

**SİLİKA DESTEKLİ MANYETİK FORMDA PLAZMONİK
KATALİZÖR TASARIMI VE KESİKLİ REAKTÖR SİSTEMİNDE
KATALİTİK AKTİVİTENİN TAYİNİ**

**DESIGN OF SILICA SUPPORTED MAGNETIC PLASMONIC
CATALYST AND DETERMINATION OF ITS CATALYTIC
ACTIVITY IN BATCH REACTOR**

TUĞRA BALCI

Prof. Dr. S. ALİ TUNCEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

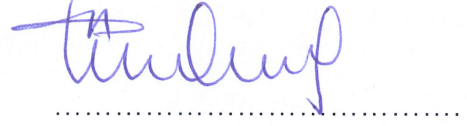
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

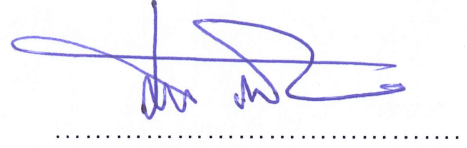
2018

TUĞRA BALCI'nın hazırladığı “Silika Destekli Manyetik Formda Plazmonik Katalizör Tasarımı ve Kesikli Reaktör Sisteminde Katalitik Aktivitenin Tayini” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

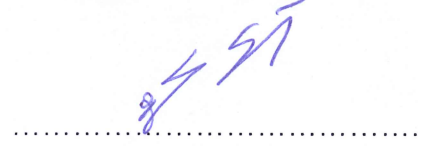
Prof. Dr. Tülay DURUSOY
Başkan



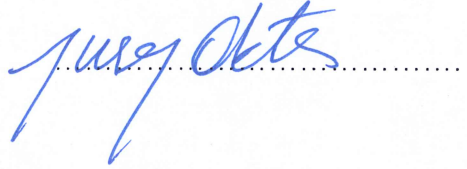
Prof. Dr. S. Ali TUNCEL
Danışman



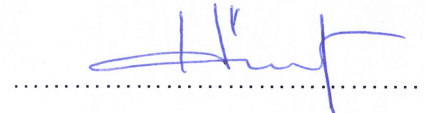
Prof.Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Üye



Prof.Dr. Nuray OKTAR
Üye



Prof.Dr. Hülya YAVUZ ERSAN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen Ailem'e...

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ **Tezimin/Raporumun 04/06/2023 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

04 /06/ 2018



Tuğra Balcı

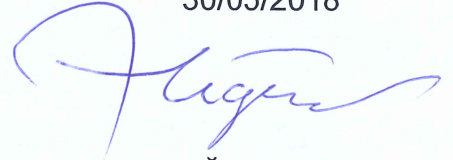
ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeler akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yamadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

30/05/2018



TUĞRA BALCI

ÖZET

SİLİKA DESTEKLİ MANYETİK FORMDA PLAZMONİK KATALİZÖR TASARIMI VE KESİKLİ REAKTÖR SİSTEMİNDE KATALİTİK AKTİVİTENİN TAYİNİ

Tuğra BALCI

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Mayıs 2018, 61 sayfa

Çalışmada tekil dağılımlı-gözenekli formda manyetik SiO_2 mikroküreler yeni geliştirilen bir sol-jel kalıplama yöntemiyle sentezlenmiştir. SiO_2 mikrokürelerin yüzeyinde kovalent immobilizasyon yoluyla primer amin grupları oluşturulmuştur. Takip eden basamakta Au nanopartiküller oluşturulan primer amin grupları kullanılarak SiO_2 mikrokürelerin gözenekli yapısı içerisinde sabitlenmiştir. Manyetik formda ve Au nanopartikül içeren SiO_2 mikroküreler mekanik kontrollu kesikli reaktörde fenolün Fenton-bazlı giderim mekanizması ile giderimi için kullanılmıştır.

Kürelerin yüzey özellikleri ile boy dağılımları taramalı elektron mikroskobu ile özgül yüzey alanı ölçümleri de Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmada giderim verimi, Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi cihazında ölçülmüştür.

Au nanopartikül içeren manyetik SiO_2 mikroküreler ile fenolün Fenton-bazlı giderim veriminin Au nanopartikül boyutu ile ilişkisi incelenmiştir. Fenol giderimi için en uygun pH değeri tayin edilmiştir. Ayrıca, katalizör derişimi, katalizörün Au nanopartikül içeriği, fenol ve hidrojen peroksit başlangıç derişiminin fenol giderim mekanizmasına etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçta, silika destekli manyetik formda plazmonik katalizör kullanılarak kesikli sistemde yüksek verimle Fenton-bazlı fenol gideriminin yapılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gözenekli mikroküreler, Plazmonik katalizör, Manyetik katalizör, Au nanopartikül, Fenolik kirleticiler

ABSTRACT

DESIGN OF SILICA SUPPORTED MAGNETIC PLASMONIC CATALYST AND DETERMINATION OF ITS CATALYTIC ACTIVITY IN BATCH REACTOR

Tuğra BALCI

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

May 2018, 61 pages

In this thesis, monodisperse-porous silica microbeads in a magnetic form were synthesized by new sol-gel templating method. Primary amine groups were formed on SiO₂ microbeads by covalent immobilization. In the following step, Au nanoparticles were fixed onto the SiO₂ microbeads by using primary amine groups. Magnetic SiO₂ microbeads carrying Au nanoparticles were used as plasmonic catalyst for removal of phenol by Fenton based degradation mechanism in a batch reactor.

Size distribution, surface morphology and the specific surface area of magnetic catalyst microbeads were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption/desorption method, respectively. The phenol removal efficiency was determined in an HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) system equipped with a reversed phase column.

In the presence of Au nanoparticle containing magnetic SiO₂ microbeads, the relationship between Au nanoparticle size and phenol removal efficiency was investigated. The most appropriate pH for phenol removal was determined. Besides, the effects of catalyst concentration, Au nanoparticle content of catalyst, and the initial concentrations of phenol and hydrogen peroxide on the phenol removal mechanism were investigated. The recyclability of the developed plasmonic catalyst was also investigated and successful results were obtained. The results showed that, phenol could be degraded by the silica supported magnetic plasmonic catalyst via Fenton-reaction with high yield.

Key Words: Porous microbeads, Plasmonic Catalyst, Magnetic Catalyst, Au Nanoparticle, Phenolic Pollutants

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca,engin bilgi ve tecrübeleriyle tez çalışmamın başından sonuna kadar bana destek olan, hayallerimin bir kısmının peşinden giderken büyük sabır gösteren çok değerli bilim adamı, danışman hocam Prof. Dr. S. Ali Tuncel'e sonsuz teşekkürlerimi tüm içtenliğimle sunarım.

Yaptığım tez çalışması boyunca azmi, bilgisi ve başarısı ile bana en büyük desteği sağlayan, tez deneylerim boyunca hep yanımda olan ve bana sonuç odaklı çalışmayı öğreten Arş. Gör. Dr. Çiğdem Kip'e;

Öğrenim sürem boyunca yaptığım her işte desteklerini esirgemeyen, bana cesaret veren hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım aileme,

Güler yüzleri, samimiyetleri ve yapılan çalışmaların alt yapılarını oluşturan Arş. Gör. Dr. K. Özlem Hamaloğlu'na, Dr. Kourosh Salimi'ye, Arş. Gör. Dr. Ayşe Aslıhan GÖKALTUN'a, Erhan Şenlik'e, Sevim Eda Öğüt'e, Aykut Bilir'e, Gülçin Karataş'a, Ebru Sağ'a, Cihan Demir'e kendi koyduğumuz isim ile SAT-LAB'daki tüm çalışma arkadaşlarıma ve her türlü çalışmamda yanımda olan Arş. Gör. Dr. Pınar Kodal'a,

Yüksek lisans eğitimi ve lisans eğitimim boyunca kocaman bir ailenin parçası olduğumu hissettiren değerli hocalarım Prof. Dr. Deniz Tanyolaç, Prof. Dr. Zümriye Aksu ve Prof. Dr. Ahmet Özdural'a,

Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği ailesine, Buga Arge Ailesine,

TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER	vii
ŞEKİLLER	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xi
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR İNCELEMESİ	3
2.1 Silisyum dioksit (Silika)	3
2.2 Silika Sentezi	3
2.2.1 Sol-Gel Metodu	4
2.2.2 Sol-Gel Kalıplama Metodu	6
2.2.3 Organik Başlatıcı ile Sol-Gel Metodu	6
2.3. Polimer Taslağının Sentezlenmesi	7
2.3.1 Dispersiyon Polimerizasyonu	7
2.3.2 Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Fonksiyonel, Eş Dağılımlı Gözenekli Partikül Sentezi	8
2.4. Silisyum Dioksit Uygulamaları	8
2.4.1. Fenton Bazlı Giderimde Katalizör Olarak Kullanılması	9
2.5. Fenton Bazlı Giderimi Etkileyen Faktörler	11
2.5.1. SiO ₂ 'nin Yapısal Özellikleri	11
2.5.2. Katalizör Miktarı	12
2.5.3. Reaktant Başlangıç Konsantrasyonu	12
2.5.4. pH	12
2.5.5. Hidrojen Peroksit Miktarı	13

2.6. SiO ₂ 'in Aktivitesinin Artırılması	13
2.6.1. Altın Nanopartikül Sentezlenmesi	13
2.6.2. Turkevich Metodu	14
2.6.3. Martin Metodu	14
2.6.4. Manyetik Nanopartikül Sentezlenmesi	14
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Tekil Dağılımlı Makrogözenekli Polimerik Mikrokürelerin Sentezi	16
3.1.1. Materyaller	16
3.1.2. Çıkış Lateksinin Sentezlenmesi	17
3.1.3. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu	17
3.1.4. Poli(MAA-co-EDMA) Mikrokürelerin Manyetizasyonu	18
3.2. Manyetik Tekil Dağılımlı Makrogözenekli Silika Mikrokürelerin Sentezi	19
3.2.1 Materyaller	19
3.2.2 Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonu ile Silika Mikrokürelerin sentezi	19
3.3 Altın Nanopartiküllü Manyetik Tekil Dağılımlı Silikanın Sentezlenmesi	19
3.3.1 Materyaller	19
3.3.2. Manyetik Tekil Dağılımlı-gözenekli Formda Silikanın Aminopropiltrietoksisilan ile Türevlendirilmesi	20
3.4. Altın Nanopartikül Sentezi	21
3.4.1. Martin Metodu ile Altın Nanopartikül Sentezi.....	21
3.4.2. Turkevich Metodu ile Altın Nanopartikül Sentezi	21
3.4.3. Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Formda Silika Yüzeyine Altın Nanopartiküllerin Immobilize edilmesi.....	22
3.5. Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Formda Silika Bazlı Mikrokürelerin Karakterizasyonu	22
3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
3.5.2. Yüzey Alanı Ölçümü.....	24
3.5.3. X-ışınları spektroskopisi	24
3.5.4. Titreşimli örnek magnetometresi	25
3.6. Fenol'ün Altın Nanopartikül Destekli Manyetik Tekil Dağılımlı Silika Mikroküreler ile Fenton Bazlı Giderimi	25

3.6.1. Materyal	25
3.6.2. Fenolün Fenton Bazlı Giderimi.....	26
3.6.3 Katalitik Aktivite Deneylerinde Kullanılan Kesikli Sistem ve Özellikleri.....	28
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	31
4.1 Tekil dağılımlı - Gözenekli Polimerik Mikrokürelerin ve Manyetik Polimerik Mikrokürelerin Karakterizasyonu	31
4.2 Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Silika Formundaki Mikrokürelerin Karakterizasyonu	35
4. Altın Nanopartikül Destekli Manyetik Tekil dağılımlı Gözenekli Silika Mikrokürelerin Karakterizasyonu	37
4.4 Fenolün Altın Nanopartikül Destekli Manyetik Silika Mikroküreler Kullanılarak Fenton Bazlı Giderimi.....	40
4.4.1 Yüklenen Altın Boyutunun Etkisi	42
4.4.2. pH Etkisi.....	44
4.4.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	45
4.4.4. Katalizör Etkisi.....	45
4.4.5. Fenol Konsantrasyonunun Etkisi.....	46
4.4.6. Yüklenen Altın Miktarının Etkisi.....	47
4.4.7 Tekrar Kullanılabilirlik	48
5. GENEL SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	60

ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. Altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı silika mikroküreler ile Fenton bazlı fenol gideriminde reaksiyon koşulları.....	26
Çizelge 3. 2. Katalizör derişiminin fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları.	27
Çizelge 3. 3. Au NP yükleme oranının fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları.....	27
Çizelge 3. 4. Reaksiyon pH değerinin fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları.....	28
Çizelge 3. 5. Reaksiyon H ₂ O ₂ konsantrasyonu değerinin fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları.....	28
Çizelge 4. 1. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin boy özellikleri ve özgül yüzey alanı değerleri.....	33
Çizelge 4. 2. Manyetik Silika mikrokürelerin kalsinasyondan önce ve sonra boy özellikleri ve özgül yüzey alanı.....	36
Çizelge 4. 3. Altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküreler ile Fenton bazlı giderimde altın sentez metodunun belirlenmesi için deney koşulları ve sonuçlar.....	43
Çizelge 4. 1. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin boy özellikleri ve özgül yüzey alanı değerleri.	33
Çizelge 4. 2. Manyetik Silika mikrokürelerin kalsinasyondan önce ve sonra boy özellikleri ve özgül yüzey alanı.....	36
Çizelge 4. 3. Altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküre ile Fenton bazlı giderimde altın sentez metodunun belirlenmesi için deney koşulları ve sonuçlar.....	43

ŞEKİLLER

Şekil 2. 1. Silika üretim akış şeması [42].	5
Şekil 2. 2. Sol-Gel metoduyla silika oluşumu [42].	6
Şekil 2. 3. Dağılım Polimerizasyonu basamaklarının şematik gösterimi [52].	7
Şekil 2. 4. Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [52].	8
Şekil 2. 5. Fenolün hidroksil radikalleri ile etkileşimi sonucu oluşan farklı fenol bazlı ara ürünleri reaksiyon mekanizması. A) Hidroksil Radikallerinin fenolün p-karbonu ile etkileşimi sonucu oluşan Hidrokinon (HQ) ara ürünü oluşumu B) Hidroksil Radikallerinin fenolün m-karbonu ile etkileşimi sonucu oluşan Resorsinol (RC) ara ürünü oluşumu B) Hidroksil Radikallerinin fenolün o-karbonu ile etkileşimi sonucu oluşan Katekol (CT) ara ürünü oluşumu (Zhang, Chen et al. 2009).	10
Şekil 3. 1. APTES ile tekil dağılımlı ve manyetik silikanın modifiye edilme mekanizması	20
Şekil 3. 2. Martin Metodu ile altın nanopartikül sentezlenmesi	21
Şekil 3. 3. Türkevich Metodu ile altın nanopartikül sentezlenmesi.	22
Şekil 3. 4. Altın Nanopartiküller ile tekil dağılımlı manyetik silikanın modifiye edilmiş mekanizması	22
Şekil 3. 5. SEM cihazı (Quanta 200 FEG SEM)	23
Şekil 3. 6. BET cihazı (Quantachrome Nova 2200 BET)	24
Şekil 3. 7. XRD cihazı (Rigaku, D/Max-2200)	25
Şekil 3. 8. Kesikli sistemde fenol giderimi ve giderim veriminin ölçüldüğü deney düzeneği.	29
Şekil 4. 1. Tekil dağılımlı makrogözenekli poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelere ait ortalama boy ve boy dağılımını ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 2500X, (B) 16000X, (C) 80000X.	32
Şekil 4. 2. Tekil dağılımlı makrogözenekli manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelere ait ortalama boy ve boy dağılımını ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 2500X, (B) 16000X, (C) 80000X.	33
Şekil 4. 3. Manyetik ve manyetik olmayan tekil dağılımlı poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin gözenek boyut dağılımını gösteren BET analiz sonucu	34
Şekil 4. 4. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin XRD Spektrumları	35
Şekil 4. 5. Tekil dağılımlı makrogözenekli manyetik silika mikrokürelerin (A) Kalsinasyondan önce (B) Kalsinasyondan sonra ortalama boy ve boy dağılımını gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 17000X, (B) 30000X.	36

Şekil 4. 6. Manyetik tekil dağılımlı silika mikrokürelerin gözenek boyut dağılımını gösteren BET analiz sonucu.....	37
Şekil 4. 7. Eşboyutlu gözenekli altın nanopartiküllü manyetik silika mikrokürelerin yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 100000X, (B) 30000X. .	38
Şekil 4. 8. Altın nanopartikül bağlı manyetik silika, kalsinasyon sonrası manyetik silika ve kalsinasyon öncesi manyetik silika mikrokürelerin XRD spektrumları.....	39
Şekil 4. 9. Mag-poli (MAA-co-EDMA), kalsinasyon öncesi ve sonrası elde edilen Mag-SiO ₂ ve altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküreler için elde edilmiş manyetizasyon eğrileri. Mikroküreler: 1. Mag-poli(MAA-co-EDMA), 2. Mag-SiO ₂ 3. altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküreler	40
Şekil 4. 10. Fenolün giderimi sırasında farklı reaksiyon sürelerinde alınmış HPLC kromatogramları. (Koşullar: Katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 100 mM, Fenol Çözeltisi: 25 ppm, pH:3, %10 (w/w %) Au yüklemesi)	41
Şekil 4. 11. Altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküreleri ile bozunan fenolün konsantrasyonunun zaman ile değişimini. (Koşullar: Katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 100 mM , %10 (w/w %) Au yüklemesi, Fenol Çözeltisi:25 ppm, pH:3).....	42
Şekil 4. 12. Altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküreler ile fenolün fenton bazlı giderimine pH etkisi. (Koşullar: Katalizör miktarı: 0.002 mg/ml, Fenol konsantrasyonu: 25 ppm, H ₂ O ₂ Miktarı: 300 mM, %10 (w/w %) Au yüklemesi, zaman: 60 dk).....	44
Şekil 4. 13. Hidrojen peroksit konsantrasyonun (50mM, 100mM, 300mM, 1200mM) fenton bazlı fenol giderim verimine olan etkisi (Koşullar: Katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, pH:3 Fenol konsantrasyonu: 25 ppm, %10 (w/w %) Au yüklemesi)....	45
Şekil 4. 14. Altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikrokürelerin konsantrasyonun fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi. (Koşullar: H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 100 mM Fenol Çözeltisi:25 ppm pH:3, %10 (w/w %) Au yüklemesi)	46
Şekil 4. 15. Fenol konsantrasyonun fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi. (Koşullar: H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküre konsantrasyonu:0.002 mg/mL, pH:3, %10 (w/w %) Au yüklemesi)	47
Şekil 4. 16. Altın sentezlenme metodunun fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi. (Koşullar: H ₂ O ₂ Miktarı: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküre konsantrasyonu :0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3, %10 (w/w %) Au yüklemesi)	43
Şekil 4.17. Farklı miktarlarda altın nanopartikül yüklemesine sahip silika mikroküreler ile fenolün fenton bazlı giderimine etkisi. (Koşullar: H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikroküre konsantrasyonu :0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu :0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3).....	48
Şekil 4. 18. Altın nanopartikül @ Mag-SiO ₂ mikrokürelerin fenol gideriminde tekrar kullanılabilirliği (Koşullar: H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-	

SiO₂ mikroküre konsantrasyonu :0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3,
%10 (w/w %) Au yüklemesi).....49



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

Simgeler

Nm	Newton-metre
CV	Boy dağılımı için değişim katsayısı
ÖYA	Özgöl yüzey alanı
Di	Partikül çap değeri
Dn	Sayica ortalama çap değeri
A	Angstrom
nm	Nanometre
ml	Mililitre
cm	Santimetre
mmol	Milimol
M	Molar
mM	Milimolar
g	Gram
μm	Mikrometre
M Ω	Megaohm
w/w	Ağırlık/ağırlık
°C	Santigrat derece
%	Yüzde
Θ	Teta
@	Bulunma (at ing.)
Emu	Elektromanyetik birim
rpm	Dakikadaki dönme hızı (Revolution per minute)
cpm	Dakikadaki çalkalama hızı (Circulation per minute)
D _n	Sayica ortalama çap değeri (μm),
N _i	D _i (μm) çap değerine sahip partiküllerin sayısı
N _T	Fotoğraftaki toplam partikül sayısı
A ₀	Başlangıç anındaki numunenin HPLC cihazından okunan pikin yüksekliği
A _f	Deney süresinin sonunda numunenin HPLC cihazından okunan pikin yüksekliği

Kısaltmalar

Mag-SiO ₂	Manyetik Silisyum Dioksit Mikroküre
SNP	Silisyum Nanopartikül
UV	Ultraviyole
AuNPs	Altın nanopartiküller
AIBN	Azobisisobütironitril
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPO	Benzoil peroksit
EB	Etil benzen
EDMA	Etilen dimetakrilat
MAA	Metakrilik Asit
GMA	Glisidil metakrilat
HCl	Hidroklorik asit
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
Iso-PrOH	İzopropanol
MAA	Metakrilik asit
Pluronic P123	Polietilenoksit-polipropilenoksit kopolimeri
PVA	Poli(vinil alkol)
PVP K-30	Poli(vinil piroolidon)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SLS	Sodyum lauril sülfat
TEA	Trietanolamin
TBAI	Tetrabutylamonyum iyodat
TEOS	Tetraetilortosilikat
THF	Tetrahidrofuran
DDI	Distile Deiyonize
RC	Resorsinol
CT	Katekol
HQ	Hidrokinon
EtOH	Etanol
NaBH ₄	Sodyum Borhidrit

NaHSO_3

Sodyum Bisülfid

NaOH

Sodyum Hidroksit

HAuCl_4

Kloroaurik Asit



1.GİRİŞ

Nanopartiküller, doğanın milyonlarca yıldır kullandığı minyatürleşme, nano ölçek etkisi ve nano ölçek özelliklerine yaklaşmak adına atılmış büyük bir adımdır. Nanopartikül ve nano gözenekli malzeme teknolojileri de hızla gelişen alandaki en ilginç ve heyecan verici disiplinlerden biridir. Nano ölçekli aktivitelerin ve seçiciliğin kullanımı ile, kimyasalların üretimi ve sürdürülebilir enerjinin sağlanmasında son derece verimli katalizörler üretilir. Belirlenmiş karakter ve boyuttaki gözenekli malzemeleri destek materyal olarak kullanmak, nanopartikülde özgül adsorbsiyon bölgelerinin oluşmasını sağlar. Karbonlu malzemeler, biyopolimerler ve metal oksitler gibi çeşitli gözenekli malzemeler destek materyali olarak kullanılabilir.

Genel olarak metal oksitler, yüksek ısı ve kimyasal kararlılık ile birlikte çok iyi geliştirilmiş gözenekli bir yapı ve yüksek yüzey alanı ($>100\text{m}^2\text{g}^{-1}$) sağlarlar. Ayrıca destek materyali ve katalizör olarak kullanılabilirler. Kimyasal reaktivitelerine bağlı olarak inert (SiO_2 vb.) ve reaktif (CeO_2 vb.) olarak ayrılabilirler [1]. Ek olarak, süper paramanyetik oksitler (Fe_3O_4 vb.), geliştirilmiş ayırma kapasiteleriyle, metal nanopartiküllerin immobilizasyonu için geliştirilmiş yeni özgün destek materyalleridir [2]. Nano boyutlu altın parçacıkların, CO yükseltgenmesindeki yüksek katalitik aktivitesi Haruto tarafından keşfedildikten sonra, bu alandaki bilimsel makalelerin sayısı yüksek bir hızla artmaya başlamıştır [3]. Altın nanopartiküller; CO oksidasyonu, propen oksidasyonu, su gaz değişimi reaksiyonu, H_2O_2 sentezi, alkol ve aldehitlerin seçici oksidasyonları gibi önemli reaksiyonların katalizlenmesini sağlar. Nanopartiküllerin aktiflik özelliği, kullanım alanına bağlı olarak, reaktif türün yükseltgenme basamağına, altın parçacığın destek materyali üzerindeki yerine, boyutuna ve şekline aynı zamanda da destek materyalinin doğasına bağlı olarak belirlenmektedir [4, 5].

Au ve Ag gibi soy metaller görünür bölgede, yüzey plazmonik rezonans (SPR) nedeniyle elektronların salımından ötürü nanopartikül yüzeylerinde geniş bir absorbsiyon bandına sahiptir [6, 7]. Altın nanopartiküllerin bu eşsiz plazmonik absorbsiyon özelliği onların, kimyasal algılayıcı [8, 9], biyo algılayıcı [10, 11], katalitik uygulamalar [12], fotovoltaiik [13, 14] ve ışık emisyonu [15, 16] gibi alanlarda

kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Tez çalışmasında silika bazlı partiküllerin manyetik ve/veya altın kaplı olarak plazmonik katalizör özellikleri incelenmiştir.



2. LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1 Silisyum dioksit (Silika)

Silika olarak da bilinen silisyum dioksit kimyasal bileşiği, silisyumun oksitlenmesi ile oluşur ve SiO₂ olarak gösterilir. Antik dönemlerden beri sertliğiyle bilinir. Doğada kum ve kuvars şeklinde bolca bulunur. Ayrıca kuvars camı, kristal, cam, koloidal silika, silika jel ve aerojel şeklinde üretimi yapılmaktadır [17].

Silika kristalleri yüksek miktarda safsızlık içermeyen neredeyse saf SiO₂'den oluşur. Buna rağmen su, milyonda birkaç yüz ya da binde bir derişimde içerisinde bulunur [18]. Yüksek sıcaklık ve basınç ile ortamdaki su, silikon oksijen bağları açılarak ve silanol grupları oluşturularak uzaklaştırılabilir [19].

Kimyasal yapısındaki basitliğe rağmen silika, kristal yapısında dikkate değer değişiklikler gösterebilmektedir. Silikalar, altı yüzlü yüksek basınç modifiyeli sistovit ve kenar paylaşımli dörtyüzlü yapay W silika'nın dışındaki tüm kristal yapılarında 3 boyutlu köşe paylaşımli dörtyüzlü iskeletine sahiplerdir. SiO_{4/2} dörtyüzlüsü ve SiO_{6/3} altı yüzlüsü oluşumlarına sahiptirler [20].

2.2 Silika Sentezi

Silisyum dioksit, silikon metalinin oksijen ile karşılaşması sonucunda doğal ince bir film tabakası (yaklaşık 1 nm veya 10 Å) halinde meydana gelir. Farklı ortamlar yaratılarak bu film tabakasının boyutu değiştirilebilir [21].

Tabakanın oluşturulması için alternatif metotlar da şu şekilde sıralanabilir [22]:

- Düşük sıcaklıkta silanın oksitlenmesi (400-450°C)
$$\text{SiH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Tetraetilortosilikat'ın (TEOS) 680-730°C derecede ısı ayrışması
$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{C}_2\text{H}_4$$
- TEOS kullanılarak 400°C derecede plazma destekli kimyasal buhar ayrışması
$$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 12 \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{CO}_2$$
- 100°C derecenin altında amino asit katalizörlüğünde SiCl₄'un polimerleşmesi [23]
$$\text{SiCl}_4 + 2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4 \text{HCl}$$

Silika nanopartiküller, aşındırma ve piroliz yöntemleri ile farklı metotlarla elde edilebilir. Aşındırmada, makro ya da mikro boyutlu parçacıklar bilyeli değirmen ya da diğer boyut küçültücü mekanizmalar yardımı ile öğütülür. Pirolizde ise buhar halindeki başlatıcılar (sıvı veya gaz) yüksek basınçta orifisten geçirilir ve yakılırlar. Elde edilen katılar hava sınıflandırmasından geçirilerek istenilen oksitler ya ürünlerden arındırılırlar [24].

Yeni kristalin malzemeler ile ilgili ilk gelişmeler, vakum ve inert atmosfer ortamında buharlaşma ve yoğunlaşma ile nanopartikül üretimine dayanmaktadır [25, 26]. Nanopartikül üretim verimliliğini artırmak adına çeşitli aerosol üretim teknikleri raporlanmıştır [27, 28]. Bunlar yanma alevi [29] ve plazması [30], lazer ısıçekimi [31], kimyasal buharla yoğunlaştırma [32], spreyl pirolizi [33], elektrosprey [34] ve plazma spreyl [35] metotları olarak sıralanabilir.

Metalik yarı iletken, silika, manyetik ve super iletken nanopartikül sentezleri için mikro emülsiyon teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler, büyük ölçekte nanopartikül sentezi ve ucuz elektronik donanımlar için kullanışlıdır [36].

Sol-gel metodu, jelleşme, çöktürme ve hidrotermal işlemlerle nanopartikül üretmeye yarayan yaş kimya sentez yaklaşımlarıdır [37]. Bu yöntem ile nanopartikül sentezinde çok daha iyi boyut kontrolü ve kararlılık sağlanmıştır. Aynı zamanda nanopartiküllerin ticari olarak üretimini daha çekici hale getirmiştir.

Tekil dağılımlı ve gözenekli silika mikroküreler, yeni geliştirilen “kalıp materyali içeren basamaklı hidroliz ve kondenzasyon” (staged-shape templated hydrolysis and condensation) protokolü ile sentezlenmektedir. Bu sentez metodu, mikrokürelerin çift modlu gözenek dağılımı (meso ve makro gözenekli) ile sentezlenebilmesine olanak vermektedir [38].

2.2.1 Sol-Gel Metodu

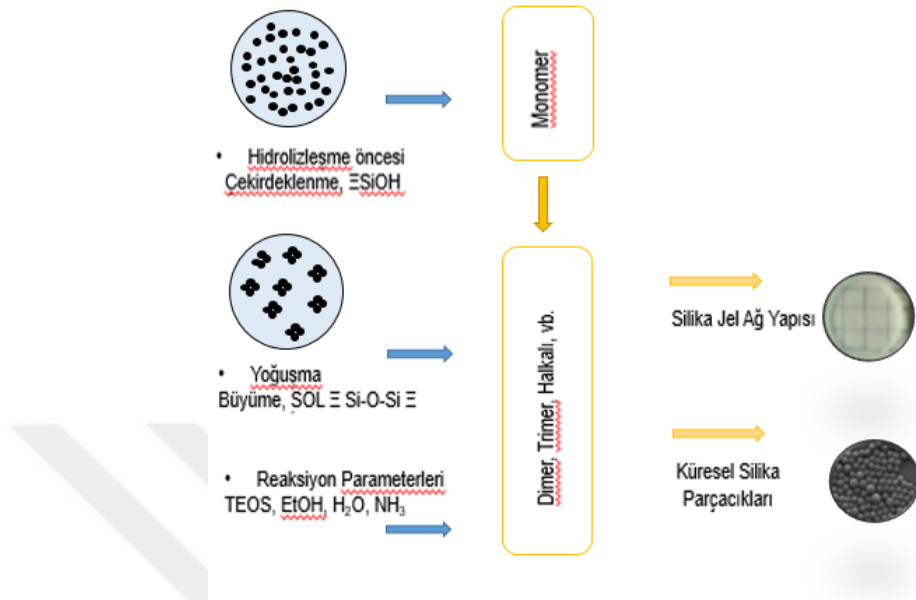
Son on yıl içerisinde, sol-gel yöntemi ılımlı koşullarda saf ve homojen ürünler sağlaması nedeniyle silika, cam ve seramik materyallerin üretiminde çokça kullanılmaya başlandı. Bu yöntem, tetraetilortosilikat ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (TEOS) veya sodyum silikat (Na_2SiO_3) gibi organik tuzların mineralli asit (HCl) veya bazlar (NH_3) katalizörlüğünde, metal alkoksitlerin ($\text{Si}(\text{OR})_4$) hidroliz ve kondenzasyonunu içerir [39-41]. Silikon alkoksitler

(Si(OR)₄) kullanılarak yapılan silika üretiminin genel akış şeması Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1. Silika üretim akış şeması [42].

TEOS moleküllerinin hidrolizi silanol gruplarını oluşturur. Silanol gruplarının kendi aralarında veya etoksi gruplarıyla etkileşmesi sonucunda siloksan köprüleri kurulur (Si-O-Si) ve silika yapısının oluşması sağlanır. Silika partiküllerinin oluşması ikiye ayrılabilir; çekirdeklenme ve büyüme. Monomer eklenmesi ve kontrollü agregasyon büyüme mekanizmasını tanımlaması için oluşturulan iki modeldir. Monomer eklenmesi, hidrolize haldeki monomerlerin oluşan ilk çekirdeğe eklenerek büyümesini tanımlar. Buna karşın, kontrollü agregasyon modelinde oluşan ilk çekirdeklerin bir araya gelmesi ile dimer, trimer ve daha büyük ikincil partikülün elde edilmesi sağlanır. Şekil 2.3’de gösterildiği gibi, iki modelde de reaksiyon koşullarına bağlı olarak küresel ya da ağ yapılı oluşumlar gözlemlenir [42].



Şekil 2. 2. Sol-Gel metoduyla silika oluşumu [42].

Öncü bir çalışma olan tekil dağılımlı ve küresel silikanın sentezlenmesi Stöber tarafından gerçekleştirilmiştir [41]. Amonyak katalizörlüğünde sulu alkol ortamında boyutları 5 ile 2000 nm arasında değişen silika partikülleri üretilmiştir. Süreç içerisinde birçok araştırmacı nanopartiküllerini Stöber metoduyla üreterek çalışmalarına devam etmiştir. Stöber metodunun en büyük avantajı, asit katalizör sistemlerindeki gibi jel halinde değil tekil dağılımlı küresel partikül üretime izin vermesidir.

2.2.2 Sol-Gel Kalıplama Metodu

Malzeme bilimleri alanındaki en önemli buluşlardan biri istenilen küçük gözenekli (mezo gözenekli) malzemenin sentezinde çok moleküllü misel kalıplamanın kullanılmasıdır [43, 44]. Kalıp kullanılarak gözenekli malzeme sentezlemede yeni eğilim ise mezo gözenekli silika sentezinde gözenek kontrolü ve makro küresel şeklin ayarlanabilmesidir.

2.2.3 Organik Başlatıcı ile Sol-Gel Metodu

Silikon alkoksitler, sol-gel hazırlama metodu için ana ağ yapısını oluşturan ajanlardır [45-47]. Sol-gel metodunun düşük sıcaklıklarda sentez yapmaya uygun olması ve çeşitli uygun alkoksit başlatıcılar ile yapılabilmesi gibi avantajlarının yanı sıra, alkoksitlerin fiyatlarının pahalı olması dezavantaj oluşturmaktadır [45, 48].

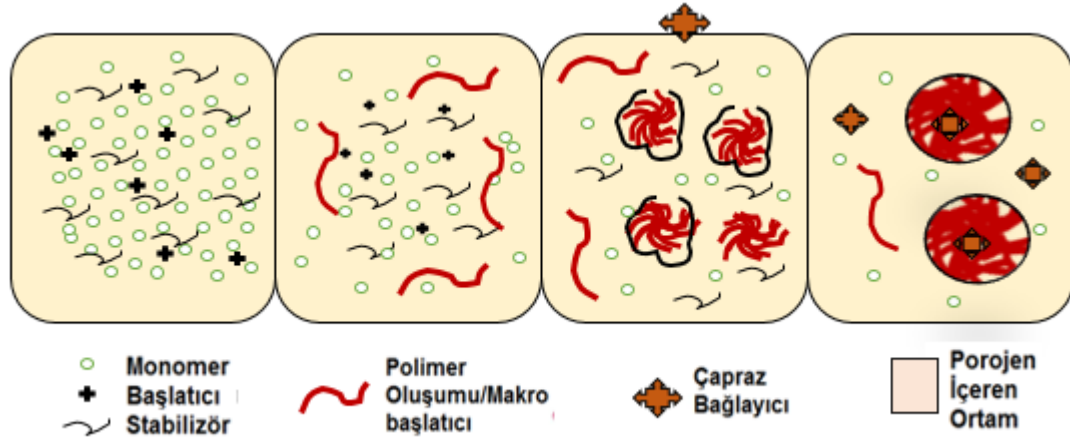
2.3. Polimer Taslağının Sentezlenmesi

Polimerik partiküller; emülsiyon polimerizasyonu, mikro emülsiyon polimerizasyonu, mini emülsiyon polimerizasyonu, dispersiyon polimerizasyonu veya süspansiyon polimerizasyonu gibi değişik tipte heterojen polimerizasyon yöntemleri ile nanometreden mikrometreye kadar geniş bir aralıkta sentezlenebilmektedirler [49, 50].

2.3.1 Dispersiyon Polimerizasyonu

Polimer zincirlerinin sürekli faz reaksiyonu ile çöktürülmesi temeline dayanan bu yöntem heterojen polimerizasyonda kullanılan önemli bir tekniktir. Uygun lateks dispersiyon stabilizörlerinin gelişimi de partiküllerin boyut dağılımı, büyüklükleri ve yapıları gibi özelliklerinin kontrolünü sağlamıştır [51].

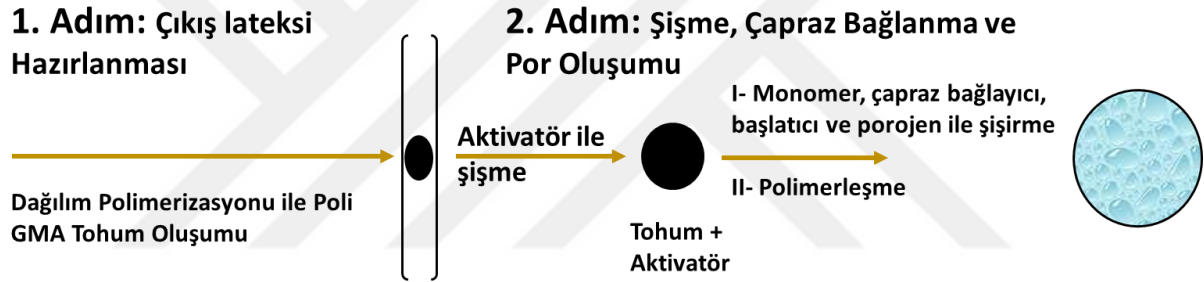
Dispersiyon polimerizasyonu prosesi genel olarak polar olmayan çözücü içerisinde boyut kontrollü lateks partiküller üretmek için kullanılmaktadır. Proses öncelikli olarak homojen olmak kaydı ile; monomer, başlatıcı ve stabilizatörün sürekli fazda çözülmesinden oluşmaktadır[3]. Polimer zinciri sürekli fazda büyümeye başladığı zaman, çözünürlük limitine ulaşarak partikül tohumlar şeklinde çökmeye başlar ve bu süreç tüm monomerler tükenene kadar tohumun büyümesi ile devam eder.



Şekil 2. 3. Dağılım Polimerizasyonu basamaklarının şematik gösterimi [52].

2.3.2 Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Fonksiyonel, Eş Dağılımlı Gözenekli Partikül Sentezi

Gözenekli polimer partikülleri, özellikle küresel şekilli olanlar geçtiğimiz 10 yıl içerisinde sayısız kullanım alanı elde etmiştir. Gözenekli ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip yapıları ile jel formunda polimerik mikrokürelerden ayrılırlar. Çok basamaklı polimerleşme süreci polimere farklı fonksiyonlar yüklemesi bakımından önem taşımaktadır. Akrlat veya metakrilat bazlı monomerler bu yöntemde yaygın olarak kullanılmaktadır [52]. Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu ile fonksiyonel, eş dağılımlı, gözenekli partiküllerin sentezlenme rotası Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2. 4. Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonunun şematik gösterimi [52].

2.4. Silisyum Dioksit Uygulamaları

Günümüzde silika nanopartiküller (SNP), inşaat sektöründen medikal uygulamalara kadar birçok alanda kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe, çimento tabanlı malzemelerin mekanik dayanımını artırması silika nanopartikülleri tercih edilir kılmaktadır [53, 54]. Kontoleontos ve çalışma arkadaşları, silika nanopartiküllerin 28 gün sonunda basma dayanımını %62 arttırdığını rapor etmişlerdir [55].

Aynı zamanda, SNP'lerin gözenek kanallarında farklı ilaç moleküllerini saklayabilme ve kontrollü salınım mekanizmaları sayesinde ilaç salınım sisteminde büyük rol oynarlar [56, 57]. İlaç molekülleri partikülün içerisine adsorbsiyon ile alınır. Ek olarak, SNP'ler kanser terapisi, DNA transfeksiyonu, ilaç salınımı ve enzim immobilizasyonu gibi biyomedikal ve biyoteknolojik uygulamalarında ev görevi görür [58, 59].

SNP'lerin öne çıkan uygulamalarından bir diğeri ise nano kompozit polimerlerin hazırlanmasında kullanılmalarıdır. Bu SNP'ler, ileri kompozit malzemelerde güçlendirici veya dolgu malzemesi olarak kullanılarak, malzemenin termal, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirirler. Kang ve çalışma arkadaşlarının raporuna göre 400 nm silika partikülün epoksi içerisine eklenmesi ile termal özelliklerinde %13 iyileştirme olmaktadır [60].

Yüksek yüzey alanı ve düzenli gözenek yapısı sebebiyle, mezo gözenekli silika HPLC'de durağan faz olarak kullanılmaktadır [61]. Biyosensör uygulamalarında, mezo gözenekli SNP'ler gözenekleri sayesinde sensörün hassasiyetini ve geri dönüş süresinin iyileştirilmesinde de kullanılmaktadırlar [62].

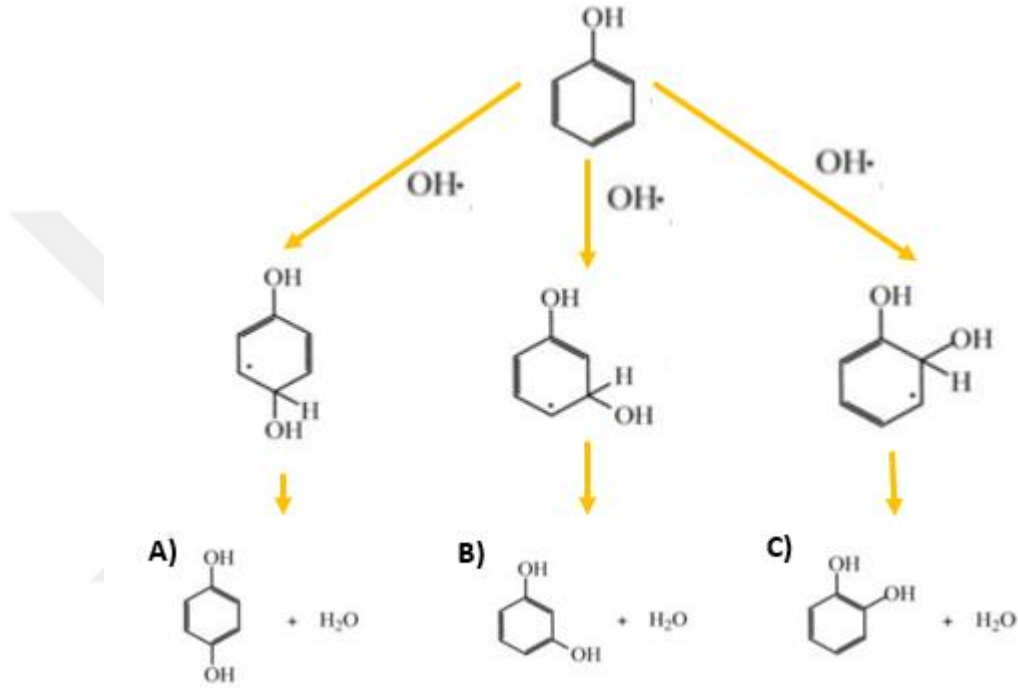
2.4.1. Fenton Bazlı Giderimde Katalizör Olarak Kullanılması

Fenton prosesi, hidroksil radikallerinin oluştuğu katalitik bir prosedürdür. Fenton ve Fenton benzeri prosesler Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ve metalik iyon (Fe^{+2}) arasındaki elektron alışverişi sayesinde olur [63]. Bu iyonların asidik ortamda çok kararlı olması beklenir. H_2O_2 yüksek kirlilik konsantrasyonlarında yüksek reaksiyon hızları gösterememeleri sebebi ile demir iyonları H_2O_2 'in hidroksil radikallerini aktif etmede kullanılır ve bu sayede giderimi istenilen bileşimin parçalanması sağlanır [64]. Hidroksil radikalın bağlanarak giderimi istenilen bileşimin parçalanması ve karmaşık redoks reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [65];

- $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\circ + OH^-$
- $OH^\circ + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{\circ 2}$
- $Fe^{3+} + HO^{\circ 2} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$
- $Fe^{2+} + HO^{\circ 2} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{2-}$
- $Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe^{2+} + OH^\circ$
- $RHX + OH^\circ \rightarrow X^- + \text{oksidasyon ürünleri } (CO_2 + H_2O)$

Fenol insan sağlığı için büyük tehlike oluşturan kanserojen ve yüksek toksiteye sahip bir bileşiktir. Fenolün fenton bazlı giderimi için gerçekleştirilen deneylerin verimliliğini etkileyen pH derecesi, katalizör konsantrasyonu, özgül yüzey alanı, reaktant başlangıç

konsantrasyonu, H_2O_2 miktarı gibi birçok parametre mevcuttur. OH radikalleri ile fenolün oksitlenmesi 3 farklı reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir. Fenolün, H_2O_2 kullanılarak OH radikalleri ile oksitlenme reaksiyonunu anlatan şema Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 2. 5. Fenolün hidroksil radikalleri ile etkileşimi sonucu oluşan farklı fenol bazlı ara ürünleri reaksiyon mekanizması. A) Hidroksil Radikallerinin fenolün p-karbonu ile etkileşimi sonucu oluşan Hidrokinon (HQ) ara ürünü oluşumu B) Hidroksil Radikallerinin fenolün m-karbonu ile etkileşimi sonucu oluşan Resorsinol (RC) ara ürünü oluşumu B) Hidroksil Radikallerinin fenolün o-karbonu ile etkileşimi sonucu oluşan Katekol (CT) ara ürünü oluşumu [66].

Tüm mekanizmalar iki basamaklı reaksiyon ile gerçekleşir. İlk basamakta, fenolün orto, meta veya para karbonuna OH radikali eklenir. Böylece halkadaki elektron aromatik zinciri bırakır ve eklenme ürünü oluşturur. İkinci basamakta, OH radikali eklenen karbondaki hidrojen su molekülü oluşturmak üzere aromatik zincirden ayrılır [67].

Fenolün giderimi sonucunda başta, katekol ve hidrokinon olmak üzere benzokinin, formik asit, asetik asit, oksalik asit, laktik asit, maleik asit gibi farklı ara ürünlerde ortaya çıkmaktadır.

Makrogözenekli silika malzemelerin kendine özgü birçok özelliğinin bulunması, katalizör ve katalizör immobilizasyon matrisi olarak kullanımına dikkat çekmektedir. Bu özelliklere, geniş yüzey alanı, mekanik durağanlığı, yüksek oranda eş yapıda gözenek dağılımı ve gözenek boyutunu, yüksek adsorblama kapasitesi ve istenilen malzemelere karşı sıfır difüzyon hızının ayarlanabilmesi örnek olarak verilebilir. Katı destekli katalizörlere seçiciliği yüksek, geri dönüştürülebilir ve zenginleştirilmiş katalitik reaktifliğinden dolayı gerek akademik gerekse endüstriyel boyutta ilgi odağı haline gelmiştir. İnorganik, organik ve enzimatik katalizörler; mezo gözenekli silika nano malzemelerin ortaya çıkmasıyla hem temas alanının dramatik bir şekilde artması hem de bu yüzden reaksiyondaki verimin olumlu bir şekilde etkilenmesi ile yeni bir çağa girmiştir [68-71].

2.5. Fenton Bazlı Giderimi Etkileyen Faktörler

Fenton prosesi, güçlü bir oksitleyici olan hidrojen radikalının üretilmesi, kısa reaksiyon süresi, Fe^0 ve H_2O_2 gibi ucuz ve kolay kullanımı olan malzemeler kullanılması sebebi ile birçok avantaja sahiptir [72]. Bu sebep ile ileri oksidasyon süreçleri arasında Fenton bazlı giderim sahip olduğu hidroksil radikali ile yüksek oksitleme potansiyeli oranı, zor parçalanan organik kirleticilerin parçalanması için güçlü bir yöntemdir [73, 74]. Bununla birlikte klasik Fenton süreci belirli pH'larda çalışma, Fe^0 ve H_2O_2 dozajlaması ve işlem sonrası katalizörün tekrar kullanılması gibi problemler ile de sınırlıdır [75]. Bu problemin çözümünün giderilmesi için homojen Fenton süreci yerine metal oksitler [76], zeolitler [77] kullanılarak heterojen Fenton süreci geliştirilmiştir.

2.5.1. SiO_2 'nin Yapısal Özellikleri

Kollodial silikanın adsorbsiyon, adhezyon, kimyasal ve katalitik özelliklerini gibi bir çok özelliği, sahip olduğu kimyasal ve geometrik yapısından kaynaklanmaktadır. 1934'de Hofman silika yüzeyindeki silanol ($Si-OH$) gruplarının varlığını kabul etti [78]. Şimdi ise genellikle silikon yüzeyinin tamamlanmış tetrahedral yapıda olduğu, sulu ortamda ise

serbest dış kabuk elektronların hidroksil gruplar ile doyurulup silanol gruplarının oluştuğu kabul edilmektedir.

2.5.2. Katalizör Miktarı

Kullanılan katalizör, mezopor silika üzerine tutturulan demir ve altın iyonları, Fenton giderimde kullanılmaktadır. Yazdanbakhsh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada demir iyonunun artırılması ile fenol giderimini artırebildiklerini fakat optimum bir değerden sonra fazla etkisinin olmadığını gözlemlemişlerdir [65]. Buna sebep olan ise yüksek miktardaki demir iyonları ve demir ile Fenton giderimi sonucu oluşan ara ürünler arasındaki reaksiyondur [67, 79].

Heterojen Fenol giderim prosesinde, H_2O_2 'in giderim hızının ve $HO^\bullet$ oluşumunun artırılması adına araştırmacılar demir içeren daha kullanışlı katalizör yapmak adına büyük çaba sarf etmiştir. Birçok sentez metodu arasında, demir iyonlarının silika destek malzeme üzerine tutturulması, gerek demirin çevresel yapısının değişmesi gerekse $HO^\bullet$ üretiminin artması dolayısı ile büyük ilgi görmüştür. Aynı zamanda mezo gözenekli silika, yüksek yüzey alanı, gözeneklilik ve tekil dağılımlı katalizör yapısı sağlamaktadır. Birçok araştırmacı, demir iyonları tutturulmuş silikanın, H_2O_2 'i demir iyonlarından daha iyi aktive ettiğini gözlemlemiştir [75, 80, 81].

2.5.3. Reaktant Başlangıç Konsantrasyonu

Düşük konsantrasyonlarda giderim veriminin yüksek konsantrasyonlara göre biraz daha yüksek olduğu gözlenmiştir [82]. Sebebi ise kirlilik yükünün (fenol konsantrasyonu) artması ve üretilen hidroksil radikallerinin yetersizliği sonucunda organik bileşiklerin tam olarak parçalanamamasıdır [83].

2.5.4. pH

Fenton tipi giderimin kontrolünde pH anahtar değişkendir. Çözeltinin pH'ı doğrudan ya da dolaylı olarak hidroksil radikallerin üretimini ve organik maddenin yükseltgenmesini etkiler. Bu parametre sulu çözeltideki Hidrojen ve hidroksil radikalının aktivitelerini etkileyen önemli bir faktördür. Yüksek pH'larda ($pH > 4$), Fe^{2+} komplekslerinin oluşumu, demir oksihidroksitlerin çökmesi ve hidroksil radikalının yükseltgenmesi potansiyelini düşürdüğü için Fenton reaksiyonları engellenir [67, 79]. Diğer taraftan, düşük pH

değerlerinde de ($\text{pH} < 2$), H_2O_2 'in oksonimum iyonuna dönüşmesi (H_3O^{2+}), demir iyonu ile olan reaktifliğini düşürür [84]. Aynı zamanda pH'ın düşük olması ortamdaki H^+ fazlalığı sebebi ile OH^- varlığını gölgeler.

2.5.5. Hidrojen Peroksit Miktarı

Hidroksil radikalleri arttıkça organik madde giderimi artmaktadır. H_2O_2 seviyesini artırmak Fe^{2+} iyonları ile daha fazla etkileşimini sağlar ve daha fazla hidroksil radikalleri açığa çıkararak giderimi artırır. Bununla birlikte, H_2O_2 'in $\text{HO}^\bullet$ 'e karşı süpürme efektinden dolayı, hidrojen peroksit optimum seviyesini geçtiğinde giderim mekanizması yavaşlar [82].

2.6. SiO_2 'in Aktivitesinin Artırılması

Nanopartikülün yüzeyi kalan kısmına oranla çok daha fazla reaktivlik gösterir. Çoğu durumda, etrafında hidrojen bulunduran modifikasyon yapılmamış Si nanopartiküller yarı-kararlı ve yüzey olarak da hidrofobiktirler diğer bir deyimle oksijene ve suya karşı duyarlıdırlar. SNP'lerin yüzey modifikasyonu ile optik ve kararlılık gibi özellikleri geliştirilebilir hatta aynı zamanda farklı çözücülerde çözünmeleri dahi sağlanabilir [85, 86].

Bunların yanı sıra, mezopor destek malzemenin üzerine demir iyonlarının tutturulması oluşan katalizörün özelliklerini büyük oranda değiştirir. Mezo gözenekli veya mikro gözenekli destek malzemelerin üzerine demir iyonları eklenmesi ona, seçici oksidasyon proseslerinde birçok uygulama alanı vererek redoks özelliğini verir [87-89].

Altın nanopartikül için sentetik kimyasal metotların gelişmesi ile Altın nanopartiküller yeniden düzenlenerek, eşit dağılımlı, şekil ve boyut kontrollü olarak birçok uygulama alınan sahip oldular [90, 91]. Özellikle, üstün katalizör performansından sonra daha da önem kazanmışlardır [92].

2.6.1. Altın Nanopartikül Sentezlenmesi

Ortalama çap uzunluğu 100 nm 'den küçük olan nano materyallere nanopartikül denir [93]. Bunların arasında altın nanopartiküller, kendine özgün ayarlanabilen optik

özelliklerinden dolayı, hassasiyet, algılama ve görüntüleme uygulamalarında çokça araştırma yapılmasına sebep olmuşlardır [94].

Altın nanopartikül sentezlemek için genellikle farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak kloroaurik asit (HAuCl_4) indirgenir. Bu indirgenme sürecinde Au^{3+} indirgenerek altın nanopartikülleri oluşturur. Türkevich metodunda, sitrat iyonları kullanılarak Au^{3+} 'ün hem indirgenmesi hem de oluşan nanopartiküllerin su içerisinde kararlı kalabilmeleri sağlanır. Brust metodunda daha küçük boyutlarda nanopartiküller organik çözücülerde elde edilirken, Martin metodunda “çıplak” tekil dağılımlı nanopartiküller su içerisinde sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılarak elde edilir [95].

2.6.2. Turkevich Metodu

Altın nanopartiküller sulu veya organik fazda üretilebilirler. Au NP'ler kloroaurik asitin suyu çözeltide indirgenmesi ile elde edilebilirler. Bu metot, Türkevich ve çalışma arkadaşları tarafından 1951 yılında tarafından başlatılmış ve daha sonra G.Frens tarafından 1970 yılında geliştirilmiştir [96, 97]. Metotta sitrat iyonları kullanılarak Au^{3+} 'nın hem indirgenmesi hem de oluşan nanopartiküllerin su içerisinde kararlı kalabilmeleri sağlanarak 10-20 nm boyutlarında nanopartiküller elde edilir. Sitrat konsantrasyonu oluşan nanopartikülün boyutu ile ters orantılıdır [96].

2.6.3. Martin Metodu

Martin ve çalışma arkadaşları, hızlı ve yüksek tekrarlanabilir bir kimyasal metot ile kollodial Au NP'ü negatif yüklü olarak polar olmayan bir çözücünde ve hidrofobik organik moleküller ile kaplı olarak ürettir. Çözücünün uçurulmasından sonra kalan tek katlı filmdeki nanopartiküller herhangi bir substrata boyut sınırı olmaksızın uygulanabilmektedir. Martin methodu ile HAuCl_4 'ün indirgenmesi için NaBH_4 indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır ve stabilizöre gerek duymadan 3-5 nm boyutlarında Au NP'ler üretilmektedir [95].

2.6.4. Manyetik Nanopartikül Sentezlenmesi

Manyetik nanopartikül sentezi için birlikte çöktürme, sol-gel sentezi, mikro emülsiyon, hidrotermal reaksiyon, termal bozulma gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır [98]. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılan en genel yöntemdir. Bu yöntemde, stokiometrik

oranda demir tuzları kullanılarak oksitlenmesi sağlanır ve bu şekilde nanopartikül üretilir [99]. Demir iyonları oksitlenmeye çok duyarlı oldukları için inert atmosfer tercih edilir ve reaksiyon süresi topaklanmaya karşı kısa tutulur. pH ve reaksiyon sıcaklığı optimize edilerek istenilen morfolojide nanopartikül üretilebilir.



3. MATERYAL VE METOT

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar, bir kirletici olan fenolün giderimi için, silika bazlı katalizörlerin sentezlenerek, performanslarının kesikli sistemde incelenmesini içermektedir. Bu amaçla, tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikroküreler 5-6 µm boyutlarında üretilmiş daha sonra manyetikleştirilerek altın nanopartiküller yüzeye bağlanmıştır. Silika bazlı destek materyalinin ve altın nanopartikül bağlanmış manyetik silika mikrokürelerin (Au nanopartikül @Mag-SiO₂ mikroküre) karakterizasyonu; Taramalı Elektron Mikroskobu ile boyut ve yüzey yapıları incelenerek, BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Ölçümü sistemi ile yüzey alanı, X-ışınları toz kırınımı ile kimyasal yapıları ve Titreşim Numune Manyetometresi ile manyetik özellikleri belirlenerek yapılmıştır.

3.1. Tekil Dağılımlı Makrogözenekli Polimerik Mikrokürelerin Sentezi

Gözenekli, tekil dağılımlı polimerik mikroküreler sentezlenmiştir. Bu mikroküreler daha sonra manyetik hale getirilerek fenol gideriminde silika mikrokürelerin sentezlenmesinde destek materyali olarak kullanılmıştır.

3.1.1. Materyaller

Sigma-Aldrich Co.,U.S.A.'dan temin edilen glisidil metakrilat (GMA) çıkış lateksi sentezinde monomer olarak kullanılmıştır. Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonunda ,metakrilik asit (MAA), etilen glikol dimetakrilat(EDMA) çapraz bağlayıcı, etilbenzen (EB) gözenek yapıcı olarak poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin sentezinde kullanılmıştır. Aynı firmadan temin edilen poli(vinil pirolidon) (PVP K-30, Ortalama molekül ağırlığı: 40.000 Da), poli(vinil alkol) (PVA, ortalama molekül ağırlığı: 85.000-146.000 Da, Hidroliz derecesi: % 89) ve sodyum lauril sülfat (SLS) stabilizör olarak kullanılmıştır. Tetrahidrofuran (THF) çözücü olarak Riedel De Haen (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Across Organics (İngiltere) firmasından benzoil peroksit (BPO) ve 2,2-azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcı olarak kullanılmak üzere temin edilmiştir. AIBN metanol ile kristalize edildikten sonra kullanılmıştır.

Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin sentezlenmesi için FeCl₃.6H₂O ve FeCl₂.4H₂O Sigma-Aldrich Co.,U.S.A.'dan temin edilerek demir tuzu olarak

kullanılmıştır. Amonyum hidroksit çözeltisi (NH_4OH , 26 % w/w) demir tuzlarının indirgenmesi amacı ile kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl , 37 % w/w) 'te Sigma-Aldrich Co.,U.S.A.'dan temin edilmiştir. Tüm deneylerde 18 M Ω cm direncine sahip distile deiyonize su (Direct-Q 3 UV (Type 1), Millipore, USA) kullanılmıştır.

3.1.2. Çıkış Lateksinin Sentezlenmesi

İlk olarak poli(GMA) lateks mikroküreler, GMA monomerinin dispersiyon polimerizasyonu ile tekil dağılımlı formda elde edilmiştir. Sentez, sızdırmaz Pyrex cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre konulan 0.45 g PVP K-30, 30 mL mutlak etanolün içerisinde çözüldükten sonra, ortama başlatıcı olarak kullanılan 0.24 g AIBN ve 3 mL GMA eklenmiştir. Karışımın homojen bir şekilde çözünmesi için 5 dakika boyunca ultrasonik su banyosunda (Elma LC 30, Germany) bekletilmiştir. Daha sonra polimerizasyon oluşumu için reaktör, 120 cpm hızı ile çalkalanan su banyosunda 70°C'de 24 saat boyunca bekletilmiş, ardından oda sıcaklığında soğumaya alınmıştır. Çıkış lateksi ardışık santrifüjleme-dekantasyon (Hettich Universal 320 R, Germany) yöntemi kullanılarak 3 kez etanol ve 3 kez distile su ile yıkanmıştır. Yıkaması tamamlanan poli(GMA) içerisine 10 mL distile su eklenerek çözelti haline getirilmiş ve içerisinden 1 mL alınarak partiküllerin katı içeriği (g partikül/ mL su) tartım yapılarak tayin edilmek üzere 70°C'de 24 saat vakum altında kurutulmuştur.

3.1.3. Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu

Makrogözenekli eş dağılımlı polimerik mikrokürelerin sentezinin ilk basamağında, 0.125 g SLS içeren ortamda (50 mL distile su) etilbenzenin (3.5 mL) 5 dk boyunca ultrasonikasyon ile dağılımı sağlanmıştır. 0.3 g poli(GMA) lateks partikülleri içeren dispersiyon santrifüjlenmiş ve sıvı kısım atılmıştır. Ortama poli(GMA) eklenerek, 12 dakika boyunca ultrasonikasyon yapılmıştır. Daha sonra partiküllerin 24 saat boyunca gözenek yapıcı çözücü ile şişme denge değerine gelmesi için 250 rpm hızda manyetik karıştırıcıda ortam karıştırılmıştır. İkinci basamakta, 1 mL MAA, 4 mL EDMA ve 0.25 g BPO içeren monomer faz 0.125 g SLS içeren ortamda (50 mL distile su), 12 dk boyunca ultrasonikasyon ile dağıtılmıştır. Poli(GMA) partikülleri içeren dispersiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca 250 rpm hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sayede monomer fazının poli(GMA) partiküllerine difüzyonu sağlanmıştır. Sürecin

sonunda, 0.8 g PVA 10 mL distile suda çözünerek dispersiyon fazına eklenmiş ve sızdırmaz Pyrex cam reaktöre eklenmiştir. Çalkalamalı su banyosuna koyulan reaktör, 80°C sıcaklık ve 150 cpm hızda 24 saat çalıştırılarak, poli(GMA) partiküllerin içerisinde monomer fazın polimerleşmesi sağlanmıştır. Sürecin bitiminde, polimerleşmemiş monomerlerin ve şişme ajanının ortamdan uzaklaşması için, partiküller ardışık santrifüjleme-dekantasyon yöntemiyle 3 kez teknik etanol ile yıkanmıştır. Polimerik mikroküreler devamında 2 kere THF(50 mL) ile 60°C'de ekstrakte edilmiş ardından 3 kere ardışık santrifüjleme-dekantasyonu tekniği ile tekrar yıkanmıştır. Devamında partiküller 20 mL etanol içerisinde ultrasonikasyon ile dağıtılmıştır. Bu sayede, poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir [100].

3.1.4. Poli(MAA-co-EDMA) Mikrokürelerin Manyetizasyonu

Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler birlikte çöktürme metodu ile demir iyonlarının poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler içerisinde manyetik demir oksit nanopartiküllere dönüştürülmesi ile sentezlenmiştir. Bu amaçla 2 g poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler alınarak 100 mL su içeren cam kaba eklenmiştir. Karışım nitrojen atmosferinde su banyosunda soğutulur. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol, 0.8 g) ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.7 mmol, 0.536 g) 20 mL su içerisinde çözdürülür. Daha sonra demir iyonlarının bulunduğu çözelti cam kabın içerisindeki karışıma eklenir. Bu işlemin sonucunda açık kahverengi renk oluşumu gözlenir. Elde edilen çözelti köpük oluşumu bitene kadar karıştırılarak vakumlanır. Vakumlama işleminden sonra önceden 85°C'ye getirilmiş banyo içerisine konduktan sonra karışıma 25 mL NH_4OH eklenir. Karışım 1 saat karıştırılır ve oda sıcaklığına soğutulur. Ardından elde edilen manyetik mikroküreler santrifüjlenir, su ve 0.1 M HCl ile tamamen yıkanır. Son olarak, manyetik mikroküreler distile deiyonize su içerisinde dağıtılır ve gravimetrik analiz ile gerçek hacimdeki manyetik mikrokürelerin miktarı belirlenir [101].

3.2. Manyetik Tekil Dağılımlı Makrogözenekli Silika Mikrokürelerin Sentezi

3.2.1 Materyaller

Sigma-Aldrich Co. A.B.D. firmasından tekil dağılımlı-gözenekli silika mikrokürelerin sentezinde kullanılmak amacı ile tetraetilortosilikat (TEOS), tetrabutilamonyum iyodat (TBAI), izopropanol (Iso-PrOH), amonyumhidroksit, hidroklorik asit (HCl) temin edilmiştir.

3.2.2 Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonu ile Silika Mikrokürelerin sentezi

Öncelikle 5 mL distile su ve 50 mL Iso-PrOH içerisinde 0.25 g TBAI çözölmüş daha sonra 0.25 mL amonyum hidroksit ortama eklenmiştir. Elde edilen sıvı çözeltinin içerisinde sentezlenen manyetik poli(MAA-co-EDMA) partiköller (0.4 g) ultrasonikasyon yolu ile dağıtılmıştır. Karışım oda sıcaklığında 400 rpm'de 1 saat süreyle mekanik karıştırıcıda karıştırılmış, akabinde üzerine % 25 TEOS içeren 5 mL TEOS-Iso-ProOH çözeltisi eklenmiştir. Ortam sıcaklığının 30°C'ye ulaşmasının ardından, karışım ısıtıcılı karıştırıcıda mekanik olarak 24 saat boyunca 400 rpm'de karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda elde edilen silika-polimer kompozit mikroküreler 2 kere Iso-PrOH ve 2 kere de distile su ile ardışık santriföjleme-dekantasyonu tekniğı ile yıkanmıştır. Daha sonra karışım santriföjlenerek süpernatant kısmı atılmış ve kalan kompozit 24 saat süre ile 70°C'de etüvde kurutulmuştur. Kuruyan kompozit üzerinden polimerik kısmın yanarak ortamdan uzaklaşması için atmosfer ortamında 450°C'de 6 saat boyunca kalsinasyon yapılmıştır. Bu sayede manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikroküreler elde edilmiştir [101, 102].

3.3 Altın Nanopartiköllü Manyetik Tekil Dağılımlı Silikanın Sentezlenmesi

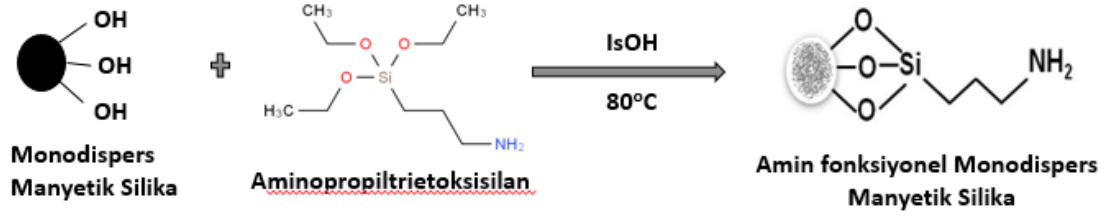
3.3.1 Materyaller

Manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikrokürelerin amin grupları ile türevlendirilmesi için aminopropiltrietoksisilan (APTES, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) ve trietilamin (TEA, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) kullanılmıştır. Çözöcö olarak isopropil alkol (IsOH, HPLC grade, Aldrich) kullanılmıştır. Altın nanopartikölün sentezlenmesi için (AuNPs), kloroaurik asit-trihidrat (HAuCl₄.3H₂O, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA), trisodyum sitrat (TSS, Sigma Chemical Co.,

St. Louis, MO, USA), sodyum borhidrür (NaBH_4 , Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) kullanılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH , Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) ve hidroklorik asit (HCl , %37 w/w, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) sırasıyla NaBH_4 ve HAuCl_4 çözeltileri hazırlamak amacı ile kullanılmıştır. 18 M Ω cm direncindeki distile deiyonize su (Direct-Q 3 UV (Type 1), Millipore, USA) kullanılmıştır.

3.3.2. Manyetik Tekil Dağılımlı-gözenekli Formda Silikanın Aminopropiltrietoksilan ile Türevlendirilmesi

Manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika 3-aminopropiltrietoksilan (APTES) ile amin fonksiyonel uca sahip olması için türevlendirilmiştir.



Şekil 3. 1. Manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silikanın APTES ile türevlendirilmesi [103].

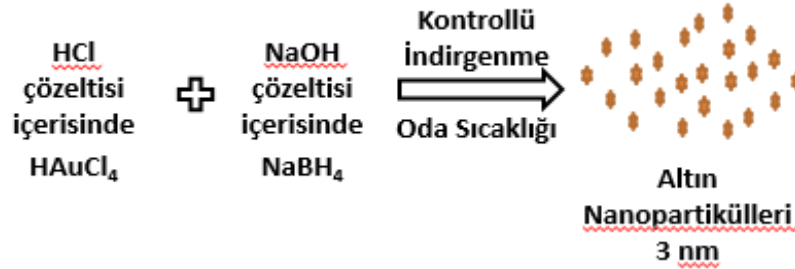
Süreç yukarıda Şekil 3.1’de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. 0.4 g Manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikroküreler APTES ile reaksiyona sokulmadan önce vakumlu ısıtma yapan üniteye (250°C) konularak gaz giderme işlemi yapılmıştır. Daha sonra mikroküreler isopropil alkol ortamına (20 mL) alınarak ortama APTES (2 mL) ve TEA (0.15 mL) eklenmiştir ve oluşan dispersiyonun kapalı cam reaktörde ultrasonikasyon yöntemi ile homojen dağılımı sağlanmıştır. Dispersiyon, cam reaktör içerisinde 80°C’de 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda tutulmuştur. Reaksiyon sonucunda ortam ardışık santrifüjleme (5000 rpm, 3 dakika)-dekantasyonu ile birkaç kere Iso-PrOH ile yıkanmıştır. Son olarak distile deiyonize su ile yıkanan amin bağlı manyetik tekil dağılımlı silika mikroküreler aynı şekilde distille deiyonize su içerisinde dağıtılmıştır.

3.4. Altın Nanopartikül Sentezi

Altın nanopartiküller iki farklı indirgeyici ajan kullanılarak iki farklı metot ile sentezlenmiştir (Martin ve Turkevich Metotları). İki metodda da temel prensip Au^{3+} iyonunun indirgenerek altın nanopartikülü (AuNP) oluşturmaktır.

3.4.1. Martin Metodu ile Altın Nanopartikül Sentezi

50 mM altın klorür anyonları (AuCl_4^-) içeren stok çözelti, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun aynı derişimdeki HCl'de çözülmesi ile oluşturulmuştur. Benzer şekilde, 50 mM borat anyonları (BH_4^-) içeren stok çözelti ise, NaBH_4 'ün aynı derişimdeki NaOH'te çözülmesiyle elde edilmiştir. Belirli molaritedeki $\text{AuCl}_4^-/\text{H}^+$ çözeltisi 250 rpm hızda karıştırılırken içerisine belirli miktarda $\text{BH}_4^-/\text{OH}^-$ çözeltisi bir anda eklenmiştir. Çözeltinin rengi ilk başta açık sarıdan turuncuya, 1 dakika karıştırıldıktan sonra ise kırmızıya dönmüştür. Bu yöntemle yaklaşık 3.2 nm çapında Au NP'ler sentezlenmiştir. Aşağıdaki Şekil 3.2'de Martin metodu ile altın nanopartikül sentezlenmesi şematik olarak gösterilmiştir.

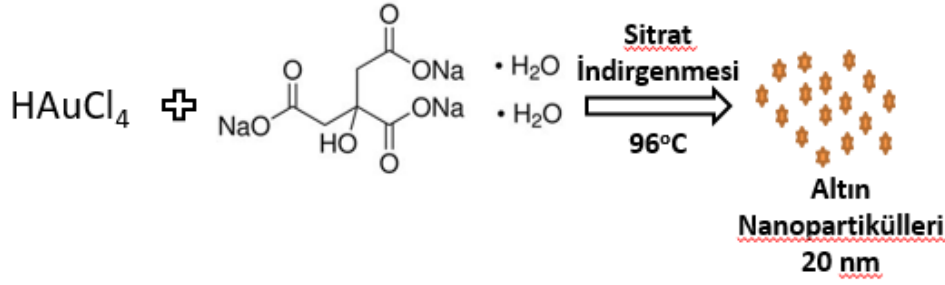


Şekil 3. 2. Martin Metodu ile Altın Nanopartikül Sentezi [104].

3.4.2. Turkevich Metodu ile Altın Nanopartikül Sentezi

0.001 M, 24 ml HAuCl_4 çözeltisi manyetik karıştırıcıda çözelti kaynayana kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Daha sonra 2.0 mL sodyum sitrat (%1.75 w/v) çözeltiye eklenmiştir. Çözeltinin renginin yaklaşık 5 dk içerisinde koyu kırmızıya dönmesi altın iyonlarının sitrat ile indirgendiğini göstermektedir. Kaynatma işlemine yaklaşık 15 dk daha devam edilmiştir. Daha sonra ısıtma işlemi durdurularak çözelti oda sıcaklığına gelinceye kadar 250 rpm'de manyetik olarak karıştırılmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.3'te Turkevich

metodu ile altın nanopartikül sentezlenmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Türkevich Metodu ile Altın Nanopartikül Sentezi [104].

3.4.3. Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Formda Silika Yüzeyine Altın Nanopartiküllerin Immobilize edilmesi

Martin ve Turkevich metodu ile hazırlanan çözeltinin içerisine amin bağlı manyetik tekil dağılımlı -gözenekli formda silika mikroküre eklenmesi ile oluşan çözelti 250 rpm'de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. (Şekil 3.4). Bu şekilde Au NP'lerin silika mikrokürelerin üzerine immobilizasyonu sağlanmıştır.



Şekil 3.4. Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Formda Silika Yüzeyine Altın Nanopartiküllerin Immobilize edilmesi [105].

3.5. Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Formda Silika Bazlı Mikrokürelerin Karakterizasyonu

3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Polimer ve silika bazlı mikrokürelerin boyut özellikleri ve yüzey yapısı, taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) (FEI, Quanta 200 FEG, A.B.D.) ile tayin edilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında partikül içerecek şekilde hazırlanan %25'lik

SLS çözeltisi içerisinde partiküller 1dk boyunca ultrasonikasyon ile dağıtılmıştır. Ardından içerisinde 100 µL örnek alınarak SEM cihazının örnek diski üzerine koyulmuş ve örneğin kuruması beklenmiştir. Kuruyan örnekler plazma ortamında fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile 10 nm kalınlığında altın ile kaplanmıştır. Örnekler boy ve boy dağılımı için yaklaşık 4000X, yüzey morfolojisi içinde yaklaşık 15000X büyütme ile fotoğraflanmıştır. Her bir örnek için alınan SEM fotoğrafındaki yaklaşık 50-100 partikülün boy ölçümleri yapılarak partiküllerin ortalama boyu aşağıdaki formüller yardımı ile hesaplanmıştır.

$$D_n = \sum N_i D_i / \sum N_i \quad (3.1)$$

$$CV = [(\sum N_i (D_i - D_n)^2 / [N_T - 1])^{1/2} / D_n] \times 100 \quad (3.2)$$

D_n : sayıca ortalama çap değeri (µm),

N_i : D_i (µm) çap değerine sahip partiküllerin sayısı

N_T : Fotoğraftaki Toplam Partikül Sayısı

Partiküllerin eşit boy dağılımlı olup olmadığı, değişim katsayısı (coefficient of variation, CV) hesaplanarak belirlenmiştir. CV değeri partikül boy standart sapma değerinin, sayıca ortalama çap değerine oranıdır. CV değerleri denklem (3.2)'ye göre hesaplanmıştır. Şekil 3.5'de kullanılan SEM cihazı gösterilmiştir.



Şekil 3. 5. SEM cihazı (Quanta 200 FEG SEM).

3.5.2. Yüzey Alanı Ölçümü

Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı (Brunauer-Emmett-Teller, BET, Quantochrome, Nova 2200e) ile mikrokürelerin yüzey alanı azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Önceden örnek hücresi içerisinde 80°C’de 6 saat süreyle vakumlanmış mikroküreler ölçümler için yeniden örnek hücresi içerisinde sıvı azot içerisine yerleştirilmiştir. Yaklaşık 0.1 g ağırlığındaki örneklerin üzerinden geçirilen azot gazını adsorplaması ve adsorplanan miktarın azotun buhar basıncından hesaplanması yoluyla elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda özgül yüzey alanı tayin edilmiştir. Bu veriler azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile gösterilmektedir. Şekil 3.6’de kullanılan BET cihazı verilmektedir.



Şekil 3. 6. BET cihazı (Quantachrome Nova 2200 BET).

3.5.3. X-ışınları spektroskopisi

Polimerlerin ve silika mikrokürelerin faz analizleri XRD (X-ray diffraction, Rigaku, D/Max-2200, USA) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle polimer ve silika mikroküreler 80°C’de 24 saat kurutulmuştur. Ardından mikroküreler cihazın örnek diski üzerine yerleştirilmiş ve kırınım örnekleri 0.02° adım aralığında 0°-90° (2θ) aralığında toplanmıştır. Cihazın ölçüm prensibi mikroküreler kendine özgü faz özelliklerine göre

X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırması temeline dayanmaktadır. Şekil 3.7'de kullanılan XRD cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3. 7. XRD cihazı (Rigaku, D/Max-2200).

3.5.4. Titreşimli örnek magnetometresi

Manyetik polimer ve silika bazlı mikrokürelerin manyetik özellikleri VSM (Vibrating Sample Magnetometer, Quantum Design, Model P525, A.B.D.) cihazı ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Öncelikle manyetik polimer ve silika bazlı mikroküreler 80 °C'da 24 saat süreyle kurutulmuştur. Ölçümler sonucunda manyetik alan şiddetine karşı-manyetizasyon değerini veren histeresis eğrileri elde edilmiştir.

3.6. Fenol'ün Altın Nanopartikül Destekli Manyetik Tekil Dağılımlı Silika Mikroküreler ile Fenton Bazlı Giderimi

3.6.1. Materyal

Fenton bazlı katalitik giderim için organik kirletici olarak Aldrich Chem. Corp. USA'dan fenol temin edilmiştir. Katalitik reaksiyonun pH derecesinin ayarlanması için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılmıştır. Fenton bazlı katalitik giderimde kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) Merck (Almanya) ten temin edilmiştir. 18 M Ω cm direncindeki distile

deiyonize su (Direct-Q 3 UV (Type 1), Millipore, USA) kullanılmıştır. Parçalanmamış fenol konsantrasyonun belirlenmesi için laboratuvarımız tarafından sentezlenmiş oktadesilamin (ODA) bağlı poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikroküreler sabit faz olarak Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi sisteminde (HPLC, Shimadzu, LC-10AD, Japonya) kullanılmıştır. HPLC cihazında hareketli faz olarak asetonyril (ACN, Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA) kullanılmıştır. ODA-bağılı poli-(HPMA-Cl-co-EDMA) mikroküreler ile doldurulmuş kolon (2.1 x 300 mm) laboratuvarımızda hazırlanmış ve ayırma kolonu olarak kullanılmıştır.

3.6.2. Fenolün Fenton Bazlı Giderimi

Fenolün fenton bazlı gideriminde yüklenen altının sentez metodu (Turkevich ve Martin metodu) ve giderim koşulları değiştirilerek, bu değişimlerin katalitik aktiviteye etkisi incelenmiştir. Öncelikle giderim kullanılan katalizör miktarı, hidrojen peroksit derişimi ve pH değeri sabit tutularak çalışmanın devamında kullanılacak olan altın nanopartikül sentez metodu belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan deney koşulları ve parametreler Çizelge 3.1’de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. Altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı silika mikroküreler ile Fenton bazlı fenol gideriminde reaksiyon koşulları.

Deneyisel Koşullar	Değişken	Parametreler
25 ppm Fenol, 300 mM H ₂ O ₂ , Sabit Altın NP yükleme ve Katalizör Miktarı	Turkevich Metodu	pH 3, Oda Sıcaklığı
25 ppm Fenol, 300 mM H ₂ O ₂ , Sabit Altın NP yükleme ve Katalizör Miktarı	Martin Metodu	pH 3, Oda Sıcaklığı

Altın nanopartikül sentez metodu belirlendikten sonra katalitik reaksiyonun verimliliğinin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı silika mikrokürelerin konsantrasyonlarının fenol giderimi üzerindeki verimliliğinin incelenmesi için, katalizör konsantrasyonu değiştirilerek çalışmalara devam edilmiştir. Bu çalışmalara ait deney koşulları ve parametreler Çizelge 3.2’de verilmiştir. Tasarlanan katalizör yüzeyine yüklenen altın miktarının giderim işlemleri üzerindeki etkisini görmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 3.3’de yapılan çalışmalardaki deneysel koşullar ve parametreler verilmiştir. Ayrıca reaksiyonun

pH'ının fenol giderimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi için pH taraması yapılmıştır. İstenilen pH ortama 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH eklenerek ayarlanmış ve pH değerinin sabit kalması sağlanmıştır. Çizelge 3.4'de ilgili deneysel koşullar ve parametreler verilmiştir. Son olarak, reaksiyondaki hidrojen peroksit konsantrasyonunun fenol giderimi üzerindeki etkisinin incelenmesi, hidrojen peroksit (H_2O_2) konsantrasyonu değiştirilmiştir. Bu çalışmalara ait deney koşulları ve parametreler Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Katalizör derişiminin fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları.

Deneysel Koşullar	Değişken	Katalizör derişimi (mg/mL)
25 ppm Fenol, 100 mM H_2O_2 , pH 3, Au yükleme: 10 (w/w %)	Katalizör Konsantrasyonu (mg/mL)	0.002, 0.004

Çizelge 3. 3. Au NP yükleme oranının fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları.

Deneysel Koşullar	Değişken	Değerler (w/w %)
25 ppm Fenol, 100 mM H_2O_2 , pH 3, katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL	Altın NP yükleme oranı (mg/mg %)	5,10,15

Çizelge 3. 4. Reaksiyon pH değerinin fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları

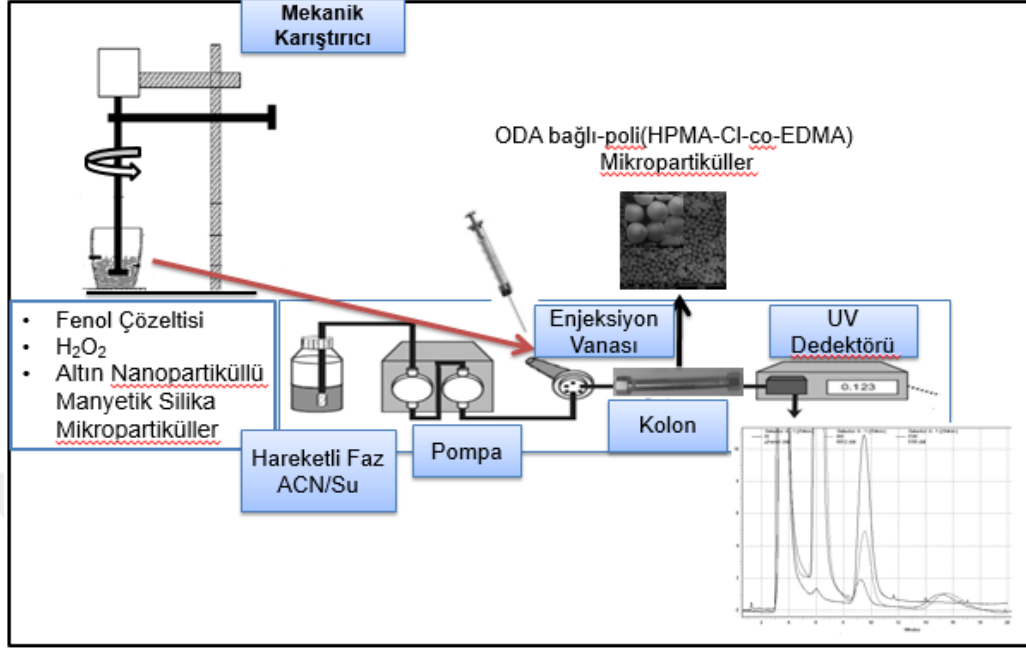
DeneySEL Koşullar	Değişken	Değerler
25 ppm Fenol, 300 mM H ₂ O ₂ , katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, Au yükleme: 10 (w/w %)	pH	3, 4, 5, 7

Çizelge 3. 5. Reaksiyon H₂O₂ konsantrasyonu değerinin fenol giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için deney koşulları

DeneySEL Koşullar	Değişken	Değerler (mM)
25 ppm Fenol, pH 3, katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, Au yükleme: 10 (w/w %)	H ₂ O ₂	50, 100, 300, 1200

3.6.3 Katalitik Aktivite Deneylerinde Kullanılan Kesikli Sistem ve Özellikleri

Kesikli sistemde, altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı silika mikrokürelerin katalitik aktivitelerinin belirlenmesi için kullanılan fenol giderim deney düzeneği Şekil 3.8'de şematize edilmiştir.



Şekil 3. 8. Fenol gideriminin gerçekleştiği kesikli sistem ve zamanla fenol miktarının ölçüldüğü HPLC sistemi

Fenol giderim veriminin ölçülmesi için uygulanan deney yöntemi şu şekildedir. Belirli derişimde fenol çözeltisi ve H₂O₂ reaktör içerisine konulmuştur. Ardından içerisinden 20 µL örnek alınarak HPLC sistemine enjekte edilmiş ve fenole ait pik ile başlangıçta fenolün pik alanı (A₀) belirlenmiştir. Katalizör olarak, altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı silika reaktöre eklenmiş ve mekanik karıştırma ortamında deney başlatılmıştır. Belirli sürelerde ortamdan örnek alınarak, HPLC sistemine enjekte edilmiş ve zamanla degrade olan fenol miktarı değişimi, fenole ait pik alanları kullanılarak belirlenmiş ve kaydedilmiştir (A_f). Her alınan örnek, HPLC cihazına enjekte edilmeden önce, manyetik partikül izolasyonu yapılmıştır. Fenol giderim verimi şu şekilde hesaplanmıştır (Eşitlik 3.3):

$$\text{Fenol giderim verimi} = ((A_0 - A_f) / A_0) * 100 \quad (3.3)$$

A₀: Başlangıç anındaki numunenin HPLC cihazına enjekte edilmesi sonucu elde edilen pik alanı

A_f: Giderim boyunca belirli zaman aralıklarında alınan örneğin HPLC cihazına enjekte edilmesi sonucu elde edilen pik alanı

Giderim sonucu fenol konsantrasyonunu belirlemek için Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Shimadzu, LC-10AD, Japonya) kullanılmıştır. Sabit faz olarak oktadesil grubu içeren tekil dağılımlı-gözenekli polimetakrilat mikroküreler ile dolgulanmış çelik kolon (2.1 mm x 300 mm) kullanılmıştır. Ters faz ayrımları oda sıcaklığında (22 °C) izokratik modda, hareketli faz olarak su/asetonitril (ACN) (70:30 ml/ml) karışımı kullanılarak yapılmıştır. Hareketli faz akış hızı 0.2 ml/dak olarak belirlenmiştir. Kolon, DDI su ile 0.15 ml/dak akış hızında 6 saat süreyle ve ardından hazırlanan hareketli faz ile 0.2 mL/dk akış hızında 1 saat süreyle yıkanarak analize hazır hale getirilmiştir. Örnekler sisteme manuel enjeksiyon yardımıyla enjekte edilmiştir. Fenol ve parçalanma ürünleri UV dedektör kullanılarak 254 nm’de tayin edilmiştir.

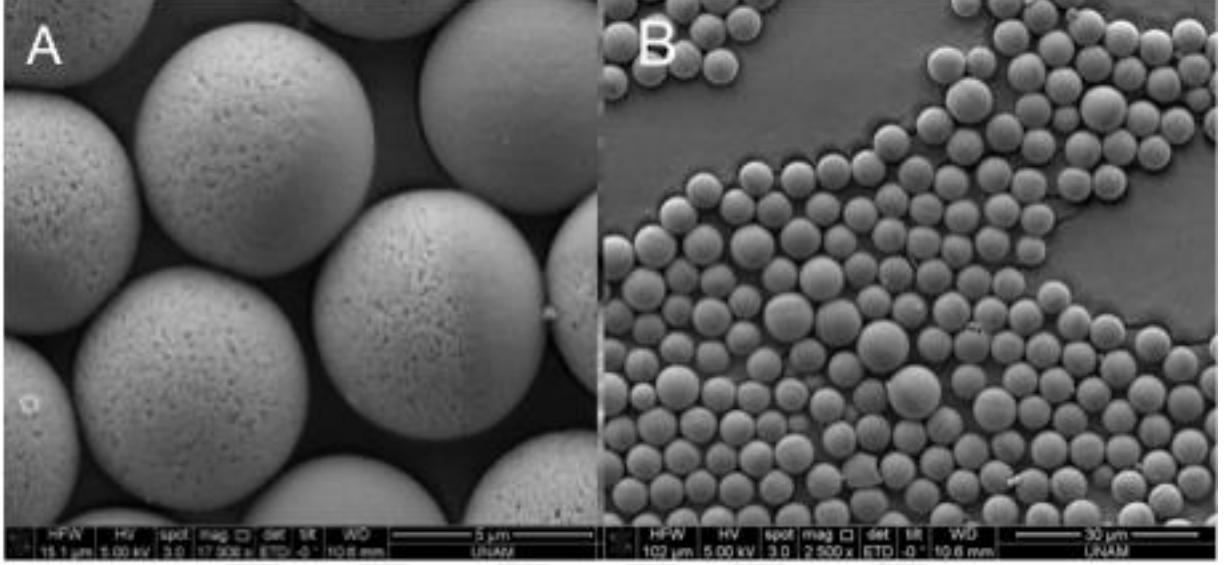
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada tekil dağılımlı manyetik silika mikroküreler, sol-jel metodu ile poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin başlangıç materyali olarak kullanılması ile sentezlenmiştir. Tekil dağılımlı poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler, tekil dağılımlı poli(GMA) partiküllerin çıkış lateksi olarak kullanılmasıyla çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen mikroküreler tarafından adsorplanan Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bir indirgen varlığında mikroküre yapısı içerisinde manyetik demir oksit nanopartiküllere dönüştürülmesi sonucu manyetik formda poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler hazırlanmıştır. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler üzerinde silika öncülü olan TEOS'un hidroliz-kondenzasyon reaksiyonu sonucu manyetik silika-polimer kompozit mikroküreler elde edilmiştir. Kalsinasyon işleminin ardından polimerik kısım yapıdan uzaklaştırılarak manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikrokürelerin eldesi sağlanmıştır. Manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikroküreler APTES'in amin grupları ile fonksiyonel hale getirildikten sonra mikroküreler, önceden hazırlanan ve içerisinde altın nanopartikül bulunan çözelti ortamına eklenerek altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikroküreler elde edilmiştir. Altın nanopartiküller hem Turkevich hem de Martin yöntemleri ile sentezlenmiştir. Altın nanopartikül immobilize edilmiş manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika mikrokürelerin katalitik aktivitesi fenton bazlı fenol gideriminde denenmiştir. Fenton prosesini etkileyen faktörler; katalizör ve H_2O_2 konsantrasyonları, pH, kirletici miktarı, manyetik tekil dağılımlı-gözenekli formda silika üzerine immobilize edilen altın nanopartikül miktarı değiştirilerek bu faktörlerin katalitik aktivite üzerine olan etkileri incelenmiştir.

4.1 Tekil dağılımlı - Gözenekli Polimerik Mikrokürelerin ve Manyetik Polimerik Mikrokürelerin Karakterizasyonu

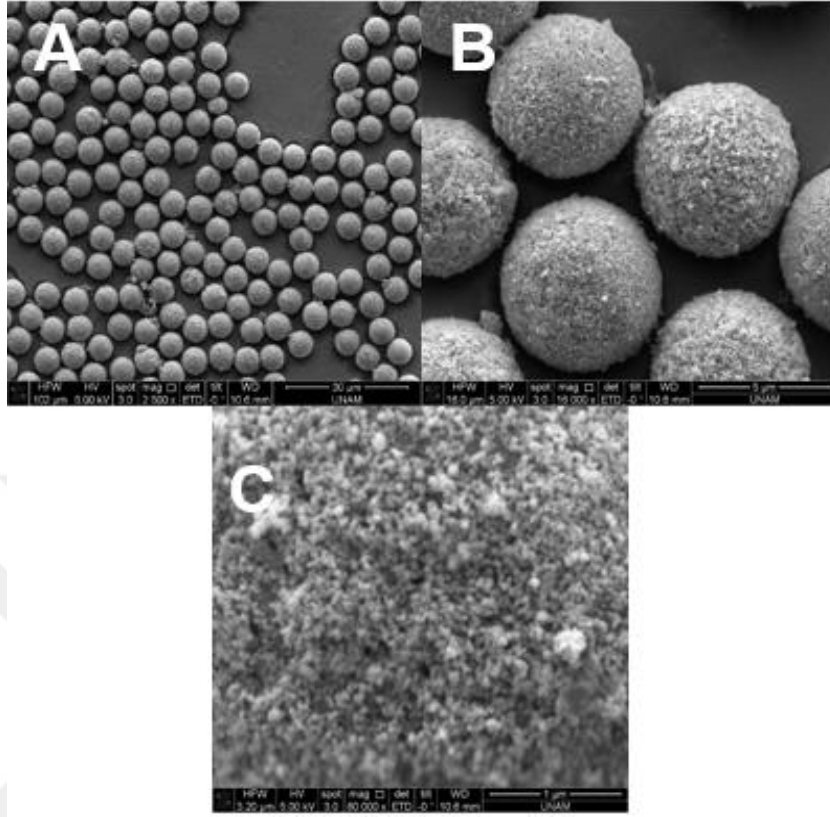
Çalışmada, poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle, tekil dağılımlı poli(GMA) mikrokürelerin başlangıç materyali olarak kullanılması ile elde edilmiştir. Sentez sonucunda elde edilen poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ortalama boy ve boy dağılımını ve aynı zamanda yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.1 'de verilmiştir. Şekil 4.1'de

poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin tekil dağılımlı, dar boy dağılımında ve makrogözenekli formda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4. 1. Tekil dağılımlı makrogözenekli poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelere ait ortalama boy ve boy dağılımını ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 17000X, (B) 2500X.

Birlikte çöktürme metodu ile demir iyonları (Fe^{2+} ve Fe^{3+}), poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler içerisinde Fe_3O_4 nanopartikül formuna dönüştürülerek tekil dağılımlı - gözenekli manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler sentezlenmiştir. Sentez sonucunda elde edilen manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ortalama boy ve boy dağılımını ve aynı zamanda yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.2 'de verilmiştir. Şekil 4.2'de manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinde dar boy dağılımda ve makrogözenekli formda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4. 2. Tekil dağılımlı makrogözenekli manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelere ait ortalama boy ve boy dağılımını ve yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 2500X, (B) 16000X, (C) 80000X.

Tekil dağılımlı polimerik mikrokürelerin yüzeyleri (Şekil 4.1 (B) ve Şekil 4.2 (B)) arasındaki fark anlaşılacağı gibi poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler üzerinde yer alan manyetik nanopartiküllerden kaynaklanmaktadır. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin boy özellikleri ve özgül yüzey alanı (ÖYA) değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

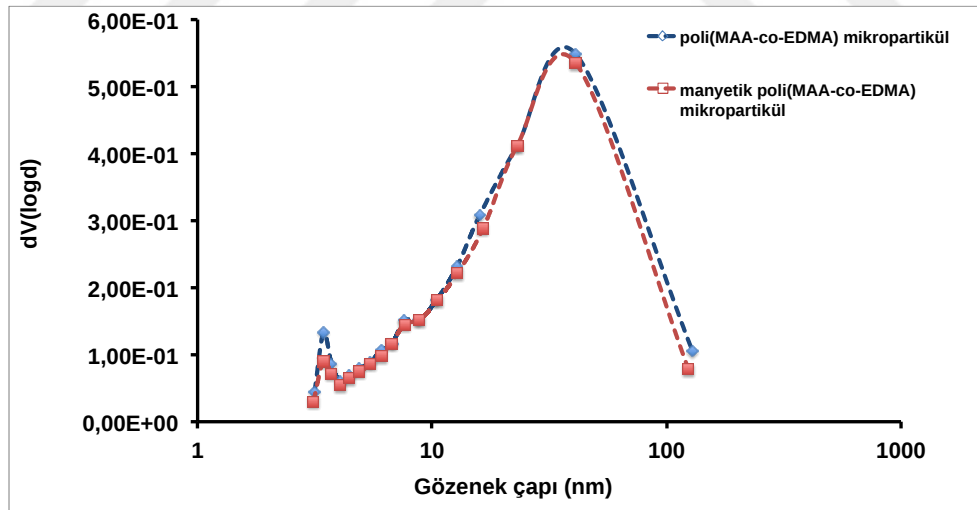
Çizelge 4. 1. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin boy özellikleri ve özgül yüzey alanı değerleri.

Mikroküreler	Ortalama Çap (μm)	Değişim Katsayısı (%)	ÖYA (m^2/g)
--------------	--------------------------------	-----------------------	-------------------------------

Manyetik poli(MAA-co-EDMA)	6.30	4.03	82
Poli(MAA-co-EDMA)	6.20	3.80	88

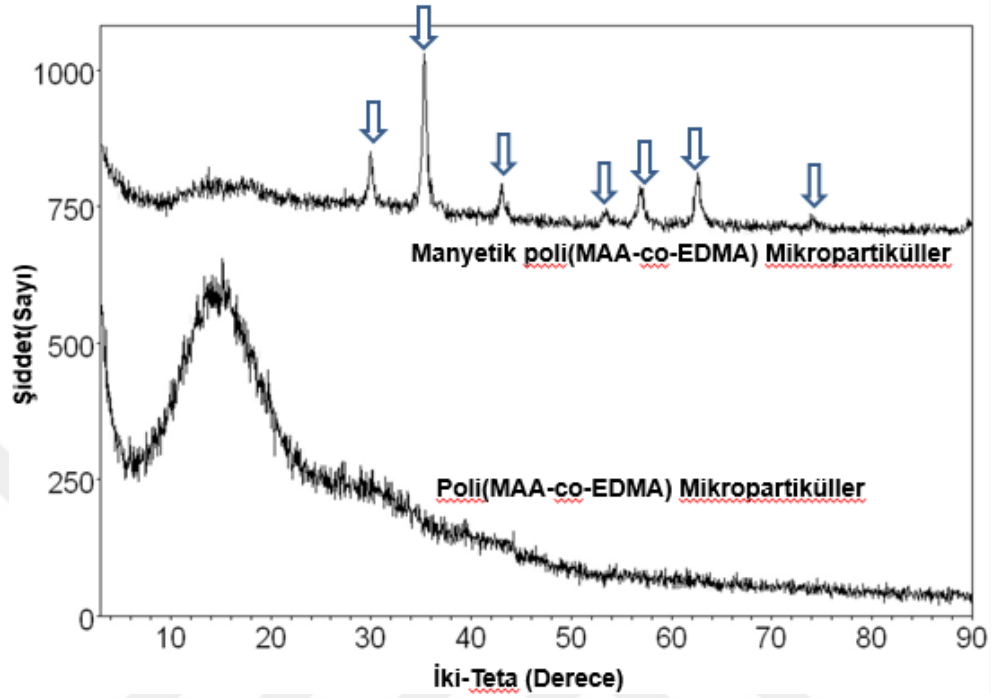
Çizelge 4.1.'den görüldüğü gibi manyetik özelliğe sahip poli(MAA-co-EDMA)'nın özgül yüzey alanı azalmıştır. Bu durum manyetikleşme sırasında polimerik mikrokürelerin mikro gözeneklerinin demir oksit nanopartiküller ile dolgulanmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında, poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ortalama boy değeri 6.20 μm , manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ortalama boy değeri 6.30 μm 'dir.

Manyetik ve manyetik olmayan tekil dağılımlı polimerik mikroküreler için BET ile tayin edilen gözenek boy dağılımı Şekil 4.3' te verilmiştir. Tekil dağılımlı poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ortalama gözenek boyutu 40 nm'dir. Manyetik tekil dağılımlı mikrokürelerin ortalama gözenek boyutunda manyetizasyon sonucu önemli bir değişim oluşmamıştır.



Şekil 4. 3. Manyetik ve manyetik olmayan tekil dağılımlı poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin gözenek boyut dağılımını gösteren BET analiz sonucu

Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin yapısı XRD kullanılarak incelenmiştir ve ilgili sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4. 4. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin ve poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerinin XRD Spektrumları

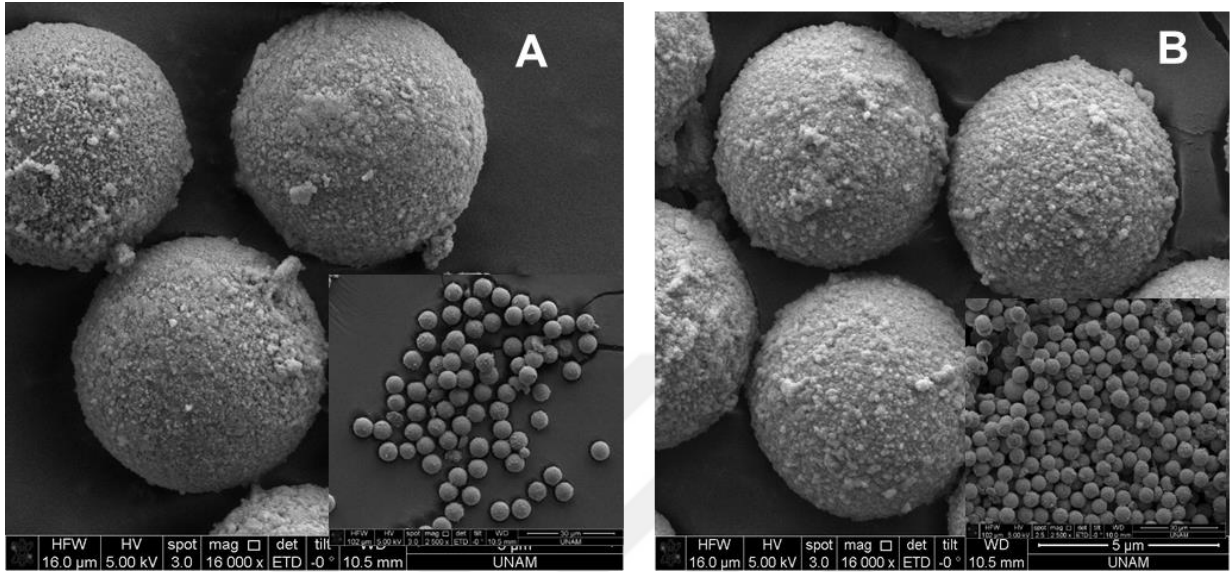
Manyetik özelliğe sahip olmayan poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler Şekil 4.4'te açık bir şekilde görüldüğü gibi sadece bir tane açık pik (2θ : 18°) vermişlerdir. Buna karşı manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler beklenildiği gibi bu pikin dışında demir oksitin yapısına özgü olan karakteristik pikleri (2θ : 30.4, 35.7, 43.4, 57.4 63.0 ve 66.0°) vermiştir. XRD spektrumları arasındaki fark tekil dağılımlı poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin başarıyla manyetik hale getirildiğini göstermektedir.

4.2 Manyetik Tekil dağılımlı -Gözenekli Silika Formundaki Mikrokürelerin Karakterizasyonu

Manyetik silika mikroküreler, katalitik uygulamalarda manyetik olmayan silika mikrokürelere göre avantajlıdır. Dışardan uygulanan bir manyetik alan ile kolay bir şekilde ortamdan ayrılabilirler ve tekrar kullanılabilirler.

Sentez sonucunda elde edilen manyetik silika mikrokürelerin kalsinasyondan önceki ve sonraki ortalama boy ve boy dağılımını ve aynı zamanda yüzey morfolojisini gösteren

SEM fotoğrafları Şekil 4.5 'te verilmiştir. Şekil 4.5B 'den manyetik silika mikrokürelerin dar boy dağılımda ve gözenekli formda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4. 5. Tekil Dağılımlı gözenekli ve manyetik silika mikrokürelerin (A) kalsinasyondan önce (B) kalsinasyondan sonra ortalama boy ve boy dağılımını gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 17000X, (B) 30000X.

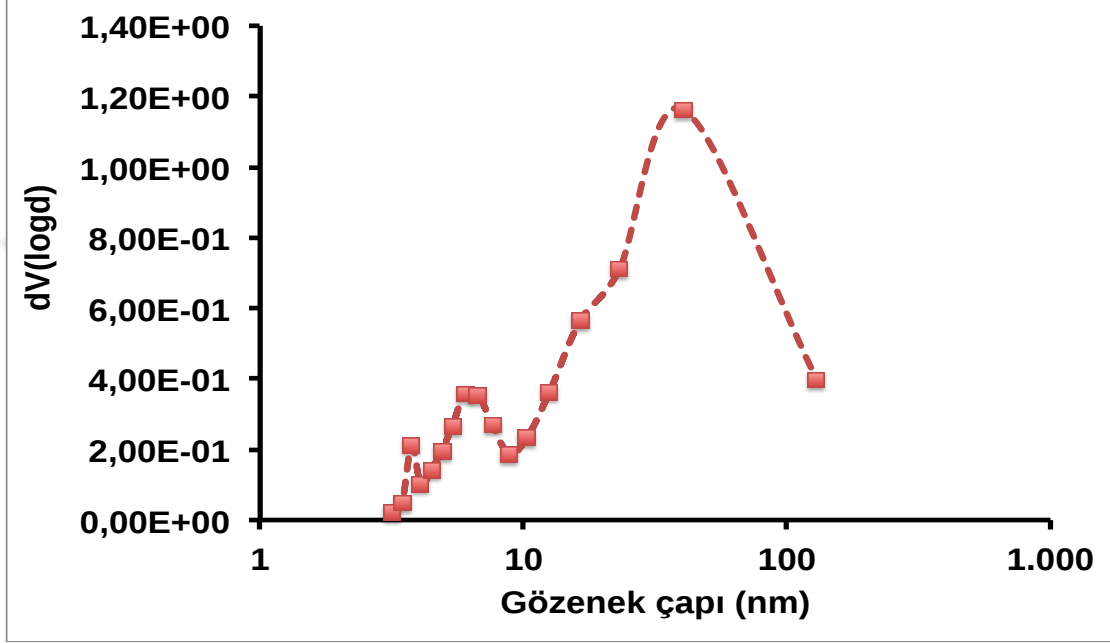
Çizelge 4.2'de kalsinasyondan önce ve kalsinasyondan sonra elde edilen manyetik silika mikrokürelerin ortalama boy, boy dağılımı ve özgül yüzey alanı değerleri verilmiştir. Çizelge 4.2.'den görüldüğü gibi kalsinasyondan sonra özgül yüzey alanı gözle görülür şekilde artmıştır. Bunun sebebi 450°C kalsinasyon işlemi sonrası polimerik yapının ortamdaki uzaklaşmasıdır. Elde edilen manyetik silika mikrokürelerin ortalama boy değeri 6.35 µm'dir.

Çizelge 4. 2. Manyetik Silika mikrokürelerin kalsinasyondan önce ve sonra boy özellikleri ve özgül yüzey alanı

Silika Mikroküreler	Çap (µm)	CV (%)	ÖYA (m ² /g)
Kalsinasyondan Önce	6.46	3.38	19.99
*Kalsinasyondan Sonra	6.35	3.02	167

*Kalsinasyon Sıcaklığı: 450°C

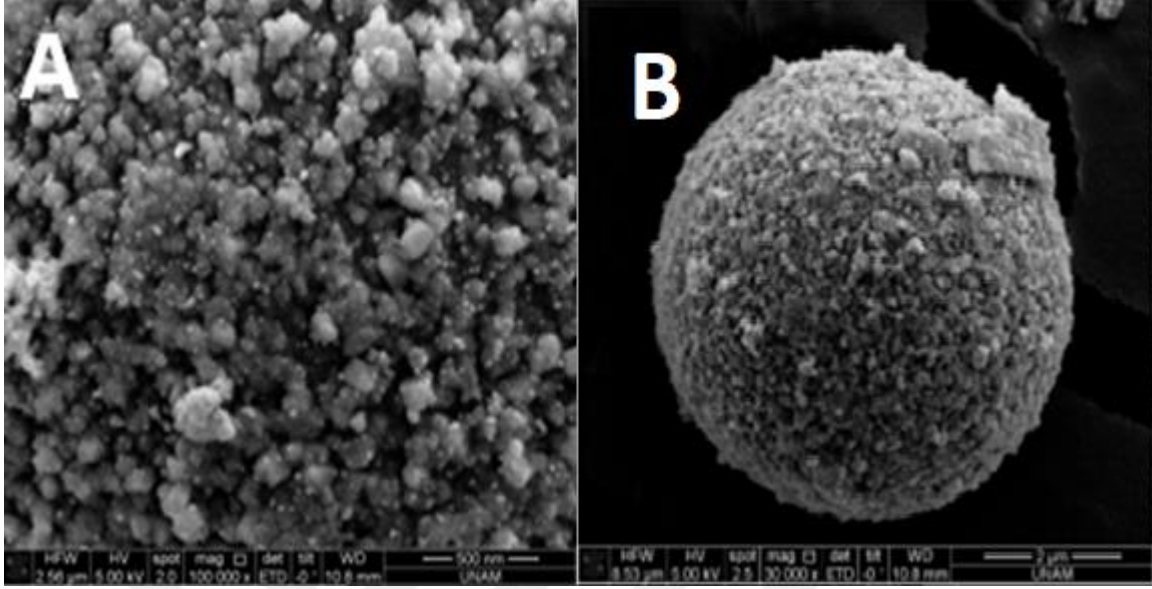
Manyetik tekil dağılımlı silika mikroküreler için BET ile tayin edilen gözenek dağılımı eğrisinden (Şekil 4.6) örnekte mezogözenek ve makrogözenek yapısının birarada olduğu görülmektedir. Manyetik silika mikroküreler için BET ile elde edilen yüksek yüzey alanı da bu sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 4. 6. Manyetik tekil dağılımlı silika mikrokürelerin gözenek boyut dağılımını gösteren BET analiz sonucu.

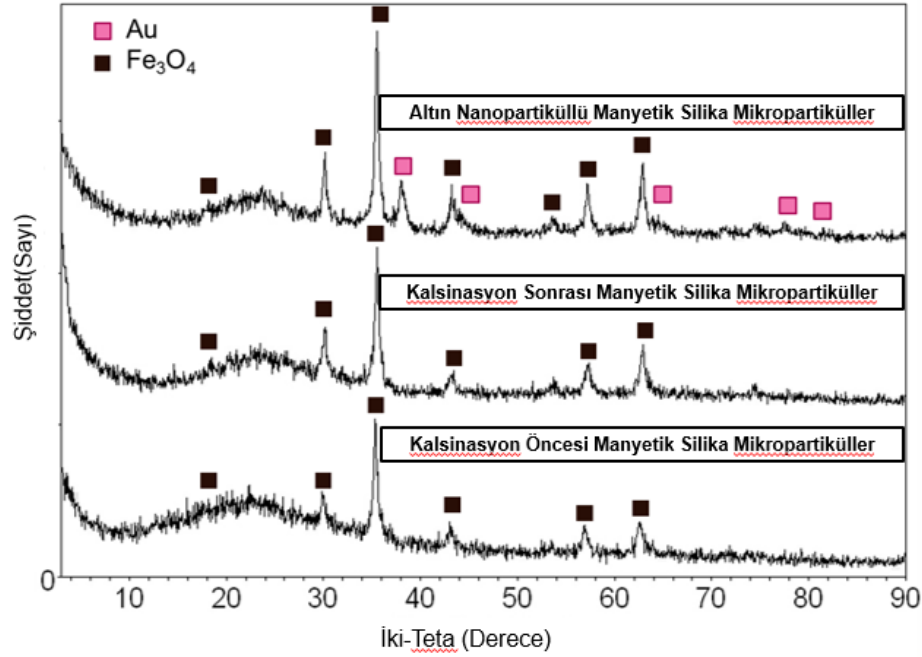
4. Altın Nanopartikül Destekli Manyetik Tekil dağılımlı Gözenekli Silika Mikrokürelerin Karakterizasyonu

Manyetik silika mikrokürelerin hidroksil grupları ile APTES'in üzerindeki metoksisilan grupları arasındaki reaksiyon sonucunda manyetik silika mikroküreler amin fonksiyonlu hale getirilmiştir. Ardından, sentezlenen altın nanopartiküller, amin gruplu manyetik silika mikroküre yapısına immobilize edilmiştir. Sentez sonucunda elde edilen altın nanopartikül destekli manyetik silika mikrokürelerin yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.7 'de verilmiştir. Şekil 4.7'de amin fonksiyonel manyetik silika mikrokürelerin altın nanopartiküller ile homojen bir şekilde dekore edildiği görülmektedir.



Şekil 4. 7. Altın nanopartikül içeren manyetik silika mikrokürelerin yüzey morfolojisini gösteren SEM fotoğrafları. Büyütme oranı: (A) 100000X, (B) 30000X.

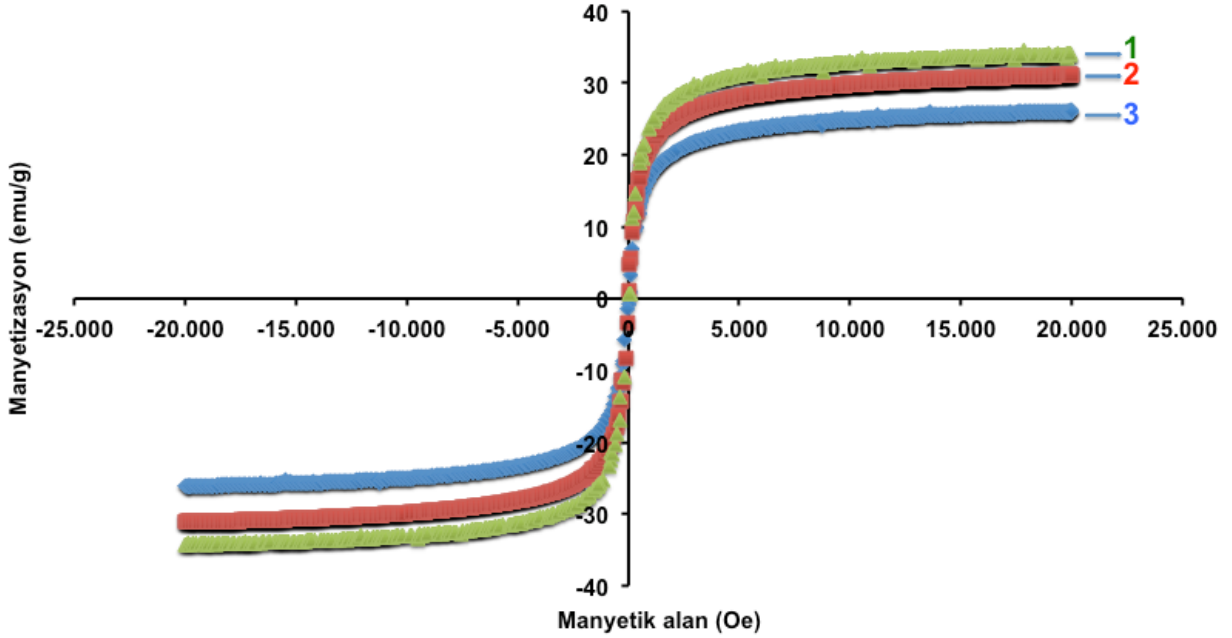
Altın nanopartikül bağlı manyetik tekil dağılımlı gözenekli silika mikrokürelerin (altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküreler), kalsinasyon sonrası kristal yapısına ait X-ışını spektrumları Şekil 4.8’de verilmiştir. Burada altın nanopartiküllerin yapıya immobilize edilmesiyle birlikte Au kristallerine ait piklerin şiddeti artmıştır ve Fe kristal formuna ait pikler ile birlikte her iki formun varlığı net olarak gözlenmiştir.



Şekil 4. 8. Altın nanopartikül destekli manyetik silika, kalsinasyon sonrası manyetik silika ve kalsinasyon öncesi manyetik silika mikrokürelerin XRD spektrumları

Fe_3O_4 piklerinin yanında altın nanopartiküllere ait karakteristik pikler 2θ : 38° , 44° , 64° ve 77° derecede gözlenmiştir. Amin fonksiyonel manyetik silika mikrokürelerin altın nanopartiküller ile dekore edildiği böylece kanıtlanmıştır.

Daha sonra çalışmamızda manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerin, manyetik silika (Mag-SiO₂) mikrokürelerin ve altın nanopartikül bağlı manyetik SiO₂ (altın nanopartikül @ Mag-SiO₂) mikrokürelerin manyetizasyon davranışı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, tüm mikrokürelerin süperparamanyetik davranış sergilediğini göstermektedir. Mag-poli(MAA-co-EDMA), Mag-SiO₂ ve altın nanopartikül@Mag-SiO₂ mikrokürelerin doygunluk magnetizasyon değerleri sırasıyla 34.1, 31.1 ve 25.1 emu g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Manyetik özellik, 6 µm gibi büyük partiküllerin fenol gideriminde kullanılması, giderim sırasında manyetik mikrokürelerin sıvı ortamdan manyetik alan altında ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Böylece fenol giderimi sonrasında, kullanılan mikroküreler bir mıknatıs vasıtasıyla 5 saniyeden daha kısa sürede sıvı ortamdan tamamen izole edilebilmektedir.

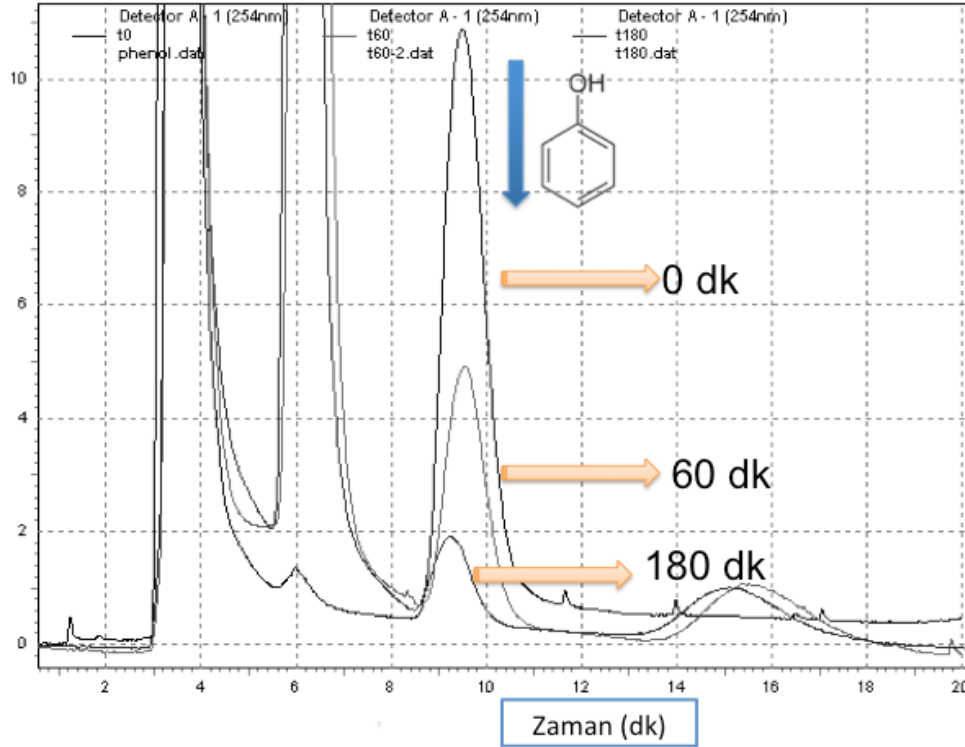


Şekil 4. 9. Mag-poli(MAA-co-EDMA), kalsinasyon sonrası elde edilen Mag-SiO₂ ve altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküreler için elde edilmiş manyetizasyon eğrileri. Mikroküreler: 1. Mag-poli (MAA-co-EDMA), 2. Mag-SiO₂ 3. altın nanopartikül@Mag-SiO₂ mikroküreler.

4.4 Fenolün Altın Nanopartikül Destekli Manyetik Silika Mikroküreler Kullanılarak Fenton Bazlı Giderimi

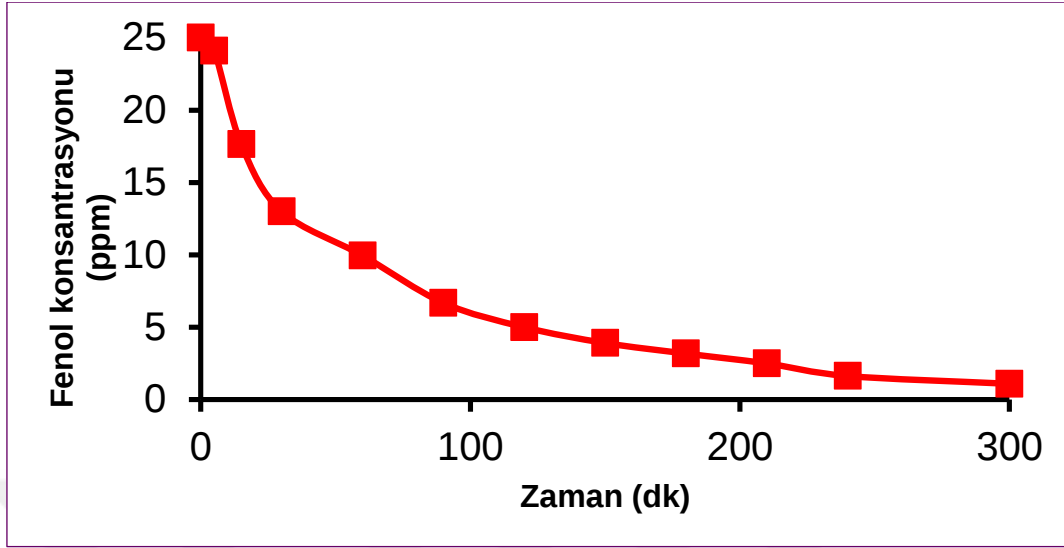
Fenol kirleticisinin katalitik giderimi için sentezlenen altın nanopartikül immobilize edilmiş manyetik silika mikroküreler katalizör olarak kullanılmıştır. Fenton bazlı giderim verimliliğini etkileyen birçok parametre mevcuttur. Bunlar pH, katalizör konsantrasyonu, altın nanopartikül yükleme oranı ve H₂O₂ konsantrasyonu şeklinde sıralanabilir. Bu koşullar değiştirilerek reaksiyon verimi hesaplanmış ve koşulların reaksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Fenolün (25 ppm, 50mL), altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküreler (100 mg) ile pH 3'te yapılan fenton bazlı giderimi sırasında farklı reaksiyon sürelerinde alınan HPLC kromatogramları Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 10. Fenolün giderimi sırasında farklı reaksiyon sürelerinde alınmış HPLC kromatogramları. (Koşullar: Katalizör konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, H₂O₂ konsantrasyonu: 100 mM, Fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3, Au yüklemesi: %10 (w/w %))

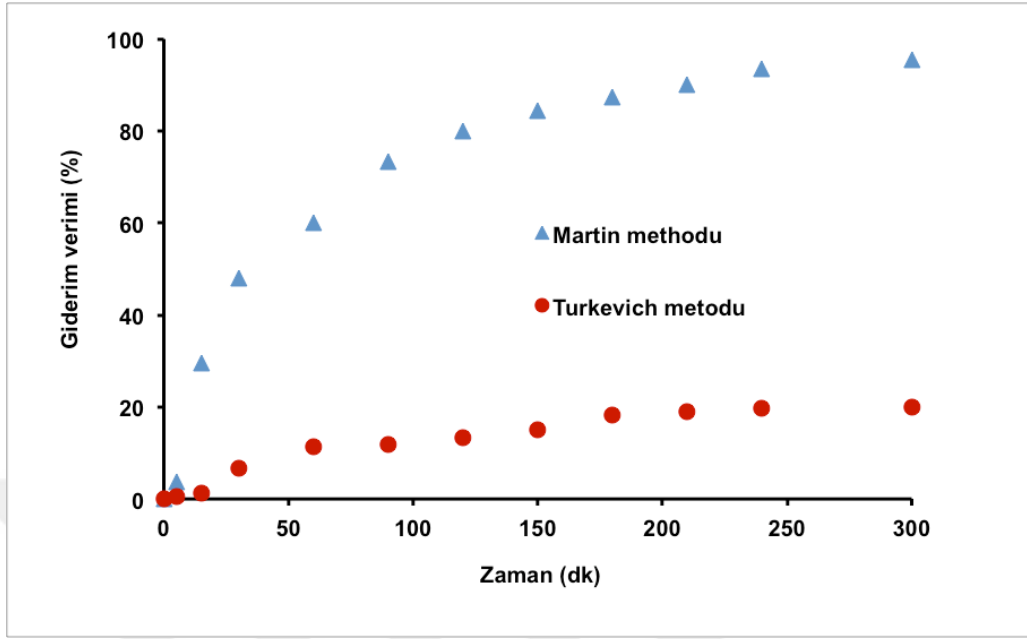
Fenol pikinin giderim sırasında zamanla açık bir şekilde azaldığı Şekil 4.10'da görülmektedir. Öte yandan, fenol organik kirleticisinin parçalanması sonucunda ortaya çıkan organik bileşiklere ait piklerin ise zamanla arttığı görülmektedir. Çözeltinin içerisindeki belirli zamanlara ait fenol konsantrasyonu, HPLC kromatogramlarındaki fenol piklerinin altındaki alan ile belirlenmiştir ve zamana karşı konsantrasyon değişimini gösteren örnek grafik Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4. 11. Altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküreleri ile bozunan fenol konsantrasyonunun zaman ile değişimi. (Koşullar: Katalizör Konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, H₂O₂ konsantrasyonu: 100 mM , Au yüklemesi: %10 (w/w %), Fenol konsantrasyonu:25 ppm, pH:3)

4.4.1 Yüklenen Altın Boyutunun Etkisi

Turkevich ve Martin metotları ile sentezlenen aynı miktarda altın nanopartikül, manyetik silika mikroküreler üzerine immobilize edilmiş ve bu metodların fenol gideriminde “fenol giderim verimi” üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu deneye ait koşullar ve sonuçlar Şekil 4.12 ve Çizelge 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4. 12. Altın sentezlenme metodunun fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi. (Koşullar: H_2O_2 Miktarı: 100 mM, altın nanopartikül@Mag-SiO₂ mikroküreler konsantrasyonu :0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3, Au yüklemesi: %10 (w/w %)).

Çizelge 4. 3. Altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküre ile Fenton bazlı giderimde altın sentez metodunun belirlenmesi için deney koşulları ve sonuçlar.

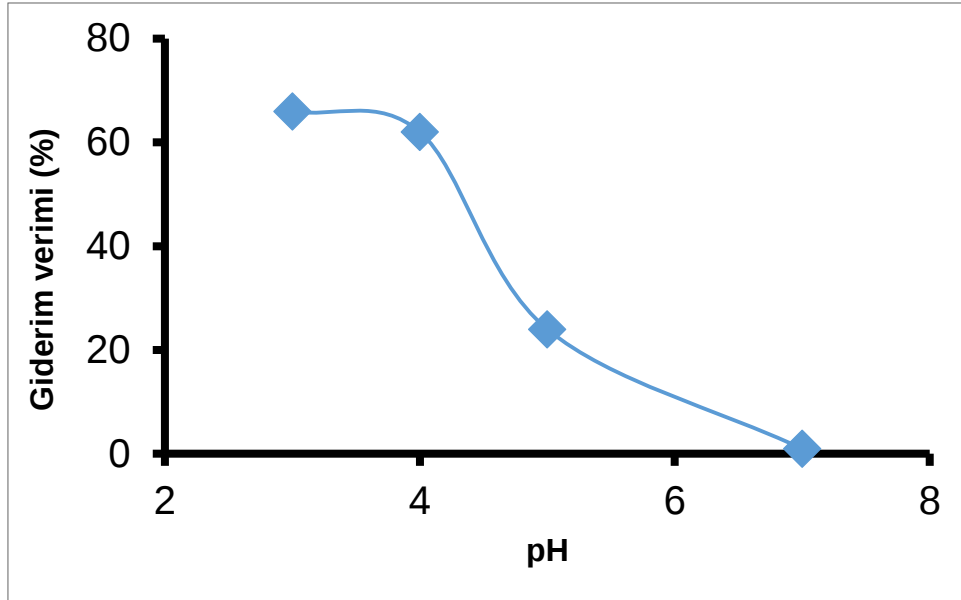
Deneyisel Koşullar	Değişken	Parametreler	Giderim Verimi (%)
25 ppm Fenol, 300 mM H_2O_2 , Sabit Altın NP ve Silika Miktarı	Turkevich Metodu	pH 3, Oda Sıcaklığı	19
25 ppm Fenol, 300 mM H_2O_2 , Sabit Altın NP ve Silika Miktarı	Martin Metodu	pH 3, Oda Sıcaklığı	95

Martin metodu ile sentezlenen altın nanopartiküllerin boyutları Turkevich metodu ile sentezlenen altın nanopartiküllerden daha küçüktür [94,95]. Martin metodu sentezlenen altın nanopartiküllerin boyutlarının daha düşük olması nedeniyle, daha

yüksek bir plazmonik katalitik aktivite gösterdikleri, literatürde mevcut ve immobilize formda altın nanopartikül kullanılmayan çalışmalar ile gösterilmiştir [93]. Dolayısıyla fenol giderimi için sentezlenen mikrokürelerde Martin metodu ile elde edilen altın nanopartiküller kullanılmıştır.

4.4.2. pH Etkisi

Silika mikrokürelerin ve fenolün yük özellikleri, fenolün silika mikroküreler üzerine adsorbe olmasını büyük oranda etkilemektedir. Fenolün pKa'sından (9) daha düşük bir pH'da, fenol nötr bileşik olarak işlev görür. Daha büyük değerlerde ise negatif yüklüdür. Reaksiyon mekanizması gereği OH radikalleri ile etkileşime girebilmesi için reaksiyon pH'ının düşük olması gerekmektedir. Çünkü çözeltinin pH'ı hidroksil radikallerinin üretimini ve organik bileşiklerin oksidasyonunu etkilemektedir. Katalitik giderimde pH'ın etkisinin incelenebilmesi için 0.002 g/mL altın nanopartikül@Mag-SiO₂ mikroküreler, 25 ppm fenol ve 300 mM H₂O₂ kullanılmıştır. Manyetik silika mikroküreler üzerindeki altın nanopartiküller Martin metodu ile sentezlenmiştir. Fenolün giderim verimi ile pH arasındaki ilişkiyi veren grafik Şekil 4.13'te verilmiştir.

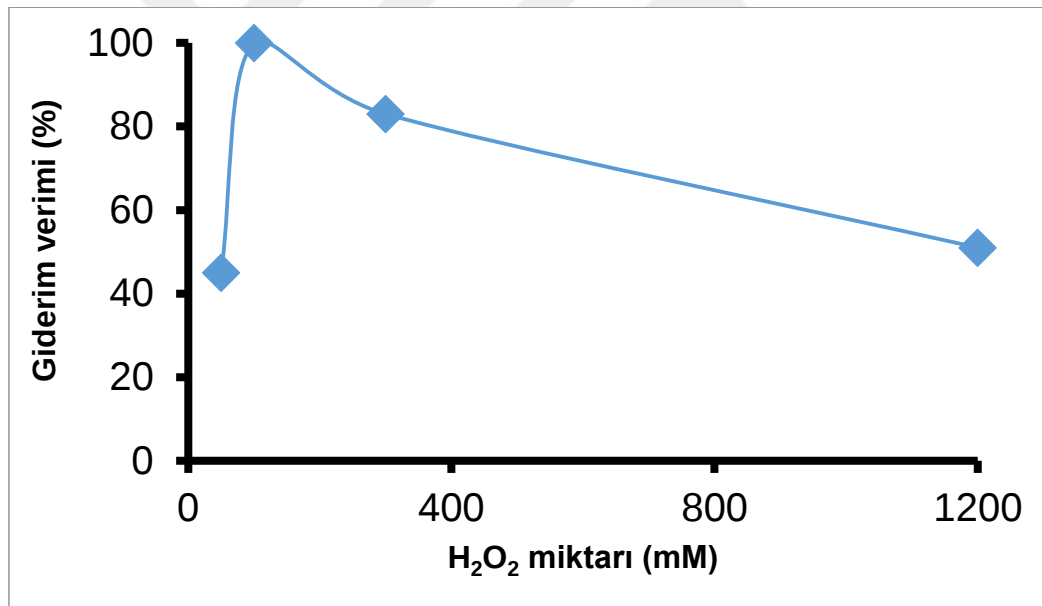


Şekil 4. 13. Altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküreler ile fenolün fenton bazlı giderimine pH etkisi. (Koşullar: Katalizör miktarı: 0.002 mg/ml, Fenol Miktarı: 25 ppm, H₂O₂ Miktarı: 300 mM, %10 (w/w %) Au yüklemesi, zaman: 60 dk)

Şekil 4.13'te gösterilen “Giderim Verimi” başlangıç fenol miktarı ile 60 dakika sonunda ortamda kalan fenol miktarı arasındaki farktan hesaplanmıştır. En yüksek giderim verimi %66 olarak reaksiyon pH'ı 3 iken elde edilmiştir.

4.4.3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

Hidroksil radikalleri arttıkça organik madde “Giderim Verimi” artmaktadır. Fakat, OH^- iyonları optimum miktarı geçtikten sonra “Giderim Verimi” nde azalma görülmüştür. Bunun sebebi hidroksil radikalleri ile hidrojen peroksitin ve hidroksil iyon karışımlarının reaksiyona girerek tekrar H_2O_2 oluşumuna sebep olmasıdır [106]. Ayrıca bu reaksiyonda, $\text{OH}^\bullet$ radikallerine göre daha az reaktif özellik gösteren $\text{HOO}^\bullet$ radikallerinin de oluşumu sağlanmaktadır. Şekil 4.14'te hidrojen peroksit miktarı ile “Giderim Verimi” arasındaki ilişki gösterilmektedir.

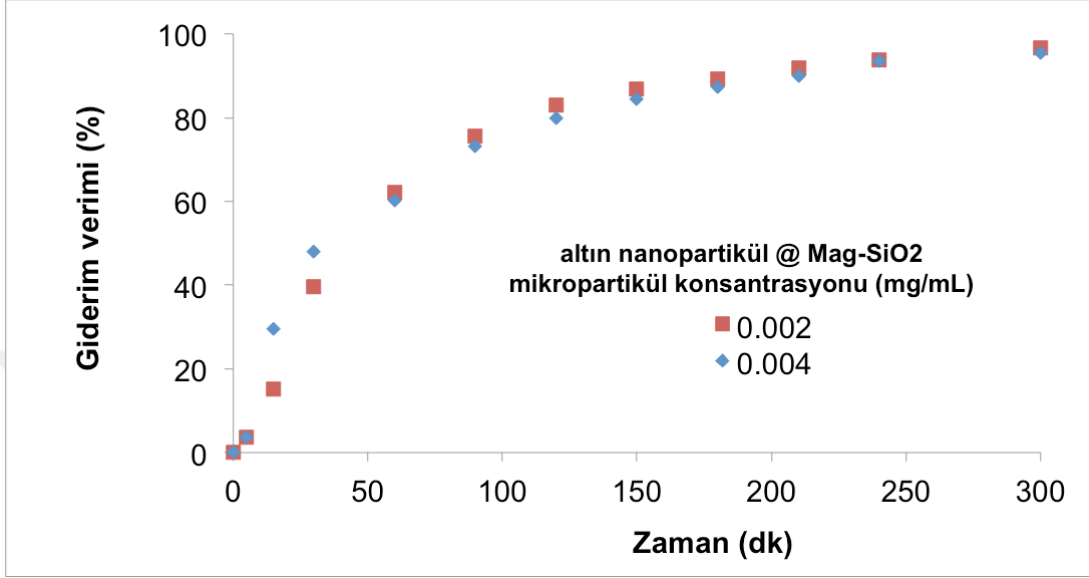


Şekil 4.14. Hidrojen peroksit miktarının (50mM, 100mM, 300mM, 1200mM) fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi (Koşullar: Katalizör Miktarı: 0.002 mg/mL, pH:3 Fenol Konsantrasyonu: 25 ppm, %10 (w/w %) Au yüklemesi)

4.4.4. Katalizör Etkisi

Altın nanopartikül destekli manyetik silika mikrokürelerin konsantrasyonunun (0.002 ve 0.004 mg/mL) fenol Giderim Verimi'ne olan etkisi incelenmiştir. Giderim

mekanizmasındaki diğer parametreler H_2O_2 :100 mM, fenol: 25 ppm) sabit tutulmuştur. Mikroküre konsantrasyonunun, “Giderim Verimi” üzerine etkisi Şekil 4.15’de verilmiştir.



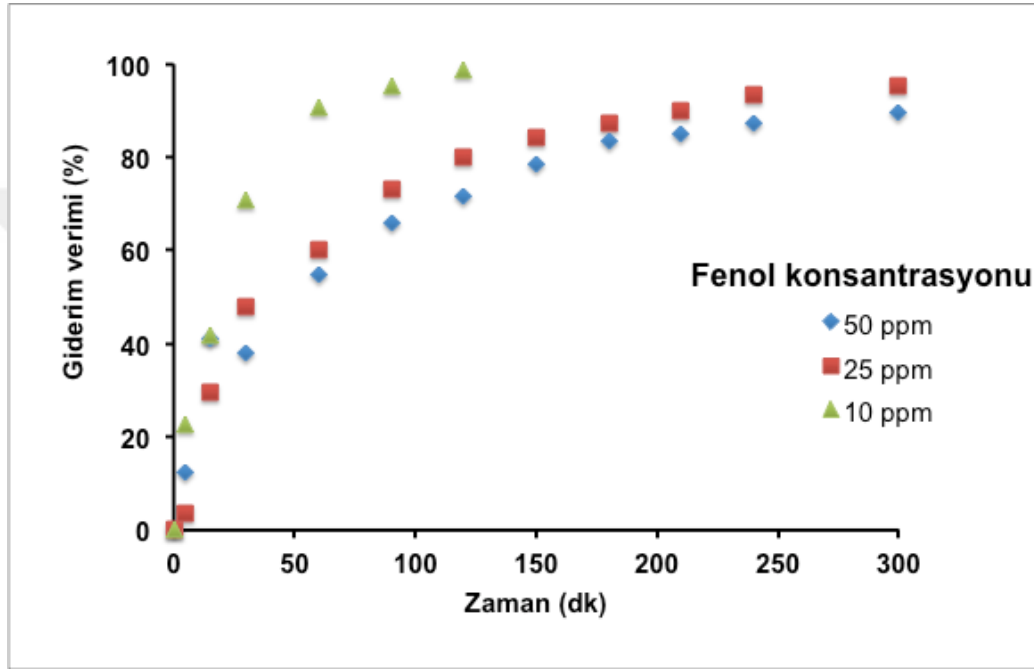
Şekil 4. 15. Altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikrokürelerinin konsantrasyonunun fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi. (Koşullar: H_2O_2 Miktarı: 100 mM Fenol Çözeltisi:25 ppm pH:3, %10 (w/w %) Au yüklemesi)

Teorik olarak katalizör miktarının artması belirli bir noktaya kadar fenol giderimini artırır. Daha fazla artırılması ise fenolün parçalanması üzerine etki etmez bunun yerine oluşan ara ürünlerin (hidrokinon,katekol vb.) daha fazla parçalanmasına sebep olur [67, 79]. Şekil 4.15’te gösterildiği gibi fenol “Giderim Verimi”, silika mikrokürelerinin 0.002 mg/mL’den 0.004mg/mL’ye çıkarılması ile bir değişim göstermemiştir. 0.002 mg/mL altın nanopartikül@Mag-SiO₂ mikroküre konsantrasyonunun, yeterli konsantrasyonda OH radikalleri oluşumunu sağladığını göstermektedir. Katalizörün artırılmasının ise ara ürünlerin giderimini sağladığı ve bu nedenle de fenol giderimi üzerinde bir etki oluşturmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer parametrelerin optimum değerlerinin tayini için yapılan deneylerde 0.002 mg/mL altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküre kullanılmıştır.

4.4.5. Fenol Konsantrasyonunun Etkisi

Yapılan çalışmalarda, yüksek fenol konsantrasyonlarının giderimi için yüksek konsantrasyonlarda hidroksil radikallerinin olması gerektiği rapor edilmiştir [65]. Diğer

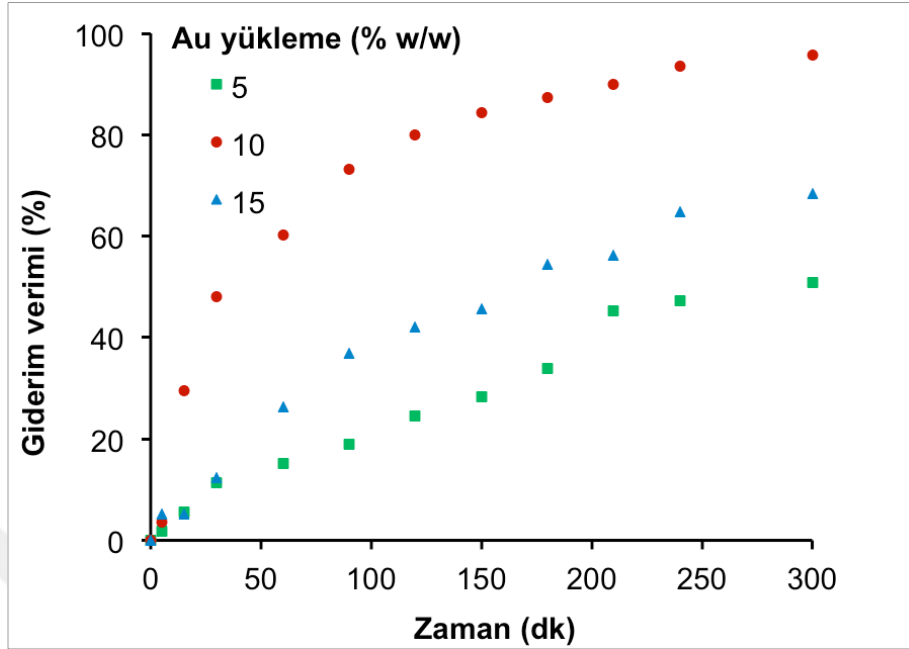
reaksiyon koşulları (H_2O_2 miktarı, katalizör miktarı, pH, giderim süresi vb.) sabit tutulduğunda katalizör yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerinin oluşum hızı aynıdır. Fakat bu durumda, fenol molekülleri üzerine bağlanmaya çalışan hidroksil radikal sayısı yeterli olmaz. Bu sebeple, yüksek fenol konsantrasyonlarında “Giderim Verimi” düşmektedir. (Şekil 4.16).



Şekil 4. 16. Fenol konsantrasyonunun fenton bazlı fenol giderimi üzerine etkisi. (Koşullar: H_2O_2 konsantrasyonu: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküre konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, pH:3, Au yüklemesi: %10 (w/w %)).

4.4.6. Yüklenen Altın Miktarının Etkisi

Yüklenen altın miktarının fenton bazlı katalitik giderime olan etkileri, pH 3’te, farklı miktarlarda altın nanopartikül immobilize edilmiş manyetik silika mikroküreler kullanılarak incelenmiştir. Farklı miktarlarda altın nanopartiküller yüklemesine sahip manyetik silika mikroküreler varlığında fenol giderme veriminin zamana göre değişimi Şekil 4.17’te verilmiştir.

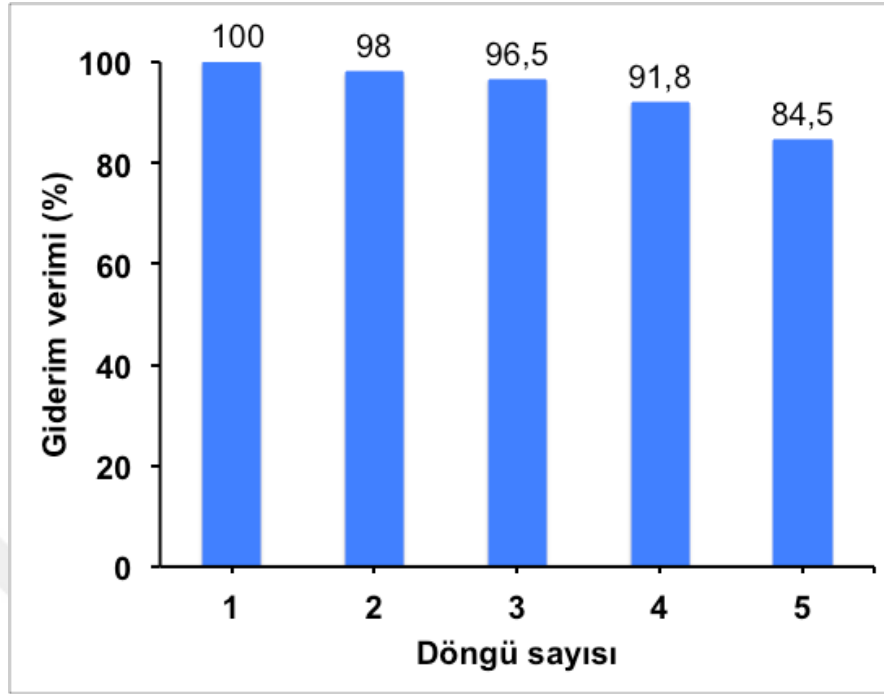


Şekil 4. 13. Farklı miktarlarda altın nanopartikül yüklemesinin fenolün fenton bazlı giderimine etkisi. (Koşullar: H₂O₂ konsantrasyonu: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküre konsantrasyonu: 0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3).

Şekil 4.17’te görüldüğü gibi en yüksek “Giderim Verimi” %10 (w/w %) Au yüklemesi yapıldığında elde edilmiştir. Düşük miktarlarda altın yüklemesi ile giderim verimi yetersiz kalmıştır. Yüksek miktarlarda altın yüklemesi yapmanın ise “Giderim Verimi”ni arttırmadığı gözlemlenmiştir. Altın nanopartikül miktarının artırılmasının silika mikroküreler üzerinde nanopartiküllerin aggregasyonuna ve yüzey alanının azalmasına neden olması bu düşüşün nedeni olarak düşünülebilir.

4.4.7 Tekrar Kullanılabilirlik

Tekrar kullanılabilirlik deneyleri, sadece en yüksek fenol “Giderim Verimi”ni sahip olan altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküre ile yapılmıştır. Altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikrokürelerin yeniden kullanılabilirliğini göstermek için, fenol çözeltisinin (25 ppm) giderimi optimum koşullarda beş kez tekrarlanmıştır. Her deneyden sonra, katalizör tekrar kullanılmak üzere birkaç kez su ile yıkandıktan sonra mıknatıs yardımıyla toplanmıştır. Her bir döngüde elde edilen fenol “Giderim Verimi” Şekil 4.18’te verilmektedir.



Şekil 4. 14. Altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikrokürelerin fenol gideriminde tekrar kullanılabilirliği (Koşullar: H₂O₂ konsantrasyonu: 100 mM, altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküre konsantrasyonu :0.002 mg/mL, fenol konsantrasyonu: 25 ppm, pH:3, %10 (w/w %) Au yüklemesi)

Fenol giderim verimi 3 döngüden sonra sadece% 3.5 oranında azalmıştır. Beşinci döngüde azalma %15.5'tir (Şekil 4.15). Parçalanma ürünlerinin altın nanopartikül @ Mag-SiO₂ mikroküre yüzeyine adsorpsiyonu muhtemelen bu partiküllerin katalitik aktivitesinde azalmaya neden olmaktadır.

5. GENEL SONUÇLAR

Tez kapsamında fenol kirleticisinin fenton bazlı katalitik giderimi için altın nanopartikül destekli manyetik silika bazlı katalizörler üretilmiştir. Manyetik tekil dağılımlı silika mikroküreler, sol-gel metodu ile polimerik mikrokürelerin poli(MAA-co-EDMA) başlangıç kalıp materyali olarak kullanılması ile sentezlenmiştir. Tekil dağılımlı poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler, tekil dağılımlı poli(GMA) partiküllerinin çıkış lateksi olarak kullanılmasıyla çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen mikroküreler tarafından adsorplanan Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının bir indirgen varlığında mikroküre yapısı içerisinde manyetik demir oksit nanopartiküllere dönüştürülmesi sonucu manyetik formda poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler hazırlanmıştır.

Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler üzerinde silika öncül TEOS'un hidroliz-kondenzasyon reaksiyonu sonucu manyetik silika-polimer kompozit mikroküreler elde edilmiştir. Kalsinasyon işleminin ardından polimerik kısım yapıdan uzaklaştırılarak manyetik tekil dağılımlı -gözenekli formda silika mikrokürelerin eldesi sağlanmıştır.

APTES'in amin grupları ile fonksiyonel hale getirilen manyetik tekil dağılımlı -gözenekli formda silika mikroküreler, önceden hazırlanan ve içerisinde altın nanopartikül bulunan çözelti ortamına eklenerek altın nanopartikül destekli manyetik tekil dağılımlı -gözenekli formda silika mikroküreler elde edilmiştir. Altın nanopartiküller yapıya hem Turkevich hemde Martin metodları ile üretilmiştir.

- Manyetik poli (MAA-co-EDMA) mikrokürelerin ve silika mikrokürelerin SEM fotoğrafları mikrokürelerin tekil dağılımlı ve gözenekli formda sentezlendiğini göstermiştir. Manyetik poli(MAA-co-EDMA) mikroküreler $6.30 \mu m$ ve manyetik silika mikroküreler $6.35 \mu m$ boyutunda sentezlenmiştir.
- Manyetik tekil dağılımlı gözenekli silika mikroküreler yüzey alanı $167 m^2/g$ dir. Manyetik tekil dağılımlı silika mikroküreler için BET ile tayin edilen gözenek dağılımı eğrisinden örnekte mezogözenek ve makrogözenek yapısının birarada olduğu görülmektedir. BET ile elde edilen yüksek yüzey alanı da bu sonucu doğrulamaktadır.

- Manyetik özelliğe sahip silika mikrokürelerin titreşimli örnek magnetometresi ile elde edilen magnetizasyon eğrisi Mag-SiO₂ mikrokürelerin yeterli manyetik özellik taşıdığını göstermektedir.
- Manyetizasyon sonrası poli(MAA-co-EDMA) mikrokürelerde Fe₃O₄ nanopartiküllerin immobilizasyonu ile birlikte demir kristallerine özgün pikler X-ışını spektrumu üzerinde görülmektedir. Aynı şekilde manyetik silika mikrokürelerin kristal yapısına ait X-ışını spektrumunda da Fe kristal formuna ait pikler net olarak gözlenmiştir.
- Altın nanopartiküller farklı boyutlarda sentezlenerek amin gruplu manyetik silika mikroküreler üzerine başarılı bir şekilde tutturulmuştur. Sentezlenen altın nanopartikül destekli manyetik silika mikrokürelerin yüzeylerindeki altın ve demir oksit varlığı XRD sonuçları ile gösterilmiştir. Aynı zamanda titreşimli örnek magnetometresi ile elde edilen magnetizasyon eğrisi altın nanopartikül destekli manyetik silika mikrokürelerin yeterli manyetik özellik taşıdığını göstermiştir.

Kesikli sistemde, altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküreler kullanılarak fenolün fenton bazlı katalitik giderimi çalışılmıştır.

- Katalizör miktarı, başlangıç fenol miktarı, altın yüklemesi, pH ve H₂O₂ konsantrasyonunun fenolün fenton bazlı giderimi üzerine olan etkileri incelenmiştir.
- Katalitik aktivitenin en yüksek olduğu pH 3 olarak belirlenmiştir.
- Manyetik silika mikrokürelerin üzerine immobilize edilen altın nanopartiküller, Martin ve Turkevich metodu ile sentezlenmiştir. En yüksek giderim verimi Martin metodu ile hazırlanan altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküreler ile elde edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda manyetik silika mikroküreler üzerine ağırlıkça %10 (w/w %) oranında altın yüklemesinin yeterli olduğu görülmüştür.
- Giderimde kullanılan fenol miktarı 25 ppm olarak belirlenmiş ve sabit reaksiyon koşullarında 100 mM H₂O₂'nin fenton bazlı giderimde yeterli olduğu görülmüştür. Fenton bazlı giderim için kullanılan katalizör derişimi 25 ppm fenol konsantrasyonu için 0.002 mg/mL olarak belirlenmiştir.

- Yapılan alışmalar sonucunda, optimum koşullarda, 300 dk sonunda fenolün altın nanopartikül destekli manyetik silika mikroküreler kullanılarak tamamen bozunduğu görölmüştür.
- Fenol Giderim Verimi” üçüncü kullanımdan sonra sadece% 3.5 oranında azalmıştır. Beşinci döngüde azalma %15.5'tir. Bu sonuçlar altın nanopartikül destekli manyetik silika mikrokürelerin fenol gideriminde başarılı bir şekilde tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir.



KAYNAKLAR

- [1] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, and D. J. Macquarrie, "Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, pp. 481-494, 2009.
- [2] M. J. Jacinto, P. K. Kiyohara, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, and L. M. Rossi, "Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions," *Applied catalysis A: general*, vol. 338, pp. 52-57, 2008.
- [3] G. C. Bond, C. Louis, and D. T. Thompson, *Catalysis by gold* vol. 6: World Scientific, 2006.
- [4] T. Mallat and A. Baiker, "Potential of gold nanoparticles for oxidation in fine chemical synthesis," *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, vol. 3, pp. 11-28, 2012.
- [5] W. A. Murray and W. L. Barnes, "Plasmonic materials," *Advanced materials*, vol. 19, pp. 3771-3782, 2007.
- [6] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 3806-3819, 2007.
- [7] M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, "Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 106, pp. 363-368, 2005.
- [8] S.-F. Cheng and L.-K. Chau, "Colloidal gold-modified optical fiber for chemical and biochemical sensing," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 16-21, 2003.
- [9] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species," *Chemical reviews*, vol. 108, pp. 462-493, 2008.
- [10] R. Gradess, R. Abargues, A. Habbou, J. Canet-Ferrer, E. Pedrueza, A. Russell, *et al.*, "Localized surface plasmon resonance sensor based on Ag-PVA nanocomposite thin films," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 9233-9240, 2009.
- [11] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D'Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, *et al.*, "Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles," *Nano letters*, vol. 11, pp. 438-445, 2010.
- [12] M. Xia, C. Chen, M. Long, C. Chen, W. Cai, and B. Zhou, "Magnetically separable mesoporous silica nanocomposite and its application in Fenton catalysis," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 145, pp. 217-223, 2011.
- [13] C. Hägglund, M. Zäch, and B. Kasemo, "Enhanced charge carrier generation in dye sensitized solar cells by nanoparticle plasmons," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 013113, 2008.
- [14] C. Lai, J. An, and H. Ong, "Surface-plasmon-mediated emission from metal-capped ZnO thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 251105, 2005.
- [15] V. Dhas, S. Muduli, W. Lee, S.-H. Han, and S. Ogale, "Enhanced conversion efficiency in dye-sensitized solar cells based on ZnO bifunctional nanoflowers loaded with gold nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 243108, 2008.

- [16] R. J. Corriu and D. Leclercq, "Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, pp. 1420-1436, 1996.
- [17] R. D. Aines and G. R. Rossman, "Water in minerals? A peak in the infrared," *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 89, pp. 4059-4071, 1984.
- [18] J. P. P. A. Nicolas, "Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks," in *Chapter 5.9*, ed London: Wiley, 1976.
- [19] L. Pauling, *Amer. Mineral*, vol. 65, pp. 321-323, 1980.
- [20] S. Lee, *Encyclopedia of Chemical Processing*: Taylor & Francis, 2006.
- [21] Y. Nishi and R. Doering, *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition*: CRC Press, 2007.
- [22] A. B. D. Nandiyanto, S.-G. Kim, F. Iskandar, and K. Okuyama, "Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 120, pp. 447-453, 2009.
- [23] B. Mahltig and H. Böttcher, "Modified silica sol coatings for water-repellent textiles," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 27, pp. 43-52, 2003.
- [24] R. W. Slegel, "Nanomaterials: synthesis, properties and applications," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, 1991.
- [25] R. Uyeda, "Crystallography, methods of preparation and technological applications," *Prog. Mater. Sci.*, 1991.
- [26] S. K. e. S. e. a. Friedlander, "Synthesis of nanoparticles and their agglomerates: Aerosol reactors in R&D, status and trends," 1998.
- [27] I. S. A. B. http://www.wtec.org/loyola/nano/02_04.htm. (1999). *NANOPARTICLE SYNTHESIS STRATEGIES*.
- [28] N. Rao, H. Lee, M. Kelkar, D. Hansen, J. Heberlein, P. McMurry, et al., "Nanostructured materials production by hypersonic plasma particle deposition," *Nanostructured Materials*, vol. 9, pp. 129-132, 1997.
- [29] M. F. Becker, J. R. Brock, H. Cai, D. Henneke, L. Hilsz, J. W. Keto, et al., "Nanoparticles generated by laser ablation," in *Lasers and Electro-Optics, 1998. CLEO 98. Technical Digest. Summaries of papers presented at the Conference on, 1998*, pp. 151-152.
- [30] B. Kear and R. Sadangi, "Synthesis of WC/Co/diamond nanocomposites," *Particulate Science and Technology*, vol. 15, pp. 176-176, 1997.
- [31] G. Messing, S. Zhang, U. Selvaraj, R. Santoro, and T. Ni, "Synthesis of composite particles by spray pyrolysis," in *Proc. of the Joint NSF-NIST Conf. on Ultrafine Particle Engineering*, 1994, pp. 25-27.
- [32] J. De la Mora, I. Loscertales, J. Rosell-Llompart, K. Serageldin, and S. Brown, "Electrospray atomizers and ultrafine particles," in *Proc. Joint NSF-NIST Conf. on UltraFine Particle Engineering*, 1994, pp. 25-27.
- [33] C. Berndt, J. Karthikeyan, T. Chraska, and A. King, "Plasma spray synthesis of nanozirconia powder," in *Proc. of the Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles*, 1997.
- [34] R. Higgins, "An economical process for manufacturing of nano-sized powders based on microemulsion-mediated synthesis," in *Proc. of the Joint NSF-NIST Conf. on Nanoparticles*, 1997.

- [35] H. H. Kung and E. I. Ko, "Preparation of oxide catalysts and catalyst supports—a review of recent advances," *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, vol. 64, pp. 203-214, 1996.
- [36] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Decker, *et al.*, "Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 12142-12153, 1996.
- [37] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [38] G. Günel, Ç. Kip, S. E. Ögüt, D. D. Usta, E. Şenlik, G. Kibar, *et al.*, "Human genomic DNA isolation from whole blood using a simple microfluidic system with silica-and polymer-based stationary phases," *Materials Science and Engineering: C*, 2017.
- [39] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *Journal of colloid and interface science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [40] I. A. Rahman and V. Padavettan, "Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 8, 2012.
- [41] U. Ciesla and F. Schüth, "Ordered mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, pp. 131-149, 1999.
- [42] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chemical reviews*, vol. 97, pp. 2373-2420, 1997.
- [43] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, pp. 207-216, 1999.
- [44] L. Sierra, B. Lopez, and J.-L. Guth, "Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 39, pp. 519-527, 2000.
- [45] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro, "The sol–gel route to advanced silica-based materials and recent applications," *Chemical reviews*, vol. 113, pp. 6592-6620, 2013.
- [46] D. Avnir, T. Coradin, O. Lev, and J. Livage, "Recent bio-applications of sol–gel materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 1013-1030, 2006.
- [47] D.-M. Liu and I. Chen, "Encapsulation of protein molecules in transparent porous silica matrices via an aqueous colloidal sol–gel process," *Acta materialia*, vol. 47, pp. 4535-4544, 1999.
- [48] A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, J. F. Poco, L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, "Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 999-1007, 2001.
- [49] K.-F. Du, D. Yang, and Y. Sun, "Controlled fabrication of porous titania beads by a sol–gel templating method," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, pp. 755-762, 2008.

- [50] A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, "Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly (N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions," *Macromolecules*, vol. 23, pp. 3104-3109, 1990.
- [51] M. S. E.-A. E. Peter A. Lovell (Editor), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*: Wiley, 1997.
- [52] M. T. Gokmen and F. E. Du Prez, "Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications," *Progress in polymer science*, vol. 37, pp. 365-405, 2012.
- [53] L. Singh, S. Karade, S. Bhattacharyya, M. Yousuf, and S. Ahalawat, "Beneficial role of nanosilica in cement based materials—A review," *Construction and Building Materials*, vol. 47, pp. 1069-1077, 2013.
- [54] A. N. Givi, S. A. Rashid, F. N. A. Aziz, and M. A. M. Salleh, "Experimental investigation of the size effects of SiO₂ nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete," *Composites Part B: Engineering*, vol. 41, pp. 673-677, 2010.
- [55] F. Kontoleon, P. Tsakiridis, A. Marinos, V. Kaloidas, and M. Katsioti, "Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization," *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 347-360, 2012.
- [56] K. K. Cotí, M. E. Belowich, M. Liong, M. W. Ambrogio, Y. A. Lau, H. A. Khatib, *et al.*, "Mechanised nanoparticles for drug delivery," *Nanoscale*, vol. 1, pp. 16-39, 2009.
- [57] J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, and M. Lindén, "Influences of material characteristics on ibuprofen drug loading and release profiles from ordered micro-and mesoporous silica matrices," *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 4160-4167, 2004.
- [58] L. R. Hirsch, R. Stafford, J. Bankson, S. Sershen, B. Rivera, R. Price, *et al.*, "Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, pp. 13549-13554, 2003.
- [59] M. Vallet-Regí, "Mesoporous silica nanoparticles: their projection in nanomedicine," *ISRN Materials Science*, vol. 2012, 2012.
- [60] S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, and J. Kim, "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process," *Polymer*, vol. 42, pp. 879-887, 2001.
- [61] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*: Academic press, 2013.
- [62] M. Hartmann, "Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 4577-4593, 2005.
- [63] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catalysis today*, vol. 53, pp. 51-59, 1999.
- [64] M. E. Argun, S. Dursun, M. Karatas, and M. Gürü, "Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal," *Bioresource technology*, vol. 99, pp. 8691-8698, 2008.

- [65] A. R. Yazdanbakhsh, H. Daraei, and M. Davoodabadi, "Degradation of phenol with using of Fenton-like Processes from water," *Iranian Journal of Health, Safety and Environment*, vol. 2, pp. 325-329, 2015.
- [66] J.-F. Zhang, J.-R. Chen, and X.-Y. Li, "Remove of phenolic compounds in water by low-temperature plasma: A review of current research," *Journal of Water Resource and Protection*, vol. 1, pp. 99-109, 2009.
- [67] W. Ben, Z. Qiang, X. Pan, and M. Chen, "Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent," *Water research*, vol. 43, pp. 4392-4402, 2009.
- [68] J. M. Thomas, "Handbook Of Heterogeneous Catalysis. 2., completely revised and enlarged Edition. Vol. 1–8. Edited by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp," ed: Wiley Online Library, 2009.
- [69] C. Martínez and A. Corma, "Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, pp. 1558-1580, 2011.
- [70] A. Corma and H. Garcia, "Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 103, pp. 4307-4366, 2003.
- [71] C.-Y. Lai, "Mesoporous silica nanomaterials applications in catalysis," *J Thermodyn Catal*, vol. 1, pp. 1-3, 2013.
- [72] N. S. S. Martí, J. Fí, X. F. Segura, and A. S. Ferrer, "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 101, pp. 315-322, 2003.
- [73] M. Hartmann, S. Kullmann, and H. Keller, "Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 9002-9017, 2010.
- [74] S. Navalon, M. de Miguel, R. Martin, M. Alvaro, and H. Garcia, "Enhancement of the catalytic activity of supported gold nanoparticles for the Fenton reaction by light," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 2218-2226, 2011.
- [75] H. Lim, J. Lee, S. Jin, J. Kim, J. Yoon, and T. Hyeon, "Highly active heterogeneous Fenton catalyst using iron oxide nanoparticles immobilized in alumina coated mesoporous silica," *Chemical communications*, pp. 463-465, 2006.
- [76] F. Magalhães, M. Pereira, S. Botrel, J. Fabris, W. Macedo, R. Mendonca, *et al.*, "Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 332, pp. 115-123, 2007.
- [77] M. Kasiri, H. Aleboyeh, and A. Aleboyeh, "Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, pp. 9-15, 2008.
- [78] K. E. V. Hofman, D. Wilm, "Angew. Chem," vol. 30, pp. 539–558, 1934.
- [79] A. J. Luna, O. Chivone-Filho, A. Machulek, J. E. F. de Moraes, and C. A. Nascimento, "Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2, 4-DCP and 2, 4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration," *Journal of environmental management*, vol. 111, pp. 10-17, 2012.

- [80] D. Q. Khieu, D. T. Quang, T. Dai Lam, N. H. Phu, J. H. Lee, and J. S. Kim, "Fe-MCM-41 with highly ordered mesoporous structure and high Fe content: synthesis and application in heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol," *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, vol. 65, pp. 73-81, 2009.
- [81] S. Navalon, M. Alvaro, and H. Garcia, "Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 1-26, 2010.
- [82] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, "Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 1-9, 2012.
- [83] T. H. Wang, S. F. Kang, and Y. H. Lin, "Comparison among Fenton-related processes to remove 2, 4-dinitrophenol," *Journal of Environmental Science & Health Part A*, vol. 34, pp. 1267-1281, 1999.
- [84] M. Aleksić, H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska, and A. L. Božić, "Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water—The application of zeolite assisted AOPs," *Desalination*, vol. 257, pp. 22-29, 2010.
- [85] X. Zhu, T. Yukawa, T. Kishi, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, *et al.*, "Synthesis of Light-emitting Silicon Nanoparticles by Intense Pulsed ion-beam Evaporation," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, pp. 669-673, 2005.
- [86] S. Sato and M. T. Swihart, "Propionic-acid-terminated silicon nanoparticles: synthesis and optical characterization," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 4083-4088, 2006.
- [87] P. Kustrowski, L. Chmielarz, J. Surman, E. Bidzinska, R. Dziembaj, P. Cool, *et al.*, "Catalytic activity of MCM-48-, SBA-15-, MCF-, and MSU-type mesoporous silicas modified with Fe³⁺ species in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of N₂O," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 9808-9815, 2005.
- [88] G. Sartori and R. Maggi, "Use of solid catalysts in Friedel-Crafts acylation reactions," *Chemical reviews*, vol. 106, pp. 1077-1104, 2006.
- [89] A. Corma and H. García, "Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: from homogeneous to heterogeneous systems," *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 3837-3892, 2002.
- [90] C. Gao, Q. Zhang, Z. Lu, and Y. Yin, "Templated synthesis of metal nanorods in silica nanotubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 19706-19709, 2011.
- [91] Y. Xu, Y. Zhao, L. Chen, X. Wang, J. Sun, H. Wu, *et al.*, "Large-scale, low-cost synthesis of monodispersed gold nanorods using a gemini surfactant," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 6790-6797, 2015.
- [92] M. Haruta, "Novel catalysis of gold deposited on metal oxides," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 1, pp. 61-73, 1997.
- [93] G. Schmid, *Clusters and colloids: from theory to applications*: John Wiley & Sons, 2008.

- [94] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni, and J. Wang, "Shape-and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 24, pp. 5233-5237, 2008.
- [95] M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando, and S.-K. Eah, "Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly," *Langmuir*, vol. 26, pp. 7410-7417, 2010.
- [96] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [97] G. Frens, "Particle size and sol stability in metal colloids," *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 250, pp. 736-741, 1972.
- [98] W. Jiang, H.-C. Yang, S.-Y. Yang, H.-E. Horng, J. Hung, Y. Chen, *et al.*, "Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 283, pp. 210-214, 2004.
- [99] Y. S. Kang, S. Risbud, J. F. Rabolt, and P. Stroeve, "Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles," *Chemistry of Materials*, vol. 10, pp. 1733-1733, 1998.
- [100] G. Günel, Ç. Kip, S. E. Ögüt, D. D. Usta, E. Şenlik, G. Kibar, *et al.*, "Human genomic DNA isolation from whole blood using a simple microfluidic system with silica-and polymer-based stationary phases," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 74, pp. 10-20, 2017.
- [101] K. Salimi, D. D. Usta, Ö. Çelikbıçak, A. Pinar, B. Salih, and A. Tuncel, "Ti (IV) carrying polydopamine-coated, monodisperse-porous SiO₂ microspheres with stable magnetic properties for highly selective enrichment of phosphopeptides," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 153, pp. 280-290, 2017.
- [102] G. Günel, Ç. Kip, S. Eda Ögüt, H. İlhan, G. Kibar, and A. Tuncel, "Comparative DNA isolation behaviours of silica and polymer based sorbents in batch fashion: monodisperse silica microspheres with bimodal pore size distribution as a new sorbent for DNA isolation," *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, vol. 46, pp. 178-184, 2018.
- [103] A. A. Golub, A. I. Zubenko, and B. V. Zhmud, " γ -APTES modified silica gels: the structure of the surface layer," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 179, pp. 482-487, 1996.
- [104] R. B. KC, B. Thapa, and N. Bhattarai, "Gold nanoparticle-based gene delivery: promises and challenges," *Nanotechnology Reviews*, vol. 3, pp. 269-280, 2014.
- [105] J. Zhao, M. Wallace, and M. P. Melancon, "Cancer theranostics with gold nanoshells," *Nanomedicine*, vol. 9, pp. 2041-2057, 2014.
- [106] X.-R. Xu, X.-Y. Li, X.-Z. Li, and H.-B. Li, "Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes," *Separation and Purification Technology*, vol. 68, pp. 261-266, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Tuğra Balcı

Doğum Yeri: Artvin

Medeni Hali: Bekar

E-posta: tugrabalci@gmail.com

Adresi: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Lab. 12 Beytepe/ANKARA

Eğitim

Lise: Ankara Atatürk Lisesi, Yabancı Dil Ağırlıklı, Ankara

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (İngilizce), Ankara

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara

Yabancı Dil Düzeyi

İngilizce: İleri Düzey

İş Deneyimi

- Mayıs 2015, Devam etmekte/ ARGE Mühendisi-BUGA ARGE
- Nisan 2016, Arge Şefi, Mss Teknoloji Ltd. Şti.
- Mart - Eylül 2014, Teknik Asistan, Knauf A.Ş., ANKARA
- Ağustos 2013, Stajyer Öğrenci, Türk Havacılık ve Uzay Sanayii A.Ş., ANKARA
- Temmuz 2013, Stajyer Öğrenci, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, ANKARA

Deneyim Alanları

- Atık Camlardan Katma Değeri Yüksek Isı Yalıtım Malzemesi Üretimi (2015) - Teknogirişim Sermayesi Desteği (Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı)
- Transparan UV Dayanımı Yüksek Su Yalıtım Malzemesi Üretimi (ERA Kimya, 2015)
- Fotolümenisans Malzemelerin Üretimi (Buga Arge, 2015)
- Geleceğin Yapı Malzemesi ve Uzay Koşullarına Dayanabilen Isı Yalıtım Malzemesi Aerojellerin Üretiminin Tasarlanması (Buga Arge, 2015)
- Alçı Üretim Tesisi Fizibilite Raporu Hazırlanması (TEPE İnşaat, 2015-2016)
- Hidrofobik ve Oleofobik Malzemelerin Tekstil, Cam ve Plastik Yüzeyler İçin Üretiminin Tasarlanması (Buga Arge, 2016)

- Nanoseramik Malzemeler ile Polimer Yüzeyler Üzerine 9H Sertlikte Yüzey Kaplamaları Üretimi (ERA Kimya, 2016)
- Sentetik Baryum Sülfat ve Kalsine Kaolin Eldesi (Düzenli Madencilik A.Ş, 2016)
- Çok Fonksiyonlu Poliüretan Kaplamalar (Askeri ve Sivil Amaçlı; MSS Teknoloji, 2016)
- Li-Ion Pillerin Geri Dönüşümü ile Kobalt Metali ve Lityum Hidroksit Elde Edilmesi (2017)
- Kırmızı Demir Pigmentlerinin Sentezlenmesi ve Üretim Tesisi Tasarlanması (2018)
- Bor Karbür Saflaştırılması ile İlgili Çalışmalar (devam etmekte)

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

- Ali Tuncel, Çiğdem Kip, Tuğra Balcı, Gold Coated Monodispers Porous Silica Microspheres as a Plasmonic Catalyst in Continuous Mode Operation, HPLC 2015, 21-25-2015, Cenevre, İsviçre



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 01/06/2018

Tez Başlığı / Konusu: **SİLİKA DESTEKLİ MANYETİK FORMDA PLAZMONİK KATALİZÖR TASARIMI VE KESİKLİ REAKTÖR SİSTEMİNDE KATALİTİK AKTİVİTENİN TAYİNİ**

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 53 sayfalık kısmına ilişkin, 01/06/2018 tarihinde ~~şahsım~~/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Tuğra Balcı
Öğrenci No: N14120075
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Tezli Yüksek Lisans
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

01.06.2018

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Süleyman Ali Tuncel

(Unvan, Ad Soyad, İmza)