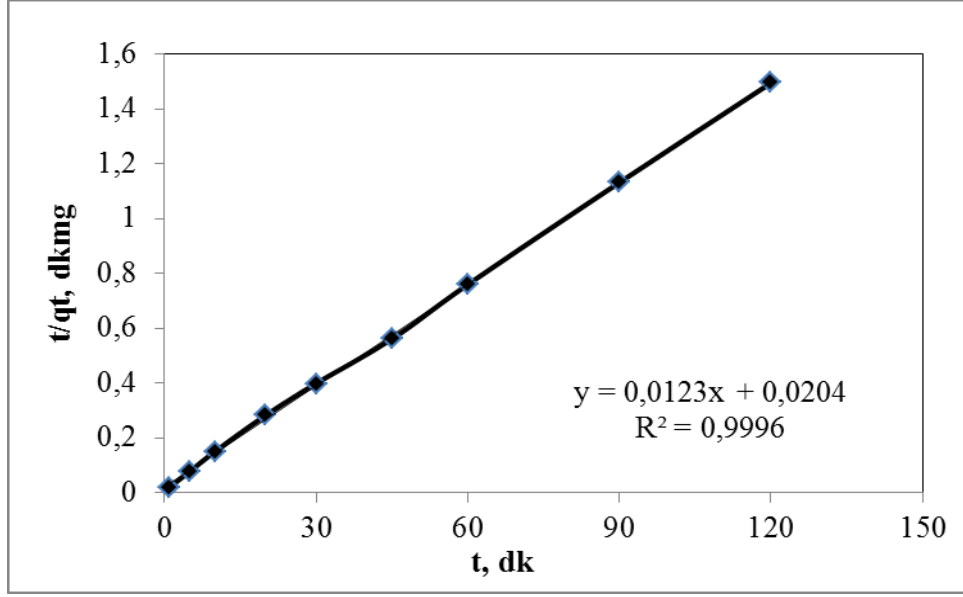
Sulu (veya gazlı) kirleticiler için nanomateriyallerin büyük adsorpsiyon kapasiteleri, kirleticiler ve ultramikro gözenekler arasındaki etkileşimli reaksiyonlardan (örneğin, fizisorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon) veya nanomateriyallerin işlevselliğinden kaynaklanabilir. Fiziksel adsorpsiyon için, adsorbat ve sorbent yatağı arasındaki etkileşimler, zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından kontrol edilir. Buna karşılık, kimyasal adsorpsiyon, nanomateriyallerin tutunma yerleri ve kirleticiler (örneğin, CrO_4^{2-}) arasındaki etkileşimleri (örneğin, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşim ve π - π istifleme etkileşimi) güçlendirmeye yardımcı olacak yüksek miktarlarda yüzey işlevsellikleri ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, sayısal (kinetik) modeller, gelişmiş nanomateriyallerde adsorptif Cr giderimini keşfetmek için tercih edilen araçlardır [206].

Uygun bir kinetik modelin seçimi, çeşitli operasyonel faktörlerin (örneğin, işletme maliyeti/zamanı ve deneysel operasyon) çelişkili etkilerini ve sorpsiyon prosesinin optimizasyonunu açıklamak için en önemli araçtır. **Sözde birinci dereceden (PFO)** ve **sözde ikinci dereceden (PSO)** modeller, denklem (4.9) ve (4.10)'de ifade edildiği gibi gelişmiş nanomateriyaller yoluyla Cr iyonlarının uzaklaştırılma mekanizmasını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [207].

$$\text{PFO } Q_t = Q_e(1 - e^{(-K_1 t)}) \quad 4.9$$

$$\text{PSO } Q_t = (K_2 Q_e^2 t) / (1 + K_2 Q_e t) \quad 4.10$$

TiO_2 -PEI-GA adsorbentinin, $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarına karşı adsorpsiyon kinetiğini incelemek için optimum koşullarda farklı sürelerde adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Şekil 4.17'de adsorpsiyon kinetiğine ait grafik verilmiştir.



Şekil 4.17: Cr^{6+} 'nın TiO_2 -PEI-GA ile adsorpsiyonuna ilişkin pseudo ikinci derece hız denklemi (Adsorbent miktarı: %0,06 a/h, ortam pH: 3; 25 mL, 50 mgL^{-1} Cr^{6+} pH 3; adsorpsiyon süresi: 1-5-10-20-30-45-60-90-120 dk)

Şekil 4.17 TiO_2 -PEI-GA ile Cr^{6+} adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece hız denklemine uyduğunu göstermiştir. PFO kinetik modeli genellikle fizisorpsiyon sürecini karakterize etmek için kullanılırken, PSO kinetik modeli genellikle kemisorpsiyon için kullanılır. Daha yüksek korelasyon katsayıları (R^2) değeri, Cr adsorpsiyonunun kinetiği için daha uygun bir model önerir. Nanopartiküller tarafından Cr'nin uzaklaştırılmasına ilişkin bir literatür incelemesine göre, deneysel veriler daha yüksek R^2 değerleriyle (örneğin, $R^2 > 0.99$) PSO kinetik modeline daha uygun olabilir [207]. Çalıştığımız TiO_2 -PEI-GA ile Cr^{6+} adsorpsiyonu pseudo ikinci derece hız denklemine daha uygun olduğu görülmüştür.

4.3 Sentezlenen Materyalin Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) Çalışmaları

Nano boyutlu materyaller, metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları için farklı matriks ortamında bulunan eser düzeydeki analitlerin ayrılması ve ön-deriştirilmesi için katı faz ekstraksiyonlarında (SPE) yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Hu ve diğ., (2003) çevresel, jeolojik ve biyolojik numunelerde metallerin zenginleştirilmesi ve/veya ayrılması için nanometre boyutunda TiO_2 malzemelerinin kullanımına ilişkin çalışmalar yayınlamışlardır [208]. Sentezlenen materyalin, SPE kolonları şeklinde, analit iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanımına ilişkin çalışmalar aşağıda verilmiştir.

4.3.1 SPE için optimum TiO_2 -PEI-GA miktarının belirlenmesi

Farklı miktarlarda (0,1-0,15-0,2 ve 0,3 g) TiO_2 -PEI-GA kolonlara doldurularak daha önce batch teknikle belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında çalışmalar yapılmıştır. Kolonlar pH 3'e şartlandırıldıktan sonra 1 mgL^{-1} , 30 mL CrO_4^{2-} çözeltisi dakikada 1 mL akış hızıyla SPE Manifold'tan geçirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18: SPE için kullanılan manifold

Elüsyon için 1M NaCl+1M NH_3 içeren 5 mL çözelti kolondan geçirilerek, krom iyonları kolondan elüe edilmiştir. Elüent çözeltisi içerisindeki krom iyonları yine FAAS ile tayin edilmiştir. Tekrar kullanımlar için, kolonlardan pH'ı 3 olan distile su geçirilerek kolon şartlandırılmıştır. Sonuçlar aşağıda çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.23: SPE için optimum TiO_2 -PEI-GA miktarının belirlenmesi (1 mgL^{-1} , 30 mL CrO_4^{2-} pH 3; akış hızı: 1 mLdk^{-1} ; elüsyon çözeltisi 5 ml 1M NaCl+1M NH_3) (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Kolon Adsorbent Miktarı, g	Cr^{6+} Geri kazanım, %
0,10	81,19±0,46
0,15	99,31±0,35
0,20	69,40±0,31
0,30	52,05±0,44

Çizelge 4.23'te görüldüğü gibi en uygun adsorbent miktarı kolon içerisine 0.15 g adsorbent konularak belirlenmiştir.

Fakat daha düşük derişimlerde krom iyonu içeren çözeltiler için adsorbent miktarının etkisini incelemek amacıyla ayrı bir çalışma daha yapılmıştır. Derişimi 0,1 mgL⁻¹ ve 1 mgL⁻¹ olan Cr⁶⁺ çözeltileri için 0,1 g ve 0,15 g adsorbent kullanılarak kolonlar hazırlanmış ve Çizelge 4.23'te verilen koşullarda SPE yapılmıştır. Böylelikle önderiştirme çalışmaları için kolonda en uygun adsorban miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.24'te verilmiştir.

Çizelge 4.24: Farklı derişimlerde CrO₄²⁻ → Cr⁶⁺ ve farklı miktarlarda adsorbentin SPE kolon ayırmalarındaki geri kazanımları (n=3 için X_{ort}±s)

Cr ⁶⁺ derişimi, mgL ⁻¹	Kolon Adsorbent Miktarı, g	Cr ⁶⁺ Geri kazanım, %
0,1	0,10	96,84±0,27
	0,15	65,25±0,27
1,0	0,10	81,19±0,46
	0,15	99,31±0,35

Çizelge 4.24'de verilen geri kazanım oranlarına bakıldığında; düşük derişimde krom iyonları için 0.1 g, daha yüksek derişimlerdeki krom iyonları için ise 0,15 g adsorbent içeren SPE kolonlarının kullanımının daha uygun olduğu görülmektedir.

4.3.2 SPE'nin tekrar kullanılabilirliği

SPE'nun en önemli avantajı, rejenerasyonunun ve tekrar koşullandırılmasının kolay, olması ve bu şekilde tekrar kullanılabilirliklerinin mümkün olmasıdır [209]. Tez kapsamında hazırlanan materyalin, adsorpsiyon kapasitesi ve stabilitesi azalmadan on adsorpsiyon-elüsyon döngüsü boyunca analitlerin geri kazanımlarındaki değişiklik izlenerek değerlendirildi. Çalışma sonuçları Çizelge 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.25: TiO₂-PEI-GA'in SPE için tekrar kullanılabilirliği (30 mL, 1 mgL⁻¹ CrO₄²⁻ çözeltisi, pH 3; 0.15 g TiO₂-PEI-GA Cr⁶⁺; kolon akış hızı=1mLdk⁻¹; elüsyon çözeltisi=5 mL 1M NaCl+1M NH₃) (n=3 için X_{ort}±s)

Çalışma Tekrar sayısı	Cr ⁶⁺ Geri kazanım, %
1.	98,70±0,26
2.	95,16±0,32
3.	98,79±0,38
4.	95,15±0,34
5.	96,61±0,32
6.	96,46±0,35
7.	96,49±0,29
8.	97,71±0,29
9.	98,42±0,25
10.	95,88±0,34

Çizelge 4.25'den görüldüğü gibi, Kolonun tekrar kullanılabilir çalışması 10 tekrar sonucunda % 95 üzerinde geri kazanım görüldü. Yeniden kullanılabilirlik açısından materyalin 10 kullanıma kadar son derece kararlı olduğu belirlenmiştir.

4.3.3 Farklı derişimlerdeki CrO₄²⁻→Cr⁶⁺'nın SPE kolonundan geri kazanımı

FAAS ile doğrudan okunamayan, dedeksiyon limitinin altında kalan farklı derişimlerdeki krom iyonlarının ayrılması-önderiştirilmesi için SPE kolonlarından geri kazanım çalışmaları yapıldı. Bu amaçla 0,1 g TiO₂-PEI-GA içeren SPE kolonlarından 0,025; 0,05; 0,10; 1 mgL⁻¹ 250 mL model CrO₄²⁻→Cr⁶⁺ çözeltileri, pH 3'e koşullandırılmış kolonlardan, 1 mLdk⁻¹ akış hızında geçirildi. Kolonlara tutunmuş olan krom iyonları, 5 mL 1M NaCl+1M NH₃ içeren elüsyon çözeltisi ile 0,5 mLdk⁻¹ akış hızında elüe edildi ve FAAS ile tayin edildi. % geri kazanım oranları ve materyal ve metotta Eşitlik 3.3'den hesaplanan önderiştirme faktörleri Çizelge 4.26' da verilmiştir.

Çizelge 4.26: Farklı derişimlerdeki CrO₄²⁻→Cr⁶⁺ iyonları için TiO₂-PEI-GA ile doldurulmuş SPE kolonlarından geri kazanım oranları ve önderiştirme faktörleri (n=3 için X_{ort}±s)

Kolondan Geçirilen Cr ⁶⁺ Derişimi	Cr ⁶⁺ geri kazanım, %	Önderiştirme Faktörü
0,025 mgL ⁻¹	94,52±0,38	1,1815/0,025= 47,26
0,050 mgL ⁻¹	96,71±0,34	2,4178/0,05= 48,36
0,100 mgL ⁻¹	96,84±0,46	4,842/0,1= 48,42
1,00 mgL ⁻¹	98,70±0,26	49,35/1= 49,35

Çizelge 4.26’da görüldüğü gibi, düşük krom iyonu derişimlerinde dahi % geri kazanım oranları yüksektir ve (0,025-1,00 mgL⁻¹ derişim aralığında) önderiştirme faktörleri fazla bir değişiklik göstermemektedir. Bu da geniş bir derişim aralığındaki krom iyonları için, TiO₂-PEI-GA ile doldurulmuş SPE kolonlarının önderiştirme için kullanılabileceğini göstermektedir.

4.3.4 Standart referans materyallerle SPE için metodun doğruluğunun belirlenmesi

Sentezlenen adsorbent materyaller kullanılarak geliştirilen SPE yönteminin doğruluğunu test etmek amacıyla, **NIST 1547 peach leaves** ve **GBW07605 tea leaves** ve **UME CRM 1204 atık su** standart referans maddeleri ve ayrıca kallojen eklenmiş çeşme suyuna 0,243 mgL⁻¹ derişiminde CrO₄²⁻ spike edilerek SPE çalışıldı. **NIST 1547 peach leaves** ve **GBW07605 tea leaves** katı örnekler için Çizelge 3.9’da verilen mikrodalga çözünürleştirme programı uygulanarak örnekler çözünürleştirildi.

Çözünürleştirme sonrası ele geçen çözeltiler, 0,10 g TiO₂-PEI-GA ile doldurulmuş, pH’ı 3 olan SPE kolonlarından 1 mLdk⁻¹ akış hızı ile ve adsorbe olan Cr⁶⁺ iyonları, 5 mL, 1M NaCl+1M NH₃ elüsyon çözeltisi ile desorbe edildi. Her bir elüsyon çözeltisi içerisindeki Cr⁶⁺ derişimleri FAAS ile tayin edildi. Referans materyallere spike yapılarak çözünürleştirme ve ardından SPE kolonda önderiştirme sonrası bulunan Cr⁶⁺ derişimleri Çizelge 4.27’de verilmiştir. Görüldüğü gibi bulunan sonuçlar SRM materyallerle uyumludur.

Çizelge 4.27: SRM standart materyallerinde bulunan Cr iyonlarının, SPE ile önderiştirme sonrası geri kazanımları (n=3 için X_{ort}±s)

SRM	Referans değer, mgkg ⁻¹	Spike edilen miktar, mgkg ⁻¹	Bulunan değer, mgkg ⁻¹	Geri kazanımı, %
NIST 1547	1,000	1,000	1,94	97,14±0,32
GBW08513	2,000	1,000	2,83	96,11±0,28
UME CRM 1204	0,243	-	2,32	95,55±1,24
Kolajen eklenen Çeşme suyu	-	0,243	2,31	95,06±1,46

4.4 Sentezlenen Materyallerin Fotokatalitik Performanslarının Belirlenmesi

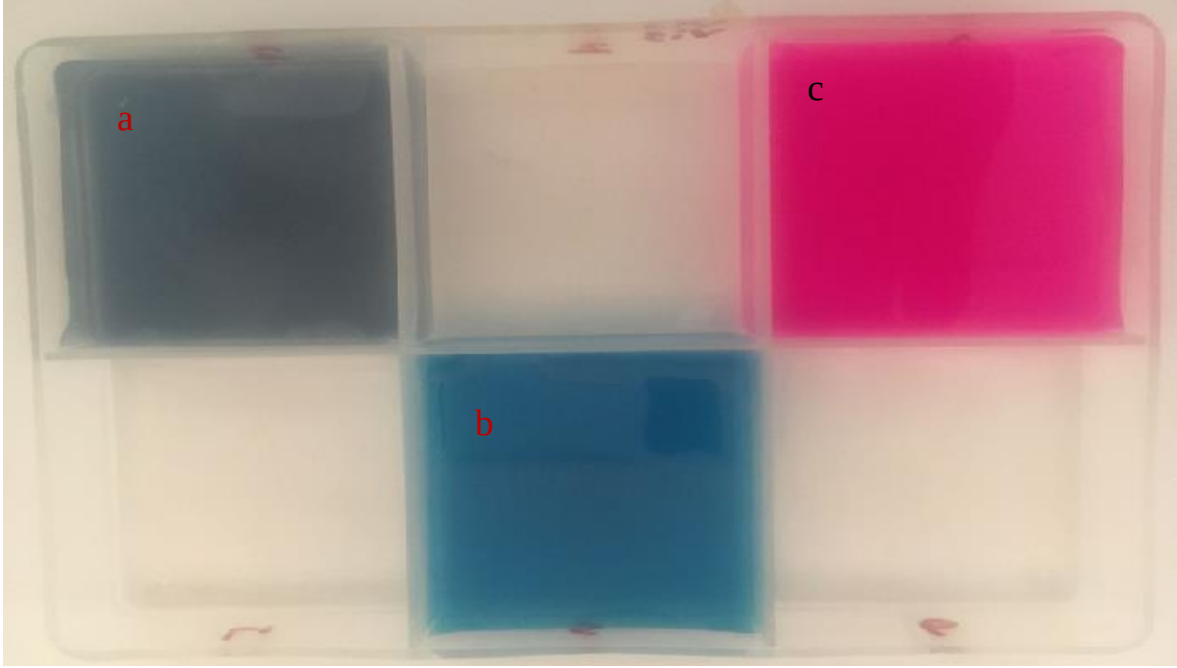
Tez kapsamında sentezlenen TiO_2 -PEI-GA'nın multifonksiyonel bir malzeme olması amaçlandığından, adsorbent olarak kullanımının yanında, fotokatalizör olarak atık sularda bulunan dirençli organik kirlilikleri fotokatalitik olarak parçalaması da hedeflenmiştir. Deneysel çalışmaların bu bölümünde; TiO_2 -PEI-GA'nın fotokatalitik çalışmalarına yer verilmiş ve Rodamin B (**RhB**), Reaktif Black 5 (**RB5**) ve Metilen Mavisi (**MM**) gibi boyaların dışında ayrıca **tannik asitin** fotokatalitik yıkımı araştırılmıştır.

Rodamin B (RhB) ksanten halkalarının her iki tarafında dört (4) N-etil grubu içeren trifenilmetan grubuna ait bir boyadır. Trifenilmetan boyaları tekstil, baskı, gıda, fotoğraf ve kozmetik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve hem kimyasal hem de biyolojik (bakteriyel) parçalanmalara karşı dirençlidir. Bu nedenle sucul ortamda uzun süre parçalanmadan kalabilirler. RhB stabilitesi nedeniyle ayrıca bir lazer malzemesi olarak da kullanılmaktadır. RhB, fosforesans özelliği yüksek bir boyadır ve toksisitesi görünür ışığın sinerjik etkisine bağlı değildir. RhB'nin sularda renklenmeye bağlı olarak estetik kirliliğe, ötrofikasyona ve toksiteye neden olur. Kanserojen, nörotoksikite ve kronik toksite gibi olumsuz etkilerinden dolayı insan ve hayvanlar üzerinde deneysel olarak zararlı olduğu kanıtlanmıştır [210]. Metilen mavisi, su ürünleri endüstrisinde sıtma önleyici ve kemoterapötik bir ajan olarak kullanılan bir tiazin grubu boyadır [211]. Remazol Black B olarak da bilinen Reaktif Black 5 ise yapısında iki azo grubu bulunan ($-\text{N}=\text{N}-$) bir azo boyasıdır. RB5, tekstil endüstrilerinde boya işleme için yaygın olarak kullanılmaktadır ve tekstil endüstrilerinde tüketilen boyaların %50'ye kadarı azo boyalardır. Bunun nedeni, kolay hazırlama adımları, yüksek çözünürlükleri ve stabiliteleridir [212].

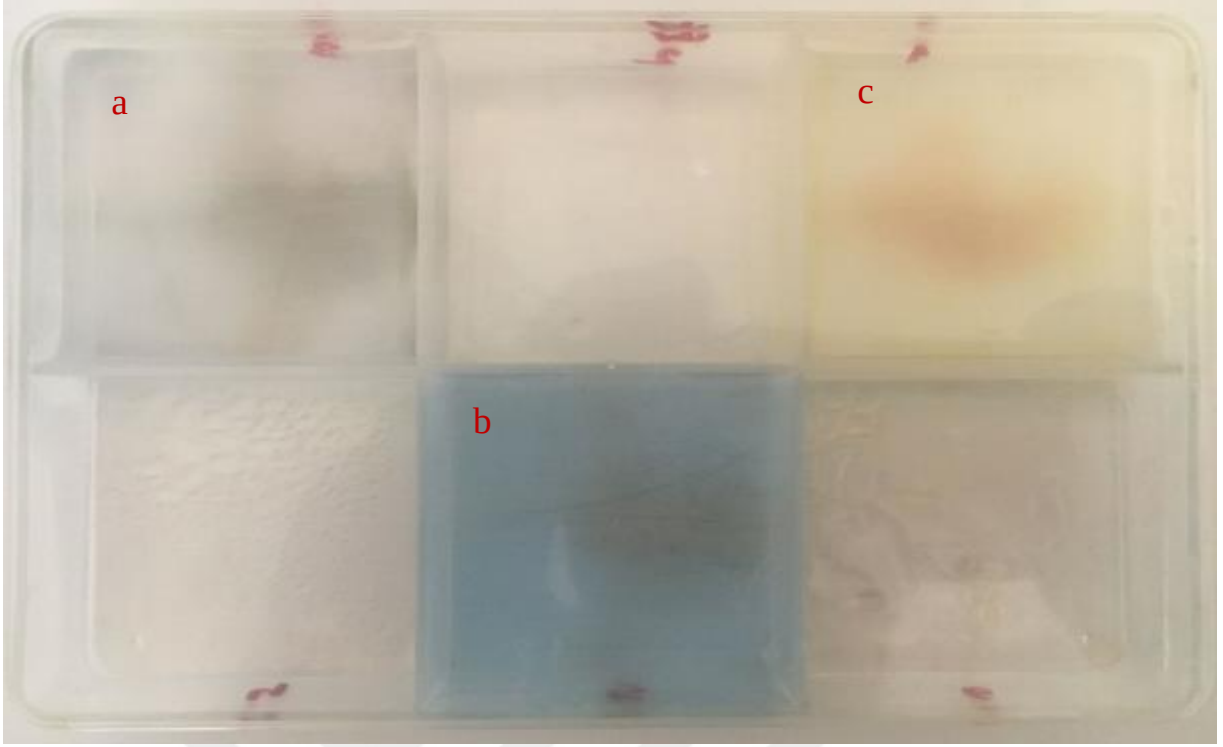
Tanenler, moleküler ağırlığı 500 ile 3000 arasında olan suda çözünür polifenolik bileşiklerdir. Hindistan cevizi, ilaç, deri, kağıt ve kağıt hamuru endüstrilerinden gelen atık sular, tanenlerle kirlenirler. Çeşitli tanen yapıları arasında tannik asit, atık sularda yaygın olarak hidrolize olarak bulunur. Tannik asit, moleküler ağırlığı $1701 \text{ g mol}^{-1} (\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)$ ve suda 300 g L^{-1} çözünürlüğü olan çok sayıda fenolik hidroksil grubuna (anyonik) sahiptir. Doğal kökeni ve geniş dağılımı nedeniyle, tannik asit, çevresel çalışmalarda Çözünmüş Organik Maddelerin (DOM) tayininde referans olarak kullanılmaktadır. Algler, fitoplanktonlar, balıklar ve omurgasızlar gibi suda yaşayan organizmalar için toksiktir. Yani tannik asitler sularda dirençli organik kirlilikler (Persistent Organic Pollutants-POPs) olarak bilinirler. Tannik asitler ayrıca sucul ekosistemlerdeki toksik maddelerle etkileşime girerek toksisitelerini değiştirebilirler [213].

4.4.1 TiO₂-PEI-GA ile boyaların fotokatalitik yıkımı

Fotokatalitik çalışmalar, $\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının TiO₂-PEI-GA ile optimum adsorpsiyon yaptığı koşulları altında yapılmıştır. Fotokatalitik yıkım için her bir boyadan ayrı ayrı 20 mgL⁻¹, 25 mL çözelti hazırlanmış ve % 0,06 a/h olacak şekilde pH 3'te TiO₂-PEI-GA eklenmiştir. 30 dk karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için bekletildikten sonra (Şekil 4.19), solar box içerisinde görünür bölge ışık altında 670 Wm⁻¹ ışık şiddetinde 240 dk ışınlanmıştır (Şekil 4.20).



Şekil 4.19: Sulu ortamda TiO₂-PEI-GA ve (a) RB5, (b) MM, (c) RhB içeren süspansiyonların ışınlama öncesi renkleri.

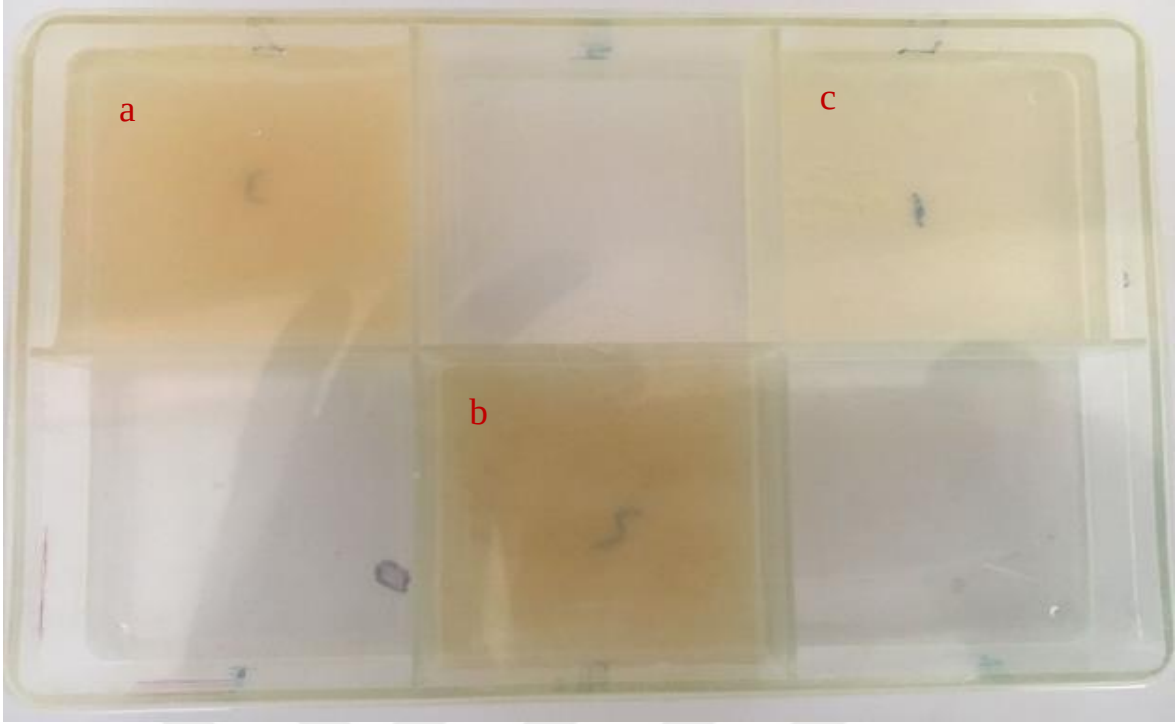


Şekil 4.20: Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve (a) RB5, (b) MM, (c) RhB içeren süspansiyonların **240 dk görünür ışık altında** ışınlama sonrası renkleri

Çizelge. 4.28: Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ile boyar maddelerin, 240 dk görünür ışık altında fotokatalitik dekolorizasyon oranları ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Boyar Madde	Dekolorizasyon, %
Reaktif Black 5	$97,38 \pm 1,12$
Metilen Mavisi	$81,21 \pm 1,67$
Rodamin B	$96,24 \pm 0,42$

Çizelge 4.28'dan da görüldüğü gibi sentezlenen TiO_2 -PEI-GA, görünür ışık altında sulu ortamda bulunan RB5 ve RhB boya larını %95'in üzerinde parçalar ken; MM için fotokatalitik giderim %81,21 olarak bulunmuştur. MM'nin diğer boyalara göre daha dirençli olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ve (a) RB5, (b) MM, (c) RhB içeren süspansiyonların **240 dk UV ışık altında** ışınlama sonrası renkleri

Çizelge. 4.29: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile boyar maddelerin, 240 dk UV ışık altında fotokatalitik dekolorizasyon oranları ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

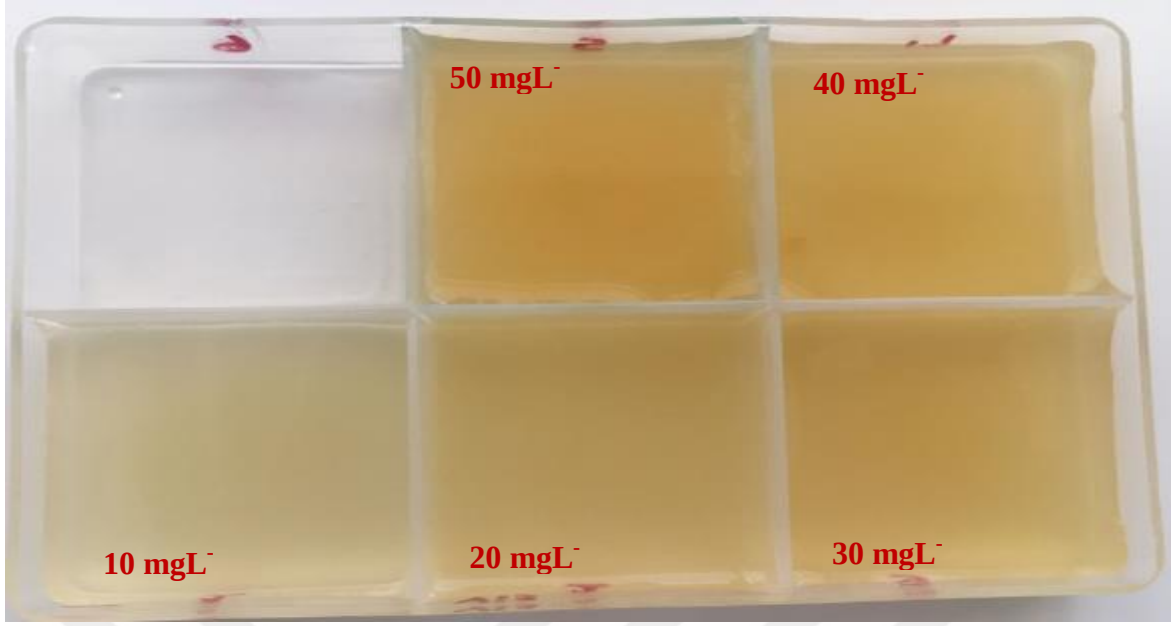
Boyar Madde	Dekolorizasyon, %
Reaktif Black 5	$99,16 \pm 0,47$
Metilen Mavisi	$98,54 \pm 0,35$
Rodamin B	$99,03 \pm 0,33$

Çizelge 4.29’da ve Şekil 4.21’de görüldüğü gibi, sentezlenen $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile boyar maddeler, UV ışık altında 240 dk sonunda neredeyse tamamen parçalanmışlardır. Sonuç olarak $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$, boyar maddeler için hem UV hem de görünür ışık altında fotoaktiftir ve yüksek fotokatalitik aktivite göstermişlerdir.

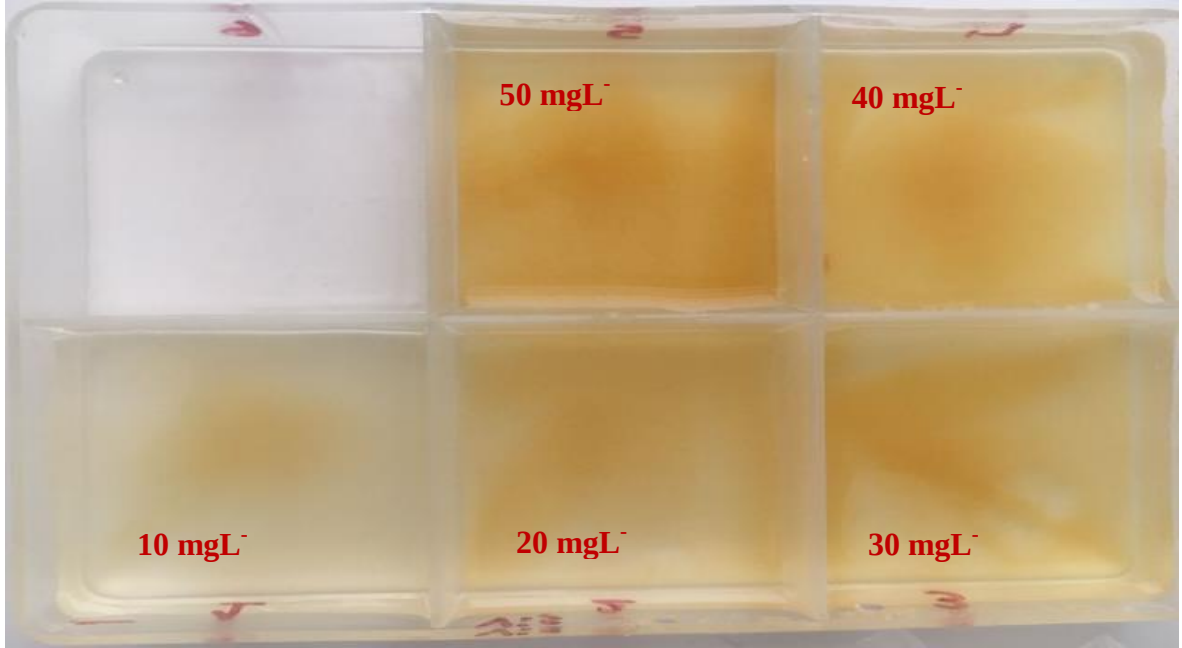
4.4.2 Tannik asitin fotokatalitik yıkımı

Optimum adsorpsiyon koşulları dikkate alınarak tannik asitin, $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile fotokatalitik yıkım deneyleri yapıldı.

Bu amaçla, 25 mL, farklı derişimlerde ($10\text{-}20\text{-}30\text{-}40\text{-}50 \text{ mgL}^{-1}$) tannik asit içeren çözeltilere % 0,06 a/h olacak şekilde pH 3’te, $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ eklenmiştir. Katalizör ve tannik asit içeren soler, 30 dk karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için bekletildikten sonra, solar box içerisinde UV-C ışık altında 670 Wm^{-1} ışık şiddetinde, 120 dk (Şekil 4.22) ve 240 dk (Şekil 4.23), ışınlanmıştır.



Şekil 4.22: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların ışınlama öncesi renkleri

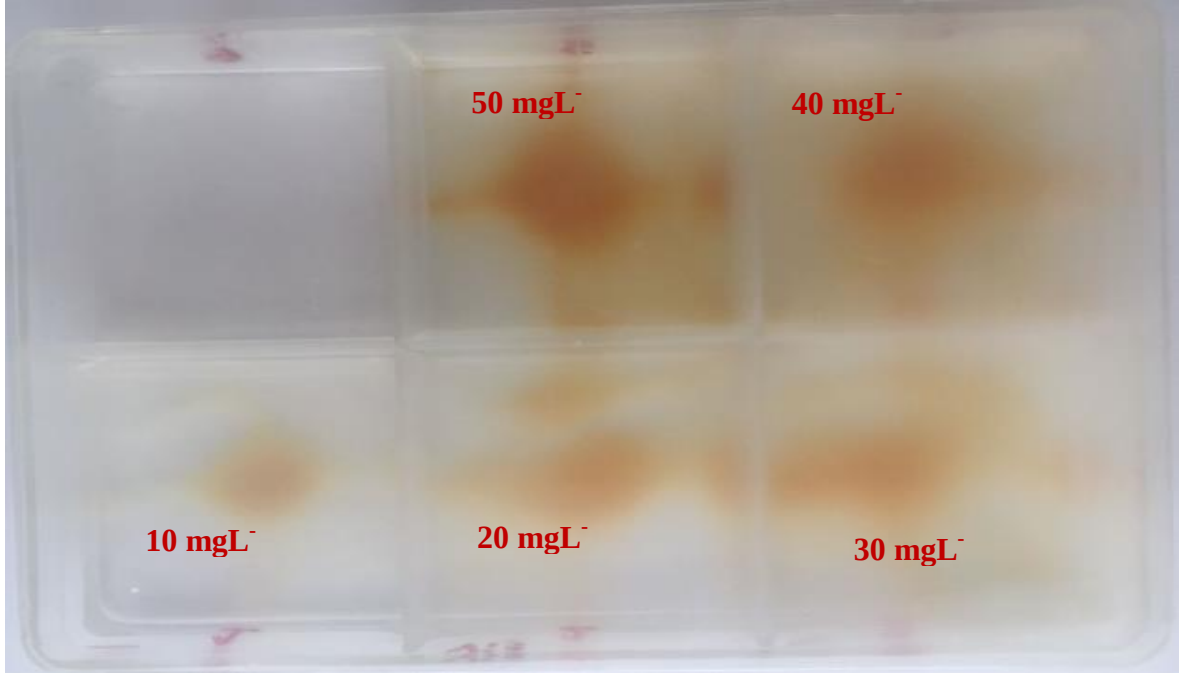


Şekil 4.23: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 120 dakika, UV-C ışık altında fotokatalitik yıkım sonrası görüntüleri

Çizelge. 4.30: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile tannik asitin, 120 dk UV-C ışık altında fotokatalitik parçalanma oranları ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Tannik Asit Derişimi, mgL^{-1}	Yıkım, %
10	99,12 $\pm$ 0,25
20	98,43 $\pm$ 0,42
30	98,79 $\pm$ 0,42
40	98,46 $\pm$ 0,28
50	95,66 $\pm$ 0,39

Çizelge 4.30'den görüldüğü gibi, sentezlenen TiO_2 -PEI-GA ile UV ışık altında tannik asit %95'in üzerinde parçalanmıştır. Derişim artışına rağmen parçalanma oranları fazla düşmemiştir. Fakat Şekil 4.23'te görüldüğü gibi yüksek parçalanma oranına rağmen nanomateryal yüzeyinde adsorbe olmuş tannik asitlerin varlığı halen görülmektedir. Özellikle yüksek derişimdeki tannik asitlerde bu daha da belirgindir. Bu nedenle ışınlama süresi artırılarak çalışmalar sürdürülmüştür.



Şekil 4.24: Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 240 dakika, UV-C ışık altında fotokatalitik yıkım sonrası görüntüleri

Çizelge. 4.31: Sulu ortamda TiO_2 -PEI-GA ile tannik asitin, 240 dk UV-C ışık altında fotokatalitik parçalanma oranları ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Tannik Asit Derişimi, mgL^{-1}	Fotokatalitik Yıkım, %
10	99,34 $\pm$ 0,14
20	99,27 $\pm$ 0,43
30	99,29 $\pm$ 0,26
40	98,76 $\pm$ 0,26
50	99,19 $\pm$ 0,31

Süreyi 240 dakikaya kadar uzattığımızda %99' ün üzerinde giderim sağlanmıştır. Ancak Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 240 dk ışınlama sonrası dahi, çözeltilerde TiO_2 -PEI-GA nanopartikülleri üzerinde adsorbe olmuş tannik asit halen görülmektedir. Yani sayısal olarak verilen % yıkım oranları sadece fotokatalitik parçalanma değil aynı zamanda adsorpsiyon etkisiyle de gerçekleşmektedir.

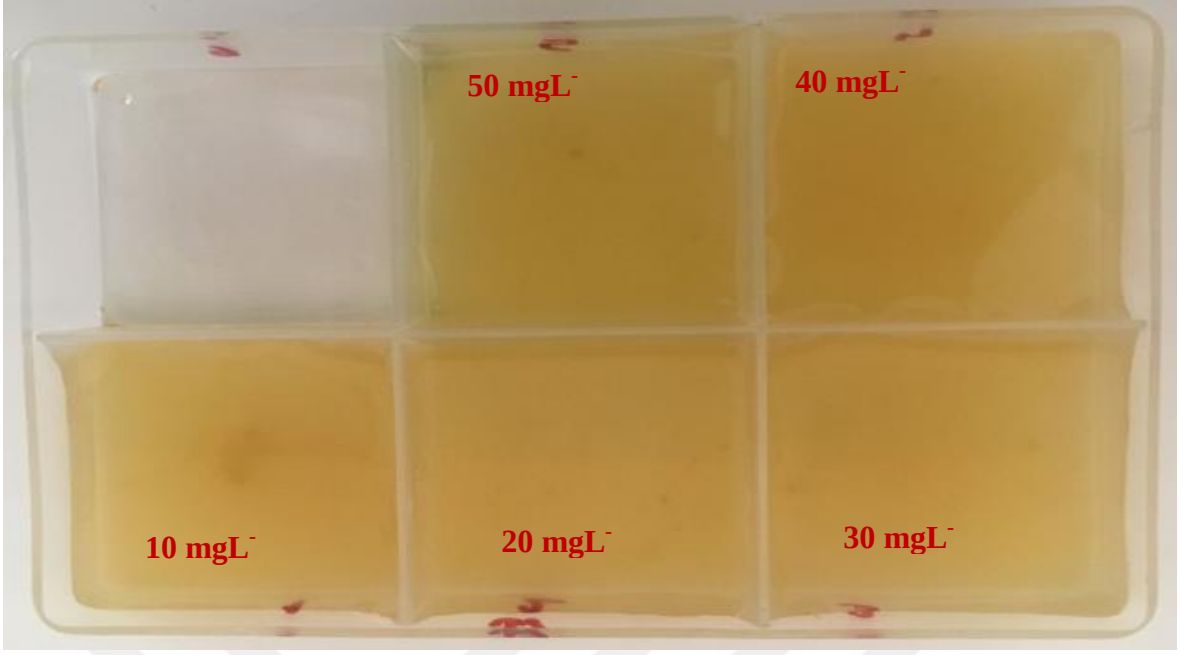
Yüksek derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonlarda bu daha net görölmektedir. Bu nedenle görünür ışık altında tannik asitin yıkılmasına ilişkin çalışmalar, ortamda $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ eklenmiş çözeltilerde ayrıca çalışıldı.

4.4.3 $\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ ve tannik asit içeren çözeltilerde adsorpsiyon ve fotokatalitik Çalışmalar

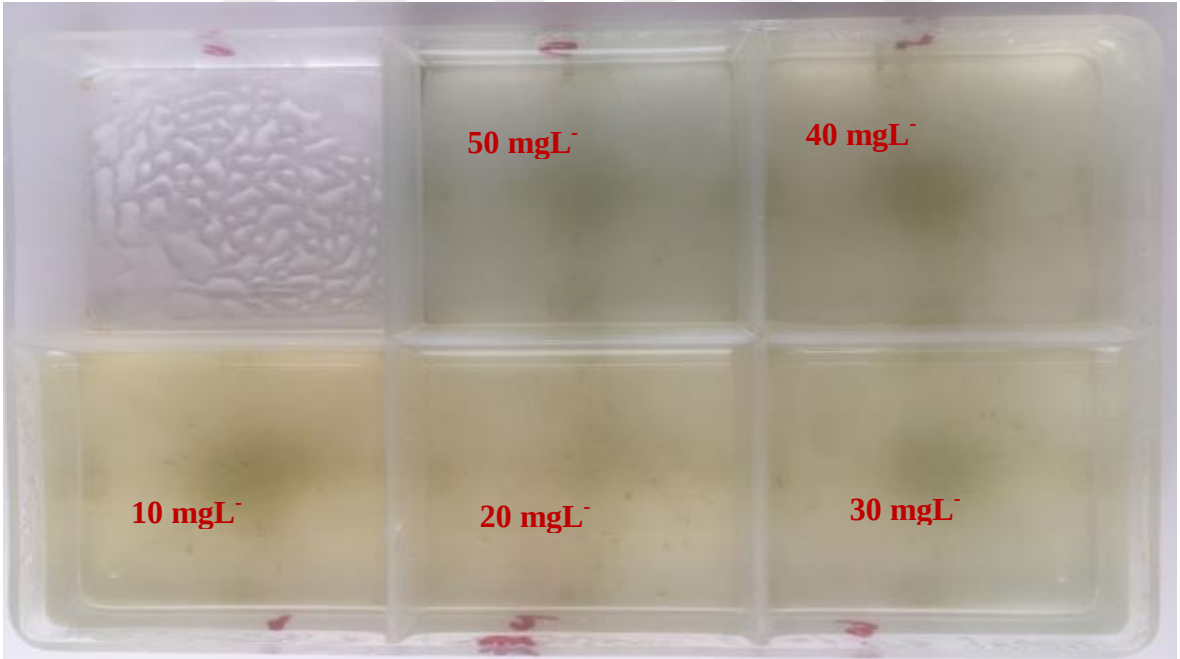
Deneyisel çalışmaların bu bölümünde krom iyonları ve tannik asit içeren çözeltilerde optimum adsorpsiyon koşullarında kromat iyonlarının adsorpsiyonu ve aynı zamanda tannik asitin fotokatalitik giderimi çalışıldı. Bu amaçla; 25 mL, 50 mgL^{-1} CrO_4^{2-} yani Cr^{6+} ve farklı derişimlerde tannik asit içeren ve pH'ı 3 olan çözeltilere, % 0,06 a/h TiO_2 -PEI-GA eklendi ve 30 dk adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi için karanlıkta bekletildi (Şekil 4.25). Daha sonra görünür ışık altında 120 dk solar box içerisinde ışınlama yapıldı.

Çizelge 4.32'te görüldüğü gibi ortamda Cr^{6+} iyonlarının bulunması tannik asitin tamamen parçalanmasında önemli bir etken olmuştur. Yukarıda çok daha yüksek enerjili UV ışık etkisi ile fotokatalitik parçalanma tamamen sağlanamazken; TiO_2 -PEI-GA üzerinde adsorbe olan CrO_4^{2-} dolayısıyla Cr^{6+} iyonları “**doped**” etkisi yaparak, daha düşük enerjili UV-A ışık ile daha kısa sürede ve daha yüksek verimle fotokatalitik parçalanmayı sağlamıştır.

TiO_2 yapısına katılan PEI her ne kadar E_{bg} 'i düşürmüşse de ortamda bulunan krom iyonları fotokatalitik aktivitenin artmasında daha etkin olmuştur. Şekil 4.26'de görünür ışık ile 120 dk ışınlama sonrası süspansiyon ortamında tannik asite özgü açık sarı rengin neredeyse hiç kalmadığı görölmektedir.



Şekil 4.25: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$, CrO_4^{2-} ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların ışınlama öncesi, 30 dk karanlıkta adsorpsiyon-desorpsiyon sonrası görüntüleri



Şekil 4.26: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$, CrO_4^{2-} ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 120 dakika, görünür ışık (UV-A) ışık altında fotokatalitik yıkımı sonrası görüntüleri

Çizelge 4.32: Sulu ortamda $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$, $50 \text{ mgL}^{-1}\text{CrO}_4^{2-}$ ve farklı derişimlerde tannik asit içeren süspansiyonların 120 dk görünür ışık altında fotokatalitik yıkım ve adsorpsiyon sonuçları ($n=3$ için $X_{\text{ort}} \pm s$)

Tannik Asit Derişimi, mgL^{-1}	Tannik asit yıkımı, %	Cr Adsorpsiyonu, %
10	99,23 $\pm$ 0,47	96,54 $\pm$ 0,18
20	99,27 $\pm$ 0,19	96,25 $\pm$ 0,15
30	99,24 $\pm$ 0,32	96,38 $\pm$ 0,31
40	99,18 $\pm$ 0,26	96,24 $\pm$ 0,22
50	99,38 $\pm$ 0,32	96,75 $\pm$ 0,27

Çizelge 4.32 incelendiğinde; optimum adsorpsiyon koşullarında, görünür ışık altında, hem tannik asit hem de Cr^{6+} içeren çözeltiler için adsorpsiyon ve fotokatalitik performanslar birlikte değerlendirilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi farklı tannik asit derişimleri, krom iyonlarının adsorpsiyonunu etkilememekte ve ortamda krom iyonlarının bulunmasıyla görünür bölge UV-A ışık altında dahi tannik asit fotokatalitik olarak yüksek oranda parçalanmaktadır.

4.5 Sentezlenen Bifonksiyonel Materyallerin Antimikrobiyal Etkisinin İncelenmesi

Nanopartiküller, küçük boyut/hacim oranına sahip oldukları için, antibakteriyel, antifungal, antialgal ve antiviral özellikler gösterebilirler. Bu nedenle de yaygın olarak antimikrobiyal ve antiviral etkilerine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Halbus ve diğ. (2017), çeşitli nanopartiküllerin (tek başına veya diğ. antimikrobiyal ajanlarla yüklenmiş) antimikrobiyal uygulamalarını çalışmışlardır. Bu konudaki çalışmalar;

- (i) Metal oksit nanoparçacıkları (ZnO , MgO , CuO , Cu_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Y_2O_3),
- (ii) Metal nanoparçacıklar (bakır, gümüş ve altın),
- (iii) Metal hidroksit nanopartikülleri ($\text{Mg}(\text{OH})_2$),
- (iv) Biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerden (kitosan, lignin ve dekstran) yapılan hibrit nanopartiküller üzerinedir [214].

Sentezlenen materyalin antimikrobial etkisini incelemek için bakteri olarak *Gram negatif Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Gram pozitif Staphylococcus aureus* ATCC 29213 kullanılırken maya olarak da *Candida albicans* ATCC 90028 ve *Candida tropicalis* kullanılmıştır. Çizelge 4.33'te sentezlenen bifonksiyonel materyallerin minimum inhibe edici konsantrasyon (**MİK**) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.33: Sentezlenen TiO₂-PEI-GA'in bakteri ve mayalar üzerine **MİK** değerleri

Maddeler	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>C. tropicalis</i>
TiO ₂	>5000 µg/mL	>5000 µg/mL	39 µg/mL	156 µg/mL
TiO ₂ -PEI	>5000 µg/mL	>5000 µg/mL	78 µg/mL	156 µg/mL
TiO ₂ -PEI-GA	>5000 µg/mL	>5000 µg/mL	78 µg/mL	156 µg/mL

MİK değer sonuçları incelendiğinde sentezlenen materyallerin, bakteri ve mayalar üzerinde farklı etki gösterdiği görülmektedir. Materyallerin bakteriler üzerine önemli bir antimikrobiyal etkisi izlenmezken, *C. albicans* ve *C. tropicalis* üzerine antimikrobiyal etkileri belirlenmiştir. Sentezlenen materyallerin etkinliğinin, kendi içinde kıyaslandığında, birbirine çok benzer olduğu ölçülen MİK değerlerinden belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1 Sentezlenen Materyallerin Karakterizasyon Sonuçları

Bu tez kapsamında; atık sularda bulunan $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, eser düzeyde bulunan krom iyonlarının FAAS ile tayini için SPE ile ayrılması ve zenginleştirilmesi ve ayrıca dirençli organik kirliliklerin (Persistent Organic Pollutants-POPs) fotokatalitik yıkımı için kullanılabilecek, multifonksiyonel bir materyalin hazırlanması hedeflenmiş ve bu amaçla TiO_2 -PEI-GA sentezlenerek karakterize edilmiştir (Çizelge 5.1). Sentezlenen materyalin ayrıca antimikrobiale aktivitesi de araştırılmıştır.

Çizelge 5.1: Sentezlenen materyallerin ve ticari Degussa P25' in bazı fiziksel özellikleri

Materyal	XRD	Bet yüzey alanı, m^2g^{-1} Gözenek Hacmi, cm^3g^{-1} Gözenek Boyutu, Å	Hidrodinamik Çap, nm	E_{bg} , eV
TiO_2	Anataz,	231,1299	447,7	3,49
	9,6 nm	0,247837		
		42,8914		
TiO_2 -PEI	Anataz,	225,5616	458,7	3,35
	10,2 nm	0,262738		
		72,8188		
TiO_2 -PEI-GA	Anataz,	185,7833	825,0	2,95
	11,5 nm	0,223460		
		69,3997		
Degussa P25	% 80 Anataz	54,50	-	3,15
	%20 Rutil	0,2500		
	50 nm	175,00		

XRD Sonuçları; Sentezlenen TiO_2 , TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA materyallerine ait XRD sonuçları Çizelge 5.1' de verilmiştir. Şekil 4.1'de XRD desenleri incelendiğinde her üç materyalin de anataz yapıda ve kristal boyutlarının 9,6-11,5 nm arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca TiO_2 sentezlenme aşamasında ortama eklenen PEI ve GA'nın, TiO_2 'in kristal boyutunu fazla etkilemediği ve anataz faz yapısını etkilemediği görülmektedir. TiO_2 , n-tipi geniş bant aralıklı bir yarı iletken ve doğada anataz (tetragonal), rutil (tetragonal) ve brokit (ortorombik) olmak üzere üç kristal faza sahiptir. Anataz ve rutil TiO_2 çoğunlukla fotokatalizörler olarak rapor edilir.

Fotokatalizör olarak anataz TiO_2 en aktif olan kristal fazdır [215]. Kristal faz gibi partikül boyutu da, bir materyalin spesifik yüzey alanını doğrudan etkilediği için genel olarak adsorpsiyon ve fotokatalitik süreçler için önemli bir parametredir. Daha küçük partikül boyutu ile aktif yüzey bölgelerinin sayısı artar, ayrıca fotokataliz yüzey yükü taşıyıcı transfer hızı da artar. TiO_2 için, e^-/h^+ rekombinasyonu hacim ve yüzey rekombinasyonu olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Hacim rekombinasyonu, iyi kristalize edilmiş büyük TiO_2 partiküllerinde, partikül boyutunun küçültülmesiyle azaltılabilir. Parçacık boyutundaki azalma ise ayrıca daha geniş yüzey alanına yol açar ve bu da mevcut yüzey foto aktif bölgelerini artırır. Parçacık boyutundaki azalma, aynı zamanda, daha yüksek bir arayüzey yük taşıyıcı aktarım hızından dolayı daha yüksek fotonik verimliliğe yol açabilir. Bununla birlikte, nanokristal yarı iletken parçacıklarda, parçacık boyutu aşırı derecede küçüldüğünde (yani birkaç nm çapında), yüzey rekombinasyon önemli bir süreç haline gelir. Ultra ince parçacık boyutu halinde, ışık etkisiyle e^-/h^+ çiftlerinin çoğu yüzeye yeterince yakın oluşur. Yüzeye hızlıca ulaşan e^-/h^+ çiftlerinin birleşmelerine engel olacak tuzaklar olmayınca yeniden rekombinasyona uğrarlar ki bu da fotokatalitik aktiviteyi düşürür. Genellikle yüzeylerde e^-/h^+ rekombinasyonu, arayüzeydeki yük taşıyıcı transfer işlemlerinden çok daha hızlı gerçekleşir. Ancak belirli bir boyuta kadar küçültülmüş, ultra ince partiküllerde (<6 nm) yüzey rekombinasyonlarıyla birlikte arayüzey transfer hızı da artar. Bu nedenle, maksimum fotokatalitik verimlilik için TiO_2 'lerde optimal bir parçacık boyutunun olması gereklidir [216]. Tez kapsamında sentezlenen TiO_2 -PEI-GA'nın hem anataz kristal yapısında olması hem de partikül boyutunun 11,5 nm olması adsorpsiyon ve fotokatalitik çalışmalar için etkin özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

SEM ve EDX Sonuçları; TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri (Şekil 4.3) incelendiğinde tüm partiküllerin düzensiz küresel nanopartiküller şeklinde olduğu görülmektedir. TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA nanopartiküllerin aglomerasyonla bazı yerlerde, yığılma ve topaklanmaların olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, katkılanan PEI ve glutraldehitin, yüzey morfolojisinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. EDX sonuçlarına bakıldığında ise ortama katkılanan PEI ve glutraldehite bağlı olarak azot yüzdesi oranının arttığı görülmektedir. Çizelge 4.1'deki EDX sonuçlarına incelendiğinde; TiO_2 'deki Ti ve O yüzdeleri TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA içerisindeki Ti ve O yüzdelerinden yüksektir. Sentez ortamına eklenen polietilen ve glutraldehitin yapıya girmesiyle Ti ve O oranını bağlı olarak düşmektedir.

TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA arasında element yüzdeleri incelendiğinde yüzde olarak büyük fark olmadığı gluteralehit yapıya girmesiyle azot oranında çok az bir azalma meydana geldiği görülmüştür.

FT-IR Sonuçları; Sentezlenen materyallerin ve polietilenimin'in FTIR spektrumunu Şekil 4.2'de verilmiştir. PEI'nin FT-IR spektrumları 3382, 2968, 2833 ve 1663 cm⁻¹'de bulunan amin gruplarının karakteristik absorpsiyon piklerini gösterir. TiO₂ nanoparçacıklarının FTIR spektrumundan, Ti-OH gerilme modunun Ti-O bükülme modu ve deformatif titreşimi 1647 cm⁻¹ görülebilir. TiO₂-PEI-GA deki 1663 ve 1481 cm⁻¹ 'deki C=N ve C-N çapraz bağlarına ait spektrumları göstermektedir. Bu spektrumlar TiO₂ ortamına eklenen PEI'in yapıya girdiği kanaatini oluşturmaktadır [217].

BET Sonuçları; Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi sentezlenen TiO₂ ve TiO₂-PEI materyallerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyutlarının birbirine çok yakın, buna karşılık GA ile çapraz bağlanma sonucu TiO₂-PEI-GA'in yüzey alanının daha düşük olduğu görülmektedir. Materyallerin çapraz bağlarla daha dayanıklı olması için ortama eklenen gluteralehit, az da olsa yüzey alanını düşürmüştür. Ayrıca sentezlenen materyallerin hepsinin yüzey alanları, ticari Degussa P25 TiO₂'in yüzey alanından en az 3-4 kat yüksektir. TiO₂-PEI-GA materyaline ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde Tip IV izotermine ait ve **mezogözenekli** olduğu görülmektedir. Konuyla ilgili literatürler incelendiğinde, büyük gözenek boyutları ve yüksek yüzey alanları nedeniyle mezogözenekli malzemeler sudaki çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması için umut verici adsorbanlar olarak belirtilmişlerdir [190]. Nano yapıli mezogözenekli malzemelerin gözenek boyutu 2-50 nm'dir ve geniş bir yüzey alanına, homojen ve ayarlanabilir gözenek boyutuna ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip üstün özellikli malzemelerdir. Diğer atomlarla bağlanabilen, yüksek kimyasal aktiviteye, yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve metal iyon adsorpsiyonu için iyi seçiciliğe sahip doymamış yüzey atomlarına sahiptirler. Geniş yüzey alanı ve mezogözenekli yapısı nedeniyle, mezogözenekli malzeme daha aktif bölgeler sağlayarak hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon dinamiklerini de destekler [208].

Partiküllerin Hidrodinamik Çaplarına İlişkin Sonuçları; Sentezlenen TiO₂, TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA materyallerin partikül boyut dağılım grafiklerine bakıldığında (Şekil 4.6) TiO₂'in hidrodinamik çapının daha küçük olduğu, ortama PEI ve gluteralehit eklenmesiyle hidrodinamik çapın arttığı, monomodal ve daha homojen-dar bir aralıkta dağıldıkları ve dolayısıyla hidrodinamik çap şiddetlerinin (intensity) arttığı görülmektedir.

Zeta Potansiyel Sonuçları; Kolloidal sistemlerde kararlılığın belirlenmesinde oldukça önemlidir. Süspansiyon içerisinde nanoparçacıkların zeta potansiyel değeri ± 30 mV değerleri arasında ise nanoparçacıklar agregasyon eğiliminde olup çökme eğilimi gösterirler. Süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyel değeri ± 30 mV aralığından büyük olması istenir [218]. Şekil 4.7 incelendiğinde, sentezlenen TiO_2 , TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA materyallerin zeta potansiyel değerlerinin süspansiyonun kararlı kalması için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.4'te Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu isopoint noktada ortam pH'ı TiO_2 'in için 5,90; TiO_2 -PEI-GA için 9,14'dür. Bu nedenle anyonik CrO_4^{2-} , TiO_2 -PEI-GA'nın yüzey yükünün pozitif yüklendiği ortam pH'da (pH 3-4) en yüksek adsorpsiyon oranına sahipken; TiO_2 , pH 3-4 aralığının da CrO_4^{2-} 'in %7,35'ni; TiO_2 -PEI ise %77,21'ni adsorbe etmiştir (Çizelge 4.5). Bu sonuçlar adsorpsiyon için yüzey yükünün önemini göstermekle birlikte; $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının adsorpsiyonunda PEI'nin fonksiyonel gruplarının rol oynadığını göstermektedir. Yani adsorpsiyon için fiziksel sorpsiyonun yanında asıl belirleyici olanın PEI'nin amin gruplarıyla kromat iyonları arasındaki bağlanma oranıdır. TiO_2 'e modifiye edilen PEI miktarının, CrO_4^{2-} anyonlarının adsorpsiyon oranlarına etkisini belirlemek amacıyla farklı miktarlarda PEI ile modifiye edilmiş materyaller hazırlanmıştır. En uygun PEI miktarını belirlemeye yönelik bu deneyler adsorpsiyon koşullarının optimizasyonundan önce yapılmış ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2: $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ adsorpsiyonu Üzerine TiO_2 'e Modifiye Edilen PEI miktarının etkisi ((Cr^{6+} 20 mgL^{-1} 10 mL, pH 3, adsorbent miktarı: % 0,1 a/h, süre:60 dk) (n=3 için $X_{\text{ort}} \pm s$))

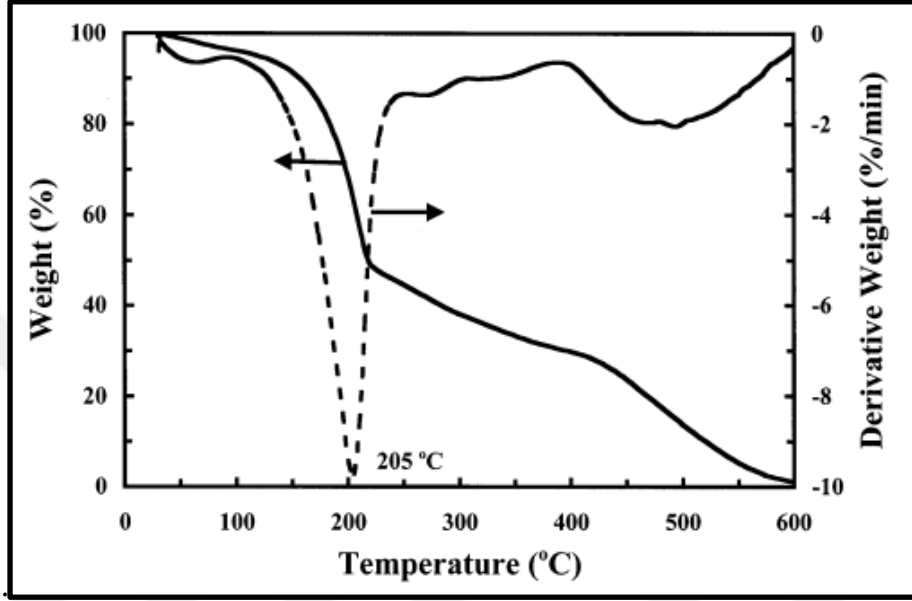
PEI/Ti(n/n)* 10^{-5}	%Adsorpsiyon	%Adsorpsiyon kapasitesi
0,533	62,91 $\pm$ 0,72	12,58 $\pm$ 0,14
1,065	89,95 $\pm$ 0,87	17,99 $\pm$ 0,17
2,130	98,70 $\pm$ 0,84	19,74 $\pm$ 0,17
4,260	98,26 $\pm$ 0,94	19,65 $\pm$ 0,19
8,520	98,35 $\pm$ 0,65	19,67 $\pm$ 0,13

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi mol olarak $2,13 \cdot 10^{-5}$ PEI/Ti oranı ile modifiye edilmiş TiO_2 'in en yüksek adsorpsiyon gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle daha sonraki bütün deneysel çalışmalarda mol olarak $2,13 \cdot 10^{-5}$ PEI/Ti oranı ile modifiye edilmiş materyal kullanılmıştır.

Bant Boşluk Enerjileri; Bir bant boşluğu, elektronların değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki mesafedir. Bant boşluk enerjisi (**E_{bg}**), materyalin UV veya görünür bölge ışık altında fotokatalitik aktivite göstermesini belirleyen en önemli faktördür. Tez kapsamında sentezlenen TiO₂'in yaklaşık band boşluk enerjisi 3,49 eV'tür ve bu nedenle sadece UV bölgede fotokatalitik aktivite göstermektedir. Band boşluk enerjisini düşürmek için en etkili yöntem metal veya ametal katkılanmak "**doped**" dır. Eğer E_{bg} düşürülürse fotokatalitik aktivite görünür bölgeye kayacak ve güneş enerjisinden faydalanarak da bu gerçekleşecektir. TiO₂ üzerine yapılan çalışmaların büyük bir kısmı bu konuyla ilgilidir. Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi TiO₂-PEI-GA materyaline katkılanan PEI ve çarpraz bağlanmayı sağlayan gluteraldehit band-gap'i düşürmüş ve görünür bölgede bir aktif fotokatalizör olmasını sağlamıştır. Bu sonuçlara bakılarak PEI yapısında bulunan N ve C'nun ametal doped etkisi yaparak E_{bg}'i düşürdüğü söylenebilir. N katkılama sadece TiO₂'nin kristal yapısını değiştirmez, aynı zamanda fotojenere elektronların ve deliklerin rekombinasyon hızını da bastırır, bu da saf TiO₂ ile karşılaştırıldığında fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olur [219]. Asahi ve diğ. (2014) TiO₂'nin N katkısının TiO₂'in görünür ışık fotokatalitik aktivitesini arttırdığını bildirmiştir [220]. Birçok çalışma, TiO₂'deki N katkılamanın, UV ışığı altında aktivitesini düşürmeden TiO₂'nin görünür ışık fotokatalitik aktivitesini kolayca sağladığını doğrulamıştır [221-224]. Bu nedenle, N-katkılı TiO₂, görünür ışık uygulamaları için büyük ilgi görmüştür ve bu konudaki birçok rapor, görünür ışık aktivitesini doğrulamıştır [220,221,225]. Aynı şekilde C atomlarının TiO₂ yapısına katılması, bant aralığının daralmasına ve dolayısıyla görünür ışık absorpsiyonunda iyileşmeye yol açabilir. C-katkılı TiO₂ fotokatalizörleri, sulu matrislerden boyalar ve farmasötikler gibi organik bileşiklerin uzaklaştırılması için kullanılmıştır [226-229].

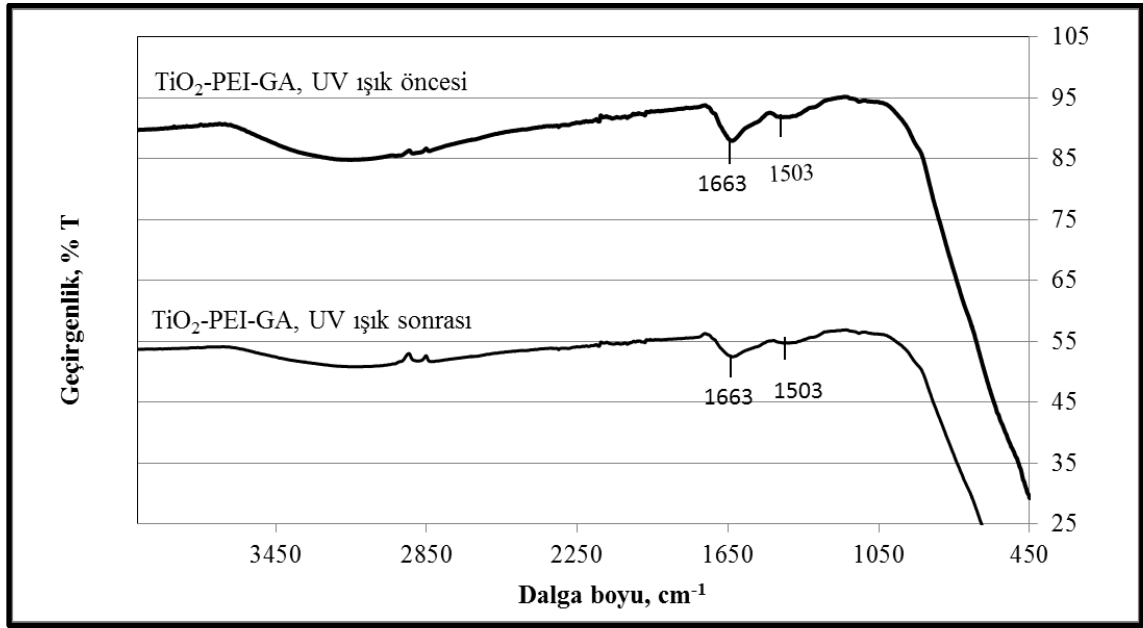
TGA Sonuçları: Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi sentezlenen TiO₂, 800°C sıcaklığa kadar termal kararlılık göstermiştir. PEI ve GA ile modifiye edildiğinde ise 100°C'den itibaren kütle azalması olduğu görülmektedir. 800°C sıcaklıkta TiO₂-PEI materyalinde %27, TiO₂-PEI-GA materyalinde ise %32 termal bozulma olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sentez aşamasında ortama eklenen PEI'nin ve GA'nın TiO₂'in yapısına girdiğini ve hazırlanan TiO₂-PEI-GA materyalinin termal kararlılığının düşük olduğunu göstermektedir. Hu ve diğ. (2002) PEI'nin TGA ve DTG analizini yapmışlardır [230]. Şekil 5.1 tek başına PEI için TGA profilini ve karşılık gelen diferansiyel termogravimetri (DTG) profilini göstermektedir. PEI, 150°C'nin üzerinde bozulmaya başladı ve keskin bir kayıp 205 °C'de görülmüştür.

Sıcaklık 225 °C'nin üzerine çıkarıldığında, ağırlık kaybı hızının düşmesi, farklı bir bozunma işleminin gerçekleştiğini gösterir. 600°C'de PEI tamamen ayrıştı ve uçucu maddeler olarak uzaklaştığı görülmektedir. Sonuç olarak sentezlenen TiO₂'e polimerik yapının modifiye edilmesiyle termal kararlılığı azalmış ve özellikle 100°C'den sonra kütle kaybı olmuştur. Kütle kayıplarının ortama eklenen polietilenimin ve glutraldehitten kaynaklandığı görülmüştür.



Şekil 5.1: PEI'nin GA profili.

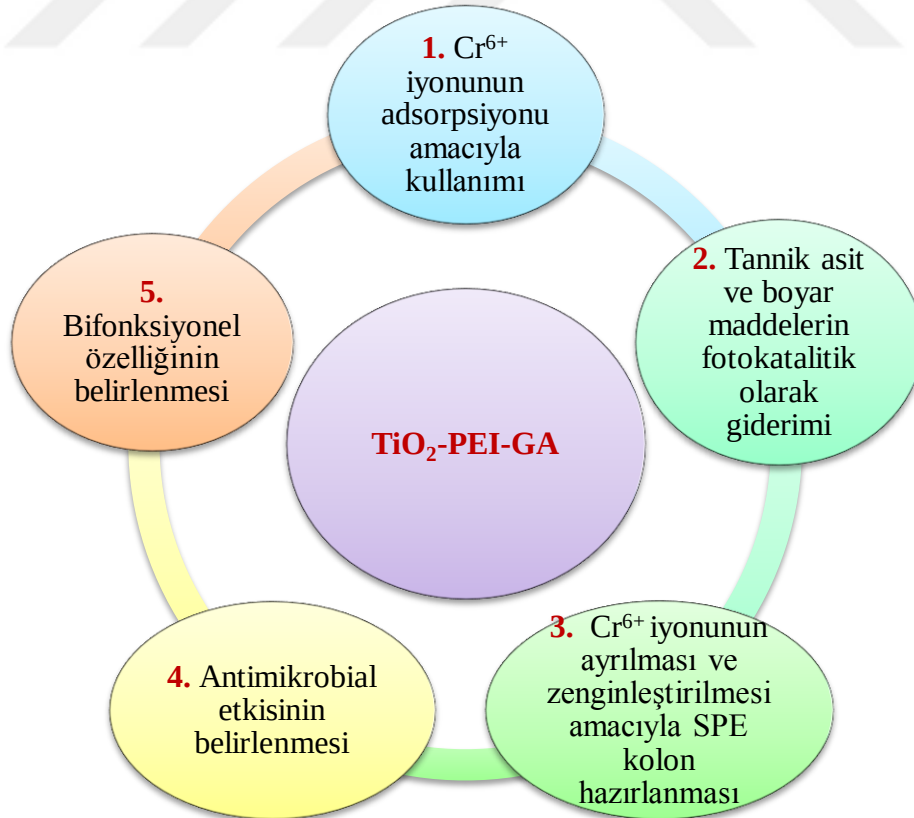
Materyalin UV ışık etkisiyle yapısının etkilenip etkilenmediğini araştırmak amacıyla ortamda çözelti olmadan malzemenin kendisini doğrudan UV ışık altında 60 dk tutup ışınlama öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarına bakılmıştır. Şekil 5.2'de TiO₂-PEI-GA materyalinin UV-Vis ışınlama öncesi ve sonrası spektrumlarını göstermektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde malzemenin termal kararlılığı yüksek sıcaklıklar için söz konusu olmasa da UV dirençli olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2: TiO₂-PEI-GA'nın UV-Işık öncesi ve sonrası (60 dk) FTIR spektrumları

5.2 Sentezlenen Materyallerin Farklı Alanlarda Uygulamalarına İlişkin Sonuçlar

Sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan TiO₂-PEI-GA materyali, bu tez kapsamında Şekil 5.3'de verilen amaçlar için kullanılmıştır.

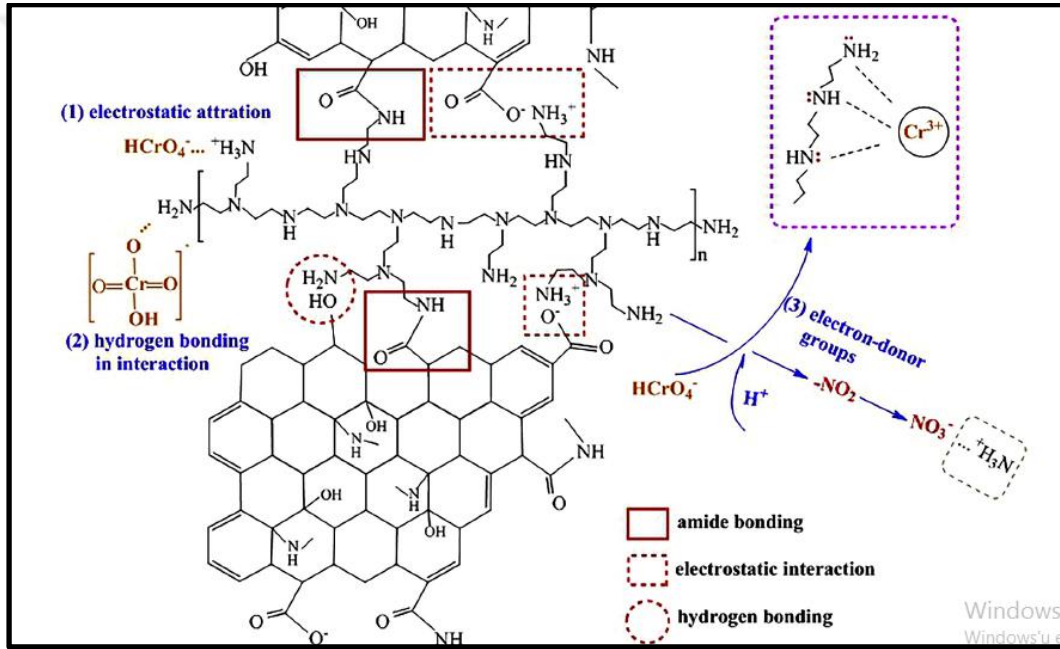


Şekil 5.3: Sentezlenen TiO₂-PEI-GA materyalinin tez kapsamında çalışılan alanları

5.2.1 $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ İyonlarının TiO_2 -PEI-GA materyali ile adsorpsiyonuna yönelik değerlendirmeler

Sentezlenen materyalin, $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonları için adsorpsiyon etkinliğini araştırmak ve koşulları belirlemek için batch teknik kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışılan parametreler ile ilgili sonuç ve yorumlar aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

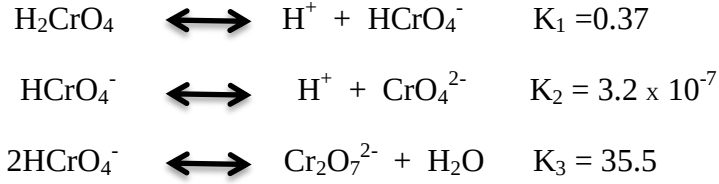
Adsorpsiyona pH etkisi: pH, $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının TiO_2 -PEI-GA üzerinde adsorpsiyonu için önemli bir parametredir. PEI'nin fonksiyonel amin grupları, esas olarak PEI-metal-iyon komplekslerinin oluşumunu sağlayan N atomu üzerindeki bir çift elektrondur. Geng ve diğ. (2019) sentezledikleri GO-2PEI materyalinin Cr^{6+} iyonlarına karşı olası adsorpsiyon mekanizması Şekil 5.4'de verilmiştir [217].



Şekil 5.4: GO-2PEI nanokompozit üzerinde Cr^{6+} iyonlarının olası adsorpsiyon mekanizması [217].

Bununla birlikte bağlanmada sadece kimyasal etkileşim değil aynı zamanda pH'ya bağlı olarak NH_3^+ amin gruplarının pozitif yükü de etkilidir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi Cr^{6+} adsorpsiyonu için düşük pH değerleri, gerek adsorpsiyon oranı ve gerekse kapasite açısından daha etkilidir ve yüksek pH değerlerinde bu oran belirgin bir şekilde azalır. PEI'deki fonksiyonel NH_2 grupları, Cr^{6+} adsorpsiyonu için aktif bölgeler olarak kabul edilir. Çözelti pH'ına bağlı olarak, bu PEI amin grupları NH_3^+ için protonasyona uğrayabilir ve protonasyonun derecesi çözelti pH'ına bağlı olarak değişebilir.

Cr^{6+} iyon türlerinin dağılımının hem toplam Cr^{6+} konsantrasyonuna hem de sulu çözeltinin pH'ına bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Kromun oksi anyonlarının denge sabitleri aşağıda verilmiştir (231).



Anyonik Cr^{6+} türlerinin dağılımı pH'a bağlı olduğundan, Cr^{6+} iyonlarının adsorban tarafından uzaklaştırılması için ana değişken olabilir. Bu nedenle, TiO_2 yüzeyindeki fonksiyonel amino grupları, Cr^{6+} adsorpsiyonu için metal iyonu ile emici yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimin tipini belirleyecektir. Deri atık sularında kromat (HCrO_4^{1-} , CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HCr}_2\text{O}_7^{1-}$) olarak altı değerlikli Cr^{6+} şeklinde bulunan krom, sulu çözeltilerine ve herhangi bir özel fraksiyonuna bağlı olarak davranır ve ortamda bulunması muhtemel türler pH'a göre değişiklik gösterir. Daha düşük pH değerlerinde, protonlanmış PEI amin grubu NH_3^+ ile sorbat anyonu arasında elektrostatik çekimin artmasına neden olur [27]. Çözelti pH'ının, Cr^{6+} iyonu adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisi pH 2 ile pH 12 arasında değiştirilerek çalışılmıştır. Sonuç olarak, adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu çözelti pH 3 olarak belirlenmiştir.

pH sadece sulu çözelti ortamında bulunan kromat iyonlarının dengesini değil aynı zamanda TiO_2 -PEI-GA'nin yüzey yükünü de değiştirerek adsorpsiyon oranlarını etkileyecektir. Şekil 4.4'de verilen pH'a bağlı Zeta potansiyel değerleri hem adsorbentin yüzey yükünü hem de kararlılığını etkilemektedir. pH 3'te Zeta potansiyelinin ± 30 mV'un yukarısında olması hem kararlı solların oluşması hem de yüzey yükünün daha da pozitif olmasını sağlamaktadır. Bu da yine hem adsorpsiyon oranını hem de adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır.

Adsorbent Miktarının Etkisi: Adsorbent doz miktarının Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi; TiO_2 -PEI-GA'nin %0,02-%0,10 a/h aralığında çalışılarak belirlenmiştir. TiO_2 -PEI-GA'nin %0,02 a/h oranlarında adsorpsiyon kapasitesinin 156,00 mgg^{-1} 'e kadar yükseldiği görülmüştür. Ancak adsorbent miktarının artırılmasıyla, sulu ortamda nanopartiküller agregasyona uğramakta ve bu nedenle hem adsorpsiyon hem de ışık penetrasyonu azaldığı için fotokatalitik aktivite azalmaktadır. Aglomerasyonla TiO_2 -PEI-GA'nin metal iyonlarıyla kompleks oluşturan aktif bölgelerinin sayısı dolayısıyla adsorpsiyonu azalmaktadır [140].

%0,02 a/h TiO_2 -PEI-GA miktarı ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olmasına rağmen daha sonraki çalışmalarda bu miktarın üzerindeki adsorbent miktarı ile çalışılmıştır. Çünkü bu kadar düşük adsorbent dozajlarında santrifüj veya filtreleme işlemlerine bağlı olarak tutunmuş olan metal iyonlarının desorpsiyonu %31,20'ye düşmektedir. Aynı zamanda materyal kaybına bağlı olarak tekrar kullanılabilirliği de düşmektedir. Bu nedenlerden dolayı, adsorbent miktarı olarak %0,06 a/h seçilmiş ve %96,36 desorpsiyon verimiyle recovery yani geri kazanımlar elde edilmiştir.

Adsorpsiyon Süresinin Etkisi: Adsorpsiyon temas süresinin $\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.8'de görüldüğü üzere ilk 10 dakika boyunca adsorpsiyon oranı hızlı bir şekilde artmakta ancak 45 dk'dan sonra neredeyse sabit kalmaktadır. Bu sulu çözelti içerisindeki krom iyonlarının hem derişim difüzyonu hem de elektrostatik çekimle hızla adsorbent yüzeyine taşındığını ve adsorbent yüzeyindeki aktif amin gruplarıyla kimyasal bağlanmadan sonra tutunmanın azaldığını göstermektedir. Hem sulu çözeltide krom iyonlarının derişiminin zamanla azalmasından dolayı derişim difüzyonunun düşmesi hem de elektrostatik ve kimyasal bağlanmayla aktif bölgelerin tutulmasından dolayı zamanla adsorpsiyon oranının sabit kaldığını göstermektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak adsorpsiyon için 45 dakikalık bir temas süresinin yeterli olacağına karar verilmiştir [141].

Başlangıç $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ derişiminin etkisi: Başlangıç metal iyonu derişimi sulu ve katı fazlar arasında metal iyonlarının adsorpsiyon dengesinin büyüklüğü, kütle transferi için oldukça önemlidir. Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi, 25 mgL^{-1} başlangıç derişiminde % adsorpsiyon oranı yüksek olmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesi daha düşüktür. $50-100 \text{ mgL}^{-1}$ derişim aralığında % adsorpsiyon oranı düşmesine rağmen adsorpsiyon kapasitesi artmış ve bu derişim aralığında neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum yüksek başlangıç metal iyonu derişimine bağlı olarak kütle transferindeki artışın adsorpsiyon kapasitesini artırmasına rağmen, belirli bir metal iyonu derişiminin adsorpsiyonuyla yüzeyde aktif yerlerin bloke olmasıyla açıklanabilir. Düşük derişimlerde ise kütle difüzyon hızının düşük olması nedeniyle adsorpsiyon oranı azalmış olabilir [141].

Çözelti Hacminin Etkisi: Farklı Cr^{6+} çözelti hacimleriyle çalışıldığında Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi, hem %adsorpsiyon oranı hem de adsorpsiyon kapasitesi $10-200 \text{ mL}$ çözelti hacmi aralığında neredeyse sabit kalmıştır. Buradan yola çıkılarak adsorpsiyonun, çözelti hacminden (200 mL 'ye kadar) bağımsız olduğu söylenebilir.

Sıcaklığının Etkisi: Sıcaklığın, sentezlenen materyalin adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek için farklı sıcaklık ortamlarında (25-40-60-80 ve 100°C) çalışılmıştır. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi bu sıcaklık aralıklarında % adsorpsiyon oranları çok az artışlarla ilerlemiş ve 100°C’de %99’a ulaşmıştır. Aynı şekilde adsorpsiyon kapasitesi de 25°C’den 100°C’ye çıkıldığında çok az bir artışla 80,06 mgg⁻¹’den 82,72 mgg⁻¹’a ulaşmıştır. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı, sadece krom iyonu içeren sulu model çözeltilerde adsorpsiyon kapasitesi ve oranını fazla etkilememektedir. Bununla birlikte 100°C’de gözlenen çok az artış, sıcaklıkla metal iyonlarının kinetik hızlarındaki artışla açıklanabilir. Ayrıca sıcaklık, çözeltilerin viskozitesini azaltabilir ve buna bağlı olarak iyonların adsorbent üzerine difüzyon hızı artabilir ve bu da yüksek adsorpsiyon verimine yol açabilir. Sıcaklıktaki dereceli artış, adsorpsiyon sürecine, adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik gerçekleşmesine bağlı olarak etkileyebilir. Adsorpsiyon kapasitesi, ekzotermik bir işlem için sıcaklığın artmasıyla azalırken, endotermik bir işlemle artar [232].

Adsorpsiyona Ortamda Bulunan Diğer İyonların (matriks) 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 adsorpsiyon parameterleri belirlenirken sadece Cr⁶⁺ iyonlarını içeren model çözeltilerle çalışıldı. Bu nedenle, adsorpsiyon koşullarında ortama katyon/anyon veya organik matriks eklenerek deneysel çalışmalar sürdürüldü ve adsorpsiyon oranlarındaki değişiklikler izlendi. Organik matriks etkisi için büyük molekül yapıları tannik asit ve küçük molekül yapıları gallik asit seçildi. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi, büyük molekül ağırlıklı ve dallanmış yapıya sahip farklı derişimlerdeki tannik asitin adsorpsiyon üzerine çok büyük bir etkisi olmazken; küçük molekül ağırlıklı, yüksek derişimlerdeki gallik asit, hem adsorpsiyon oranını (yaklaşık %8) hem de adsorpsiyon kapasitesini (%6) düşürmüştür. Özellikle tannik asitin ayrıca sterik etki oluşturarak Cr⁶⁺ iyonlarının adsorbent yüzeyine difüzyonunu azaltabileceği düşünülmüş olsa da, önemli bir değişiklik olmamıştır. Oysa aynı derişimde gallik asit, adsorpsiyonu %8 oranında azaltmıştır. Bu durum krom iyonları dışında ortamda bulunan diğer organik moleküllerin yapılarının da adsorpsiyonda etkili olduğunu göstermektedir.

Tez kapsamında; atık sularda yüksek derişimlerde bulunması muhtemel katyonik türler (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+}) ile anyonik türlerin (PO_4^{3-} , Cl^{-} , SO_4^{2-} , NO_3^{-}), $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi ayrıca araştırıldı. Çizelge 4.15'te görüldüğü gibi adsorpsiyon oranı yaklaşık olarak %17 düşerken; adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık %14 düşmektedir. Bu sonuçlardan, inorganik matriksin organik matrikse göre adsorpsiyonu çok daha fazla etkilediği görülmektedir. Bu durum inorganik katyonik ve anyonik türlerin adsorbent yüzeyindeki aktif bölgeleri kapatması ve inhibe etmesiyle açıklanabilir.

Geng ve ark. (2019) polietilenimin çapraz bağlı grafen oksiti (GO-PEI) sentezleyip adsorpsiyon yoluyla atık sulardan toksik Cr^{6+} iyonlarını uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Çözelti ortamına Ni^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını eklediklerinde Cr^{6+} adsorpsiyonunun %25 oranında azaldığını bulmuşlardır [217]. Bu nedenle tez kapsamında yapılan çalışmalarda; çözelti matriksinin adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken aynı zamanda kromat iyonlarıyla rekabet edebilecek diğer metal iyonlarının da etkisi araştırıldı ve Çizelge 4.17'de verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi Fe^{3+} ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu oldukça yüksektir. Bu durum CrO_4^{2-} dolayısıyla Cr^{6+} iyonlarıyla birlikte Fe^{3+} ve Pb^{2+} iyonlarının da adsorbe olabileceğini göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.17'de görüldüğü gibi Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyonu diğer metal iyonlarının varlığında yaklaşık %13 adsorpsiyon kapasitesi ise yaklaşık %11 oranında azalmaktadır.

Bütün bu sonuçlara bağlı olarak *seçicilik faktörü* hesaplandı. *Seçicilik faktörü* optimum adsorpsiyon koşullarında Eşitlik 4.3–4.5 kullanılarak; dağılım katsayısı (**Kd**), konsantrasyon faktörü (**CF**) ve seçicilik faktörü (**α**) hesaplanarak verilmiştir ve sonuçlar Çizelge 5.3'de görülmektedir [196,197].

Çizelge 5.3. Optimum $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ adsorpsiyon kapasitesi koşullarında diğer metal iyonlarının seçicilik faktörleri

	Cr^{6+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}
Başlangıç Derişimi, mgL^{-1}	50,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Adsorpsiyon kapasitesi mgg^{-1}	157,50	9,21	0,78	91,23	1,21	62,63	0,22
CF x 10^{-3}, Lg^{-1}	3150	920	80	9120	120	6260	20
Kd, mLg^{-1}	4,60	1,01	0,08	104,00	0,12	16,76	0,02
Seçicilik, $\text{Kd}_{\text{Cr}}/\text{Kd}_{\text{Metal}}$	1,00	4,53	58,34	0,04	37,55	0,27	211,99

Diğer metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında, TiO_2 -PEI-GA, adsorbentinin Cr^{6+} ya karşı yüksek bir seçicilik sergilediği görülmektedir. Cr^{6+} için Kd; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+} ,nın Kd değerlerinden çok daha yüksektir.

Konsantrasyon faktörü (CF), Cr^{6+} konsantrasyonunun 3150 faktörü kadar artırılabilceğini, Pb^{2+} ve Fe^{2+} iyonu hariç diğer katyonlar için çok daha düşük önderiştirme faktörlerine sahip olduğunu göstermektedir. Seçicilik faktörü (α), Cr 'un diğer metal iyonlarından yüksek bir ayırma verimini gösterdi. Bu sonuçlar, TiO_2 -PEI-GA, adsorbenti Cr^{6+} iyonuna karşı iyi bir seçicilik göstermiştir.

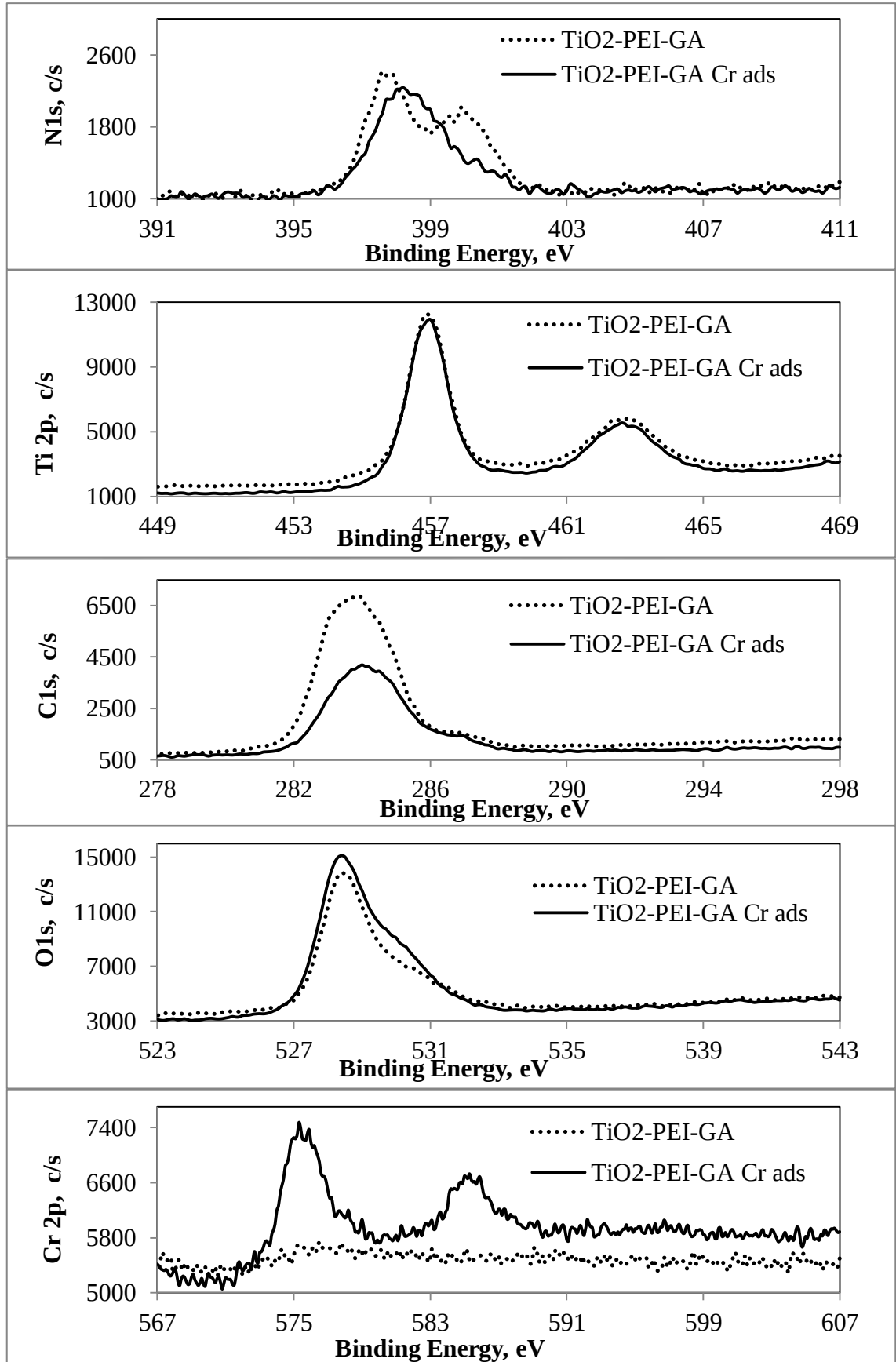
Adsorbe olmuş $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ İyonlarının Desorpsiyonu: TiO_2 -PEI-GA ile adsorbe olmuş Cr^{6+} iyonlarının desorpsiyonu için 4 farklı çözelti (HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH) test edildi. En yüksek desorpsiyon verimini Çizelge 4.19'dan görüldüğü gibi NaOH ile en iyi desorpsiyon sağlanmıştır. Ayrıca NaOH'ın 8 farklı derişimde çözeltisi hazırlanarak desorpsiyon verimleri hesaplandı. Çizelge 4.20'de görüldüğü üzere Cr^{6+} için en iyi desorpsiyon verimi, 25 mL, 3M NaOH'in 60 dk elüsyon süresi ile sağlanmıştır. Elüsyon çözeltisi olarak NaOH'in sulu çözeltisinde bulunan OH^- iyonları, TiO_2 -PEI-GA üzerinde adsorbe olan CrO_4^{2-} iyonlarıyla yer değiştirdiği için elüsyon verimi daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca adsorpsiyon çalışmalarında batch tekniği ile Cr^{6+} iyonu desorpsiyonu 3M NaOH ile çok yüksek verim elde ederken SPE kolon çalışmalarında istenilen verimi sağlamamıştır. Bu yüzden SPE desorpsiyon çalışmaları 1M NaCl+1M NH_3 elüsyon çözeltisi ile yapılmıştır. Yüksek derişimlerde 3 M NaOH çözeltisi desorpsiyon için verimli sonuç gösterirken kolon çalışmalarında 1 mgL^{-1} ve daha düşük derişimlerde 1M NaCl+1M NH_3 etkin olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatür bilgileriyle de desteklenmektedir [233,234]. Bu bölümdeki desorpsiyon çalışmaları yine batch teknikle yapılmıştır.

TiO_2 -PEI-GA'in Adsorpsiyon Amacıyla Tekrar Kullanılabilirliği; Optimum adsorpsiyon koşullarında adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü yapılarak materyalin tekrar kullanılabilirliği test edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.21'de verilmiştir. Çizelge 4.21'den görüldüğü gibi 5. tekrar kullanımda adsorpsiyon oranı yaklaşık %7,8, adsorpsiyon kapasitesi ise yaklaşık %6,36 oranında düşmüştür. Adsorpsiyon oranlarındaki bu azalma öncelikle batch teknikle çalışmanın sonucu olarak, adsorbent materyalinin santrifüjü ve filtrasyonu sonucu kütle kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu deneylerde 50 mgL^{-1} Cr^{6+} iyonları için, %0,06 a/h gibi oldukça düşük TiO_2 -PEI-GA oranları kullanılmıştır. Bu nedenle sentezlenen TiO_2 -PEI-GA'nin doldurulduğu ve SPE amacıyla kullanıldığı kolonlar için de tekrar kullanılabilirlik ayrıca test edilmiştir. Bu şekilde filtrasyon yoluyla oluşabilecek kütle kayıplarının azaltılması hedeflenmiş ve tekrar kullanılabilirlik sayısı artırılmaya çalışılmıştır.

Wang ve ark. (2020) Cr^{6+} 'nın sulu çözeltiden adsorpsiyonu için polietilenimin (PEI) ile modifiye edilmiş paligorskit (Pal) hazırlamışlar ve FTIR, TGA, kullanarak karakterize etmişlerdir. PEI'nin modifikasyonun, Cr^{6+} 'nın adsorpsiyon performansını arttırdığını ve amino gruplarının adsorpsiyonda aktif rol oynayan fonksiyonel gruplar olduğunu belirtmişlerdir. Pal-PEI materyalinin tekrar kullanılabilirlik çalışmasını yaptıklarında 4 tekrar sonucunda yaklaşık %75 oranında geri kazanım elde ettiklerini ve bu değerin iyi olduğunu açıklamışlardır [233]. Buna karşılık bu tez kapsamında hazırlanan TiO_2 -PEI-GA ile 5. kullanım döngüsünde %92 verimle tekrar kullanılabilirlik sağlanmıştır ki sonraki bölümlerde verilen SPE kolonlarında bu 10. kullanıma kadar mümkün olmuştur.

Adsorpsiyon İzotermlerinin Yorumlanması; TiO_2 -PEI-GA materyali ile Cr^{6+} iyonlarının adsorpsiyon izotermine Şekil 4.16' da verilen Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu görülmektedir. Langmuir izoterm modeli, sulu Cr^{6+} iyonlarının, adsorbent üzerinde homojen tek tabakalı adsorpsiyon yaptığı varsayımını göstermektedir. TiO_2 -PEI-GA materyali ile Cr^{6+} adsorpsiyonu kinetiği incelendiğinde (Şekil 4.17) pseudo ikinci derece hız denkleminde daha uygun olduğu görülmüştür. Pseudo birinci derece hız kinetik modeli genellikle fizisorpsiyon sürecini karakterize etmek için kullanılırken, pseudo ikinci derece hız kinetik modeli genellikle kemisorpsiyon için kullanılır [207].

$CrO_4^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ 'nın TiO_2 -PEI-GA İle Adsorpsiyon Mekanizması: Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için X-Işınları Photo Elektron Spektroskopisi (**XPS**) analizleri yapıldı ve bağlanma enerjilerine bağlı olarak adsorpsiyon mekanizması verilmeye çalışıldı. **XPS** ölçümleri ile malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak, yüzeydeki atomlardan elektronların sökülmesi ile fotoelektronları oluşturulur. Oluşan fotoelektronlar elektron analizöründe ölçülerek elektron bağlanma enerjileri belirlenir. Şekil 5.5'de, TiO_2 -PEI-GA'nin doğrudan ve Cr^{6+} iyonlarını adsorpsiyonundan sonra süzülüp, kurutularak alınan XPS sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.5: TiO₂-PEI-GA'nin CrO₄²⁻→Cr⁶⁺ adsorpsiyonuna ait XPS analizleri

Şekil 5.5’de Cr2p (576 eV) ve Cr2p (585 eV) piklerinin görünümü, Cr⁶⁺’nın TiO₂-PEI-GA’ye iyi adsorbe olduğunu göstermektedir. 283, 398, 457 ve 529 eV’lik bağlanma enerjiler ise TiO₂-PEI-GA ve TiO₂-PEI-GA-Cr’un sırasıyla N1s, C1s, Ti2p ve O1s atomlarına aittir. N1s atomlarının görünümü ayrıca PEI’nin TiO₂’e başarıyla modifiye edildiğini göstermektedir. Şekil 5.5’deki yüksek çözünürlüklü XPS profili, adsorpsiyondan sonra Cr türlerinin TiO₂-PEI-GA yüzeyinde iki farklı değerlikte bulunduğunu göstermektedir. 585 eV ve 576 eV’lik bağlanma enerjilerindeki Cr2p1 pik noktaları, sırasıyla Cr⁶⁺ ve Cr³⁺’e ait bağlanma enerjileridir. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, N1s’lerin 398 ve 400 eV’deki iki güçlü pik noktasının TiO₂-PEI-GA ’deki (=N-) ve (-NH₂) PEI gruplarına ait olduğunu gösterir. Şekil 5.5’deki (Cr⁶⁺ adsorpsiyonundan sonra), 398 eV’de gözlemlenen yeni tepe, protonlanmış bir amin grubuna (-NH₃⁺) karşılık gelir. Ayrıca, =N- piki, Cr⁶⁺ adsorpsiyonundan sonra bağlanma enerjisinde bir değişiklik göstermiştir. Bu değişiklikler muhtemelen adsorpsiyondan sonra amino gruplarının yüzey modifikasyonundan kaynaklanmaktadır. Yukarıdaki bulgular, düşük pH değerlerinde TiO₂-PEI-GA’nin yüzeyinde protonasyon yoluyla amin aktif bölgelerinin oluştuğunu ve negatif yüklü kromat iyonlarıyla etkileşim halinde olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak CrO₄²⁻→Cr⁶⁺’nın, TiO₂-PEI-GA adsorbent materyali ile uzaklaştırılması için önerilen mekanizma aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

✓ TiO₂-PEI-GA ’nin amin grupları düşük pH değerlerinde protonlanır ve (-NH₃⁺) oluşur ve öncelikle çözelti ortamında krom iyonlarının kaynağı olan negatif yüklü CrO₄²⁻ iyonları ile elektrostatik çekim gerçekleşir.

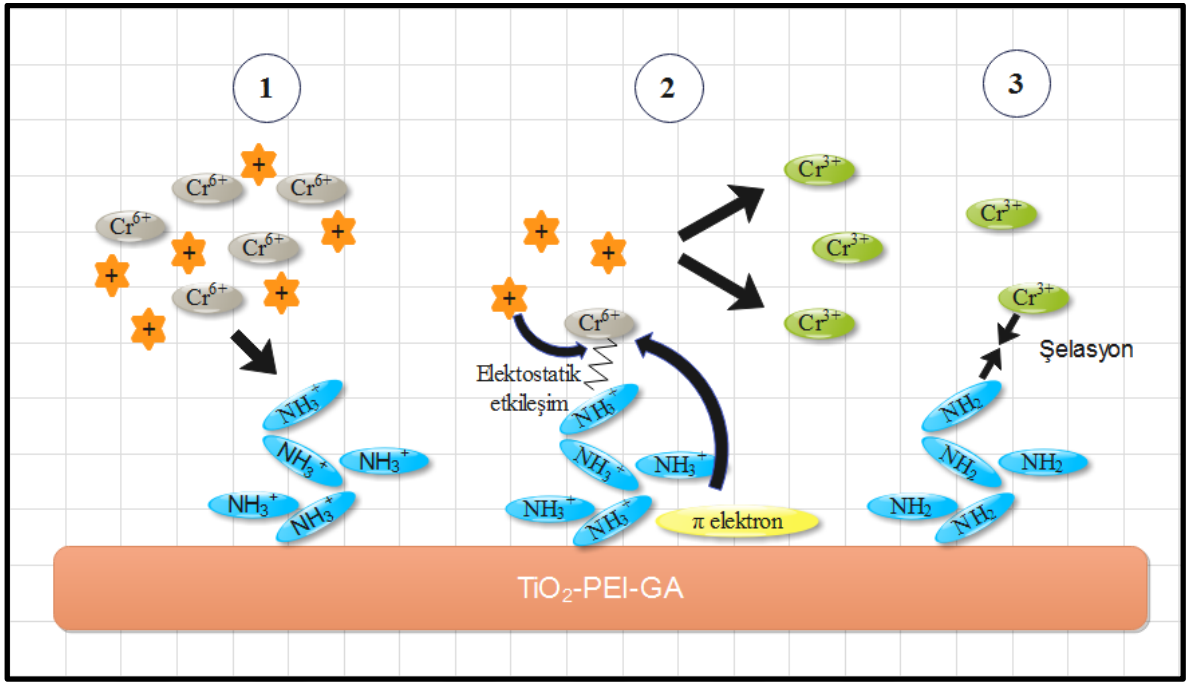


TiO₂-PEI-GA ’nin amin gruplarının düşük bir pH’da kolayca protonlandığı göz önüne alındığında, TiO₂-PEI-GA’ye kromat iyonlarının adsorpsiyonunda itici güç öncelikle elektrostatik çekimdir.

✓ Adsorplanan Cr⁶⁺, kısmen Cr³⁺’e indirgenebilir ve indirgeme reaksiyonları (amin gruplarından elektron transferi) yoluyla TiO₂-PEI-GA yüzeyi üzerinde gerçekleşir.



Bütün bu sonuçlar amino gruplarının CrO₄²⁻ dolayısıyla Cr⁶⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda çok önemli rol oynadığını göstermektedir [235]. Şekil 5.6’da CrO₄²⁻→Cr⁶⁺ iyonlarının, TiO₂-PEI-GA ile uzaklaştırmasına ilişkin mekanizma ayrıca şematik olarak verilmiştir.



Şekil 5.6: $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile Cr^{6+} uzaklaştırma mekanizmasının şematik gösterimi [236]

Krom İyonlarının Adsorpsiyonuna Yönelik Sonuçların Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırılması; Literatür özetinde ayrıntılı olarak verilen bazı çalışmalar Çizelge 5.4'te yer almıştır. Literatürde yer alan bu çalışmalar mevcut çalışmayla değerlendirildiğinde; diğer çalışmalara göre tez kapsamında sentezlenen materyalin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek, kullanılan adsorbent miktarının daha düşük, çalışılan sürenin çoğu çalışmadan daha kısa olduğu görülmektedir. Ayrıca, aşağıda yer alan çalışmaların çoğu sadece Cr iyonlarının adsorpsiyonu üzerinedir ve adsorbentler multi fonksiyonel amaçla kullanılmamışlardır.

Çizelge 5.4: Literatürde yer alan farklı adsorbentlerle Cr iyonu adsorpsiyonu çalışmalarının ortam koşulları ve adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Cr'un Optimum Adsorpsiyon Koşulları	Cr'un Adsorpsiyon Kapasitesi	Kaynak
Bio-chars materyali	pH: 1,50 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 120 dk Kirlilik derişimi: 25 mg/L Kirlilik hacmi: 50 mL	9.97 mgg ⁻¹	Deveci ve diğ. (2013)
Amino fonksiyonlaştırılmış mezopor silika (NN-Silika) materyali	pH: 3,30-3,80 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 480 dk Kirlilik derişimi: 25 mg/L Kirlilik hacmi: 100 ml	3.32 mmolg ⁻¹	Li ve diğ. (2008)
Fuel oil bazlı endüstriyel jeneratörlerinde üretilen karbon bulamacı materyali	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 4 g Adsorpsiyon süresi: 70 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 1000 ml	15.24 mgg ⁻¹	Vinod K. Gupta, (2010)
Karbonla aktive edilmiş hurma kabuğunun düşük molekül ağırlıklı PEI ile modifikasyonu ile üretilen materyali	pH: 3,00-4,00 Adsorbent miktarı: 7.84 mg PEI/g Kirlilik derişimi: 200 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	20.50 mgg ⁻¹	Owlad ve diğ. (2010)
Dodesilamin modifiye sodyum montmorillonit materyali	pH: 2,50 Adsorbent miktarı: 0,5 g Adsorpsiyon süresi: 30 dk Kirlilik derişimi: 10 mg/L Kirlilik hacmi: 25 ml	23.69 mgg ⁻¹	Kumar ve diğ.. (2012)
Etilendiamin ile modifiye edilmiş çapraz bağlı manyetik kitosan reçinesi (EMCMCR) materyali	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 0,5 g Adsorpsiyon süresi: 60 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 100 ml	51.813 mgg ⁻¹	Hu ve diğ. (2011)
Çamur Materyali	pH: 3,00 Adsorbent miktarı: 250 mg Adsorpsiyon süresi: 105 dk Kirlilik derişimi: 10 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	3.91 mgg ⁻¹	Selvaraj ve diğ. (2003)
Karbon Yüklenmiş Talaş Materyali	pH: 3,00 Adsorbent miktarı: 400 mg Adsorpsiyon süresi: 180 dk Kirlilik derişimi: 100 mg/L Kirlilik hacmi: 100 ml	9.2 mgg ⁻¹	Garg ve diğ. (2004)
K/alüminyum-lantan karışık oksihidroksit (CSALMOH) materyali	pH: 4,00-5,00 Adsorbent miktarı: 20mg Adsorpsiyon süresi: 30 dk Kirlilik derişimi: 200 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	78.90 mgg ⁻¹	Preethi ve diğ. (2017)
ZrO ₂ ·nH ₂ O materyali	pH: 2,00 Adsorbent miktarı: 100 mg Adsorpsiyon süresi: 60 dk Kirlilik derişimi: 200 mg/L Kirlilik hacmi: 50 ml	66 mgg ⁻¹	Rodrigues ve diğ. (2010)
TiO ₂ -PEI-GA materyali	pH: 3,00 Adsorbent miktarı: 5 mg Adsorpsiyon süresi: 45 dk Kirlilik derişimi: 50 mg/L Kirlilik hacmi: 25 ml	156,00 mgg ⁻¹	Tez çalışması

Ayrıca Çizelge 4.21'den görüldüğü gibi batch teknikle, 3 M NaOH desorpsiyon çözeltisinin kullanılmasıyla, TiO₂-PEI-GA'in 5 tekrara kadar krom iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabileceği görülmektedir.

5.2.2 TiO₂-PEI-GA ile bazı boyar maddelerin ve tannik asitin fotokatalitik giderimine ilişkin sonuçlar

Foto Fenton, O₃/H₂O₂, Fenton, fotokatalizörler (ZnO, TiO₂) gibi ileri oksidasyon teknikleri, azo boyar maddeleri başta olmak üzere tekstil boyar maddeleri, pestisitler, ilaç kalıntıları, vd. dirençli organik kirliliklerin atık sulardan giderimi için kullanılan en etkili tekniklerdir. Özellikle TiO₂, heterojen bir fotokatalizör olarak, yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip olması, fotokatalitik aktivitesi, ekonomik olması ve sucul canlılar için toksitesinin düşük olmasından dolayı yaygın olarak kullanılan ve halen üzerinde en fazla çalışılan yarı iletkenidir. Bununla birlikte, düşük kuantum verimliliği ve ~3.2 eV'lik geniş bant aralığı nedeniyle güneş ışığının yaklaşık %4'ünü kapsayan UV ışık tarafından uyarılabilmesi, TiO₂'in pratik uygulamalarını sınırlamaktadır. TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini artırmak ve görünür ışık altında da aktif hale getirmek için en etkili yol metal veya ametal katkılama "doped" ve morfolojisini değiştirmektir. Ayrıca, TiO₂ nanoparçacıkları, aktif karbon, grafen oksit, diğer yarı iletken metal oksitler ve polimerler başta olmak üzere farklı bileşiklerle birlikte hibrid materyaller oluşturmak üzere sentezlenir ve böylece fotokatalitik aktivite görünür bölgeye kaydırılabilir [156].

Bu tez kapsamında; adsorpsiyon özelliğinin yanında ayrıca fotokatalitik özellik gösteren inorganik-organik hibrid bir materyal olan TiO₂-PEI-GA hazırlanmış ve hem UV ışık hem de görünür ışık altında bazı boyar maddelerin ve tannik asitin fotokatalitik yıkımı için test edilmiştir.

Çizelge 5.5: Optimum adsorpsiyon koşullarında TiO₂-PEI-GA ile bazı organik kirliliklerin UV ışık ve görünür ışık altında fotokatalitik yıkım oranları (25 mL, 20 mgL⁻¹ boya, 25 mL, 50 mgL⁻¹ tannik asit, ortam pH= 3, %0,06 a/h katalizör, karanlıkta bekletme= 30 dk, ışınlama süresi: 240 dk) (n=3 için X_{ort}±s).

Kirlilik	UV ışık altında yıkım,%	Görünür ışık altında yıkım,%
Reaktif Black 5	99,16±0,47	97,38±1,12
Metilen Mavisi	98,54±0,35	81,21±1,67
Rodamin B	99,03±0,33	96,24±0,42
Tannik asit	95,66±0,39	99,19±0,31

Tez kapsamında, adsorpsiyon çalışmaları birincil öncelik olduğu için adsorpsiyon koşullarının optimize edildiği deneysel şartlarda, TiO₂-PEI-GA ile ayrı ayrı RB5, MM, RhB ve tannik asitin fotokatalitik yıkım oranları Çizelge 5.5’de verilmiştir. Ayrıca literatürde yer alan TiO₂-polimer içerikli farklı fotokatalizörlerle boya yıkım çalışmalarına ait bazı sonuçlar Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6: Literatürde yer alan TiO₂-polimer içerikli farklı fotokatalizörlerle boya yıkım çalışmalarına ait bazı sonuçlar

Fotokatalizör	Uygulanan Kirlilik	Giderim Oranı	Kaynak
NanoTiO₂@polifloren kompozit	75 mL çözeltide Malahit Yeşili; 6x10 ⁻⁵ M Rodamin B; 6x10 ⁻⁵ M	Görünür ışık altında Malahit Yeşili; 1,5 saatte %99,5 Rodamin B; 0,5 saatte %100	Bai ve diğ. (2020)
TiO₂/Poliakrilamit kompozit	200 mL, 20 mgL ⁻¹ Metil Oranj	UV ışık altında, %88	Tang ve diğ. (2007)
Polianilin//TiO₂ kompozit	50 mL, 10 mgL ⁻¹ Metilen mavisi	Görünür ışık altında 3 saat, %95,41	Wang ve diğ. (2010)
Polivinilalkol/ TiO₂ ve Polietilenglikol/ TiO₂ kompozit	400 mL, 20 mgL ⁻¹ Acid Black	UV ışık altında PVA/TiO ₂ ile; % 55,46 giderim PEG/TiO ₂ ile; % 62,82 giderim	Tekin ve diğ. (2020)
Poli(fenilpropenler trans-anetol+N-fenilmaleimidin)/ TiO₂ kompozit	50 mgL ⁻¹ Rodamin B 100 mgL ⁻¹ Tetrasiklin	UV ışık altında Rodamin B; 2 saatte % 95 Tetrasiklin ; 2 saatte % 97	Li ve diğ. (2021)
Polianilin-TiO₂ nanokompozit	10 mgL ⁻¹ , Reaktif Black 5	Görünür ışık altında 3 saatte, %96	Jamat ve diğ. (2017)
TiO₂/rGO/polimer kompozit	100 mL, 8 mgL ⁻¹ Rodamin B	Görünür ışık altında 0,5 saat, % 96	Fang ve diğ. (2015)
Polianilin-TiO₂ nanokompozit	100 mL’de, 50 mgL ⁻¹ Reaktif Mavi 19	UV ışık altında, 2 saatte % 93,5 Görünür ışık altında 2 saatte, % 100 giderim	Kalikeri ve diğ. (2018)
Politiyofen//TiO₂ kompozit	300 mL’de 40 mgL ⁻¹ Metil oranj	Görünür ışık altında Metil oranj; ; 3,5 saatte %100 yakın giderim	Zhu ve diğ. (2010)
TiO₂-PEI-GA	25 mL çözeltide 20 mgL⁻¹ Rodamin B 20 mgL⁻¹ Reaktif Black 5 20 mgL⁻¹ Metilen Mavisi 50 mgL⁻¹ Tannik asit	UV ve görünür ışık altında 4 saatte %95’in üzerinde	Tez çalışması

Çizelge 5.5 de görüldüğü gibi, optimum adsorpsiyon koşullarında, TiO_2 -PEI-GA ile hem UV ışık hem de görünür ışık altında, 4 saat içerisinde organik kirliliklerin neredeyse tamamı fotokatalitik olarak parçalanmaktadır. Sadece metilen mavisi görünür ışık altında %81,27 oranıyla diğerlerine göre daha az fotokatalitik yıkıma uğramıştır. Sürenin uzatılması durumunda MM için de %90'nın üzerinde fotokatalitik yıkım sağlanabilir. Ayrıca Çizelge 5.5'de, literatürde yer alan diğer çalışmalarla karşılaştırılmalı sonuçlar verilmiştir ve tez kapsamında sentezlenen TiO_2 -PEI-GA materyalinin hem UV hem de görünür bölge ışık altında oldukça yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiği ve diğer TiO_2 /polimerik materyallerle rekabet edebilecek performansta olduğu görülmüştür.

5.2.3 Cr^{6+} iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi amacıyla SPE sonuçları

Nanomalzemeler geniş yüzey alanları nedeniyle çok sayıda aktif adsorpsiyon bölgelerine sahiptirler ve bu nedenle özellikle uygun fonksiyonel gruplarla modifiye edildiklerinde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sağlayabilirler. Bu özellikleriyle nanoyapılı malzemeler, analitik açıdan katı faz ekstraksiyonu (SPE) için iyi birer alternatiftir ve eser elementlerin ve türlerinin önderiştirmesi için uygulama potansiyelleri oldukça yüksektir. Nano boyuta sahip metaller veya metal oksitler, seramikler, polimerik malzemeler veya kompozit malzemeler SPE için üzerinde yaygın çalışılan materyallerdir [208]. SPE'ya yönelik malzemelerin hazırlanması; özellikle çevre, gıda ve biyolojik örneklerde eser ve ultra eser elementlerin veya türlerinin ya da organik bileşenlerin (pestisit kalıntıları, ilaç kalıntıları, vitaminler, metabolitler vd.) analizi, ürün kalitesi, çevre kirliliği, gıda güvenliği ve insan sağlığının değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Tez kapsamında yapılan SPE çalışmalarında; kolonlar hazırlanırken analit iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı için öncelikle kolona doldurulacak TiO_2 -PEI-GA miktarı belirlenmiştir. Çizelge 4.23'de görüldüğü üzere 0,15 g TiO_2 -PEI-GA ile hazırlanan kolonlarda Cr^{6+} iyonu adsorpsiyonu en yüksek verimle sağlanmıştır.

SPE çalışmalarında analit derişiminin etkisini görmek amacıyla $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ ve 1 mgL^{-1} Cr^{6+} çözeltileri ayrıca 0,1 g ve 0,15 g TiO_2 -PEI-GA içeren kolonlardan geçirilmiştir. Çizelge 4.24'te sonuçlar incelendiğinde, $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonu derişimine bağlı olarak kolona doldurulan materyal miktarının adsorpsiyon üzerinde etkili olduğu görüldü. Analit iyonlarının düşük derişimleri için düşük materyal miktarları etkili olurken yüksek derişimlerdeki analit iyonlarının geri kazanımları için daha yüksek miktarlarda adsorbentle çalışılması gerektiği görülmektedir.

Alevli AAS cihazıyla tayin sınırının altında kalan Cr^{6+} iyonu derişimleri için, sentezlenen $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ 'in SPE için uygunluğu öncelikle model çözeltilerle belirlendi. 250 mL hacimde 0,025; 0,05; 0,10 mgL^{-1} $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ içeren model çözeltiler, 1 mLdk^{-1} akış hızıyla $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ 'in içeren kolonlardan geçirildi. Kolona tutunmuş olan Cr^{6+} iyonları; 5 mL, 3 M NaOH elüsyon çözeltisinin 0,5 mLdk^{-1} akış hızıyla kolondan geçirilmesiyle elüe edildi. Çizelge 4.26'dan da görüldüğü gibi, her üç derişim için de yaklaşık 48 kat önderiştirme değeri elde edilmiştir. Böylece FAAS cihazında tayin için, dedeksiyon limitinin altında kalan krom iyonları uygun önderiştirme oranı ile $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile doldurulmuş SPE kolonlarında önderiştirme yapılarak alınmıştır.

Metodun Doğruluğunun Standart Referans Madde (SRM) İle Belirlenmesi; SPE için geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, NIST 1547 peach leaves ve GBW07605 tea leaves standart referans maddeleri kullanıldı. Sertifikalı katı materyaller için Çizelge 3.9'da verilen mikrodalga çözünürleştirme programı uygulandı. Elde edilen her bir referans maddeyi içeren asidik çözeltiler, $\text{TiO}_2\text{-PEI-GA}$ ile doldurulmuş SPE kolonlarından geçirildi ve adsorbe olan $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ iyonları, 1M NaCl+1M NH_3 elüsyon çözeltisi ile desorbe edildi ve elüsyon çözeltisindeki krom iyonları FAAS ile tayin edildi. Çizelge 4.27'den de görüldüğü gibi standart referans materyallerden krom iyonlarının geri kazanım verimleri %95'in üzerinde bulunmuştur. Tübitak tarafından üretilen sertifikalı atık su referans materyalleri SPE kolonlarından geçirilmiş ve yine 1M NaCl+1M NH_3 elüsyon çözeltisine geçen krom iyonları FAAS ile tayin edilmiştir. Çizelge 4.27'de verilen, krom iyonlarının geri kazanım ve önderiştirme faktörlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

SPE Kolonlarının Tekrar Kullanılabilirliği; Literatürde farklı materyaller kullanılarak hazırlanan SPE kolonlarının, krom iyonlarını adsorpsiyonunu sonucu hesaplanan önderiştirme faktörü ve adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge. 5.7: Literatürde yer alan farklı materyallerle hazırlanan SPE kolonlarının Cr^{6+} iyonu için önderiştirme faktörü ve adsorpsiyon kapasiteleri

Materyal	Önderiştirme Faktörü	Adsorpsiyon kapasitesi, mgg^{-1}	Kaynak
Amino/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	94	30.1	Munonde ve diğ. (2017)
PANI/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$	40	14.8	Seidi ve diğ. (2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$	200	6.0	Kazemi ve diğ. (2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr(VI)}$ - IIPs	98	2.49	Qi ve diğ. (2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{IL}$	112	11.5	Karimi ve diğ. (2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEPA}$	125	370.4	Yao ve diğ. (2017)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SDX G-150}$	40	26.8	Filic ve diğ. (2019)
PAN-modifiye nano TiO_2	62.5	18.57	Yang ve diğ. (2004)
Nano TiO_2	50	7.6	Liang ve diğ. (2003)
Modifiye nano TiO_2	50	9.58	Liang ve diğ. (2003)
Kromotropik asit ile kaplanmış Nano Al_2O_3	75	11.3	Ramesh ve diğ. (2007)
Nano Al_2O_3	50	13.6	Yin ve diğ. (2005)
SiO_2 üzerinde Nano ZrO_2	100	2.36	Ren ve diğ. (2007)
TiO_2-PEI-GA materyali	48,4	156,0	Tez çalışması

Çizelge 5.7’de görüldüğü gibi SPE kolonlarının tekrar kullanılabilirlikleri 5 mL 1M NaCl+1M NH_3 desorpsiyon çözeltisiyle sağlanabilmiş ve Çizelge 4.25’te görüldüğü gibi 10 tekrar sonucunda yaklaşık %2,8 oranında geri kazanım kaybı görülmüştür. Yeniden kullanılabilirlik açısından materyalin son derece kararlı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.7’da literatürle karşılaştırmalı verilen sonuçlar, tez kapsamında sentezlenen TiO_2 -PEI-GA materyalinin SPE amacıyla kullanılan diğer materyallerle rekabet edebilecek durumda olduğunu, hatta önderiştirme faktörünün çoğu materyale yakın, adsorpsiyon kapasitesinin ise $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TEPA}$ hariç diğer materyallerden oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

5.2.4 TiO₂-PEI-GA materyalinin antimikrobiale etkisinin belirlenmesi

Mikrobiyal kontaminasyon; sağlık ekipmanları, gıda paketleme ve depolama, su arıtma sistemleri ve ev temizliği gibi insan sağlığı ile ilgili pek çok sektörü büyük ölçüde ilgilendirmektedir. Bu alanlarda zararlı mikroorganizmaların varlığı çeşitli enfeksiyon ve hastalıklara yol açmaktadır. Mikroorganizmaların giderimi için hipoklorit, hidrojen peroksit, kuaterner amonyum bileşikleri, gümüş tuzları veya diğer reaktif oksijen türleri gibi pek çok dezenfektan kullanılmasına rağmen bu reaktiflerin kısa süreli etkileri ve çevresel güvenlikleri kullanımlarını sınırlandırmaktadır. İstenen biyolojik ve fizikokimyasal etkileri sağlayabilmek için modifiye edilmiş polimerler ve nano materyaller üzerine çalışmalar devam etmektedir. Antimikrobiyal polimerler, bir yüzey veya çevredeki mikroorganizmaların üremesini etkileyen malzemelerdir [19].

Materyallerin kendisinin antimikrobiale etkisinin olabileceği gibi çözelti ortamında fotokatalitik özellik göstererek indirekt yolla da fotokatalitik etki gösterebilirler. Tez kapsamında sentezlenen materyallerin antimikrobiyal etkinliğini belirleyebilmek için sentezlenen TiO₂, TiO₂-PEI ve TiO₂-PEI-GA materyallerinin antimikrobiale özellikleri ayrı ayrı araştırılmıştır. Bu amaçla 4 farklı mikroorganizma seçilerek minimum inhibe edici konsantrasyon (**MİK**) değerlerine bağlı olarak antimikrobiale etkileri belirlenmiştir. **MİK**, belirli bir süre içinde ve belirli koşullar altında (normalde mikroorganizmanın optimal üreme koşulları) bir mikroorganizmanın üremesini tamamen inhibe eden bir antimikrobiyal ajanın en düşük konsantrasyonu olarak tanımlanır.

Çizelge 5.8: TiO₂-PEI-GA'ın bakteri ve mayalar üzerinde MİK değerleri, µgmL⁻¹

Maddeler	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>	<i>C. tropicalis</i>
TiO ₂	>5000 µgmL ⁻¹	>5000 µgmL ⁻¹	39 µgmL ⁻¹	156 µgmL ⁻¹
TiO ₂ -PEI	>5000 µgmL ⁻¹	>5000 µgmL ⁻¹	78 µgmL ⁻¹	156 µgmL ⁻¹
TiO ₂ -PEI-GA	>5000 µgmL ⁻¹	>5000 µgmL ⁻¹	78 µgmL ⁻¹	156 µgmL ⁻¹

MİK değerleri incelendiğinde (Çizelge 5.8) materyallerin bakteriler üzerine önemli bir antimikrobiyal etkisi izlenmezken, *C. albicans* ve *C. tropicalis* üzerine antimikrobiyal etkileri belirlenmiştir. Mayalar arasında *C. albicans*'a karşı daha yüksek bir antifungal etki gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.9'de literatür çalışmalarıyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.9: Literatürde yer alan TiO₂ içerikli bazı materyallerin antimikrobal çalışmaları

Materyal	Antimikrobiaaller	Etki oranı	Kaynak
Sodyum Hiyaluronat-TiO ₂	<i>Aspergillus niger</i>	Işık altında 28°C'de 48 saatlik inkübasyondan sonra iyi bir antifungal etki	Safaei ve diğ. (2017)
TiO ₂ / Poli(laktik asit) kompozit	<i>Escherichia coli</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> ,	2 saat UVA ışıması altında, <i>E. Coli</i> , bakterilerin %94'ünü, <i>Aspergillus fumigatus</i> 'a karşı %99,99 etkin	Fonseca ve diğ. (2015)
Polimer içerisine dağıtılmış Cu/TiO ₂ kompozit	<i>Escherichia coli</i>	2 saat'te, <i>E. Coli</i> , üzerinde %100 etkin	Wei ve diğ. (2014),
Titanyum dioksit (TiO ₂) filmler ve TiO ₂ /SiO ₂ aerogeller	<i>Bacillus subtilis</i> ve <i>Escherichia coli</i>	Titania-aerogellerin ve nano TiO ₂ filmin üstün bakterisidal özellik	Yaung ve diğ. (2009)
Poliüretan-ester amid/TiO ₂ Nanokompozitler	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Bacillus pasteurii</i> , <i>Fusarium solani</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Aspergillus niger</i> .	27°C'de 48 saatlik inkübasyondan sonra <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Escherichia coli</i> , <i>Bacillus pasteurii</i> , için ve 30°C'de 72 saatlik inkübasyonda yüksek etki	Shaik ve diğ. (2014)
Sodyum aljinat ve polianilin (SA/PANi) /TiO ₂) kompozitleri	<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Candida albicans</i> , <i>Escherichia coli</i>	Antimikrobal olarak yüksek etkinlik	Abutalib ve diğ. (2020),
Polidimetil siloksan/TiO ₂ /grafen oksitin 8 adet farklı oranlarda kompozitleri	<i>Candida albicans</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Enterococcus faecalis</i>	°C'de 24 saatte, kompozitlerden 3'ü çok iyi antibakteriyel aktivite gösterirken, bir tanesi ise iyi bir antifungal aktivite	Correa ve diğ. (2016)
Kitosan/nano-titanyum dioksit (CTS/TiO ₂) kompozit	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> , <i>Cladosporium oxysporum</i> , <i>Penicillium steckii</i>	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> ve <i>Cladosporium oxysporum</i> , için %100, <i>Penicillium steckii</i> için ise %75,4 oranında aktivite.	Xing ve diğ. (2021),
TiO ₂ -PEI-GA	<i>Candida albicans</i> , <i>Candida tropicalis</i>	Antifungal olarak yüksek etkinlik	Bu çalışma

5.2.5 TiO₂-PEI-GA'in bifonksiyonel özelliğine ilişkin sonuçlar

Sentezlenen TiO₂-PEI-GA'in aynı anda hem adsorpsiyon hem de fotokatalitik işlevini göstermek amacıyla; tannik asit ve CrO₄²⁻ → Cr⁶⁺ iyonlarını içeren çözeltiler, solar box içerisinde görünür ışık altında 120 dk ışınlanmıştır.

Çizelge 5.10: TiO₂-PEI-GA ile aynı ortamda bulunan tannik asitin fotokatalitik, krom iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimine ait sonuçlar (25 mL 50 mgL⁻¹ Cr⁶⁺ ve 50 mgL⁻¹ tannik asit içeren çözelti, pH 3, katalizör miktarı=% 0,06 a/h, karanlıkta bekletme süresi: 30 dk, ışınlama süresi 120 dk) (n=3 için X_{ort}±s)

Çözelti ortamı	Görünür bölge ışık altında tannik asitin yıkım, %	Cr ⁶⁺ iyonlarının Ads, %
Tannik Asit+ CrO ₄ ²⁻	99,38±0,32	96,75±0,27

Çizelge 5.10'da görüldüğü gibi tannik asit ve krom iyonlarını içeren çözeltiye TiO₂-PEI-GA, eklenip, solar box içerisinde görünür bölge ışık altında, 2 saat ışınlığında tannik asitin neredeyse tamamı parçalanmıştır.

Daha önce Çizelge 4.29’da verilen sonuçlarla karşılaştırıldığında ortamda krom iyonları yokken sadece tannik asitin bulunduğu ortamda bu giderim oranına ancak 4 saatin sonunda ulaşılabilmiştir. Çizelge 5.9’daki sonuçlara bakıldığında kristal kafes yapısına sentez aşamasında krom iyonları katkılanmamış olmalarına rağmen, çözelti ortamında bulunan krom iyonları dahi “doped” etkisi yapmıştır. Buna bağlı olarak 4 saat olan fotokatalitik yıkım süresi 2 saate düşmüş böylece TiO_2 ’in kuantum verimini artırmıştır. Ayrıca yapıya PEI’nin girmesi ametal doped etkisi yaparak TiO_2 ’in görünür bölge ışık altında fotokatalitik etkinliğini arttırmıştır.

5.3. Sonuç

Tez kapsamında;

✓ Yapısında TiO_2 içeren 3 adet materyal sentezlenmiştir. Bunlar TiO_2 , TiO_2 -PEI ve TiO_2 -PEI-GA’dır. TiO_2 , fotokatalitik çalışmalarda en etkin fotokatalizör olduğu için seçilmiştir. TiO_2 sentezlenirken ortama PEI ve GA eklenerek, inorganik/organik hibrid bir malzeme hazırlanmıştır. Anataz TiO_2 ’in, UV bölgede etkin olmasına rağmen görünür bölgede çok az etkin olması en büyük dezavantajıdır. TiO_2 sentezlenirken ortama PEI katılmasının birden fazla amacı vardır. Birincisi; TiO_2 ’in sadece UV bölgede değil, aynı zamanda görünür bölgede de aktif bir fotokatalizör olmasını sağlamak, ikincisi çalışmanın birincil önceliğini oluşturan anyonik karakterdeki Cr^{6+} iyonlarının sulu çözelti ortamından adsorpsiyonunu sağlamaktır. Ayrıca PEI’nin TiO_2 ’e modifikasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Materyaller sentezlenirken ortama GA eklemenin amacı ise TiO_2 yüzeyinde tutunan PEI’ni çapraz bağlarla bağlayarak TiO_2 -PEI-GA materyalinin daha dayanıklı olmasını sağlamaktır. Fakat ortama çapraz bağlayıcı olarak fazla GA eklenmesi PEI’nin amino gruplarını kapatacağı ve adsorpsiyon kapasitesini düşürebileceğinden optimum oranda eklenmesi gereklidir.

✓ Sentezlenen materyallerin karakterizasyonu yapılarak fiziksel özellikleri hakkında bilgiler edinilmiştir. Böylelikle materyallerin nanoboyutta, yüzey alanı büyük ve mezogözenekli, fotokatalitik olarak aktif özellikleri taşıyan ve adsorpsiyon çalışmaları için yüzey özellikleri uygun olduğu görülmüştür. Ön çalışmalar sonucunda adsorpsiyon ve fotokatalitik özellikleri en iyi olan TiO_2 -PEI-GA materyal ile çalışmalara devam edilmiştir.

Materyal	XRD	Bet yüzey alanı, m ² g ⁻¹ Gözenek Hacmi, cm ³ g ⁻¹ Gözenek Boyutu, Å	Hidrodinamik Çap, nm	E _{bg} , eV
TiO₂	Anataz, 9,6 nm	231,1299 0,247837 42,8914	447,7	3,49
TiO₂-PEI	Anataz, 10,2 nm	225,5616 0,262738 72,8188	458,7	3,35
TiO₂-PEI-GA	Anataz, 11,5 nm	185,7833 0,223460 69,3997	825,0	2,95
Degussa P25	% 80 Anataz %20 Rutil 50 nm	54,50 0,2500 175,00	-	3,15

✓ TiO₂-PEI-GA materyali kullanılarak batch teknikle CrO₄²⁻→Cr⁶⁺ iyonlarını adsorpsiyon ile ortamdaki maksimum oranda uzaklaştırmak için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Materyalin adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir.

TiO ₂ -PEI-GA materyali	pH: 3,00 Adsorbent miktarı: 5 mg Adsorpsiyon süresi: 45 dk Kirlilik derişimi: 50 mg/L Kirlilik hacmi: 25 ml	156,00 mgg ⁻¹
------------------------------------	---	--------------------------

✓ TiO₂-PEI-GA materyalinin fotokatalitik çalışmaları Tannik asit, Rodamin B, Reaktif Black 5 ve Metilen Mavisi üzerinde denenmiştir. Fotokatalitik olarak etkin bir materyal olduğu belirlenmiştir.

Kirlilik	UV ışık altında yıkım,%	Görünür ışık altında yıkım,%
Reaktif Black 5	99,16±0,47	97,38±1,12
Metilen Mavisi	98,54±0,35	81,21±1,67
Rodamin B	99,03±0,33	96,24±0,42
Tannik asit	95,66±0,39	99,19±0,31

✓ TiO₂-PEI-GA materyalinin ayırma ve önderiştirme verimliliğinin incelenmesi için SPE kolon çalışmaları yapılmış ve NIST 1547, GBW08513sertifikalı referans materyaller, atık su referans ve model atık su üzerinde Cr⁶⁺ iyonlarına karşı etkinliği incelenmiştir. TiO₂-PEI-GA materyali ile hazırlanan SPE kolonun yüksek ayırma ve önderiştirme özelliğine sahiptir.

SRM	Referans değer, mgkg ⁻¹	Spike edilen miktar, mgkg ⁻¹	Bulunan değer, mgkg ⁻¹	Geri kazanımı, %
NIST 1547	1,000	1,000	1,94	97,14±0,32
GBW08513	2,000	1,000	2,83	96,11±0,28
UME CRM 1204	0,243	-	2,32	95,55±1,24
Kolajen eklenen Çeşme suyu	-	0,243	2,31	95,06±1,46

✓ TiO₂-PEI-GA materyalin kendisinin antimikrobial olarak etkinliği incelenmiş ve antifungal olarak etkin olduğu belirlenmiştir.

✓ Ayrıca materyalin bifonksiyonel olarak etkinliği incelenmiş, ortama CrO₄²⁻→Cr⁶⁺ iyonları ile beraber tannik asit konularak görünür bölgede etkinliği incelenmiş Cr⁶⁺ iyonlarını tamamen adsorpladığı ve tannik asiti fotokatalitik olarak giderdiği belirlenmiştir.

Çözelti ortamı	Görünür bölge ışıık altında tannik asitin yıkım,%	Cr ⁶⁺ iyonlarının Ads,%
Tannik Asit+ CrO ₄ ²⁻	99,38±0,32	96,75±0,27

KAYNAKLAR

- [1] Barakat, M.A., Ramadan, M.H., Alghamdi, M.A., Algarny, S.S., Woodcock, H.L., Kuhn J.N., (2013) Remediation of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} ions from simulated wastewater by dendrimer /titania composites, *Journal of Environmental Management*, 117, 50-57.
- [2] Jamilah B., Manal E. J., Rawan K., Lobna Y., Diane A. B., (2019) Heavy metals and organic compounds contamination in leachates collected from Deir Kanoun Ras El Ain dump and its adjacent canal in South Lebanon, 5 e02212.
- [3] Hazrat A., Ezzat K., and Ikram I., *Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation*, Volume 2019, Article ID 6730305, 14 pages.
- [4] Leong, T.E., Arutchelvan, V., Sekaran, G. And Abbas M., (2005) Removal Of Natural Tannin From Tannery Wastewater Using Sequencing Batch Reactor, *Jr. of Industrial Pollution Control* 21 (2) pp 424 – 429.
- [5] Javaid R., Qazi U. Y. (2019) Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16, 2066.
- [6] Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood K., Zhang, X., Wang H., (2014) TiO_2 based polymeric membranes: A Review, *Journal of Membrane Science*, 472 167-184.
- [7] Kurian, M. (2021) Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review, *Cleaner Engineering and Technology* 2, 100090.
- [8] Khaki M. R. D., Shafeeyan M. S., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W. (2017) Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation- A review, *Journal of Environmental Management* 198, 78-94.
- [9] Yusuf, A., Jitan, S. A., Garlisi C., Palmisano, G. (2021) A review of recent and emerging antimicrobial nanomaterials in wastewater treatment applications, *Chemosphere* 278 130440.
- [10] Jobby. R., Jha. P., Yadav. A., Desai. K. N. (2018) Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr^{6+}]: A comprehensive review R. *Chemosphere* 207,) 255-266.
- [11] Economou-Eliopoulos, M., Megremi, I., Atsarou, C., Theodoratou C., Vasilatos, C. (2013) Spatial evolution of the chromium contamination in soils from the assopos to Thiva Basin and C. evia (Greece) and potential source (s): anthropogenic versus natural processes, *Geosciences* 3, 140–158.
- [12] Shahid, M. Shamshad, S. Rafiq, M. Khalid, S. Bibi, I. Niazi, N.K. Dumat, C. Rashid, M. I. (2017) Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review, *Chemosphere* 178 513–533.
- [13] Chojnacka, K. (2010) Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications, *Environ. Int.* 36 299–307.
- [14] Orooji Y., Nezafat Z., Nasrollahzadeh M., Kamali T. A. (2021) Polysaccharide-based (nano)materials for Cr(VI) removal, *International Journal of Biological Macromolecules* 188, 950–973.
- [15] Graphene and carbon nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín S., Pena-Creciente, R.M. (2018) *Analytica Chimica Acta* 1002, 1-17.

- [16] Camel V (2003) Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta B At Spectrosc* 58(7), 1177–1233.
- [17] Poole CF (2003) New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends Anal Chem* 22(6), 362–373.
- [18] Melo LFC, Collins CH, Jardim ICSF (2004) New materials for solid-phase extraction and multiclass high-performance liquid chromatographic analysis of pesticides in grapes. *J Chromatogr A* 1032(1–2), 51–58.
- [19] Jain, A., Duvvuri, L. S., Farah, S., Beyth N., Domb, A. J., Khan, (2014) Antimicrobial Polymers, *W. Adv. Healthcare Mater.* 3, 1969–1985.
- [20] Al Othman, Z. A. Alam, M. M., Naushad, M., Khan, M. F. (2013) Inorganic Nanoparticles and Nanomaterials Based on Titanium (Ti): *Applications in Medicine Mater. Sci. Forum.* 754, 21-87.
- [21] Chen, J., Poon, C.-S. (2009) Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications. *Build. Sci.* 44, 1899-1906.
- [22] Parham, S., Wicaksono, D. H.B. Bagherbaigi, S., Lee S. L., Nur H. (2016) Antimicrobial Treatment of Different Metal Oxide Nanoparticles: A Critical Review, *J. Chin. Chem. Soc.* 63, 385-393.
- [23] Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M. (2012). Polymeric materials with antimicrobial activity, *Prog. Polym. Sci.* 37, 281.
- [24] Hu, D., Jiang, R., Wang, N., Xu, H., Wang, Y-G., Ouyang, X., (2019). Adsorption of diclofenac sodium on bilayer amino-functionalized cellulose nanocrystals/chitosan composite. *J. Hazard. Mater.* 369, 483–493.
- [25] Lindén, J.B., Larsson, M., Kaur, S., Nosrati, A., Nydén, M., (2016). Glutaraldehyde-crosslinking for improved copper absorption selectivity and chemical stability of polyethyleneimine coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, 43954.
- [26] Kaur, S., Kempson, I., Xu, H., Nydén, M., Larsson, M., (2018). Bio-template assisted synthesis of porous glutaraldehyde -polyethyleneimine particulate resin for selective copper ion binding and recovery. *RSC Adv.* 8, 12043–12052.
- [27] Ye. S., Chen. Y., Yao. X., Zhang. J. (June 2021) Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review. *Chemosphere, Volume* 273, 128503.
- [28] Chai. W. S., Cheun. J. Y. Kumar. P. S., Mubashir. M., Majeed. Z., Banat. F., Ho. S-H. Show. P. L. (2021) A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, *Journal of Cleaner Production* 296, 126589.
- [29] Yadav, S., Yadav A., Bagotia N., Sharma, A. K., Kumar S. (2021) Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review. *Journal of Water Process Engineering* 42, 102148.
- [30] Magdalena. W., Małgorzata. K-K., Alina. P., Grzegorz. R. ve Tomasz. B. (2019) Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review. *Minerals*, 9, 487.
- [31] Wołowicz M., Komorowska-Kaufman M., Pruss A., Rzepa G., Bajda T. (2019) Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Residuals as Adsorbents: A Review, *Minerals* 9, 487.

- [32] Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K., Kumar, S. (2021) Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater-A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42 102148.
- [33] Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed Z., Banat F., Ho, S-H., Show, P. L. (2021) A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, *Journal of Cleaner Production* 296, 126589.
- [34] WHO (World Health Organization) (2015) Drinking-water: fact sheet no. 391.
- [35] Thirunavukkarasu A., Nithya, R., Sivashankar R. (2020) A review on the role of nanomaterials in the removal of organic pollutants from wastewater, *Rev Environ Sci Biotechnol*. 19, 751–778.
- [36] Qu, X., Brame, J., Li, Q., Alvarez, P.J. (2012) Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated watertreatment and reuse. *Acc Chem Res* 46 (3), 834–843.
- [37] Ferroudj, N., Nzimoto, J., Davidson, A., Talbot, D., Briot, E., Dupuis, V., Abramson, S. (2013) Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. *Appl Catal B Environ* 136, 9–18.
- [38] Zelmanov., G., Semiat, R. (2008) Phenol oxidation kinetics in water solution using iron (3)-oxide-based nano-catalysts. *Water Res* 42, 3848–3856.
- [39] Baruah, S., Khan, MN., Dutta, J. (2016) Perspectives and applications of nanotechnology in water treatment. *Environ Chem Lett* 14, 1–14.
- [40] El, Saliby IJ., Shon, H., Kandasamy, J., Vigneswaran S. (2008) Nanotechnology for wastewater treatment: in brief. In: Encyclopedia of life support system (EOLSS).
- [41] Mir, NA., Khan, A., Umar, K., Muneer, M (2013) Photocatalytic study of a xanthene dye derivative, phloxine B in aqueous suspension of TiO₂: adsorption isotherm and decolourization kinetics. *Energy Environ Focus* 2, 208–216.
- [42] Kalhapure, RS., Sonawane, SJ., Sikwal, DR. (2015) Solid lipid nanoparticles of clotrimazole silver complex: an efficient nano antibacterial against Staphylococcus aureus and MRSA. *Colloid Surf B* 136, 651–658.
- [43] Fang, X., Li, J., Li, X., Pan, S., Zhang, X., Sun, X., Han, JSW., Wang, L. (2017) Internal pore decoration with polydopamine nanoparticle on polymeric ultrafiltration membrane for enhanced heavy metal removal. *Chem Eng* 314, 38–49.
- [44] Umar, K. (2018) Water contamination by organic-pollutants: TiO₂ photocatalysis. In: Oves M, Khan MZ, Ismail IMI (eds) Modern age environmental problem and remediation. Springer, Switzerland, pp 95–109.
- [45] Sekoai, PT., Ouma, CNM., Du, Preez, SP., Modisha, P., Engelbrecht, N., Bessarabov, DG., Ghimire, A. (2019) Application of nanoparticles in biofuels: an overview. *Fuel* 237:380–397.
- [46] Mohamed, A., Tahoona, S., M. Siddeeg., N. S. Alsaiari., W. Mnif., F. B. Rebah., (2020) Effective Heavy Metals Removal from Water Using Nanomaterials: A Review *Processes* 8, 645.

- [47] Choi, H.Y., Bae, J.H., Hasegawa, Y., An, S., Kim, I.S., Lee, H., Kim, M. (2020) Thiol-functionalized cellulose nanofiber membranes for the effective adsorption of heavy metal ions in water. *Carbohydr. Polym.* 234, 115881.
- [48] Zhang, D., Xu, W., Cai, J., Cheng, S.-Y., Ding, W.-P. (2020) Citric acid-incorporated cellulose nanofibrous mats as food materials-based biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 149, 459–466.
- [49] Shah, L.A., Khan, M., Javed, R., Sayed, M., Khan, M.S., Khan, A., Ullah, M. (2018) Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. *J. Clean. Prod.* 201, 78–87.
- [50] Sohail, I.; Bhatti, I.A.; Ashar, A.; Sarim, F.M.; Mohsin, M.; Naveed, R.; Yasir, M.; Iqbal, M.; Nazir, A. (2020) Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers synthesis, characterization and adsorptive removal of nickel ions from aqueous solution. *J. Mater. Res. Technol.* 9, 498–506.
- [51] Yuan, X., An, N., Zhu, Z., Sun, H., Zheng, J., Jia, M., Lu, C., Zhang, W., Liu, N. (2018) Hierarchically porous nitrogen-doped carbon materials as efficient adsorbents for removal of heavy metal ions. *Process Saf. Environ. Prot.* 119, 320–329.
- [52] Chu, T.P.M., Nguyen, N.T., Vu, T.L., Dao, T.H., Dinh, L.C., Nguyen, H.L., Hoang, T.H., Le, T.S., Pham, T.D. (2019) Synthesis, characterization, and modification of alumina nanoparticles for cationic dye removal. *Materials*, 12, 450.
- [53] Pham, T.D., Tran, T.T., Pham, T.T., Dao, T.H., Le, T.S. (2019) Adsorption characteristics of molecular oxytetracycline onto alumina particles: The role of surface modification with an anionic surfactant. *J. Mol. Liq.* 287, 110900.
- [54] Hojamberdiev, M. Daminova, S.S. Kadirova, Z.C. Sharipov, K.T. Mtalo, F. Hasegawa, M. (2018) Ligand-immobilized spent alumina catalyst for effective removal of heavy metal ions from model contaminated water. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 4623–4633.
- [55] Kumar A., Kumar N. (2022). Advances in transparent polymer nanocomposites and their applications: A comprehensive review. *Polymer-plastics technology and materials* 1-39.
- [56] Reddy, K. R., Hassan, M., Gomes. V. G. (2015) Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis. *Applied Catalysis A: General* 489 1–16.
- [57] Jin, R-H., Yuan J-J. Learning from Biosilica: Nanostructured Silicas and Their Coatings on Substrates by Programmable Approaches. *Advances in Biomimetics, Chapter 8*, 159-184.
- [58] Barrera-Diaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr^{6+} reduction. *J. Hazard. Mater.* 223, 1–12.
- [59] Ksakas, A., Loqman, A., El Bali, B., Taleb, M., Kherbeche A. J. (2015) The adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by natural materials *Mater. Environ. Sci.* 6 (7) 2003-2012.
- [60] Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste, Fahim, N.F. Barsoum B.N. Eid, A.E. Khali M.S. (2006) *Journal of Hazardous Materials B136* 303–309.

- [61] Kamaludeen, S.P., Megharaj, M., Juhasz, A.L., Sethunathan, N., Naidu, R., (2003). Chromium-microorganism interactions in soils: remediation implications. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 178, 93-164.
- [62] Shiller, A.M., Boyle, E.A., (1987). Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochem. Cosmochim. Acta* 51, 3273-3277.
- [63] Megharaj, M., Avudainayagam, S., Naidu, R., (2003) Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Curr. Microbiol.* 47, 51-54.
- [64] Park, D., Yun, Y.S., Jo, J.H., Park, J.M., (2000) Biosorption process for treatment of electroplating wastewater containing Cr^{6+} : laboratory-scale feasibility test. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5059-5065.
- [65] Thacker, U., Parikh, R., Shouche, Y., Datta, M., (2006) Hexavalent chromium reduction by *Providencia* sp. *Process Biochem.* 41, 1332-1337.
- [66] Jobby, R., Desai, N., (2017) Bioremediation of heavy metals. In: Kumar, P., Gurjar, B.R., Govil, J.N. (Eds.), Biodegradation and Bioremediation. *Environmental Science and Engineering*. Studium Press, New Delhi, pp. 201-220.
- [67] Costa, M., (2003) Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 188, 1-5.
- [68] De Flora, S., Bagnasco, M., Serra, D., Zancchi, P., (1990) Genotoxicity of chromium compounds. A review. *Mutat. Res. Rev. Genet. Toxicol.* 238 (2), 99-172.
- [69] Roundhill, D., Koch, H., (2002). Methods and techniques for the selective extraction and recovery of oxoanions. *Chem. Soc. Rev.* 31 (1), 60-67.
- [70] Medeiros, M.G., Rodrigues, A.S., Batoreu, M.C., Lares, A., Rueff, J., Zhitkovich, A., (2003) Elevated levels of DNA-protein crosslinks and micronuclei in peripheral lymphocytes of tannery workers exposed to trivalent chromium. *Mutagenesis* 18, 19-24.
- [71] Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibib, I., Khan, N., Niazib, Dumate, C., Rashida, M.I., (2017) Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review. *Chemosphere* 178, 513-533.
- [72] Volesky, B., (1990) Biosorption and biosorbents. In: Volesky, B. (Ed.), Biosorption of Heavy Metals. CRC Press Florida, USA, PP, pp. 3-82.
- [73] Kornhauser, C., Wrobel, K., Wrobel, K., et al., (2002) Possible adverse effect of chromium in occupational exposure of tannery workers. *Ind. Health* 40, 207-213.
- [74] Miretzky, P., Cirelli A. F., (2010) Cr^{6+} and Cr^{3+} removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials* 180 1-19.
- [75] H. Karimi-Maleh., A.Ayati., S. Ghanbari., Y. Orooji., B. Tanhaei., F. Karimi ., M. Alizadeh., J. Rouhi., L. F., M. Sillanpaa., (2021) Recent advances in removal techniques of Cr^{6+} toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review. *Journal of Molecular Liquids* 329, 115062.
- [76] M. Tandukar, S.J. Huber, T. Onodera, S.G. Pavlostathis, (2009) 8159-8165. Biological chromium (VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.* 43.

- [77] Smith, B., Koonce, T., & Hudson, S. (1993). Decolorizing dye wastewater using chitosan. *American Dyestuff Reporter*, 82(10), 18–36.
- [78] Kyzas, G. Z., Sifaka, P. I., Pavlidou, E. G., Chrissafis, K. J., & Bikiaris, D. N. (2015). Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures. *Chemical Engineering Journal*, 259, 438–448.
- [79] Saifuddin, M., Kumaran, P. (2005). Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(1), 43–53.
- [80] Karmaker, S., Uddin, M. N., Ichikawa, H., Fukumori, Y., Saha, T. K. (2015). Adsorption of reactive orange 13 onto jackfruit seed flakes in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 583–592.
- [81] Afroze, S., Sen, T. K., Ang, H.M. (2016a). Adsorption removal of zinc (II) from aqueous phase by raw and base modified Eucalyptus sheathiana bark: kinetics mechanism and equilibrium study. *Process Safety and Environment Protection*, 102, 336–352.
- [82] Dawood, S., Sen, T. K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46(6), 1933–1946.
- [83] Dawood, S., Sen, T. K. (2013). Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and nonconventional adsorbents. *Journal of Chemical and Process Engineering*, 1, 1–7.
- [84] Afroze, S., Sen, T. K., Ang, M. (2015). Agricultural solid wastes in aqueous phase dye adsorption: a review. In C. N. Foster (Ed.), *Agricultural wastes characteristics, types and management* (Vol. 1, pp. 169–214).
- [85] Pavan, F. A., Camacho, E. S., Lima, E. C., Dotto, G. L., Branco, V. T., & Dias, S. L. (2014). Formosa papaya seed powder (FPSP): Preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 230–238.
- [86] Bouguettoucha, A., Chebli, D., Mekhalef, T., Noui, A., & Amrane, A. (2015). The use of a forest waste biomass, cone of Pinus brutia for the removal of an anionic azo dye Congo red from aqueous medium. *Desalination and Water Treatment*, 55(7), 1956–1965.
- [87] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280(1), 1–13.
- [88] Afroze, S., Sen, T. K. (2018) A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents, *Water Air Soil Pollut* 229: 225.
- [89] Afroze, S., Sen, T. K., Ang, H. (2016b). Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. *Research on Chemical Intermediates*, 42(3), 2343–2364.
- [90] Sen, T. K., Gomez, D. (2011). Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, 267(2), 286–294.

- [91] Ren, X., Xiao, W., Zhang, R., Shang, Y., Han, R. (2015). Adsorption of crystal violet from aqueous solution by chemically modified phoenix tree leaves in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 53(5), 1324–1334
- [92] Bharathi, K., & Ramesh, S. (2013). Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 3(4), 773–790.
- [93] Yang, Y., Lin, X., Wei, B., Zhao, Y., & Wang, J. (2014). Evaluation of adsorption potential of bamboo biochar for metal-complex dye: equilibrium, kinetics and artificial neural network modeling. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(4), 1093–1100.
- [94] Fedoseeva, M., Fita, P., Punzi, A., & Vauthey, E. (2010). Salt effect on the formation of dye aggregates at liquid/liquid interfaces studied by time-resolved surface second harmonic generation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32), 13774–13781.
- [95] Afroze, S., Sen, T. K., Ang, M., Nishioka, H. (2016c). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass Eucalyptus sheathiana bark: equilibrium, kinetics thermodynamics and mechanism. *Desalination and Water Treatment*, 57(13), 5858–5878.
- [96] Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239–259.
- [97] Sadaf, S., Bhatti, H. N. (2014). Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol yellow BG dye by peanut husk. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 541–553.
- [98] Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16(7), 291–300.
- [99] Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239–259.
- [100] Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 616–645.
- [101] Bishnoi, N. R., & Garima, A. (2005). Fungus-an alternative for bioremediation of heavy metal containing wastewater: a review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64, 93–100.
- [102] Ghosh, A., Ghosh Dastidar, M., Sreekrishnan, T. (2015). Recent advances in bioremediation of heavy metals and metal complex dyes: review. *Journal of Environmental Engineering*, 142(9).
- [103] Z. Li., B. Yu., H. Cong., H. Yuan., and Q. Peng. (2017) Recent Development And Application Of Solid Phase Extraction Materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 48 87-111.
- [104] Araujo P. (2009) Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation, *Journal of Chromatography B*, 877, 2224–2234.
- [105] Wang CC, Li JR, Lv XL, Zhang YQ (2014) Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks. *Guo G Energy Environ Sci* 7(9):2831–2867.

- [106] Lakshmi, K., Varadharajan, V., Kadirvelu K. G. (2020) Photocatalytic Decontamination of Organic Pollutants Using Advanced Materials, *Chapter 8*, 195-212.
- [107] Miklos. D. B., Remy. C., Jekel. M., Linden. K. G., Drewes. J. E., Hübner, U. (2018) Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Research* 139, 118-131.
- [108]. Korpe, S., V, Rao P. V. (2021) Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 105234.
- [109] Navia-Mendoza J. M., Filho O. A. E., Zambrano-Intriago L. A., Maddela, N. R., Duarte M. M. M. B. Quiroz-Fernández L. S., Baquerizo-Crespo R. J., Rodríguez-Díaz. J. M. (2021) Advances in the Application of Nanocatalysts in Photocatalytic Processes for the Treatment of Food Dyes: A Review, *Sustainability*, 13, 11676.
- [110] Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications, Moma J. and Baloyi, J. Photocatalysts Kitabı, 2018.
- [111] Lee HC, Park HS, Cho SK, Nam KM, Bard AJ. (2017) Direct photoelectrochemical characterization of photocatalytic H, N doped TiO₂ powder suspensions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 819, 38-45.
- [112] Khan H, Berk D. (2014) Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide. Reaction Kinetics, *Mechanisms and Catalysis*. 111(1), 393-414
- [113] Mittal, A., Mari B., Sharma S., Kumari V., Maken, S., Kumari, K., Kumar N. (2019) Non-metal modified TiO₂: a step towards visible light photocatalysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30, 3186–3207.
- [114] Baranwal, A., Srivastava, A., Kumar, P., Bajpai, V.K., Maurya, P.K., Chandra, P., (2018). Prospects of nanostructure materials and their composites as antimicrobial agents. *Front. Microbiol.* 9, 422.
- [115] Dhiman, N.K., Agnihotri, S., Shukla, R., (2019). Silver-based polymeric nanocomposites as antimicrobial coatings for biomedical applications. In: Nanotechnology in Modern Animal Biotechnology. Springer Singapore, Singapore, pp. 115-171
- [116] Wang, L., Hu, C., Shao, L., (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *Int. J. Nanomedicine Volume* 12, 1227-1249.
- [117] Raghunath, A., Perumal, E., (2017). Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future. *Int. J. Antimicrob. Agents* 49, 137-152.
- [118] Collivignarelli, M., Abba, A., Benigna, I., Sorlini, S., Torretta, V., (2017). Overview of the main disinfection processes for wastewater and drinking water treatment plants. *Sustainability* 10, 86.
- [119] Lallo da Silva, B., Caetano, B.L., Chiari-Andreo, B.G., Pietro, R.C.L.R., Chiavacci, L.A., (2019). Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: influence of size and surface modification. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 177, 440-447.
- [120] Sengul, A.B., Asmatulu, E., (2020). Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18, 1659-1683.
- [121] Dimapilis, E.A.S., Hsu, C.-S., Mendoza, R.M.O., Lu, M.-C., (2018). Zinc oxide nanoparticles for water disinfection. *Sustain. Environ. Res.* 28, 47-56.

- [122] Li J., Yuan S., Zhu J., Bruggen B.V. (2019). High-flux, antibacterial composite membranes via polydopamine-assisted PEI-TiO₂/Ag modification for dye removal, *Chemical Engineering Journal* 373, 275–284.
- [123] Mansouri A.M., Shahrezaei F., Zinatizadeh A.A.L., Hemati Azandaryani A., Pirsahab M., Sharafi K. (2014) Preparation of poly ethyleneimine (PEI)/nano titania (TiO₂) multilayer film on quartz tube by layer-by-layer self-assembly and its applications for petroleum refinery wastewater treatment, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 2501–2510.
- [124] Chen S., Wang H., Zhu L., Li J., Sun J. (2014) Solvothermal synthesis of TiO₂ hollow nanospheres utilizing the Kirkendall effect and their photocatalytic activities, *Applied Surface Science* 321, 86–93.
- [125] Yamazaki E., Kumagai N., Kotake N., Matsushima Y., Unuma H. (2016) Preparation and characterization of hollow TiO₂ microspheres by the Interfacial reaction method, *Materials Letters* 175, 177–179.
- [126] Deng, S. Ting, Y. P. (2005). Characterization of PEI-modified biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II), *Water Research* 39, 2167–2177.
- [127] An, F. Gao, Baojiao. (2007). Chelating adsorption properties of PEI/SiO₂ for plumbum ion, *Journal of Hazardous Materials* 145, 495–500.
- [128] Bae, J. Y. Lee, H. J. Choi, W. S. (2016). Cube sugar-like sponge/polymer brush composites for portable and user-friendly heavy metal ion adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* 320, 133–142.
- [129] Wang, J. Li, Z. (2015). Enhanced selective removal of Cu(II) from aqueous solution by novel polyethylenimine-functionalized ion imprinted hydrogel: Behaviors and mechanisms, *Journal of Hazardous Materials* 300, 18–28.
- [130] Huang, Q. Liu, M. Zhao, J. Chen, J. Zeng, G. Huang, H. Tian, J. Wena, Y. Zhang, X. Wei, Y. (2018). Facile preparation of polyethylenimine-tannins coated SiO₂ hybrid materials for Cu²⁺ removal, *Applied Surface Science* 427, 535–544.
- [131] Wang, B. Zhu, Y. Bai, Z. Luque, R. Xuan, J. (2017). Functionalized chitosan biosorbents with ultra-high performance, mechanical strength and tunable selectivity for heavy metals in wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 325, 350–359.
- [132] Yang, D. Li, L. Chen, B. Shi, S. Nie, J. Ma, G. (2019). Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal, *Polymer* 163, 74–85.
- [133] Chena, Y. Pana, B. Zhanga, S. Li, H. Lva, L. Zhanga, W. (2011). Immobilization of polyethylenimine nanoclusters onto a cation exchange resin through self-crosslinking for selective Cu(II) removal, *Journal of Hazardous Materials* 190, 1037–1044.
- [134] Ying, C. Y. Aroua, M. K. Ashri W. M. Daud, W. (2007) Impregnation of palm shell activated carbon with polyethyleneimine and its effects on Cd²⁺ adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 128–136.
- [135] Godiya, C. B. Liang, M. Sayed, S. M. Li, D. Lua, X. (2019). Novel alginate/polyethyleneimine hydrogel adsorbent for cascaded removal and utilization of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions, *Journal of Environmental Management* 232, 829–841.
- [136] Nosrati, A. Larsson, M. Lindén, J. B. Zihao, Z. (2017) Polyethyleneimine functionalized mesoporous diatomite particles for selective copper recovery from aqueous media, *International Journal of Mineral Processing* 166, 29–36.

- [137] Jin, X. Xiang, Z. Liu, Q. Chen, Y. Lu, F. (2017) Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution, *Bioresource Technology* 244, 844–849.
- [138] Huang, J. Xu, Y. Zhang, X. Lei, Z. Chen, C. Deng, Y. (2018) Polyethylenimine and dithiocarbamate decorated melamine sponges for fast copper (II) ions removal from aqueous solution, *Applied Surface Science* 445, 471–477.
- [139] Sayed, M. E. Nada, A. A. (2017). Polyethylenimine –functionalized amorphous carbon fabricated from oil palm leaves as a novel adsorbent for Cr^{6+} and Pb^{2+} from aqueous solution, *Journal of Water Process Engineering* 16, 296–308.
- [140] Thakur, A. K. Nisola, G. M. Limjoco, L. A. Parohinog, K. J. Torrejos, R. E. C. Shahi, V. K. Chung, W. J. (2017). Polyethylenimine-modified mesoporous silica adsorbent for simultaneous removal of Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 49, 133–144.
- [141] Reddy, P. M. Changa, C.-J. Chen, J.-K. Huang, C.-F. Choua, C.-Y. Leed, M.-C. (2019) Polymer-coated gauze as efficient, reusable and economically viable adsorbents for the removal of Ni^{2+} ion, *Reactive and Functional Polymers* 134, 1–9.
- [142] Godiya, C. B. Cheng, X. Deng, G. Li, D. Lu, X. (2019). Silk fibroin/polyethylenimine functional hydrogel for metal ion adsorption and upcycling utilization, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102806.
- [143] Gao, B. An, F. Liu, K. (2006). Studies on chelating adsorption properties of novel composite material polyethyleneimine/silica gel for heavy-metal ions, *Applied Surface Science* 253, 1946–1952.
- [144] Mohamed, A., Nasser, W.S., Osman, T.A., Toprak, M.S., Muhammed M., Uheida A., (2017). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using surface modified composite nanofibers, *Journal of Colloid and Interface Science* 505, 682–691.
- [145] Deveci H., Kar Y., (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 190–196.
- [146] Li, J., Miao, X., Hao, Y., Zhao, J., Sun, X., Wang L., (2008) Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr^{6+} , *Journal of Colloid and Interface Science* 318, 309–314.
- [147] Gupta, V. K., Rastogi, A., Nayak, A., (2010). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material, *Journal of Colloid and Interface Science* 342, 135–141.
- [148] Owlad, M., Aroua M. K., Daud, W. M. A. W., (2010) Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine, *Bioresource Technology* 101, 5098–5103.
- [149] Kumar, A. S. K., Ramachandran, R., Kalidhasan, S., Rajesh, V., Rajesh, N., (2012). Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium, *Chemical Engineering Journal* 211–212, 396–405.
- [150] Hua, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Bao, Z., Zeng, X., Chen, A., Long, F., (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials* 185, 306–314.

- [151] Selvaraj K., Manonmani, S., Pattabhi, S., (2003) Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology* 89, 207–211.
- [152] Garg, V.K., Gupta, R., Kumar R., Gupta R.K., (2004). Adsorption of chromium from aqueous solution on treated sawdust, *Bioresource Technology* 92, 79–81.
- [153] Preethi, J., Prabhu, S. M., Meenakshi, S., (2017). Effective adsorption of hexavalent chromium using biopolymer assisted oxyhydroxide materials from aqueous solution, *Reactive and Functional Polymers* 117, 16–24.
- [154] N. K. Hamadi, X. D., Farid, C., M. M., Lu M. G.Q., (2001) Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal* 84, 95–105.
- [155] Rodrigues., L. A. Maschio, L. J. Silva, R. E. Silva., M. L. C. P. (2010) Adsorption of Cr^{6+} from aqueous solution by hydrous zirconium oxide, *Journal of Hazardous Materials* 173, 630–636.
- [156] Bai, W., Tian, X., Yao, R., Chen, Y., Lin, H., Zheng, J., Xu, Y., Lind, J. (2020) Preparation of nano-TiO₂@polyfluorene composite particles for the photocatalytic degradation of organic pollutants under sunlight, *Solar Energy* 196, 616–624.
- [157] Tang, Q., Lin, J., Wu, Z., Wu, J., Huang, M., Yang., Y. (2007) Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite, *European Polymer Journal* 43, 2214–2220.
- [158] Wang, F., Min, S., Han, Y., Feng., L. (2010) Visible-light-induced photocatalytic degradation of methylene blue with polyaniline-sensitized TiO₂ composite photocatalysts, *Superlattices and Microstructures* 48, 170-180.
- [159] Tekin D., Birhan D., Kiziltas, H. (2020) Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites, *Materials Chemistry and Physics* 251, 123067.
- [160] Zhu, Y., Xu, S., Yi, D. (2010) Photocatalytic degradation of methyl orange using polythiophene/titanium dioxide composites, *Reactive & Functional Polymers* 70, 282–287.
- [161] Li, X., Raza, S., Liu, C. (2021) Preparation of titanium dioxide modified biomass polymer microspheres for photocatalytic degradation of rhodamine-B dye and tetracycline, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 122, 157-167.
- [162] Jumat, N. A., Wai, P. S., Ching, J. J., and Basirun., W. J., (2017) Synthesis of Polyaniline-TiO₂ Nanocomposites and Their Application in Photocatalytic Degradation, *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 25, No. 7.
- [163] Fang R., Liang Y., Ge X., Du M., Li S., Li T., Li., Z. (2015) Preparation and photocatalytic degradation activity of TiO₂/rGO/polymer composites, *Colloid Polym Sci* 293,1151–1157.
- [164] Kalikeri, S., Kamath N., Gadgil D. J., Kodialbail, V. S., (2018) Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite: a comparative study with solar and UV photocatalysis. *Environ Sci Pollut Res* 25, 3731–3744.
- [165] Yu. J. C., Wu, X-J., Chen Z. (2001), Separation and determination of Cr^{3+} by titanium dioxide-filled column and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 436, 59–67.

- [166] Chen, S., Zhu, S., He, Y., Lu D. (2014) Speciation of chromium and its distribution in tea leaves and tea infusion using titanium dioxide nanotubes packed microcolumn coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry, *Food Chemistry* 150, 254–259.
- [167] Vassileva, E., Hadjiivanov, K., Stoycheva T., Daiev C. (2000) Chromium speciation analysis by solid-phase extraction on a high surface area TiO₂. *Analyst*, 125, 693–698.
- [168] Chen. S., Zhu L., Lu D., Cheng X., Zhou X. (2010) Separation and chromium speciation by single-wall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchim Acta* 169,123–128.
- [169] Hirataa, S., Honda, K., Shikino, O., Maekawa, N., Aihara M. (2000) Determination of Cr³⁺ and total chromium in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 55, 1089-1099.
- [170] Bartyzel, A., Cukrowska, E. M., (2011). Solid phase extraction method for the separation and determination of Cr³⁺ in the presence of Cr⁶⁺ using silica gel modified by N,N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine, *Analytica Chimica Acta* 707, 204– 209.
- [171] Machackova L. and Zemberyova M. (2009), Utilisation of solid phase extraction procedures for preconcentration and determination of vanadium and chromium in various types of water samples by atomic absorption spectrometry, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 89, Nos. 8–12, 705–715.
- [172] Chen, M-L., Zhao, Y-N., Zhang, D-W., Tian, Y. and Wang, J-H. (2010). The immobilization of hydrophilic ionic liquid for Cr⁶⁺ retention and chromium speciation, *J. Anal. At. Spectrom*, 25, 1688–1694.
- [173] Mulani, K., Daniels, S., Rajdeo, K., Tambe, S. and Chavan N. (2013) Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Coffee Polyphenol-Formaldehyde/Acetaldehyde Resins. *Journal of Polymers*, Article ID 798368, 11 pages.
- [174] Behzad, S. K., Amini, M. M., Balati, A., Ghanbari, M., Sadeghi, O. (2016) Adsorption and determination of Cr⁶⁺ in environmental samples using triazine-modified Fe₃O₄ nanoparticles: kinetics and equilibrium modeling. *J Sol-Gel Sci Technol* 78,446–456.
- [175] Safaei M., Taran. M. (2017) Fabrication, characterization, and antifungal activity of sodium hyaluronate-TiO₂ bionanocomposite against *Aspergillus niger*, *Materials Letters* 207, 113–116.
- [176] Fonseca, C., Ochoa A., Ulloa, M.T., Alvarez, E., Canales D., Zapata P. A. (2015). Poly(lactic acid)/TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials. *Materials Science and Engineering C* 57, 314–320.
- [177] Xiaojin Weia, Zhendi Yanga, See Leng Taya,b, Wei Gaoa, (2014) Photocatalytic TiO₂ nanoparticles enhanced polymer antimicrobial coating, *Applied Surface Science* 290 274– 279.
- [178] Yeung K. L., Leung W. K., Yao N., Cao. S. (2009), Reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide. *Catalysis Today* 143, 218–224.
- [179] Shaik, M. R., Alam, M., and Alandis. N. M. (2015) Development of Castor Oil Based Poly(urethane-esteramide)/TiO₂ Nanocomposites as Anticorrosive and Antimicrobial Coatings, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 745217, 10 pages.

- [180] Abutalib. M. M., · Rajeh. A. (2020). Preparation and characterization of polyaniline/sodium alginate-doped TiO₂ nanoparticles with promising mechanical and electrical properties and antimicrobial activity for food packaging applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 9430–9442.
- [181] Correa C. F., Santana L. R., Silva R.M., Noremberg B. S., • Lund. R. G., Ribeiro J. S., Motta, F. Bomio, V. M. R. D., Nascimento R. M., Carren, N. L. V. (2017) Antimicrobial activity from polymeric compositesbased polydimethylsiloxane/TiO₂/GO: evaluation of filler synthesis and surface morphology. *Polym. Bull.* 74, 2379–2390.
- [182] Huang, Q., Jiao, Z., Li, M., Qiu, D., Liu, K., Shi H. (2012). Preparation, Characterization, Antifungal Activity, and Mechanism of Chitosan/TiO₂ Hybrid Film Against *Bipolaris maydis*, *J. APPL. POLYM. SCI.* 2623-2629.
- [183] Xing, Y., Yi R., Yang H, Xu Q., Huang R., Tang J., Li X., Liu X., Wu L., Liao X., Bi X., and Yu J. (2000) Antifungal Effect of Chitosan/Nano-TiO₂ Composite Coatings against *Colletotrichum gloeosporioides*, *Cladosporium oxysporum* and *Penicillium steckii*, *Molecules* 2021, 26, 4401.
- [184] Apohan, E. Yilmaz, U., Yilmaz, O., Serindag, A., Küçükbay, H., Yesilada Ö., Baran Y. (2017). Synthesis, cytotoxic and antimicrobial activities of novel cobalt and zinc complexes of benzimidazole derivatives, *Journal of Organometallic Chemistry*, 828, 52-58.
- [185] Keskin, M., Karlıdağ, S., Apohan, E., Yilmaz, O., Tatlıcı, E., Karabulut, E., Apohan, E., Yesilada, Ö. 2020. Comparison of biochemical, antimicrobial and cytotoxic activities of different propolis samples from Malatya and Bilecik. *Revista de Chimie*, 71, 5, 355-362.
- [186] Phomma S., Wutikhun T., Kasamechonchung P., Eksangsri T. and Sapcharoenkun C. (2020). Effect of Calcination Temperature on Photocatalytic Activity of Synthesized TiO₂ Nanoparticles via Wet Ball Milling Sol-Gel Method. *Appl. Sci.* 10, 993.
- [187] Şahiner, N., Sagbas, S., Şahiner, M., Demirci, Ş. (2016) Degradable tannic acid/polyethyleneimine polyplex particles with highly antioxidant and antimicrobial effects. *Polymer Degradation and stability* 133. 152-161.
- [188] Zokaee, Z., Mahmoodi, N. M., Rahimpour, M. R., Shariati, A. (2022) Synthesis of visible light activated metal-organic framework coated on titania nanocomposite (MIL-53(Al)@TiO₂) and dye photodegradation, *Journal of Solid State Chemistry* 307, 122747.
- [189] Raj K. J. A. and Viswanathan B. (2009) Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian Journal of Chemistry Vol. 48A*, pp. 1378-1382.
- [190] Asuha, S., Zhou, X.G., Zhao, S. (2010) Adsorption of methyl orange and Cr⁶⁺ on mesoporous TiO₂ prepared by hydrothermal method., *Journal of Hazardous Materials* 181 204–210.
- [191] Sze, S. M., Ng, K. K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [192] Landi S., Segundo I. R., Freitas E., Vasilevskiy M., Carneiro J., Tavares C. J. (2022) Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Communications* 341, 114573.
- [193] Berne, B.J., Pecora, R. (2000) *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, *Courier Corpor.*, (77)90025-5.

- [194] Shah, A.H., Rather, M. A. (2021) Effect of calcination temperature on the crystallite size, particle size and zeta potential of TiO₂ nanoparticles synthesized via polyol-mediated method. *Materials Today: Proceedings* 44, 482–488.
- [195] Mikolajczyk, A., Gajewicz, A., Rasulev, B., Schaeublin, N., Maurer-Gardner, E., Hussain, S., Leszczynski, J., Puzyn, T. (2015) Zeta potential for metal oxide nanoparticles: a predictive model developed by a nano-quantitative structure–property relationship approach, *Chem. Mater.* 27 (7) 2400–2407.
- [196] Arlos, M. J., Hatat-Fraile, M. M., Liang R., Bragg, L.M., Zhou N.Y., Andrews, S. A., Servos M.R. (2016) Photocatalytic decomposition of organic micropollutants using immobilized TiO₂ having different isoelectric points. *Water Research* 101 351–361.
- [197] Boon, F., Moerman, D., Laurencin, D., Richeter, S., Guari, Y., Mehdi, A., Dubois, P., Lazzaroni, R. and Clément S. (2014) Synthesis of TiO₂-poly(3-hexylthiophene) Hybrid Particles through Surface-Initiated Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation. *Langmuir* 30, 38, 11340–11347.
- [198] Xinxin S., Yingyun Q., Xiaoxi A., Yuanyu T., Haifeng Z. (2020) High-capacity adsorption of Cr⁶⁺ by lignin-based composite: Characterization, performance and mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules* 159, 839–849.
- [199] Liu, C., Jin, R.N., Ouyang, X. K., Wang, Y.G. (2017) Adsorption behavior of carboxylated cellulose nanocrystal–polyethyleneimine composite for removal of Cr⁶⁺ ions. *Applied Surface Science* 408, 77–87.
- [200] Aigbe, U, O., Osibote O, A. (2020) A review of hexavalent chromium removal from aqueous solutions by sorption technique using nanomaterials. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104503.
- [201] Hye-Jin H., Hayoung Y., Minsang P., Hyeon S. J, (2019) Recovery of platinum from waste effluent using polyethyleneimine-modified nanocelluloses: Effects of the cellulose source and type., *Carbohydrate Polymers* 210, 167–174.
- [202] Park, M. J., Nisola, G. M., Beltran, A. B., Torrejos, R. E. C., Seo, J. G., Lee, S.-P., Chung, W.-J. (2014). Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li⁺ recovery from seawater desalination retentate. *Chemical Engineering Journal*, 254, 73–81.
- [203]. Tahergorabi, M., Esrafil, A., Kermani, M., Shirzad-Siboni M. (2015) Application of thiol-functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for the adsorption of heavy metals, *Desalination and Water Treatment*, 1–12.
- [204] Porgali, E. (2018) EDTA modifiye edilmiş bifonksiyonel TiO₂’in sentezi ve Metal iyonlarının adsorpsiyonu ile organik bileşiklerin Fotokatalitik yıkımı amacıyla kullanımı (doktora tezi).
- [205] Liang, Q., Luo, H., Geng, J., Chen, J., (2018). Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultra-light graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr⁶⁺. *Chem. Eng. J.* 338, 62–71.
- [206] Zhou, J., Wang, Y., Wang, J., Qiao, W., Long, D., Ling, L., (2016). Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. *J. Colloid Interface Sci.* 462, 200–207.
- [207] Maitlo H. Ali., Kim K-H., Kumar, V., Kim S., Par J-W. (2019) Nanomaterials-based treatment options for chromium in aqueous environments, *Environment International* 130, 104748.

- [208] Liang P, Shi TQ, Lu HB, Jiang ZC, Hu B (2003) Speciation of Cr^{3+} and Cr^{6+} by nanometer titanium dioxide micro-column and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim Acta B* 58(9), 1709–1714.
- [209] Kalfa, O. M., Yalcinkaya, O., and Turker, A. R. (2009) Synthesis of nano $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium. *J. Hazard. Mater.*, 166, 455–461.
- [210] Mahlambi, M. M., Ngila, C. J., Mamba B. B. (2015) Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 790173, 29 pages.
- [211] Burhenne J, Riedl KD, Rengelshausen J, Meissner P, Muller O, Mikus G, Haefeli WE, Walter-Sack I. (2008) Quantification of cationic anti-malaria agent methylene blue indifferent human biological matrices using cation exchange chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *J Chromatogr B* 863, 273–282.
- [212] Wong, C. P. P., Lai, C. W., Lee K. M. and Hamid S. B. A. (2015). Advanced Chemical Reduction of Reduced Graphene Oxide and Its Photocatalytic Activity in Degrading Reactive Black 5, *Materials* 8, 7118–7128.
- [213] Kruthika, N. L., Raju G.B., Prabhakar, S. (2013) Degradation of tannic acid powered by TiO_2 nanoparticles, *Materials Science Forum Vol 734*, pp 117-126.
- [214] A.F. Halbus, T.S. Horozov, V.N. Paunov, (2017). Colloid particle formulations for antimicrobial applications, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 249, 134-148.
- [215] Wang Y., He Y., Lai Q., Fan M. (2014) Review of the progress in preparing nano TiO_2 : An important environmental engineering material. Volume 26, Issue 11, 2139-2177.
- [216] Zhang, Z., Wang, C-C., Zakaria, R., Ying J. Y. (1998). Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO_2 -Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B*, 102, 10871-10878.
- [217] Geng, J., Yin, Y., Liang, Q., Z., Luo, Zhuc. H. (2019) Polyethyleneimine cross-linked graphene oxide for removing hazardous hexavalent chromium: Adsorption performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 361, 1497–1510.
- [218] Mikolajczyk, A., Gajewicz, A., Rasulev, B., Schaeublin, N., Maurer-Gardner, E. Hussain, S., Leszczynski, J., Puzyn, T. (2015) Zeta potential for metal oxide nanoparticles: a predictive model developed by a nano-quantitative structure–property relationship approach, *Chem. Mater.* 27 (7), 2400–2407.
- [219] Ansari S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., Cho M. H. (2013) Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis,. *J. Name.* 00, 1-3.
- [220] Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwaki, T. (2014) Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects, *Chem. Rev.* 114, 9824–9852.
- [221] Dunnill, C. W., Parkin, I.P. (2011) Nitrogen-doped TiO_2 thin films: photocatalytic applications for healthcare environments, *Dalton Trans.*, 40, 1635–1640.
- [222] W. Zhang, L. Zou, R. Lewis, D. Dionysio. (2014) *J. Materials Sci. Chem. Eng.* 2, 28–40.
- [223] Sato, S. (1986) Photocatalytic activity of NO_x -doped TiO_2 in the visible light region, *Chem. Phys. Lett.*, 123, 126–128.

- [224] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., Taga, Y. (2001) Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 294, 269–271.
- [225] Khan, M. M., Adil, S. F., Mayouf, A. A. (2015) Metal oxides as photocatalysts, *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 462–464.
- [226] Matos, J., Miralles-Cuevas, S., Ruíz-Delgado, A., Oller, I., Malato, (2017) S. Development of TiO₂-C Photocatalysts for Solar Treatment of Polluted Water. *Carbon* 122, 361–373.
- [227] Shi, J.-W., Wang, Z., He, C., Li, G., Niu, C. (2015) Carbon-Doped Titania Flakes with an Octahedral Bipyramid Skeleton Structure for the Visible-Light Photocatalytic Mineralization of Ciprofloxacin. *RSC Adv.* 5, 98361–98365.
- [228] Chauhan, A., Sharma, M., Kumar, S., Thirumalai, S., Kumar, R.V., Vaish, R. (2020) TiO₂@C Core@shell Nanocomposites: A Single Precursor Synthesis of Photocatalyst for Efficient Solar Water Treatment. *J. Hazard. Mater.* 381, 120883.
- [229] Piatkowska A., Janus M., Szymanski K., Mozia S. (2021). C-,N- and S-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Review, *Catalysts*, 11, 144.
- [230] Xu, X., Song, C., Andresen, J. M. Miller, B. G., Scaroni A. W. (2002) Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO₂ Capture, *Energy & Fuels* 16, 1463–1469.
- [231] Fenti A, Chianese S, Iovino P, Musmarra D, Salvestrini S. (2020). Cr(VI) Sorption from Aqueous Solution: A Review *Appl. Sci.* 10, 6477.
- [232] Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., Meht S. K. (2020) Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101038.
- [233] Wang J., Sun T., Saleem A., Chen Y. (2020) Enhanced adsorptive removal of Cr(VI) in aqueous solution by polyethyleneimine modified palygorskite, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28, 2650–2657.
- [234] Zhu, W., Dang, Q., Liu, C., Yu, D., Chang, G., Pu, X., Wang, Q., Sun, H., Zhang, B., Cha. D. (2019) Cr(VI) and Pb(II) capture on pH-responsive polyethyleneimine and chloroacetic acid functionalized chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers* 219, 353–367.
- [235] Yan, Y-Z., Nagappan, S. Yoo, J-M., Nechikkattu, R., Park, S. S., Ha, C-S., (2021). Polyethyleneimine-grafted polysilsesquioxane hollow spheres for the highly efficient removal of anionic dyes and selective adsorption of Cr⁶⁺, *Journal of Environmental Chemical Engineering* (9) 104814.
- [236] Tadjenant, Y., Dokhan, N., Barras, A., Addad A., Jijie R., Szunerits S., Boukherroub, R. (2020) Graphene oxide chemically reduced and functionalized with KOH-PEI for efficient Cr(VI) adsorption and reduction in acidic medium, *Chemosphere* 258, 127316.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Emrah AKGEYİK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölüm
- **Yüksek Lisans** :2014, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölüm
Analitik Kimya Program

MESLEKİ DENEYİM:

- 2019-Halen devam ediyor. Yozgat Bozok Üniversitesinde çalışıyor.

PROJE DENEYİMİ

- 1.Anyon veya katyon katkılı nano TiO₂'in sentezi ve seçilen organik kirliliklerin fotokatalitik yıkım sonucu oluşan ara ürünlerin incelenmesi: ortam ara ürünlerin ve toksik etkinin belirlenmesi. TUBITAK/111T124 Bursiyer 2011-2014
- 2.Determination of Bioavailability of the Drugs by using “USSING-CHAMBER” Technique TUBITAK/113S203 Bursiyer 10.02.2014 -15.03.2016.
- 3.Sucul sistemlerde nanomateryallerin çevresel akibeti ve ekotoksitesinin kestirimi TUBITAK/113Z561 Bursiyer 01.01.2016 -01.10.2017.
- 4.Sudaki veteriner ilaçlarının yıkımı için fotokataliz ve fotolizin kullanılması. TUBİTAK-CNRST/ 114Y532. Bursiyer 01.01.2015-31.12.2016.

SCI-Expanded kapsamındaki uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan yayınlar:

1. Ozmen N., Erdemoglu S., Gungordu A., Asilturk M., Turhan D. O., Akgeyik E., Harper S. L., Ozmen M. (2018) ‘‘ Photocatalytic degradation of azo dye using core@shell nano-TiO₂ particles to reduce toxicity ‘‘ *Environmental Science and Pollution Research*, 25(29), 29493-29504.
2. Çağlar Yılmaz, H., Akgeyik, E., Bougarrani, S., El Azzouzi, M., Erdemoğlu, S. (2020) ‘‘Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO₂ synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC–MS/MS’’ *Journal Of Dispersion Science And Technology*, VOL. 41, NO. 3, 414–425.
3. Güngördü A, Özmen N, Erdemoğlu S, Turhan D.Ö, Asiltürk M, (2021) Evaluation on reducing toxicity of fluoxastrobine with doped TiO₂ nanoparticles, *Turkish Journal of Zoology* 45 (1), 11-24.

4. Ersoy Atalay F, Atalay S, Erdemoğlu S, Kolat V. S, İzgi T, Akgeyik E, Çağlar Yılmaz H, Kaya H. (2020) A Rapid Response Humidity Sensor for Monitoring Human Respiration with TiO₂-Based Nanotubes as a Sensing Layer. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 49, No. 5,.
5. Kaynak M.S., Celebier M., Akgeyik E., Altınöz S., Sahin S. (2017) “Investigation of pH Effect on the Intestinal Permeability of Ketoprofen by HPLC: A Basic Approach to correlate the in vitro and in vivo Results” *Current Pharmaceutical Analysis*, 13(1), 72-79.
6. Akgeyik E., Kaynak M.S., Celebier M., Altınöz S., Sahin S. (2016) “Evaluation of Pharmaceutical Quality of Conventional Dosage Forms Containing Paracetamol and Caffeine Available in the Turkish Drug Market” *Dissolution Technologies*, cilt.23, sa.2, ss.36-41.
7. Kaynak M.S., Akgeyik E., Ateş M., Celebier M., Sahin S. (2017) ” Individual HPLC Methods for Determination of 20 Active Pharmaceutical Ingredients in Krebs Buffer for Ussing-Chamber Studies, *Current Pharmaceutical Analysis*, 13(2), 145-153.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan yayınlar:

1. Çağlar Yılmaz, H., İlhan C, Akgeyik E, Erdemoğlu S. (2021) Preparation and characterization of Co doped TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of Ibuprofen, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry* 8 (2), 553-566.
2. Celebier M, Nenni M, Kaplan O, Akgeyik E, Kaynak M. S, Şahin S. (2020) Determination of the Physicochemical Properties of Piroxicam, *Turk J Pharm Sci* 2020;17(5):535-541.
3. Sahin S, Gencer A, Akgeyik E, Kaynak M. S, Celebier M, Berkman M. S. (2020) Assessment of pharmaceutical quality and release kinetics of metoprolol tartrate extended release tablets available in turkish drug market, *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology C- Life Sciences and Biotechnology*, 9(2), pp. 179 – 189.