

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

**TiO₂ VE ZnO KAPLI ZEOLİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNUN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE
MODELLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Onur KABADAYI

Kimya Anabilim Dalı

OCAK 2025



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

**TiO₂ VE ZnO KAPLI ZEOLİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNUN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE
MODELLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Onur KABADAYI

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ

OCAK 2025



Onur KABADAYI tarafından hazırlanan “TiO₂ ve ZnO Kaplı Zeolitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi” adlı tez çalışması 28.01.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Nilüfer YARAŞIR Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Asude ATEŞ Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Birsen Sarıcı Düzce Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEMİREL Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “TiO₂ ve ZnO Kaplı Zeolitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunun Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../2025)

Onur KABADAYI





Sevgili Aileme



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Esra ALTINTIĞ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Sayın Juri üyelerim Prof. Dr. Nilüfer YARAŞIR, Doç. Dr. Asude ATEŞ, Dr. Öğr. Üyesi Birsen SARICI ve Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEMİREL'e şükranlarımı sunarım.

Yapay sinir ağları teknolojisi konusunda yardım ve bilgilerini esirgemeyen Doç.Dr. Tijen ÖVER ÖZÇELİK'e ayrıca şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında kendi çalışmalarından fedakârlık ederek benden desteğini esirgemeyen arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim. Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen, varlıklarını daima arkamda hissettiğim, maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme en içten şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması YÖK 100/2000 programı kapsamında desteklenmiştir.

Onur KABADAYI



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Önceki Çalışmalar	2
2. NANOTEKNOLOJİ VE ÇEVRE.....	7
2.1. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Sentezi	9
2.2. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	10
2.2.1. Ultraviyole-görünür spektroskopi (UV-Vis) analizi	11
2.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	11
2.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi	12
2.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	12
2.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	12
2.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi	12
2.3. Fotokatalitik Tepkimelerin Mekanizması	13
2.4. Nanopartiküllerin İnsan Sağlığına Etkisi	13
2.4.1. Nanopartiküllerin antibakteriyel etkileri	14
2.4.2. Titanyum dioksit, uygulama alanları ve fotokatalitik özellikleri	14
2.4.3. TiO ₂ yüzeyinde boya bozunma mekanizması çalışma prensibi	16
2.4.4. Çinko oksit, uygulama alanları ve fotokatalitik özellikleri.....	17
2.5. Zeolitlerin Tanımı ve Özellikleri.....	19
2.5.1. Klinoptilolit.....	22
2.5.2. Modifiye zeolitler tanımı ve özellikleri.....	23
2.5.3. Zeolitlerin klinoptilolit içeriği ve tane iriliklerine göre kullanım alanları	24
2.5.4. Zeolitlerin fotokatalitik özellikleri	26
3. ADSORPSİYON.....	27
3.1. Adsorpsiyon Türleri	29
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	29
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	30
3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi.....	30
3.2.1. Langmuir izotermi.....	31
3.2.2. Freundlich izotermi	32
3.2.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi	32
3.3. Adsorpsiyon Kinetiği	33
3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	33
3.5. Degradasyon.....	34

3.6. Fotodegradasyon İçin Bozunma Mekanizması	37
3.7. Organik Boyaların Sınıflandırılması	38
3.7.1. Katyonik ve anyonik boyalar	39
3.7.2. Boyaların toksik etkileri	40
3.8. Adsorpsiyon ve Degradasyona Akıllı ve Yenilikçi Çözüm Olarak Yapay Sinir Ağları (YSA)	40
4. MATERYAL VE METOD	43
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	43
4.2. Kullanılan Cihazlar	43
4.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması	44
4.4. Kullanılan Hammaddelerin Hazırlanması	44
4.5. Adsorpsiyon Deneyleri	44
4.6. PH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	45
4.7. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	46
4.8. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi	46
4.9. Süre ve Işık kaynaklarının Degradasyon Üzerine Etkisi	46
4.10. Desorpsiyon Çalışmaları	47
4.11. Yapay Zeka çalışmaları	47
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	49
5.1. XRD Sonuçları	49
5.2. EDX Analizi	56
5.3. FTIR Analizi	59
5.4. SEM Sonuçları	68
5.5. TEM, SAED Sonuçları	75
5.6. BET Yüzey Alanı Sonuçları	79
5.7. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları	79
5.7.1. pH' ın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi	79
5.7.2. Madde miktarının MM adsorpsiyonu üzerine etkisi	81
5.7.3. Temas süresinin MM degradasyonu üzerine etkisi	82
5.7.4. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi ve termodinamiği	84
5.8. Adsorpsiyon Kinetiği	92
5.9. Adsorpsiyon İzotermi	103
5.10. Desorpsiyon	113
5.11. Kompozitler Üzerinde MM Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi	116
6. SONUÇ	125
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	147

KISALTMALAR

dk	: Dakika
XRD	: X-Işını difraksiyonu analizi
Uv-Vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
MM	: Metilen mavisi
TZ	: Türk zeolit
MZ	: Macar zeolit
ZnO-TZ	: Çinko nanopartikül kaplı türk zeolit
ZnO-MZ	: Çinko nanopartikül kaplı macar zeolit
TiO₂-MZ	: Titanyum dioksit kaplı macar zeolit
TiO₂-TZ	: Titanyum dioksit kaplı türk zeolit



SİMGELER

°C : Santigrat derece (Celsius)

β : Beta

cm³ : Santimetreküp

g : Gram

K : Kelvin

L : Litre

M : Molarite

ml : Mililitre



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çinko oksitin özellikleri	18
Tablo 2.2. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri	22
Tablo 2.3. Klinoptilolit'in ülkelere göre içerik ve bileşenlerin oranlarının dağılımı .	23
Tablo 2.4. Zeolitlerin Sınıflandırılması	24
Tablo 2.5. Doğal zeolitlerin klinoptilolit içeriği ve tane iriliklerine göre kullanıldığı sektörler	25
Tablo 3.1. Adsorban türleri [104].....	28
Tablo 3.2. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon özellikleri arasındaki farklar [107]....	30
Tablo 5.1. BET analiz sonuçları	79
Tablo 5.2. %MM adsorpsiyonuna pH etkisi.....	80
Tablo 5.3. Madde miktarının % MM adsorpsiyonuna etkisi.....	81
Tablo 5.4. TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO ₂ -TZ ve TiO ₂ -MZ temas süresinin % MM degradasyonuna etkisi	83
Tablo 5.5. TZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	86
Tablo 5.6. MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	87
Tablo 5.7. ZnO-TZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	89
Tablo 5.8. ZnO-MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri.....	89
Tablo 5.9. TiO ₂ -TZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri	91
Tablo 5.10. TiO ₂ -MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri	92
Tablo 5.11. TZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci derece denklem verileri	92
Tablo 5.12. MZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci derece denklem verileri	93
Tablo 5.13. TZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci derece denklem verileri	94
Tablo 5.14. MZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci derece denklem verileri	94
Tablo 5.15. TZ ve MZ MM adsorpsiyonu için pseudo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri.....	96
Tablo 5.16. ZnO-TZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 1. denklem verileri	96
Tablo 5.17. ZnO-MZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 1. denklem verileri	96
Tablo 5.18. ZnO-TZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 2. denklem verileri	98
Tablo 5.19. ZnO-MZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 2. denklem verileri	98
Tablo 5.20. ZnO-TZ ve ZnO-MZ MM adsorpsiyonu için pseudo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri.....	99
Tablo 5.21. TiO ₂ -TZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci denklem verileri	100

Tablo 5.22. TiO ₂ -MZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci denklem verileri	100
Tablo 5.23. TiO ₂ -TZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci denklem verileri	101
Tablo 5.24. TiO ₂ -MZ 100 mg L ⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci denklem verileri	102
Tablo 5.25. TiO ₂ -TZ ve TiO ₂ -MZ MM adsorpsiyonu için pseudo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri.....	103
Tablo 5.26. 0,1g TZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermmleri verileri	103
Tablo 5.27. 0,1g MZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermmleri verileri	104
Tablo 5.28. MM adsorpsiyonu için 0,1g TZ ve 0,1g MZ Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	105
Tablo 5.29. 0,1g ZnO-TZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermmleri verileri	106
Tablo 5.30. 0,1g ZnO-MZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermmleri verileri	106
Tablo 5.31. MM adsorpsiyonu için 0,1g ZnO-TZ ve 0,1g ZnO-MZ Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	109
Tablo 5.32. 0,1g TiO ₂ -TZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermmleri verileri	110
Tablo 5.33. 0,1g TiO ₂ -MZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermmleri verileri	110
Tablo 5.34. MM adsorpsiyonu için 0,1g TiO ₂ -TZ ve 0,1g TiO ₂ -MZ Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	112
Tablo 5.35. Literatür Q _{max} karşılaştırması.....	113

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Nanoteknolojinin alt disiplinleri	8
Şekil 2.2. Nanoparçacıkları sentezleme yöntemleri	10
Şekil 2.3. TiO_2 ’ in fiziksel görünüşü [40]	15
Şekil 2.4. Çinko oksitin fiziksel görünüşü [55]	17
Şekil 2.5. SiO_4 ’ün tetrahedral yapısı	21
Şekil 2.6. Zeolitlerin genel gözenek boyutları	21
Şekil 3.1. Adsorpsiyonun temel ilkeleri	27
Şekil 3.2. İyon ve moleküllerin uzaklaştırılması adsorpsiyon metodu	29
Şekil 3.3. Boya Bozunma Mekanizması [150]	38
Şekil 3.4. Organik boya türleri	39
Şekil 4.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı	43
Şekil 5.1. ZnO nanopartikül XRD spektrumu	49
Şekil 5.2. TZ XRD spektrumu	50
Şekil 5.3. MZ XRD spektrumu	50
Şekil 5.4. ZnO-TZ ait XRD spektrumu	51
Şekil 5.5. ZnO-MZ ait XRD spektrumu	51
Şekil 5.6. Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ ait XRD spektrumu	52
Şekil 5.7. Adsorpsiyon sonrası ZnO-MZ ait XRD spektrumu	52
Şekil 5.8. TiO_2 XRD spektrumu	53
Şekil 5.9. TiO_2 -TZ ait XRD spektrumu	54
Şekil 5.10. TiO_2 -MZ ait XRD spektrumu	54
Şekil 5.11. Adsorpsiyon sonrası TiO_2 -TZ ait XRD spektrumu	55
Şekil 5.12. Adsorpsiyon sonrası TiO_2 -MZ ait XRD spektrumu	55
Şekil 5.13. ZnO nanopartikül EDX grafiği	56
Şekil 5.14. TiO_2 EDX grafiği	57
Şekil 5.15. ZnO-TZ EDX grafiği	57
Şekil 5.16. ZnO-MZ EDX grafiği	58
Şekil 5.17. TiO_2 -TZ ait EDX grafiği	58
Şekil 5.18. TiO_2 -MZ ait EDX grafiği	59
Şekil 5.19. ZnO nanopartikül için FTIR grafiği	60
Şekil 5.20. TZ için FTIR grafiği	61
Şekil 5.21. MZ için FTIR grafiği	61
Şekil 5.22. ZnO-TZ için FTIR grafiği	62
Şekil 5.23. ZnO-MZ için FTIR grafiği	62
Şekil 5.24. Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ için FTIR grafiği	63
Şekil 5.25. Adsorpsiyon sonrası ZnO-MZ için FTIR grafiği	64
Şekil 5.26. TiO_2 için FTIR grafiği	65
Şekil 5.27. TiO_2 -TZ için FTIR grafiği	65
Şekil 5.28. TiO_2 -MZ için FTIR grafiği	66
Şekil 5.29. Adsorpsiyon sonrası TiO_2 -TZ için FTIR grafiği	67
Şekil 5.30. Adsorpsiyon sonrası TiO_2 -MZ için FTIR grafiği	67

Şekil 5.31. ZnO nanopartikül SEM görüntüsü (10 μ m).....	68
Şekil 5.32. TZ SEM görüntüsü (10 μ m)	69
Şekil 5.33. MZ SEM görüntüsü (10 μ m)	69
Şekil 5.34. ZnO-TZ için SEM görüntüsü (10 μ m).....	70
Şekil 5.35. ZnO-MZ için SEM görüntüsü (10 μ m).....	70
Şekil 5.36. Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ için SEM görüntüsü (10 μ m).....	71
Şekil 5.37. Adsorpsiyon sonrası ZnO-MZ için SEM görüntüsü (10 μ m).....	71
Şekil 5.38. TiO ₂ SEM görüntüsü (10 μ m).....	72
Şekil 5.39. TiO ₂ -TZ SEM görüntüsü (50 μ m)	73
Şekil 5.40. TiO ₂ -MZ ait SEM görüntüsü (50 μ m)	73
Şekil 5.41. Adsorpsiyon sonrası TiO ₂ -TZ ait SEM görüntüsü (50 μ m).....	74
Şekil 5.42. Adsorpsiyon sonrası TiO ₂ -MZ ait SEM görüntüsü (50 μ m)	74
Şekil 5.43. ZnO nanopartikül için TEM görüntüsü	75
Şekil 5.44. ZnO nanopartikül için SAED görüntüsü	76
Şekil 5.45. TiO ₂ için TEM görüntüsü	76
Şekil 5.46. TiO ₂ için SAED görüntüsü	77
Şekil 5.47. Sentezlenen ZnO nanopartikül boyutu dağılımı grafiği	78
Şekil 5.48. TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO ₂ -TZ ve TiO ₂ -MZ %MM adsorpsiyonunun pH ile değişimi	80
Şekil 5.49. % MM adsorpsiyonunun madde değişimi	82
Şekil 5.50. Temas süresinin TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO ₂ -TZ ve TiO ₂ -MZ temas süresinin % MM degradasyonuna etkisi	84
Şekil 5.51. Sıcaklığın TZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	85
Şekil 5.52. Sıcaklığın MZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	85
Şekil 5.53. Sıcaklığın TZ üzerinde MM adsorpsiyonunun ln K _d ve 1/T grafiği	86
Şekil 5.54. Sıcaklığın MZ üzerinde MM adsorpsiyonunun ln K _d ve 1/T grafiği	86
Şekil 5.55. Sıcaklığın ZnO-TZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi	87
Şekil 5.56. Sıcaklığın ZnO-MZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	88
Şekil 5.57. ZnO-TZ MM adsorpsiyonunun ln K _d ve 1/T grafiği	88
Şekil 5.58. ZnO-MZ MM adsorpsiyonunun ln K _d ve 1/T grafiği	89
Şekil 5.59. Sıcaklığın TiO ₂ -TZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	90
Şekil 5.60. Sıcaklığın TiO ₂ -MZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi	90
Şekil 5.61. TiO ₂ -TZ MM adsorpsiyonunun ln K _d ve 1/T grafiği	91
Şekil 5.62. TiO ₂ -MZ MM adsorpsiyonunun ln K _d ve 1/T grafiği.....	91
Şekil 5.63. TZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği	93
Şekil 5.64. MZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği	93
Şekil 5.65. TZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği	95
Şekil 5.66. MZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği	95
Şekil 5.67. ZnO-TZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği	97
Şekil 5.68. ZnO-MZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği	97
Şekil 5.69. ZnO-TZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği.....	98
Şekil 5.70. ZnO-MZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği.....	99
Şekil 5.71. TiO ₂ -TZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği	101
Şekil 5.72. TiO ₂ -MZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği	101
Şekil 5.73. TiO ₂ -TZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği	102
Şekil 5.74. TiO ₂ -MZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği	102
Şekil 5.75. 0,1g TZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği.....	104
Şekil 5.76. 0,1g MZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği.....	104
Şekil 5.77. 0,1g TZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği	105
Şekil 5.78. 0,1g MZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği	105

Şekil 5.79. 0,1g ZnO-TZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği.....	107
Şekil 5.80. 0,1g ZnO-MZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği.....	107
Şekil 5.81. 0,1g ZnO-TZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği	108
Şekil 5.82. 0,1g ZnO-MZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği	108
Şekil 5.83. 0,1g TiO ₂ -TZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği.....	110
Şekil 5.84. 0,1g TiO ₂ -MZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği	111
Şekil 5.85. TiO ₂ -TZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği	111
Şekil 5.86. TiO ₂ -MZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği	112
Şekil 5.87. ZnO-MZ' in % giderim grafiği	114
Şekil 5.88. ZnO-TZ 'in % giderim grafiği	114
Şekil 5.89. TiO ₂ -TZ 'in % giderim grafiği	115
Şekil 5.90. TiO ₂ -MZ'in % giderim grafiği	115
Şekil 5.91. Optimum YSA yapısı (5-20-1)	116
Şekil 5.92. ZnO-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi	117
Şekil 5.93. ZnO-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması	118
Şekil 5.94. ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi	119
Şekil 5.95. ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması	119
Şekil 5.96. TiO ₂ -TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi	120
Şekil 5.97. TiO ₂ -TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması	121
Şekil 5.98. TiO ₂ -MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi	121
Şekil 5.99. TiO ₂ -MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması	122



TiO₂ VE ZnO KAPLI ZEOLİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONUNUN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ

ÖZET

Anahtar kelimeler: Zeolit, Çinko nanopartikül, Titanyum Dioksit, Degradasyon, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Metil Mavisi

Bu çalışmada, Türk ve Macar zeolitlerinin ZnO-Np ve TiO₂ ile kaplanarak, sentezlenen kompozit maddeler ile sulu çözeltilerden MM adsorpsiyon ve degradasyon koşulları incelenmiştir. Adsorpsiyonun başlangıç pH'ı (3-10), başlangıç boyar madde konsantrasyonu (50-200 mg/L), adsorban miktarı (0,05-1,00 g/100mL), sıcaklık (298-313 K) ve temas süresi (5-300 dk) gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen kompozit materyallerin MM adsorpsiyonu, süre, sıcaklık, degradasyon, madde miktarı, konsantrasyon ve pH gibi faktörlere bağlı olarak izoterm, kinetik ve termodinamik analizlerle değerlendirilmiştir. Çalkalama yöntemiyle yapılan çalışmalarda, metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonu ve adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan konsantrasyonu, UV-Visible spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerle tayin edilen sonuçlar kullanılarak, adsorpsiyon kapasiteleri ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca, yapılan deneyler boyunca sentezlenen kompozitlerin farklı pH değerlerinde ve sıcaklık koşullarında değişen adsorpsiyon davranışları sergilediği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, kompozitlerin çevresel parametrelere bağlı olarak farklı etkileşim mekanizmaları geliştirdiğini ve bu durumun adsorpsiyon performansını etkilediğini göstermektedir. Elde edilen ürünler, çeşitli ileri analiz teknikleriyle detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu analizlerde XRD, BET, FTIR, SEM, TEM ve SAED gibi karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemler sayesinde ürünlerin yapısal değişimleri, yüzey alanları gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca, adsorbanın verimliliğinin sürdürülebilirliğini değerlendirmek amacıyla desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve adsorbanın tekrar kullanılabilme potansiyeli incelenmiştir. Bu sayede, elde edilen ürünlerin hem performansı hem de çevresel ve ekonomik açıdan avantajları ortaya konulmuştur.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre, pH 8'de ve 298 K oda sıcaklığında, sentezlenen kompozitlerin doz miktarının artmasıyla beraber MM adsorpsiyonunun da arttığı gözlemlenmiştir. Çalışmamızda, başlangıç pH'ı, konsantrasyon, temas süresi ve başlangıç adsorban miktarı, adsorpsiyon sistemi için YSA (Yapay Sinir Ağları) modelinin giriş verileri olarak belirlenmiş, çıktı katmanında ise boya giderim değeri tahmin edilmiştir. MM gideriminin incelendiği bu adsorpsiyon sisteminin YSA eğitimi için deneysel veriler, %90 eğitim, %10 doğrulama ve %10 test verisi olarak kullanılmıştır. Maksimum epoch değeri ise 19.000 olarak belirlenmiştir. ZnO-TZ (Çinko oksit kaplı Türk Zeolit), ZnO-MZ (Çinko oksit kaplı Macar Zeolit), TiO₂-TZ (Titanyum dioksit kaplı Türk Zeolit) ve TiO₂-MZ (Titanyum dioksit Macar Zeolit) gibi malzemeler, adsorpsiyon süreçleri için oldukça uygun ve etkili adsorbanlar olarak değerlendirilmektedir. Bunun temel nedenleri arasında bu malzemelerin geniş yüzey

alanına sahip olmaları, uygun gözenek boyutlarıyla adsorpsiyona elverişli bir yapı sunmaları ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları yer alır. Ayrıca, yapay zekâ ile yapılan analiz ve modelleme sonuçları, bu malzemelerin sulu çözeltilerden metil mavisi gibi boyaların gideriminde başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Tüm bu özellikler göz önüne alındığında, söz konusu malzemeler çevresel kirlilikle mücadelede hem kullanışlı hem de sürdürülebilir bir alternatif adsorban olarak öne çıkmaktadır.



SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND ARTIFICIAL NEURAL NETWORK MODELLING OF METHYLENE BLUE ADSORPTION OF TiO₂ AND ZnO COATED ZEOLITES

SUMMARY

Keywords: Zeolite, Zinc nanoparticles, Titanium Dioxide, Degradation, Adsorption, Desorption, Methyl Blue

In this study, the adsorption and degradation conditions of methylene blue (MM) from aqueous solutions were investigated using composite materials synthesized by coating Turkish and Hungarian zeolites with ZnO-Np and TiO₂. The effects of various parameters on adsorption, including initial pH (3-10), initial dye concentration (50-200 mg/L), adsorbent dosage (0.05-1.00 g/100mL), temperature (298-313 K), and contact time (5-300 min), were systematically evaluated. The adsorption performance of the synthesized composite materials was assessed through isotherm, kinetic, and thermodynamic analyses in relation to factors such as time, temperature, degradation, adsorbent dosage, concentration, and pH. The initial and post-adsorption concentrations of methylene blue solutions were measured using a UV-Visible spectrophotometer in batch experiments conducted with a shaking method. From these measurements, adsorption capacities and rate constants were calculated.

Throughout the experiments, it was observed that the synthesized composites exhibited varying adsorption behaviors under different pH values and temperature conditions. These findings demonstrated that the composites developed different interaction mechanisms depending on environmental parameters, significantly influencing adsorption performance. Detailed analyses of the synthesized products were conducted using advanced characterization techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Selected Area Electron Diffraction (SAED). These methods provided comprehensive insights into the structural changes, surface areas, and other physical and chemical properties of the materials. Additionally, desorption studies were performed to evaluate the sustainability of the adsorbent's efficiency, investigating its reuse potential. This approach highlighted both the performance and the environmental and economic advantages of the synthesized products.

The experimental results revealed that at pH 8 and room temperature (298 K), increasing the dosage of the synthesized composites enhanced MM adsorption. In this study, initial pH, concentration, contact time, and initial adsorbent dosage were determined as input variables for the adsorption system's Artificial Neural Network (ANN) model. The dye removal rate was used as the output parameter. Experimental data for ANN training were divided into 90% training, 10% validation, and 10% testing datasets, with a maximum epoch value of 19,000. Materials such as ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ, and TiO₂-MZ were identified as highly suitable and effective adsorbents for adsorption processes. Key reasons for this include their large surface areas, appropriate pore sizes that favor adsorption, and high adsorption capacities.

Furthermore, artificial intelligence-based analysis and modeling demonstrated that these materials achieved successful results in removing dyes like methylene blue from aqueous solutions. Considering these features, the materials stand out as practical and sustainable alternative adsorbents in combating environmental pollution. This study comprehensively addresses the potential of these composite materials to serve as efficient adsorbents for environmental remediation, showcasing their adaptability to different environmental conditions and their alignment with sustainability objectives.

The thermodynamic analysis provided additional insights into the spontaneity and nature of the adsorption processes. The calculated Gibbs free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°), and entropy (ΔS°) values indicated that the adsorption process was endothermic and spontaneous under the conditions studied. Kinetic studies further revealed that the adsorption followed a pseudo-second-order kinetic model, suggesting that chemisorption played a significant role in the removal of methylene blue. The isotherm analysis showed that the Langmuir model best described the adsorption equilibrium data, indicating monolayer adsorption on a homogeneous surface.

The structural characterization of the synthesized composites demonstrated that the TiO_2 and ZnO nanoparticles were uniformly distributed on the zeolite surfaces, enhancing their adsorption capacity and photocatalytic degradation efficiency. The BET analysis confirmed the high surface area of the composites, which is a critical factor for their effective adsorption performance. SEM and TEM images illustrated the morphological features and the distribution of nanoparticles, while FTIR spectra identified the functional groups involved in the adsorption process. XRD patterns confirmed the crystalline nature of the composites, and SAED analysis provided additional details about the crystal structures.

Desorption experiments highlighted the reusability of the synthesized adsorbents, with minimal loss in adsorption efficiency over multiple cycles. This characteristic is vital for their application in large-scale wastewater treatment systems, as it reduces operational costs and environmental impact. The study also explored the potential of these composites to degrade methylene blue under UV light, leveraging the photocatalytic properties of TiO_2 and ZnO . The combined adsorption and photocatalytic degradation processes resulted in higher removal efficiencies, showcasing the dual functionality of the synthesized materials.

Artificial Neural Network modeling further validated the experimental results by accurately predicting dye removal efficiencies under various conditions. The high correlation coefficients obtained during ANN validation demonstrated the reliability of the model in simulating complex adsorption systems. This integration of experimental and computational approaches provides a robust framework for optimizing the design and application of composite adsorbents in environmental remediation.

In addition to their adsorption capabilities, the synthesized composites were evaluated for their potential to contribute to circular economy principles. The ability to regenerate and reuse these materials without significant loss of performance aligns with the goals of sustainable development and resource efficiency. The study also emphasized the role of advanced materials in addressing global water scarcity issues by providing cost-effective and scalable solutions for water treatment.

Future research directions could include exploring the composites' effectiveness in removing other contaminants, such as heavy metals, pharmaceuticals, and industrial effluents, from wastewater. Investigating the impact of long-term usage on structural

stability and adsorption performance can further enhance the practical application of these materials. Moreover, integrating these composites with renewable energy sources for photocatalytic degradation could pave the way for energy-efficient wastewater treatment systems.

In conclusion, the synthesized composite materials offer a promising solution for removing methylene blue from aqueous solutions. Their high adsorption capacities, coupled with their photocatalytic degradation abilities and reusability, make them ideal candidates for sustainable wastewater treatment. This study not only underscores the potential of these materials but also contributes to the development of advanced methodologies for tackling water pollution through innovative and environmentally friendly technologies. The integration of experimental insights with computational modeling further highlights the interdisciplinary approach required to address complex environmental challenges effectively.





1. GİRİŞ

Son yıllarda çevre kirliliğinin artmasıyla birlikte çevre dostu, ekonomik ve sürdürülebilir yeniliklere ihtiyaç artmaktadır. Zeolit, Çinko Oksit ve TiO_2 kolay üretilmesi, ekonomik olması ve atık su arıtımında etkili olması özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Çinko oksit nanoparçacıkları ve TiO_2 , yüksek stabiliteleri, yüzey aktiviteleri, fotokatalitik özellikleri, korozyon önleyici olmaları nedeniyle en çok kullanılan nanomalzemeler arasındadır. Bu özellikler zeolit, TiO_2 ve çinko oksitlerin ışık aktivitesi, hidrojen üretimi ve atık su arıtımı gibi çeşitli alanlarda kapsamlı kullanımı için kararlı olduklarını göstermektedir [1, 2].

Nanomalzemelerin optik, fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri son yıllarda ciddi boyutta ilgiyi üzerine çekmesine sebebiyet vermiştir. Çinko nanoparçacıkların çok ince boyutlara sahip olması atık suların arıtımı, adsorbanlar ve katalitik alanlarda kullanılmasını teşvik etmektedir. Parçacık boyutu 100 nm de küçük olan yapılar nanopartikül olarak adlandırılmaktadır. Maddelerin boyutlarının küçülmesiyle beraber yüzey alanının artması sonucu manyetik özelliklerinin arttığı gözlemlenmiştir ve bu da nano yapıların ve özellikle metal oksit malzemelerin önemini arttırmaktadır [3, 5].

Metal oksit bir malzeme olan ZnO yarı iletken özelliğe sahiptir. ZnO nano partiküllerinin ve TiO_2 ' in yüksek bağlanma enerjisi ve geniş bant aralığına sahip olması en dikkat çekici özelliklerindendir. Tüm bu özellikler sektörde popüler olmalarında beraberinde getirmesinin yanında yeni üretim yöntemlerinde keşfedilmesine yol açmaktadır [4, 5].

Bulaşıcı hastalıklar dünyada en büyük sağlık sorunlarında biri olmaya devam etmektedir. Geleneksel çevresel arıtma ve antibakteriyel materyallerin yan etkilerini yanı sıra direnç geliştirdikleri için birçok kirletici ve bakteri için daha az etkili hale gelmektedir. Bilim ve teknolojinin hızla gelişmesiyle daha hafif, daha yüksek ve daha güçlü özelliklere sahip malzemeler geliştirmek araştırmacıların yeni hedefleri haline gelmiştir [6- 8].

Geleneksel malzemeler ile karşılaştırıldığında nano-malzemeler, küçük parçacık boyutuna, geniş özgül yüzey alanına, yüksek yüzey enerjisine ve büyük oranda yüzey atomlarına sahiptir [9].

Çinko oksitler ve TiO_2 biyoaktivite ve fiziko kimyasal özelliklerinden dolayı antibakteriyel etki göstermektedirler. Anti ultraviyole özellikleri, iyi fotokalite özelliklere sahip olan çinko hem araştırmalarda hem de geliştirmelerde umut verici pratik uygulamalar göstermektedir [9,10].

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında farklı iki ülkenin zeolitleri (Türk ve Macar) nano partiküller halinde fotokatalitik özelliklere sahip olan çinko oksit (ZnO) ve titanyum dioksit (TiO_2) ile kaplanmıştır. Ardından bu zeolitlerin karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Macaristan'dan temin edilen zeolit örneği ile Türkiye (Balıkesir/Görede)'den temin edilen zeolit örnekleri nanopartikül formda ZnO ve TiO_2 ile kaplandıktan sonra Metilen Mavisi (MM)'nin adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Üretilen zeolitlere MM'si adsorpsiyonunda etkili olan proses parametrelerini optimize etmek için Yapay Sinir Ağları optimizasyonu uygulanmıştır.

1.1. Önceki Çalışmalar

Gizem ve arkadaşları (2023) yılında çinko bazlı kompozitler ile fotokatalitik bozunma ve adsorpsiyon yoluyla, anyonik Metil turuncu (MO), Kongo kırmızısı (CR), Metilen mavisi (MM) ve zwitteriyonik Rhodamine B (RhB) gibi boyaların ve antibiyotiklerin uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Araştırmada değişik pH'lar ve değişik boyar madde konsantrasyonları ile adsorpsiyon izotermeleri, termodinamiği ve kinetiği parametreleri araştırılmıştır. Araştırmada kompozitlerin UV ışığı altında kaldıkları süre arttıkça bozulan ve adsorbe olan boyar maddenin miktarının da artması gözlemlenmiştir [11].

Aydın ve arkadaşları (2016) yılında TiO_2 /montmorillonit nanokompozitinin sentezi, fotokatalitik ozonlama prosesleriyle bozundurulmasına yönelik uygulamalar, sulu çözeltilerden ilaç türü kirleticilerin fotokatalitik oksidasyonu: proseslerin modellenmesi ayrıca optimizasyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Araştırmada UV bölgeleri, pH, katalizörün yeniden kullanılabilirliği gibi farklı parametreler araştırılmıştır. Çalışma sonucunda kompozit malzemenin miktarının artırılmasıyla beraber bozulan madde miktarının arttığı fakat bir süre sonra azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Katalizörün ve kirleticinin yüzey özelliklerini etkileyen çözelti pH'nın değiştirilmesiyle bozunma %' sinin değiştiği, çıkan sonuçlara bakılarak,

fotokatalitik prosesle kirleticilerin arıtıldığı çalışmalarda, adsorpsiyonun proses içersinde önemli bir basamağı olduğu gözlemlenmiştir [12].

Irmak ve arkadaşları (2020) yılında ZnO nanoyapıların karbon fiber üzerinde büyütülmesi: karakterizasyonu, üretimi, fotokatalitik özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Araştırmalar sonucunda yapıların, MM bozunması üzerindeki fotokatalitik etkinlikleri incelenmiştir. Araştırma sonucunda konsantrasyonun, çinkooksit nanotellerin boyutları üzerinde önemli bir etken olduğu gözlemlenmiştir [13].

Mert ve arkadaşları (2012) yılında nano boyutlu TiO₂ yapılarında fotokatalitik aktivite konusunu araştırmışlardır. Yapılan araştırmada kendini temizleyen yüzey oluşturmak için, sıva ve derz ile karıştırılan TiO₂ tozlarının fotokatalitik oksidasyon aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda TiO₂ yüzeyinde kullanımının fotokatalitik aktivite açısından daha faydalı olduğu gözlemlenmiştir [14].

Ceyda ve arkadaşları (2013) yılında Ag, Cr ve Zn, katkılarının TiO₂'in fotokatalitik özellikleri üzerindeki etkileri üzerine çalışmışlardır. Yapılan araştırmada Cr, Zn ve Ag katkılarının değişik konsantrasyonlarda cam üzerine kaplanan TiO₂ filminin fotokatalitik aktivitesi üzerine etkileri çalışılmıştır. Ag, Zn ve Cr katkılarının TiO₂ üzerindeki parçalanma çalışmalarının fotokatalitik aktiviteyi etkilediği ve ciddi azalmalar tespit edildiği görülmüştür [15].

Agustina ve arkadaşları (2022) yılında ZnO ve doğal zeolitın ağırlık oranının sentetik boyaların parçalanması için ZnO-doğal zeolit nanokompozitlerinin performansı üzerindeki etkilerini incelemek için çalışmışlardır. Yapılan çalışmada çeşitli pH ve farklı miktardaki kompozitlerin degradasyona etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda madde miktarının, ZnO-doğal zeolit nanokompozitinin boyaları parçalamadaki etkinliğini belirlemede etkili olduğu görülmüştür [10].

Liu ve arkadaşları (2019) yılında Zeolit/Bi/ZnO katalizörü ile deniz ürünleri işleme atık sularının bozunması üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmada konsantrasyon, sıcaklık, madde miktarı ve UV ışın altında bekleme süresi gibi parametreler incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda nano Zeolit/Bi/ZnO fotokatalizörün görünür ışık altında belirgin bir fotokatalitik performansa sahip olduğu ve yüksek verimlilik ve ikincil kirlilik olmaması özellikleriyle atık suların arıtılmasında pratik uygulamada etkili olabileceği görülmüştür [16].

Munguti ve arkadaşları (2023) yılında Gözenekli Zeolit Na-A üzerinde desteklenen ZnO nanopartiküllerinin yüksek fotodegradasyon performansı üzerine çalışmışlardır ve pH 7 de UV ışını altında Metilen mavisi boyasının bozunması incelenmiştir. Elde edilen ZnO/Zeolit Na-A katalizörü XRD, SEM, TEM, UV-Visible, FTIR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda artan yüzey alanının, boya moleküllerinin yanı sıra aktif türlerin bağlanması için gerekli olduğu ve böylece fotodegradasyon ve bozunma oranlarını artırdığı görülmüştür [17].

Mahamud ve arkadaşları (2023) yılında yeni bir üçlü kompozit CdS/TiO₂/CeO₂ ve onun zeolit-desteği sentezlendi ve XRD, SEM, UV-Visible DRS ve PL spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin fotokatalitik performansı Metilen Mavisi (MM) boyasının sulu bir çözeltisi ve gerçek bir kanalizasyon numunesi çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Harcanan fotokatalizörün geri dönüştürülebilirlik çalışması dört ardışık döngüden sonra MM'nin %86,0 oranında bozunduğunu göstererek kompozitin kararlılığını ortaya koymuştur. Bu araştırmanın atık sulardaki organik boya atıklarının degradasyon ile görünür ışık ile bozunmasında etkili olduğu görülmüştür [9].

Taghavi ve arkadaşları (2018) TiO₂ ve ZnO nanopartikülleri üzerine desteklenmiş üç fosfomolibdik asit nanokompoziti sentezlenmiş ve FESEM, FTIR ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi organik kirletici modeli olarak anilin için araştırılmıştır. Elektron tutucu olarak hidrojen peroksit varlığında tüm nanokompozitler için %70'in üzerinde nispeten iyi bir bozunma verimliliği elde edilmiştir. Kinetik çalışma, anilinin fotokatalitik bozunmasının Langmuir modelini takip ettiğini göstermiştir. Bu araştırmanın, sentezlenen nanokompozitlerin anilinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında umut verici fotokatalizörler olabileceği görülmüştür [18].

Shariffuddin ve arkadaşları (2018) deniz kabuklarından CaO nanopartikülleri sentezlemiş. Ürünleri BET, FTIR, SEM, XRD, TGA ve EDX analizleri ile karakterize etmişlerdir. Oksidan ve karıştırma hızı gibi çeşitli operasyonel parametrelerin çözelti üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, 2,5 g/L CaO'nun oksijence zengin koşullarda 500 rpm karıştırma hızıyla reaksiyonunun 2 saatlik reaksiyon süresi içinde %64 ile en yüksek MM giderim oranını verdiğini ortaya koymuştur. Bu çalışma sonucunda midye kabuğundan elde edilen CaO'nun kullanımının MM'nin iyi bir şekilde bozunmasında etkili olduğu görülmüştür [19].

Mesutoğlu ve arkadaşları (2024) doğal yumurta kabuğu kullanılarak reaktif siyah 5 adsorpsiyonunun YSA ile modellenmesi üzerine araştırma yapmışlardır. Adsorpsiyonun giderimindeki en uygun koşullar; sıcaklık 25°C, RS5 başlangıç konsantrasyonu 400 mg/L, pH 6, DYK miktarı 1g ve temas süresi 60 dk'da gerçekleştiği görülmüştür. Bu araştırma sonucunda R değeri 0,999 bulunarak, YSA tahmin modeli ile verimli bir şekilde hızlı ve ekonomik olarak yapılabileceğinin etkili olduğu görülmüştür [20].

Bastürk ve arkadaşları (2019) azo boyanın (RR195) giderimi için ultrason destekli fenton prosesinin etkinliğini değerlendirmek ve yanıt yüzey metodolojisi ve yapay sinir ağı kullanarak giderim verimliliğinin modellenmesi üzerine çalışmıştır. Fe^{2+} ve H_2O_2 dozajlarının, başlangıç pH'ının, ultrasonik frekansın ve gücün RR195'in giderimi üzerindeki etkileri kesikli deneyler yoluyla araştırılmıştır. Optimum koşullarda YSA ile yapılan analizler sonucunda regresyon katsayıları 0.91 ve 0.98 bulunmuştur. Deneylerin sonucunda YSA'nın boya giderimlerinde kullanılmasının sonucunda ekonomik ve hızlı sonuç verdiği görülmüştür [21].



2. NANOTEKNOLOJİ VE ÇEVRE

Nano kelimesi Yunanca 'nanos' kelimesine dayanır. Nano Yunanca 'da cüce anlamına gelir. Nano matematiksel olarak 10^{-9} m demektir. Nanobilim ise malzemelerin sentezlenmesini ve tanımlanması ile uğraşan bilimdir [22].

Nanoteknoloji insan hayatında her alanda karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan en önemlisi insanların temel ihtiyacı olan su gibi yaşamsal kaynaklarda dahi nanoteknolojiye ihtiyaç duyulmaktadır. Su kirliliği insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere ve çevre üzerinde önemli zararlara etkili olan oldukça zararlı bir çevre sorunudur. Toksik bileşikler, boya molekülleri ve ağır metaller atık sulardan doğaya salınan başlıca kirleticilerdir. Bu toksik atıklar insanlarda karaciğerde, böbreklerde, dokularda, merkezi sinir sisteminde ve üreme sisteminde ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır [6].

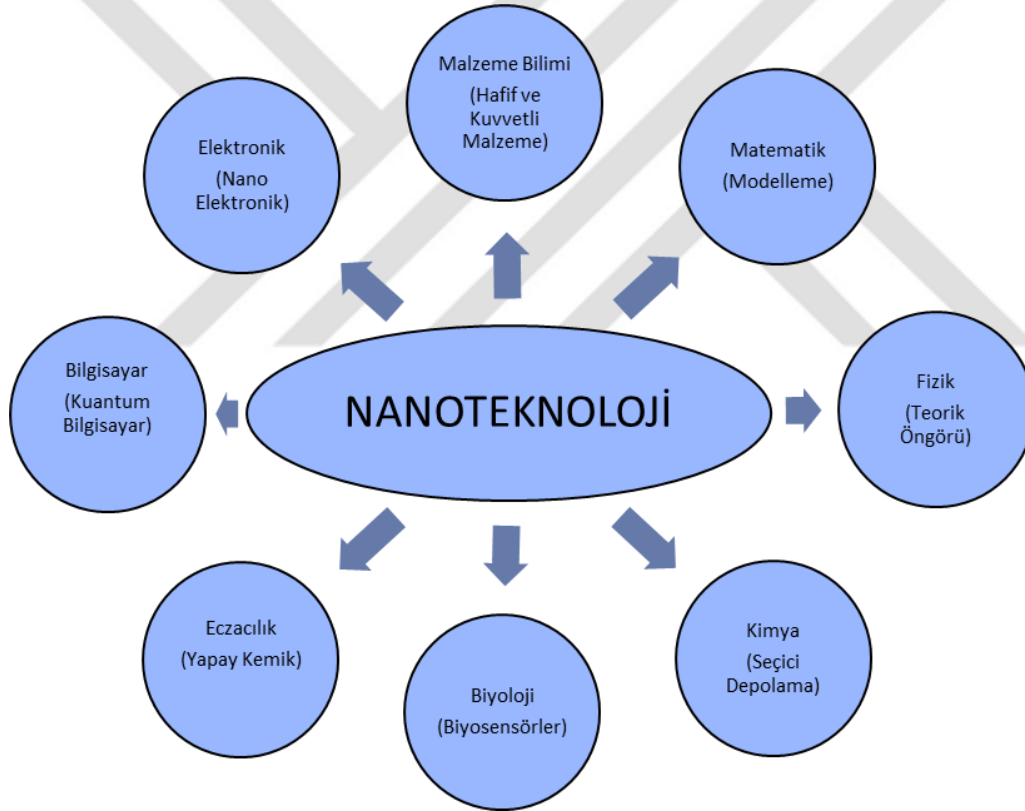
Nanoteknoloji, araştırmacıların malzemeyi nano ölçekte kontrol etmelerini sağlayarak, belirli işlevlere sahip seçici özelliklere sahip malzemelerin oluşturulmasını sağlayarak çeşitli alanlarda uygulanmasına olanak tanır. Uygulamalar açısından nanoteknolojinin ana etki alanlarında, su arıtma dahil çevresel konular iyileştirme, kirlilik izleme ve algılama olmak üzere üç kategoriye ayırabiliriz [23].

Arıtma ve iyileştirme kategorisi içinde nanoteknoloji, membran işlevleri veya suyun yeniden kullanımına ve tuzdan arındırma işlemine izin veren gelişmiş filtrasyon süreçleri aracılığıyla uzun vadeli su kalitesine, su kaynaklarının mevcudiyetine ve yaşayabilirliğine katkıda bulunma potansiyeline sahiptir [23].

Nanoteknoloji, algılama kategorisinde özellikle önem teşkil etmektedir. Su dahil ortamdaki çok düşük konsantrasyon seviyelerinde bile biyolojik ve kimyasal kirleticileri tespit edebilen yeni ve gelişmiş sensörler geliştirilen bir alandır. Ayrıca nanoteknoloji, daha düşük maliyet ve daha fazla özgüllük ile gerçek zamanlı ölçümler sağlayabilen sürekli izleme cihazlarının geliştirilmesini kolaylaştırma potansiyeline sahiptir [24].

Nanopertiküllerin düşük maliyeti, harici kullanım yoluyla ayırma kullanım kolaylıkları, ferromanyetik özellik, yüksek yüzey alanı, yüksek kirletici adsorpsiyonu ve organik kirleticilerin bozunması ve metalik kirleticilerin azaltılması reaksiyonlarında ve ayrıca su ortamlarında virüslerin inaktivasyonunda bir fotokatalist olarak etkin eylem nedeniyle manyetik alanlarda ayrıca atık suyun dekontaminasyonu için kullanım potansiyeline sahip maddeler olduklarını göstermektedir [23,24].

Nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte farklı alt bilim dallarının, sektörlerinde gelişimi sağlanmıştır. Çalışılan nanomalzemeler, kimyasal sensörler, fotovoltaiik cihazlar, kuantum telleri, kuantum noktaları ve biyosensörler gibi birçok alanda kullanılmıştır ve farklı bilim dalları da nanoteknolojiyi kaynak olarak kullanmıştır. Nanoteknolojinin alt disiplinleri kolları Şekil 2.1.' de gösterilmiştir [22].



Şekil 2.1. Nanoteknolojinin alt disiplinleri

Hayatımızda önemli yere sahip olan nanoteknolojik ürünlerin eldesinde nanoparçacıkların varlığı geçmişten günümüze kadar uzanmaktadır. Örneğin, Ayasofya-i Kebir Camii'ndeki renkli camların yapımında altın ve gümüş nanopartiküller kullanılmıştır.

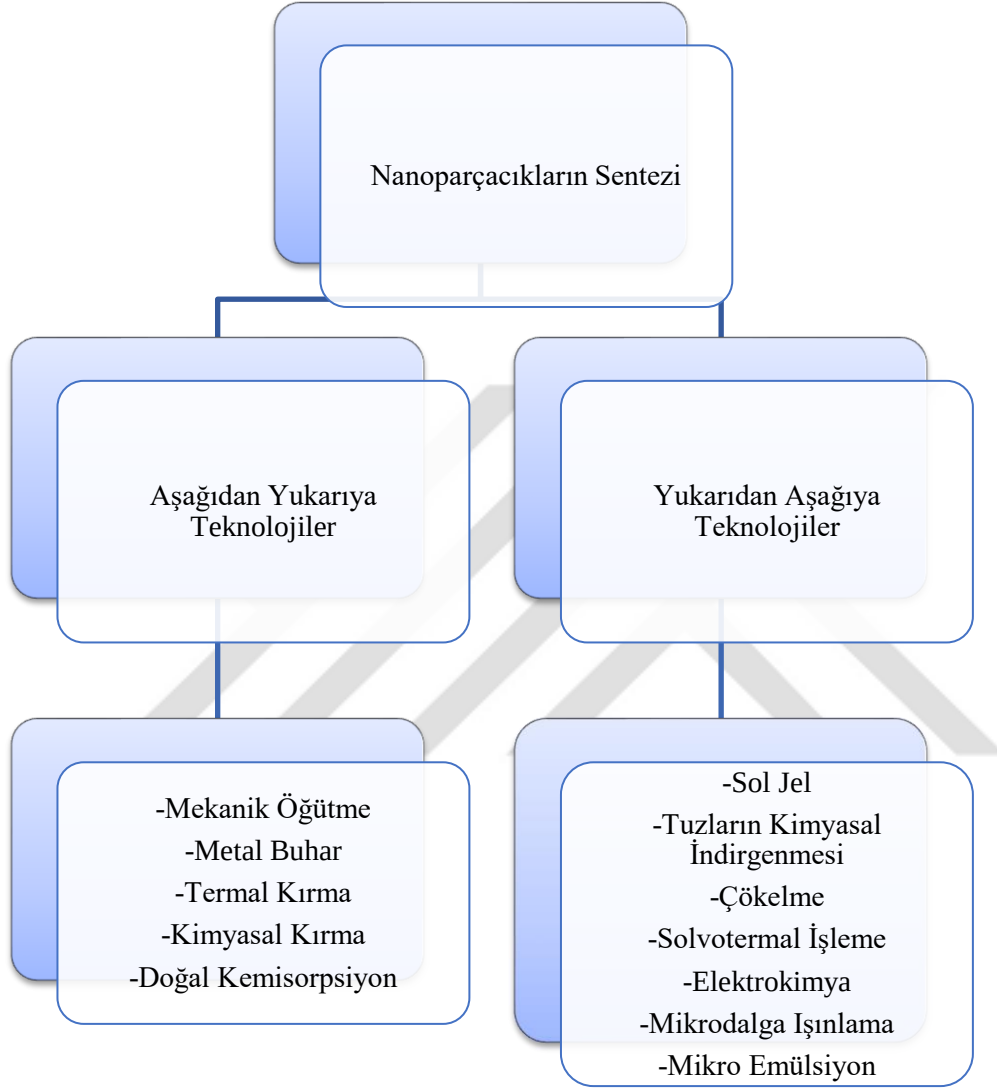
Endüstriyel sektörler bakımından nanoteknoloji; sağlık alanında, ilaçların taşınması, nano robotlar ile vücut hasarlarının onarılması, hastalıklara kolay ve hızlı teşhis konulması; elektronik alanda, enerji alanında da ise; güneş pilleri ve enerjinin depolanması organik transistörler, elektrik üretebilen kumaşların üretimi; çevre açısından, organik ve inorganik kirliliğin giderilmesi, gibi alanlarda kullanılır [23,24].

2.1. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Sentezi

100 nanometreden küçük boyuttaki metal nanoparçacıklar aktiflik ve seçicilik özellikleri bakımından kataliz reaksiyonlarında önemli bir pay sahibidir. Metal nanoparçacıkların geniş yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle katalitik etkinliği yüksek olan atomlar ihtiva eder. Ayrıca metal nanopartiküllerin kolay tekrar kullanılma, izole edilebilme ve yeniden dağılabilme özellikleri nanopartikülleri üstün etkinlik ve seçiciliğe sahip yapar [22].

Nanoteknoloji, malzemelerin sentezlenme ve cihazların üretilme şeklini temelden değiştirmektedir. Nanomalzeme sentezi, nanoteknoloji ve nanobilimin önemli bir parçasıdır. Nanomalzemelerin sentezi sırasında, çekirdeklenme ve ardından stabilize nanopartiküllerin üretiminde bir dizi kontrol faktörü yer almaktadır. Nanomalzemelerin sentezi sırasında, çekirdeklenme ve ardından stabilize nanopartiküllerin üretiminde bir dizi kontrol faktörü yer almaktadır. Bu faktörler sıcaklık, reaktan konsantrasyonları, reaksiyon süresi ve pH'ı içerir [23, 24]. Çalışmalara göre, reaksiyon ortamının pH'ının ayarlanması sentezlenen nanopartiküllerin şekil ve boyutlarında farklılıklar yaratma eğilimindedir. Özellikle, daha yüksek pH değerleri daha küçük partiküller üretme eğilimindedir ve daha düşük asidik pH değerleri muhtemelen daha büyük partiküller üretir. Reaksiyon Süresinde, nanopartiküllerin üretimi kritik olarak reaksiyon süresinde bağlıdır [25, 26]. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı tüm sentezlerde kilit bir unsur olmasına rağmen, sıcaklığın sentezlenen nanopartiküllerin verimini, boyutunu ve şeklini tanımlamada da önemli bir rol oynadığı keşfedilmiştir. Parçacık boyutu dağılımı, kalite, saflık, miktar ve morfoloji üzerindeki kontrolü geliştirmek için nanopartikül sentezi. Uygun maliyetli ve çevre dostu süreçler kullanmak, bilim insanları için her zaman bir zorluk kaynağı olmuştur. Nanopartiküller altıgen, dairesel, üçgen ve zincir benzeri yapılar da dahil olmak üzere çeşitli şekillerde olabilir.

Geleneksel olarak, nanoparçacık oluşturmak için, montajlarına göre sınıflandırılabilen iki yöntem vardır; yani, aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşım. Nanoparçacıkları sentezleme yöntemleri Şekil 2.2.' da gösterilmiştir [25- 28].



Şekil 2.2. Nanoparçacıkları sentezleme yöntemleri

2.2. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Nanopartikülleri karakterizasyonu için; morfolojik yapıları, optik yapıları ve kristal yapılarını incelemek gerekir. Bunun için çeşitli teknik metotlar geliştirilmiş ve atomik düzeyde incelenmişlerdir. Bu atomik yapıda karakterizasyonların temeli optik özellikler ve elektron geçiş özellikleri gibi birçok temel özelliğini tanımlar [29].

- Nanopartikül karakterizasyonu, reaksiyon mekanizmasının ve uygulamalarının anlaşılmasında kritik bir adımdır. Ultraviyole-görünür spektroskopi analizi

(UV-Vis), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışını difraksiyonu (XRD), Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) nanopartiküllerin karakterizasyonu için genel olarak kullanılan tekniklerdir. Bu teknikler nanopartiküllerin şeklini, boyutunu, kristallliğini ve yüzey alanını belirlemek için kullanışlıdır. Sentezlenen nanomalzemeleri karakterize etmek için kullanılan aşağıdaki analitik araçlar ayrıntılı olarak açıklanmaktadır [29].

- BET yüzey alanı analizi
- Taramalı elektron mikroskobu
- Ultraviyole-görünür spektroskopi analizi
- X-Işını difraksiyonu analizi
- Fourier dönüşümlü kızılötesi analizi
- Geçirimli electron mikroskobu

2.2.1. Ultraviyole-görünür spektroskopi (UV-Vis) analizi

UV-Vis, nanomalzemelerin incelenmesinde sıklıkla kullanılan nispeten basit ve ucuz bir karakterizasyon tekniğidir. Bir numuneden gelen ışığın yansıma yoğunluğunu ölçer ve bunu bir referans malzemeden gelen ışığın yansıma yoğunluğuyla karşılaştırır. UV-Vis spektroskopisi numunenin iletim ve soğurma özellikleri hakkında bilgi sağlar. Nanopartiküller konsantrasyon, şekil, boyut, aglomerasyon durumu ve nanaopartikül yüzeyine yakın kırılma indisine duyarlı optik özelliklere sahiptir. UV-Vis spektroskopisi, bu malzemeleri karakterize etmek, araştırmak ve tanımlamak ve NP kolloidal çözeltilerinin kararlılığını değerlendirmek için önemli bir araçtır [25, 30].

2.2.2. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

XRD, nanopartiküllerin karakterizasyonu için en sık uygulanan tekniklerden biridir. Ayrıca element analizinin yanı sıra faz analizi için de kimyasal bilgi sağlar. XRD, sıvılar, tozlar ve kristaller de dahil olmak üzere çok çeşitli malzemelerin analizi için zorunlu bir tekniktir. XRD, kimyasal karakterizasyonun yanı sıra gerilim ölçümleri ve doku analizi için de oldukça kullanışlıdır. Sentezlenen nanopartiküllerin fazı, yapısal analizi ve tane boyutu bu teknik kullanılarak analiz edilmiştir [31].

2.2.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi

Yüksek saflıkta yaygın olarak bulunduğundan ve malzemelerin çoğuyla önemli ölçüde etkileşime girdiğinden, nitrojen tipik olarak BET yüzey alanı analizinde kullanılır. Gaz ve katı fazlar arasındaki normalde zayıf temas nedeniyle, tespit edilebilir miktarlarda adsorpsiyon üretmek için yüzey sıvı nitrojen ile soğutulur. BET yöntemi, organik moleküllere koordine edilmiş metal iyonlarının kristal kompleksleri olan metal-organik çerçevelerin (MOF'lar) yüzey alanlarını tahmin etmek için de kullanılmıştır [25].

2.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM yaklaşımı, elektronları tarama konseptine dayanır ve nanopartiküller hakkında nano ölçek düzeyinde şu anda bilinen tüm bilgileri verir. Bu yöntemde elektron tabancasından çıkan elektron demetinin numune tutucu üzerine düşmesi sağlanır. Elektron tabancası cihazın üst kısmına yerleştirilirken, elektron demetini numuneye yönlendirmek için haznede vakum oluşturulur. Cihazda, lensler ve elektromanyetik alan elektron demetinin yolunu kontrol eder. Hızlandırılmış bir elektron ışını numuneye geldiğinde, ışının bir kısmı geri saçılır, bir kısmı numune boyunca iletilir ve bir kısmı da ikincil elektronlar verir [25, 32].

2.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR, orta kızılötesi bölgeler ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) arasındaki dalga boylarında elektromanyetik radyasyon emiliminin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Bir katı, sıvı ya da gazın absorpsiyon ya da emisyonunun kızılötesi spektrumunu öğrenmek için kullanılan yöntemdir. Bir molekülün dipol moment, IR ışığını soğururken değişir ve onu IR aktif hale getirir. Kaydedilen bir spektrum, bir bağın türü ve gücünün yanı sıra belirli fonksiyonel gruplarla ilgili bantların yerini ortaya çıkararak etkileşimler ve moleküler yapılar hakkında ayrıntılar sunar. Gözlenen yoğun bantlar, fonksiyonel grupları tanımlamak için standart değerlerle karşılaştırılır [33, 25].

2.2.6. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi

TEM cihazı genellikle nanopartiküllerin analizi için kullanılır. TEM elektron geçirgenliği prensibine dayandığından, çok düşükten yükseğe kadar değişen büyütme oranlarında yığın malzeme hakkında bilgi sağlayabilir. Bu teknik, nanopartiküllerin çeşitli morfolojilerini incelemek için kullanılır. Boyut, parçacık şekli ve tane boyutu TEM ile hassas bir şekilde ölçülür. TEM'de filaman, cihazın elektron kaynağıdır;

elektronlar ya termiyonik filaman ya da alan emisyon filamanı tarafından yayılır. Filamentten üretilen elektron, yüksek enerjiye ulaşmak için elektrot veya katot tarafından hızlandırılır. Elektromanyetik mercek, numunelerin görüntülerini veren mercektir. Kristal düzlemi, miller indeksleri ve atomlar arası mesafe HRTEM (Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu) tekniği ile incelenmiştir. TEM'de, SAED deseni numunenin doğası, yani amorf ve kristalin hakkında ayrıntılar verir. Eş merkezli halka numunenin amorf yapısını ve sistematik olarak düzenlenmiş noktalar numunenin kristalliğini anlatır [25, 32].

2.3. Fotokatalitik Tepkimelerin Mekanizması

Fotokatalitik tepkimelerde tepkime mekanizmasının bilinmesi atık sulardaki toksik organik maddelerin doğaya ve çevreye zararsız bir hale getirilmesinde ciddi bir çalışma yürütülebilmesi için önem teşkil eder.

Fotokatalitik tepkimelerin mekanizma basamaklarının detaylı bilinmesinin önemini birkaç madde ile şöyle özetleyebiliriz:

- Kimyasal prosesin eksiksiz anlaşılması ortaya çıkan ara ürünlerde ön bilgi verir.
- Tepkimelerde sonlanmamış bir oksidasyon kısmi oksidasyona uğramış ürünler çıkmasına yol açabilir.
- Prosesin optimizasyonunun yapılabilmesini kolaylaştırır.
- Karakteristik özellikleri iyi tanımlanmış oksidasyon reaksiyonları katalizörün karakteristik özelliklerinin de bilinmesine yardımcı olur [24].

Atık sularda organik bileşiklerin fotokatalitik parçalanma işlemi diğer yöntemlere nazaran daha iyi bir yöntem olarak önümüze çıkmaktadır. Ayrıca kullanılan bu fotokatalitik yarıiletken malzemelerin en önemli özelliği maliyetinin ucuz olması ve birçok organik bileşiği parçalayarak zararı minimuma getirebilecek özelliğe sahip olmasıdır [22].

2.4. Nanopartiküllerin İnsan Sağlığına Etkisi

Teknolojinin ve sanayi üretiminin gelişmesi ile günümüzde insanlar, yaşamın her alanında kayda değer miktarda nanopartikül solumaktadır. Nanopartiküller sanayi endüstrisinde giderek artan kullanımına bağlı olarak toksisite ve hava kirliliğinin

sağlık üzerinde olumsuz etkileri artmış ve bu anlamda önemli bir etken olduğu kanısına varılmıştır. Geniş yüzey alanlarının yanı sıra küçük boyutları ve reaktif oksijen üretebilme yetenekleri ile nanopartiküllerin akciğerlerde kalıcı hasarlara neden olduğu ortaya çıkmıştır. [34].

2.4.1. Nanopartiküllerin antibakteriyel etkileri

Su kaynaklı hastalıklar çoğunlukla patojenik bakterilerle kontamine olmuş. Suyun tüketilmesinden kaynaklanan dünya çapında önemli bir halk sağlığı sorunudur. Bu sorun dünya nüfusunun büyük bir bölümünü etkilemekte ayrıca önlenmesi sağlık otoritelerinin öncelikli listesinde üst sıralarda yer almaktadır [35,36]. Yapılan son çalışmalar, özellikle organik ürünlere artan talebin potansiyel bir enterik bakteri kaynağı olabilen organik gübrelerin toplu olarak uygulanması nedeniyle, kontamine suyla yapılan tarım ve bu şekilde insan patojenik bakterilerinin besin zincirine bulaşma şansının arttığını bildirmiştir. Dünya sağlık örgütü verilerine göre de bulaşıcı hastalıkların %80 kadarı içme sularının kontaminasyonu yoluyla yayılmaktadır [37, 38].

Su kaynaklı patojen olarak *S. aureus* [35], *E. coli* [36], *Bacillus subtilis* [37], *Enterococcus faecalis* [38] gibi mikroorganizmalar en yaygın örneklerdir. Çalışmamızda kullanılan kompozit maddelerin antibakteriyel etkilerinin bulunduğu literatürde gözlemlenmiştir.

2.4.2. Titanyum dioksit, uygulama alanları ve fotokatalitik özellikleri

Titanyum (Ti) yeryüzünde en bol bulunan hammaddelerden biridir ve TiO_2 'nin en kararlı olduğu birçok farklı oksit formuna sahiptir. Fujishima ve Honda'nın 1972'de ilk kez keşfettiklerinden beri Titanyum dioksitin (TiO_2) ışık koşulları altında su ile redoks reaksiyonuna girebileceği, TiO_2 'nin toksik olmaması gibi avantajları nedeniyle çok sayıda bilim insanının yoğun ilgisini çekmiştir [39]. TiO_2 ' in fiziksel görünüşü Şekil 2.3. 'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3. TiO_2 ' in fiziksel görünüşü [40]

Çok işlevli bir malzeme olarak TiO_2 , yüksek kimyasal kararlılık, mükemmel optik özellikler, toksik olmama, düşük maliyet gibi avantajlara sahiptir ve cam, seramik, kozmetik, refrakter kaplamalar, tıp, gıda teknolojisi, enerji ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [41- 44]. TiO_2 , içsel fotokatalitik özelliği, kararlılığı, toksik olmaması ve düşük maliyeti nedeniyle en potansiyel fotokatalizörlerden biridir [45].

Titanyum dioksit, onu çeşitli uygulamalar için uygun kılan birçok farklı ve benzersiz özelliğe sahiptir. Yüksek bir erime noktasının yanı sıra sırasıyla $1,843\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $2,972\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lık yüksek bir kaynama noktasına sahiptir. Ayrıca, partikül formunda olsa bile suda çözünür ve doğal olarak katı halde bulunur [41, 43, 44]. UV ışığını emdiği için ışıktaki sarı görünen malzemeleri saf beyaz görünecek şekilde dönüştürme özelliğine de sahiptir. Ayrıca bir elmaskinden bile daha yüksek ışık saçır ve kırılma indisi de yüksektir. Güneş pilinin performansını belirlemek için TiO_2 'nin gözeneksiz tabakasının kalınlığı çok önemli bir rol oynar. Yükün toplanması ve elektronun taşınması TiO_2 katmanına, yüzey alanına, gözenekliliğe ve morfolojiye bağlıdır [42, 45,46]. TiO_2 ucuzdur, yüksek dielektrik sabitine sahiptir, biyouyumludur ve yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir. Yaklaşık 387 nm 'lik ışık emilimine karşılık gelen $3,0\text{ eV}$ ila $3,2\text{ eV}$ arasında değişen bir bant aralığına sahiptir. TiO_2 , mevcut oksijen kusurlarından kaynaklanan farklı elektriksel iletkenlik değerleri sunmaktadır. TiO_2 nanopartiküllerinin morfolojileri $1\text{ ila }100\text{ nm}$ arasında değişen bir boyuta sahiptir ve küresel, düzlemsel ve uzatılmış olmak üzere üç grupta sınıflandırılır. Bu morfolojiler farklı kullanımlar için tercih edilmekte olup, düzlemsel TiO_2 paketleme amaçları ve cerrahi prosedürler için kullanılmaktadır. Küresel nanomalzemeler ise elektronik, kataliz ve antimikrobiyal uygulamalarda tercih edilmektedir [42, 47].

Rutil tipi TiO_2 oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta en kararlı olanıdır, ancak sentezde en çok tercih edilen titanyum anataz tipidir. Çözeltiden çekirdeklenmeden sonra, anataz rutile göre daha kararlı olabilir. Yaklaşık 50nm'lik küçük anataz nanopartiküllerinin rutile göre daha kararlı olduğu ve geçiş fazının 973K'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği de bildirilmiştir. Kalsinasyon sırasında farklı faz geçişleri gözlenir. Son dönüşüm aşamasından önce her zaman bir faz değişimi vardır. Bu geçiş, fazların entalpilerinin deneysel koşulların yanı sıra parçacık boyutundan da etkilendiğini göstermektedir, bu nedenle entropik terim için serbest enerji entalpisini kullanmak yerine entalpi değerleri kullanılabilir [41, 45, 47].

Titanyum türevleri ticari olarak temin edilebilmenin yanında sol-jel, hidrotermal veya diğer yöntemlerle hazırlanabilen kristal yapıda bir maddedir. TiO_2 anataz, rutil ve brookite poliformlarına sahip bir maddedir. Rutil ve anataz fazlar genellikle katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Titanyum anataz fazı rutil fazına kıyasla daha fazla fotokatalitik aktivite ve organik bileşiklere yönelik adsorpsiyon afinitesi nedeniyle boya bozunma işlemlerinde popüler olarak kullanılmaktadır. Anataz fazı rutil faza oranla 10 kat daha fazla yüzeydeki boşlukları doldurma özelliğine sahiptir ve bu özelliği sayesinde TiO_2 nin fotokimyasal olarak en aktif fazı olarak kabul edilmektedir [48, 49].

Titanyum dioksit, kimyasal kararlılığı, doğal bolluğu ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle diğer nanopartiküllere kıyasla fotokatalitik bakterisidal aktivite için oldukça caziptir. Ayrıca, TiO_2 nanopartikülleri iyi termal stabiliteleri, kimyasal biyouyumlulukları, benzersiz fotokatalitik aktiviteleri ve fizikokimyasal özellikleri, toksik olmamaları ve yüksek yüzey alanı/hacim oranları nedeniyle biyolojik ve çevresel iyileştirme uygulamalarında da yaygın olarak tercih edilmektedir [50, 51].

TiO_2 nanopartikülleri mantarlara ve bakteriyel mikroorganizmalara karşı geniş bir aktiviteye sahiptir ve bu özellikler çoklu ilaca dirençli suşlar için büyük ilgi çekmektedir. Ayrıca, TiO_2 bazlı nanokompozitlerin temassız biyosidal etkisi ve çevre dostu olması nedeniyle, dezenfeksiyon özelliklerini elde etmek için potansiyel olarak toksik nanopartiküllerin çevreye salınması gerekli değildir [52- 54].

2.4.3. TiO_2 yüzeyinde boya bozunma mekanizması çalışma prensibi

Görünür ışık (>420 nm) ışınlaması, yüksek bant aralığı (rutil, 3,0 eV; anataz 3,2 eV) olması sebebiyle bir elektronu TiO_2 nanoparçacıklarının değerlik bandından iletim

bandına uyaramaz ve ışığa duyarlılaştırma işlemi, boyanın bozulmasından sorumludur.

Çalışma prensibine göre yüzeyde adsorplanan boya molekülü, görünür ışık altında elektronlarını HOMO seviyesinden LUMO seviyesine uyarır ve hızla TiO_2 'nin iletim bandına geçer. TiO_2 yüzeyinde adsorbe edilen oksijen, elektronu yakalayarak onu süperoksit radikal anyonlarına dönüştürür. Süperoksit radikal anyonları boya molekülüyle reaksiyona girer ve ayrıştırır [49, 50]. Çalışmamızda TiO_2 ve zeolit kompozit maddemizin yüzeyindeki boyar madde molekülleri UV ve güneş ışınları altında bozunma reaksiyonuna uğrayarak çözüldüğü başarıyla uzaklaştırılmıştır.

Ayrıca, dolaylı bir ışık mekanizmasında ise, TiO_2 fotokatalizörleri, UV radyasyonunu emdikten sonra güçlü oksitleyici radikaller, üreterek boya moleküllerini ayrıştırır. Foton enerjisi TiO_2 'nin bant aralığı enerjisine eşit veya bundan daha yüksek olan, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına yükseltebilir. Uyarım süreci, TiO_2 parçacığında bir elektron/delik (e^-/h^+) çifti üretir [49].

2.4.4. Çinko oksit, uygulama alanları ve fotokatalitik özellikleri

Çinko oksit, formülü ZnO olan inorganik bileşiktir. ZnO , suda çözünmeyen, beyaz renkte ve toz halinde bulunmaktadır. Genellikle plastik, cam, çimento, yağlayıcı, boya, merhem, yapıştırıcı, yiyecekler, seramik, bataryalar, ferritler, yangın geciktiriciler ve ilk yardım bantları gibi birçok farklı kullanım alanlarına sahiptirler [56, 57]. ZnO fiziksel görünüşü şekil 2.4.' de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Çinko oksitin fiziksel görünüşü [55]

Çinko oksitin özellikleri Tablo 2.1.' de gösterilmiştir. [56, 57]

Tablo 2.1. Çinko oksitin özellikleri

Çinko oksitin özellikleri	
Moleküler formülü	ZnO
Yoğunluk	5,67 g/cm ³
Yüzey alanı	88,89 m ² /g
Bağlanma enerjisi	60 meV
Bant aralığı	3,37 eV
Erime noktası	1975°C
Görünüşü	Beyaz kristal

1972'de araştırmacılar ilk olarak yeraltı suyu kirliliği sorununu kontrol etmek için alternatif bir yaklaşım olarak yarı iletken fotokataliz yönteminin kullanılmasını önermişlerdir [56, 57]. Bu prosedür, yarı iletken malzemelerin su veya havadaki kirleticilerin ayrıştırılmasına yardımcı olmak için ışık enerjisinden yararlanmaktadır. Çinko oksit (ZnO), ve titanyum dioksit (TiO₂), gibi yarı iletken malzemeler, su iyileştirme için fotokatalitik uygulamalardaki potansiyelleri açısından incelenmiştir. ZnO yaygın olarak bilinen bir n-tipi yarı iletkenidir, benzersiz özellikleri ve iyi bir fotokatalizör olarak performansı nedeniyle tüm yarı iletkenler arasında güçlü bir aday olarak kullanımı artmaktadır [50- 60]. Ayrıca ZnO, oda sıcaklığında yüksek uyarılma bağlanma enerjisine (60 meV) ve 3.37 eV gibi geniş bir bant aralığına sahiptir [58]. Yüksek fotosensitivite ve fotostabiliteye sahip olmanın yanı sıra, ZnO nanoyapıları çok düşük maliyetle sentezlenebilmektedir ve diğer yarı iletkenlere kıyasla toksik olmadığı kabul edilmektedir. Bu nedenle, UV ışık yayan diyotlar, optik gaz sensörleri, güneş pilleri ve fotodedektörler gibi diğer birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır [59- 61]. Bir yarı iletken fotokatalizör olarak ZnO nanoyapıları, sentetik boyalar, organik kirleticiler ve farmasötik atıklar gibi farklı kirletici türlerini parçalamada yüksek performans göstermektedir.

Fotokatalitik reaksiyon mekanizması, ZnO yarı iletkenin Değerlik Bandındaki (VB) elektronların (e⁻) bir ışık kaynağından uygun enerjiyi aldıktan sonra fotonları soğurmasıyla başlamaktadır. Foto-uyarılmış elektronlar ZnO'nun İletim Bandına (CB)

sıçrayarak VB'de pozitif yüklü bir delik (h^+) bırakmaktadır. Üretilen elektron-boşluk çiftleri (e^-/h^+) daha sonra oksijen ve su ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ve süperoksit anyonları dahil olmak üzere reaktif oksijen türleri (ROS) üretmektedir. Güçlü oksidasyon ajanları olarak bilinen bu aktif ve güçlü serbest radikaller, daha sonra kirleticilerle etkileşime girerek kimyasal bağlarını parçalayarak tam mineralizasyona neden olmaktadır [62]. Nano boyutlu ZnO, güçlü oksidasyon özelliklerinin yanı sıra, daha yüksek miktarlarda kirletici molekülün partiküllerinin yüzeyinde adsorbe edilmesini ve daha sonra daha basit formlara indirgenmesini kolaylaştırabilen geniş bir yüzey alanı/hacim oranına da sahiptir [63].

Metal oksit nanopartiküllerin yüzey kaplaması, son zamanlarda polimer nanoteknolojide önemli bir alan haline gelmek için sürekli ilerlemektedir [63, 64]. Yapılan literatür araştırmalarında ZnO nanoyapılarının yüzeyini kaplamak için zeolit, kitosan, jelatin, kopolimer ve glisin kullanımlarının olduğunu göstermektedir. Kompozitler, genellikle daha az toksik oldukları ve ekosistemde parçalanabildikleri için kaplama maddesi olarak sıklıkla tercih edilirler. ZnO fotokatalizörü ile maddelerin entegre edilmesi sonucunda birçok yeni madde üretimleri olduğu görülmektedir [64-66].

ZnO nanoyapılarının uygun bir matris malzemesine bağlanmasının, fotokatalitik performansına yönelik faydalı şekilde arttırım olduğu kanıtlanmıştır. Önceki çalışmalar, ZnO fotokatalizörlerinin klinoptilolit ve montmorillonit kili olarak adlandırılan doğal zeolit üzerine etkili bir şekilde işlendiği görülmektedir [63- 65]. Hem klinoptilolit hem de MMT, yüksek yüzey alanları nedeniyle mükemmel adsorpsiyon kabiliyetine sahiptir, bu nedenle daha fazla kirletici bileşik oksitlenebilir ve bu da ZnO fotokatalizörünün gelişmiş fotokatalitik etkinliği ile sonuçlanmaktadır. Ayrıca, ZnO nanoyapılarının uygun bir substratla birleşik oluşturulması, stabilitesini ve reaktivitesini arttırmaya yardımcı olmaktadır [67]. Ve böylece atık sular çıkartan hemen hemen tüm endüstriler bu tür çevre kirliliğini ortadan kaldırmanın en ucuz, sürdürülebilir ve en güvenilir yolu olarak nanoyapı olarak ZnO kullanması olağan görülmektedir [24].

2.5. Zeolitlerin Tanımı ve Özellikleri

Sıvı halde kaynama özelliği gösteren Stilbite (STI) zeoliti, 1756 yılında Cronstedt tarafından ilk doğal zeolit olarak keşfedilmiş ve bugüne kadar 80'den fazla doğal zeolit

daha rapor edildiği görülmektedir. Cronstedt, zeolitlere Yunanca kelimelerden kaynamak anlamına gelen ‘zeo’ ve taş anlamına gelen ‘litos’ kelimeleriyle türetilen bir isim verdi. Verilen bu isim, zeolitlerin geri dönüşümlü olarak su kaybetme ve kazanma özelliklerini ve bazı bileşenlerin yapılarında büyük değişiklikler olmadan değiştirme özelliğine sahip olduğu için verilmiştir [68,69].

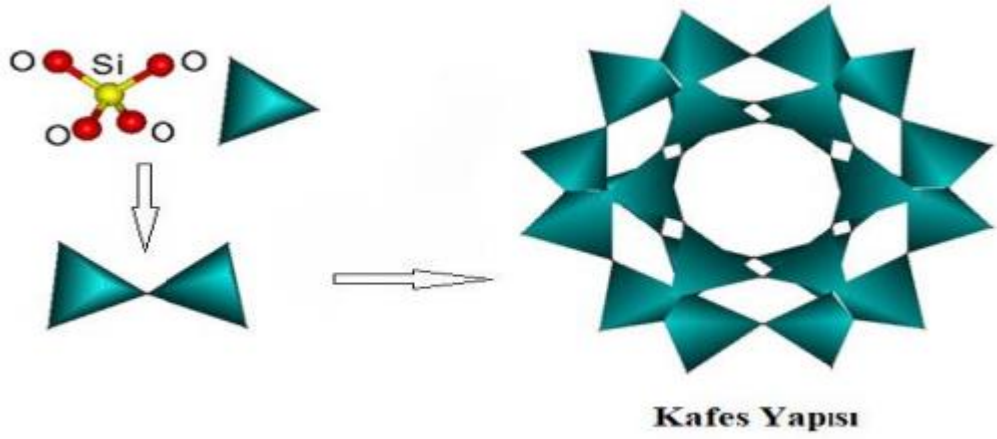
Zeolit gözenekleri, gözeneklerin içine sığabilecek molekülleri adsorbe ederek gözenek boyutundan daha büyük molekülleri ise serbest bırakır ve bu yüzden moleküler elekler olarak adlandırılmaktadırlar. 1950'li yıllarda kullanılmaya başlanan zeolitlerin, günümüze kadar çeşitli zeolit türleri ile farklı alanlarda başarılı modifikasyon ve uygulamalarla devam ettiği görülmektedir. Doğal zeolitler, alkali yeraltı suları ile reaksiyona girerek volkanik kayaçlardan ve kül katmanlarından oluşmaktadırlar [70].

Zeolitler, moleküler düzeyde gözenek boyutuna, iyi adsorpsiyon özelliğine, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip kristal yapıda alüminosilikatlardır [71]. Zeolitler, kanalları ve boşlukları olan kristal yapıda inorganik malzemelerdir. Zeolit yapısında bulunan kimyasal elementler silikon (Si), Alüminyum (Al) ve tetrahedral yapı içine yerleştirilmiş oksijendir (O) [72,73]. Moleküler elek özellikleri, benzersiz gözenek yapıları, katalitik aktivite performansları ve adsorbsiyon seçicilikleri gibi üstün özellikler zeolitlerin petrol işleme, kömür kimya endüstrisi, ince kimya endüstrisi, atık su giderimi, çevre koruma vb. gibi adsorpsiyon ve ayırma, iyon değişimi ve kataliz alanlarında yaygın olarak uygulanmasını sağlamaktadır [73, 74].

Zeolitlerin yaygın formülü;

– $(M^+, M^{+2})_x O \cdot Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot nH_2O$ dur.

SiO₄'ün tetrahedral olan yapısı Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. SiO₄'ün tetrahedral yapısı

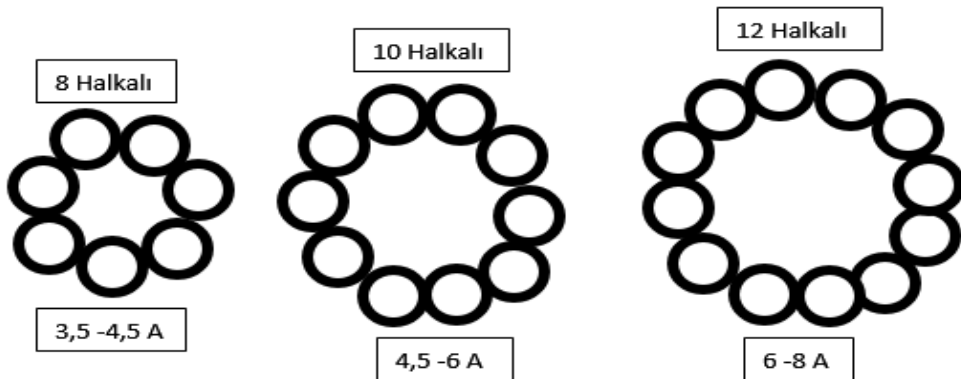
Zeolitler, gözenek çaplarına (ϕ) göre üç gruba ayrılabilir:

- 1) küçük gözenekli zeolitler (ϕ 3 ile 4,5 Å arasında değişir)
- 2) orta gözenekli zeolitler (ϕ 4,5 ile 6 Å arasında)
- 3) büyük gözenekli zeolitler ($\phi > 6$ Å) [70, 75, 76]

Zeolitler ayrıca silikon içeriğine göre üç ana gruba ayrılabilir:

- 1) düşük silika zeolitleri: 1 ile 1,5 arasında Si/Al oranı,
- 2) ara silika zeolitleri: 2 ile 5 arasında Si/Al oranı
- 3) yüksek silika zeolitler: Si/Al oranı 10'dan büyük olanlar [70, 75, 77]

Zeolitlerin genel gözenek boyutları Şekil 2.6. 'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Zeolitlerin genel gözenek boyutları

Zeolitlerin fizikokimyasal özellikleri, kristal yapılarına, gözenekliliğine, boşlukların şekillerine, boyutuna ve ayrıca sertliklerine göre değişebilir. Zeolitlerin diğer ilgi çekici özellikleri ise, biyouyumlulukları, iyon değişim kapasiteleri, düşük maliyet ve toksisiteleri, doğal bollukları ve çeşitli uyarlanabilir gözenekli yapılarıda olmalarıdır [78,79].

Zeolitler fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde geniş olarak endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar. Endüstriyel alanda yaygın kullanıma sahip olan zeolit türleri ve özellikleri Tablo 2.2.'de gösterilmiştir [80].

Tablo 2.2. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu (Å)	SiO ₂ /AlO ₃ Mol Oranı
Doğal Zeolitler		
Mordenit	(6,7x7)	8,2-10
Şabazit	(3,6x3,7)	3,2-6
Klinoptilolit	(4,4x7,2)(4,1x4,7)	8,5-10,5
Eriyonit	(3,6x5,2)	5,8-7,4
Yapay Zeolitler		
KA	3	2
NaA	4	2
CaA	5	2
Y	7,4	..
X	7,4	..
ZSM	(5,4X 5,6)	30

2.5.1. Klinoptilolit

Ticari olarak uygun doğal zeolit yatakları sınırlı olmasına karşın bir zeolit türü olarak klinoptilolit ile birkaç belirli zeolit türleri doğada bolca bulunmaktadır. Klinoptilolit çeşitli tıbbi, endüstriyel ve çevresel kullanımlar için uygulanan, özellikle endüstriyel atıklardan toksik kirleticilerin uzaklaştırılması için geniş çaplı alanlarda kullanılan bir zeolit türüdür. Sentetik klinoptilolit doğa klinoptilolitden daha saf olmasına rağmen, doğal klinoptilolit uygun maliyetli ve çevre dostudur [81, 82].

Klinoptilolit, monoklinik simetrik yapıya sahip bir grup mikro gözenekli alüminosilikat kristali için genel bir terimdir. Alüminyum ve silikon yapısal atomlarının birbirine bağlı kafesler ve katyonla zenginleştirilmiş kanallar oluşturmak için sıradan oksijen atomlarına kovalent olarak bağlandığı alüminosilikat tetrahedronlarla karakterize edilen üç boyutlu bir çerçeve yapıya sahiptir [83].

Klinoptilolitlerin ülkelere göre olan içeriği ve bileşenlerinin oranları dağılımı aşağıda Tablo 2.3.'de gösterilmiştir verilmiştir [84].

Tablo 2.3. Klinoptilolitinin ülkelere göre içerik ve bileşenlerin oranlarının dağılımı

Klinoptilolit Bulunan Ülkeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
								Oranı
Yunanistan [85]	68.25	13.19	0.76	1.66	4.12	1.41	1.14	5.17
Ukrayna [86]	64.95	12.23	3.22	2.35	0.70	1.06	1.21	5.31
Meksika [87]	62.36	13.14	2.72	1.20	3.99	1.63	0.92	4.75
Çin [88]	66.45	13.30	3.97	1.54	1.02	1.49	0.92	5,00
Macaristan [89]	70.50	11.50	1.80	2.50	0.80	1.20	1.60	6.13
Türkiye [90]	74.36	11.87	1.95	4.07	0.59	1.03	0.85	6.26

2.5.2. Modifiye zeolitler tanımı ve özellikleri

Zeolitlerin gözenek genişlikleri dışarıdan eklenen katyonlar ile değiştirilebilmektedir ve değiştirilen zeolitlere ‘Modifiye Zeolitler’ denir [83]. Modifiye zeolitler kimyasal işlemler sonucu sentezlenmektedirler. Artan potansiyel kullanım sonucunda sentetik zeolitlerin üretimine olan ihtiyaç ortaya çıkmıştır. Doğal zeolitler, adsorpsiyon ve iyon değişim kapasitelerini sınırlayan safsızlıklar içerebilirken, sentezlenen, modifiye zeolitler tasarlanan özellikleri elde etmek için değiştirilebilmektedir. En iyi bilinen sentetik zeolitlere örnek vericek olursak: zeolitler A, X, Y ve ZSM-5. Uygun sentez koşullarını değiştirme, seçme olanakları ve geniş substrat seçimi, gelecekteki kullanımlarına uyarlanabilen farklı yapı tiplerine sahip, modifiye zeolitlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Sentez yoluyla elde edilen modifiye zeolitler, bunlarla sınırlı olmamak üzere, düşük üretim maliyeti, nörotoksik olmayan etki, dayanıklılık,

kimyasal eylemsizlik, yanmama özelliği ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi ayrıca birçok avantaja daha sahiptir [83,84].

Son tüketici eğilimleri, sentetik kimyasal ürünlerin yerini almak için organik atık malzemelerden zeolitlerin sentezlenmesine doğru kaymıştır [82, 84]. Zeolitleri sentezlemek için atık malzemeleri kullanma olasılığı, çevresel kaynakların geciktirilmesi kadar kapalı döngü ekonomisinin amaçlarına da uymasından dolayı, çevresel nedenler göz önüne alındığında modifiye zeolitlerin kullanımı oldukça önem arz etmektedir. Uçucu küller, silisyum ve alüminyum açısından zengin ve kolayca ekstrakte edilebilen bir atık olduğundan, zeolitlerin sentezinde kullanım potansiyeli yüksek bir hammaddedir [84].

Birçok zeolit doğal olarak doğada mineral olarak bulunmaktadır. Bununla birlikte, yapı-özellik ilişkisi, istenmeyen maddelerin adsorbe edicileri olarak, katalitik destekler, iyon değiştiriciler, moleküler elekler ve diğerleri gibi potansiyel ticari uygulamalarında kullanılmak için modifiye edilebilmektedir [91- 94].

Zeolitlerin sınıflandırılması aşağıda Tablo 2.4.'de verilmiştir [84, 95, 96].

Tablo 2.4. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolit sınıfları	Si/Al Molar oranı	Yapı Kodları ve Ortak Mineraller
Düşük Silika	<2	Sodalite (SOD), Phillipsite (PHI), Cancrinite (CAN), Natrolite (NAT), Na-X (FAU), Analcime (ANA)
Orta Silika	2-5	Mordenite (MOR), Faujasite (FAU), Na-Y (FAU), Chabazite (CHA)
Yüksek Silika	>5	Zeolite-β (BEA), ZSM-5 (MFI)

2.5.3. Zeolitlerin klinoptilolit içeriği ve tane iriliklerine göre kullanım alanları

Zeolitlerin etkin fiziksel ve kimyasal özellikleri birçok farklı alanda kullanılmasına etken olmuştur. Doğal zeolitlerin klinoptilolit içeriği ve tane iriliklerine göre kullanıldığı sektörler aşağıda Tablo 2.5.' de verilmiştir [97].

Tablo 2.5. Doğal zeolitlerin klinoptilolit içeriği ve tane iriliklerine göre kullanıldığı sektörler

Kullanıldığı Sektör	Mineral Saflığı	Tane iriliği(mm)
Tarımda Gübre Katkısı	%70-90 Klinoptilolit	1-3
		0,8-2,8
		1-4
		0,8-3,8
		0,5-1,5
Hayvan Beslemede Yem Katkısı	%85 Klinoptilolit	0,8-2
		<1, < 0,8, < 0,5, < 0,1
		0,5-1,5
		0,8-2
		1-3
İçme Suyu Arıtımında Filtre Malzemesi	%85 Klinoptilolit	0,5-1,5
		0,8-2
		1-3
		0,5-1,5
		1-3
Havuz Suyu Arıtımında Filtre Malzemesi	%85 Klinoptilolit	1-4
		2-5
		2,8-4,76
		3-5
		1-4
Ağıllarda ve Evcil Hayvan Yaşama Ortamlarında Amonyaga Bağlı Kokuların Giderilmesi	%75-85 Klinoptilolit	Mikron boyutlarındaki Özel Malzemelerden 9-15 Boyutlarına Kadar Değişen Tane İriliklerinde
Diğer Uygulamalarda	%60-99 Klinoptilolit	

Klinoptilolit birçok alanda kullanılmaktadır ve en başta ise giderim uygulamaları gelmektedir. Klinoptilolit uygulamalarını 3 özelliğine göre şu şekilde ayırılmaktadır; İyon Değişimi; zeolitler, fazlar ile etkileşime girebildiği ve mevcut iyonların yerini alabildiği için yüksek iyon değiştirme kabiliyetine sahiptir.

Moleküler elekler; zeolitler, yapılarındaki boşluklarına bağı olarak iyonları ve molekülleri seçici olarak absorblayabilir veya serbest bırakabilir.

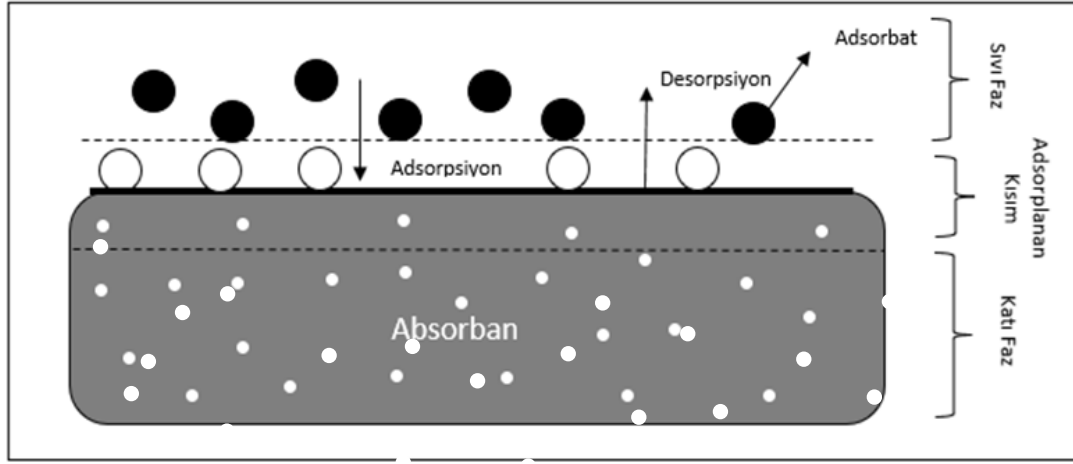
Katalitik çatlama; zeolitler ayrıca büyük moleküllerle reaksiyona girebilir ve onları daha küçük parçalara ayırabilmektedir [98].

2.5.4. Zeolitlerin fotokatalitik özellikleri

Günümüzde, doğal veya sentetik zeolit nanopartiküller nanoremediasyon uygulamaları için mükemmel bir aday olarak kanıtlanmıştır ve geleneksel biyoremediasyon uygulamalarına başarılı alternatifler olarak düşünülmektedir. Kirleticilerin arıtılması için kullanılan mekanik ve kimyasal adsorpsiyon gibi geleneksel yöntemler, yüksek maliyet, düşük verimlilik ve ekolojik sonuçlar nedeniyle daha az etkilidir [99, 100]. Bununla birlikte, mühendislik ürünü NP'lerin, özellikle de zeolit NP'lerin uygulamaları, geniş yüzey alanları, mükemmel reaktiviteleri ve yüksek termal ve mekanik kararlılıkları sayesinde bu sınırlamaların üstesinden gelmektedir. Zeolitlerin tüm bu özellikleri sayesinde özellikle fotokatalitik uygulamalarda geçiş metalleriyle birlikte yapılan çalışmaların degradasyon sonuçları başarılı alternatifler olarak düşünülmektedir [101, 102].

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon işlemi; adsorbatın molekül, atom ya da iyonlarının temas ettikleri madde yüzeylerine yaptığı kuvvet etkisiyle iki faz arasında ince bir film oluşturarak adsorbanın yüzeyine tutunması olarak açıklanabilir. Adsorpsiyon ortamdan kirlilikleri temizleyip uzaklaştırmada ve çevre iyileştirmede kullanılan yaygın bir metottür. Adsorpsiyon prosesinde; yüzeyde tutunmuş olan maddeye yani adsorplanan maddeye adsorbat ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği maddeye adsorban denilmektedir [103, 104]. Adsorpsiyon olayının temel ilkeleri Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyonun temel ilkeleri

Adsorpsiyon işlemi kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda π - π etkileşimi, dipol-dipol etkileşimi, statik etkileşimi, polarite, hidrojen bağı, hidrofobiklik ve Van der Waals kuvvetleri gibi fiziksel olarak gerçekleşen kuvvetler aracılığıyla meydana gelir. Eğer adsorbat; adsorban yüzeyine elektron değişimi aracılığıyla bağlanırsa buna da kimyasal adsorpsiyon yani kemisorpsiyon denir [105].

Fiziksel adsorpsiyon; adsorbanın yüzeyindeki moleküler kuvvetlerin dengesizliğinden kaynaklandığından ötürü adsorbatın yüzeye olan ilgisi ve çözücünden ayrılması direkt olarak adsorpsiyon verimini etkilemektedir [106].

Adsorbat yüzeyindeki derişiminin meydana gelen azalmaya bağı olarak ortama geri verilmesine desorpsiyon denir. Kütle aktarımının katı fazdan sıvı ya da gaz faza doğru gerçekleşmesi olayıdır [104, 107].

Adsorpsiyon; 1785 yılında Lowitz tarafından şekerden renk giderimi amacıyla ilk kez kullanılmıştır. 1850'lerden sonra ABD'de su arıtma tesislerinde aktif kömür ile filtrasyon sisteminde kullanılmıştır. I. Dünya savaşında ise adsorpsiyon prensibine dayanarak zararlı gazları insanların solumaması için gaz maskelerinde granül aktif karbon kullanılmıştır. 1925'lerde ise yine adsorpsiyon mantığıyla aktif karbon su kaynaklarında koku ve tat kontrolü yapmak için kullanılmıştır [107].

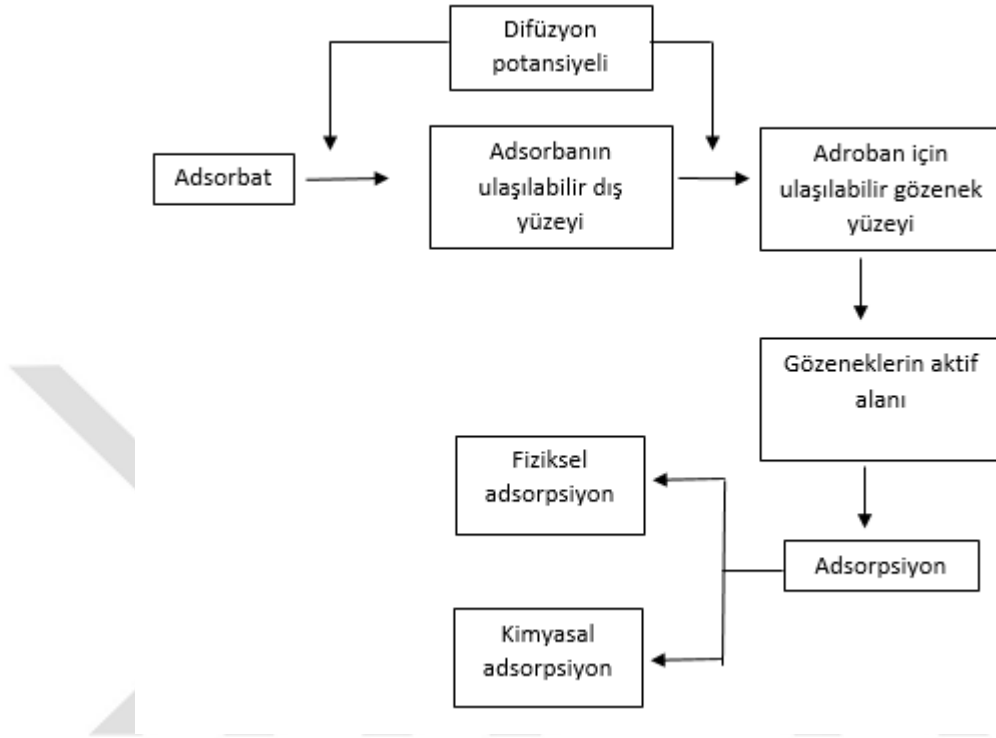
Adsorpsiyon tekstil sektöründe atık suların arıtımında en çok tercih edilen yöntemdir. Maliyet, proses kolaylığı ve proses kontrol bakımından diğer metotlara göre daha avantajlıdır. Atık su arıtımında düşük maliyetli adsorbanlara alternatif olarak düşünülmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda aktif karbonun yerine pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, bambu tozu ve yer fıstığı kabuğu renk ve boya gideriminde alternatif olarak kullanılabilir [105].

Ayrıca adsorpsiyon prosesi sıcaklık, Ph, iyonik şiddet gibi fiziksel etkilere bağı olsa da organik toksiklerin giderimini etkili ve hızlı sağlamasından dolayı, kolay uygulanabilirliği ve düşük enerji harcanması ve kirlilik oluşturmaması nedeniyle en çok tercih edilen arıtma yöntemlerinin başında gelir [106]. Adsorban türleri aşağıda Tablo 3.1.' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Adsorban türleri [104]

Adsorban Türleri		
Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Kompozit Adsorbanlar
-Aktif karbon	-Silika jeller	-Metalorganik mikro gözenekli malzemeler
-Aktif nanomalzemeler	-Aktif alümina	- Mezo gözenekli malzemeler
	-Metal oksitler	
	-Metal hidroksitleri	
	-Kil mineralleri	
	-Zeolitler	
	-Gözenekli kil heteroyapıları	
	-İnorganik nanomalzemeler	

Çözelti fazındaki iyon ve moleküllerin katı faz üzerine adsorpsiyonu aracılığıyla ortamdan uzaklaştırılması en verimli bir metot olarak gösterilmektedir. Bu iyon ve moleküllerin uzaklaştırılması adsorpsiyon metodu Şekil 3.2’ de adımlarla ilerlemektedir [103].



Şekil 3.2. İyon ve moleküllerin uzaklaştırılması adsorpsiyon metodu

3.1. Adsorpsiyon Türleri

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon türleri; kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyona fizisorpsiyon da denmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ile adsorben yüzeyi arasındaki etkileşim Vander der Waals etkileşim kuvvetine dayanır. Bu şekildeki adsorpsiyonlar genellikle düşük sıcaklıkta gözlemlenmektedir ve düşük enerji düzeyinde bir adsorpsiyon ile karakterize edilmektedir [104, 105]. Fiziksel adsorpsiyonda; adsorpsiyon ısısı, kimyasal adsorpsiyona göre daha düşüktür ve elektron paylaşımı kullanılmadığı için türlerin yapılarını korumaktadır. Fakat adsorpsiyon ısısı, bir kriter değildir. Küçük gözenekli adsorbentler üzerine fiziksel adsorpsiyon için üst sınır değer, 20 kcal/mol'den yukarı olabilmektedir. Söz konusu etkileşimler tamamen tersinidir ve yine aynı sıcaklıkta desorpsiyon gerçekleşir bu olay difüzyon etkisinden dolayı oldukça yavaş olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı,

kimyasal adsorpsiyon ısısına göre daha düşüktür. Yaygın olarak 2 kcal/mol ile 10 kcal/mol aralığında görülmektedir [103, 107].

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Bir diğer adı kemisorpsiyondur. Adsorben ile adsorbat molekülleri arasında kimyasal bağ oluşumu teorisine dayanır. Kimyasal adsorpsiyonun ısısı 20 kcal/mol ile 100 kcal/mol arasındadır. Artan adsorpsiyon sıcaklığıyla beraber bu kimyasal bağlar daha sağlam olur [101, 103].

Kimyasal adsorpsiyon sırasında, bağların değerine yaklaşarak yüksek adsorpsiyon ısısına yol açan etkileşim potansiyelleri ile karakterize edilmektedir. Elektron spin rezonans, manyetik duyarlılık ölçümleri ve diğer spektroskopik ölçümlerle ilişkilendirilir ve bu durumda; kimyasal adsorpsiyon elektron transferini ve adsorbat ile yüzey arasındaki doğru kimyasal bağ oluşumunu içerdiği kanıtlanabilmektedir [103]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özellikleri arasındaki farklar aşağıda Tablo 3.2.' de verilmiştir.

Tablo 3.2. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon özellikleri arasındaki farklar [107]

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Kaplama	Çok tabakalı	Tek tabakalı
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler ile mümkünlük	Bazı katı maddeler ile mümkünlük
Adsorplanan	Kritik sıcaklık atındaki tüm gazlarda	Kimyasal reaktifler
Tersinirlik	Tersinir	Tersinir yada tersinmez
Hız	Hızlı ve difüzyonla limitli	Sıcaklığa bağlı hızlı veya yavaş
Sıcaklık etkisi	Azalan sıcaklık	Kompleks
Entalpi etkisi	Ekzotermik buharlaşma ısıları aşamasında	Ekzotermik reaksiyon ısıları aşamasında
Adsorpsiyon kullanımı	Belirli yüzey alanları ve gözeneklerin boyut dağılımlarının tayini	Aktif yüzey alanları ve reaksiyon kinetiği tayini

3.2. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorbatın, içinde bulunduğu çözelti ile etkileşime girdiğinde, geride kalan adsorbatın konsantrasyonu adsorban yüzeyindeki konsantrasyon ile dengeye gelinceye kadar azalır, dengeye ulaşıldığında çözeltideki konsantrasyon stabil kalır.

Çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu ile adsorbat yüzeyindeki konsantrasyon arasındaki dengeye adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi; adsorbanın adsorbata karşı ilgisi, adsorban yüzey özellikleri ve adsorpsiyon mekanizması gibi birçok özelliği göz önüne serer [101, 107]. Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin Radushkevich, Redlich Peterson, Temkin, Freunlich ve Langmuir gibi birçok izoterm incelenmiştir. En bilinen izoterm; Dubinin Radushkevich, Freundlich ve Langmuir izotermidir [107].

3.2.1. Langmuir izotermi

Irving Langmuir tarafından ileri sürülmüştür. Homojen yüzeyler, kimyasal adsorpsiyonlar için adsorpsiyonun adsorbanın her yüzeyinde homojen olarak aynı olarak gerçekleştiğini ifade eder. Langmuir izotermi üç hipoteze dayanır [107].

- Adsorban yüzeyi üzerinde belirli bir miktarda aynı enerji düzeyine sahip adsorpsiyon alanları vardır ve bu kısımlara tek bir molekül tutunabilir.
- Bu alanlar için adsorpsiyon ısısı eşdeğerdir.
- İki farklı adsorpsiyon alanlara tutunacak moleküller arasında hiçbir etkileşim olmaz.

Adsorpsiyon; adsorbatın en baştaki konsantrasyonu ile doğrusal olarak değişir. Denge söz konusu olduğunda yüzey tabakası tamamen kaplanır. Langmuir izotermi denklemi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir (Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2) [108].

$$qe = (C_0 - C_e) \cdot \frac{v}{m} \quad (3.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3.2)$$

C_0 : Çözelti başlangıç derişimi (mg/L) veya (mol/ L)

C_e : Adsorban ile dengedeki çözeltinin derişimi (mg/L) veya (mol/ L)

V : Çözeltinin hacmi (mL)

m : Sorbentin kütlesi (g)

q_e : Denge halinde adsorbanın birim ağırlığı başına düşen adsorplanan madde miktarı (mg/g) veya (mol/g)

Q_0 : Yüzeyde tam bir tek tabakalı adsorpsiyon için adsorbanın ağırlığı başına adsorplanabilecek en yüksek madde miktarı (mg/g) veya (mol/g)

b : Langmiur adsorpsiyon sabiti (L/ mol) [108]

3.2.2. Freundlich izotermi

Almanya doğumlu Herbert Max Finlay Freundlich tarafından ortaya atılmıştır. Langmuir izoterminden yola çıkarak bazı varsayımlar ve değişiklikler sonucunda elde edilmiştir. Langmuir izotermi'nin dağılımlarının toplamı şeklinde ifade edilebilir. Konsantrasyonu bilinen bir adsorban aracılığıyla tutulan adsorbat konsantrasyonu hızlı artış göstermesinden sonra adsorban yüzeyinin adsorbat molekülleriyle kaplanmasıyla daha yavaş bir artış gösterir. Freundlich izotermi, genellikle orta ve düşük konsantrasyon aralığında gerçekleşmekte olan adsorpsiyonlarda etkili bir sonuç vermektedir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle açıklanmaktadır. Denklemler Eşitlik 3.3 ve 3.4 aşağıda gösterilmiştir [108].

$$q_e = K_f (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

K_f : Sıcaklığa ve adsorbanı baz alan, adsorpsiyon kapasitesi sabiti

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/L)

Eşitlik 3.3.'ün logaritması alındığında aşağıdaki Eşitlik 3.4. elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [108] \quad (3.4)$$

3.2.3. Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi

BET izotermi Brunauer- Emmet- Teller tarafından geliştirildiği için üç bilim insanının isimlerinin baş harflerinin kısaltmasıyla anılır. BET izotermi daha çok fiziksel adsorpsiyonlarda birden çok tabaklı adsorpsiyonları açıklamak için kullanılır. BET) izotermi denklemi aşağıda Eşitlik 3.5'te verilmiştir [104].

$$q_e = \frac{B C_e Q_{max}}{(C_s - C_e) + (B + 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right)} \quad (3.5)$$

C_s : Çözünen doygunluk derişimi (mg/L)

B : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabit

- C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
- q_e : Birim adsorban üzerine absorplanan madde miktarı (mg/g)
- Q_{max} : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g) [104]

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Gözenek içeren adsorbanlarda adsorpsiyon üç adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda, çözelti içinde toplu geçiş gerçekleşir. İkinci adımda, adsorbatın film tabakasından difüzyonunu içeren film geçişi olur. Üçüncü ve son adımda ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine difüzyon yoluyla geçerek aktif adsorpsiyon bölgelerine dağılır. Adsorpsiyon kinetiği hız eşitliğini ve hız sabitlerini belirlemek için yapılır. Birinci dereceden Pseudo adsorpsiyon hız denklemini aşağıda Eşitlik 3.6' da verilmiştir [107].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

- q_t : t zamanda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı(mol/g)
- q_e : Denge halinde adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı(mol/g)
- k_2 : Adsorpsiyon için 2. Derece hız sabiti (g/mol.dk)

Bu denklemin daha doğrusal hali Eşitlik 3.7' de aşağıda Pseudo ikinci dereceden hız eşitliğiverilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.7)$$

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Entropi (ΔS), Serbest enerji (ΔG) ve entalpi (ΔH) değişimleri, adsorpsiyonun termodinamik özelliklerini belirlemek için kullanılan parametrelerdir. Bu parametreleri ifade eden termodinamik eşitlikler aşağıda sunulmuştur. (Eşitlik 3.8) (Eşitlik 3.9) (Eşitlik 3.10) (Eşitlik 3.11) [107].

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.8)$$

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Kc: Denge sabiti (mg/L)

Denge sabiti olan Kc aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır (Eşitlik 3.9).

$$Kc = Ca / Ce \quad (3.9)$$

Kc: Denge sabiti (mg/L)

Ca: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

Ce: Çözeltide kalan madde denge konsantrasyonu (mg/L)

ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 Aşağıdaki denklemler ile belirlenmektedir (Eşitlik 3.10).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (3.10)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

ln Kc'ye karşı 1/T grafiğinin eğim ve kayma değerleri hesaplanarak ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri bulunur (Eşitlik 3.11).

$$\ln Kc = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT \quad (3.11)$$

Kc: Denge sabiti (mg/L)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol K)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

[107]

3.5. Degradasyon

Boya giderimi ilgili araştırmalar incelendiği zaman fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon yöntemleri kullanıldığı görülmektedir. Boyaların bozularak atık sulardan giderilme yöntemlerinden olan degradasyon son yıllarda popüler hale gelmiştir. Degradasyon boyanın UV ışınları ile bozularak sulardan uzaklaştırılma yöntemidir. Degradasyonda

ışığın neden olduğu oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının hızlarını arttıran TiO_2 ve ZnO gibi malzemeler kullanılması yıldan yıla artmaktadır [109]. Degradasyon, organik kirleticileri uzaklaştırmak için güneş ışığı veya UV-Görünür ışık kullandığından çevreye zararsız olma avantajına sahip olduğu için büyük ilgi çekmektedir [110, 111]. Degradasyon, diğer kimyasal yaklaşımlara göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Örnek vericek olursak, güneş ışıını, oda sıcaklığı ve normal hava basıncı tipik ve elde edilmesi kolay reaksiyon koşullarıdır [112, 113]. Ayrıca diğer bir avantaj olarak, parçalanma etkileşimi sırasında hiçbir ölümcül bileşik veya yan ürün açığa çıkmaz. Gelişmiş degradasyon prosesleri, son zamanlarda atık suda bulunan organik ve inorganik kirleticilerin bozunması için olağanüstü ve başarılı bir metodoloji olarak görülmektedir [114].

Degradasyon prosesleri, su dekontaminasyonu, tehlikeli atık restorasyonu ve su arıtma gibi çevresel uygulamalar için potansiyel olarak faydalı bir teknoloji olarak güneş ışığının veya yapay fotokatalitik reaktörlerin verimli kullanımına odaklanır [115]. Degradasyon prosesleri tipik olarak, sulu kirleticileri su ortamından zararsız bileşiklere indirgeyen bir dizi kademeli reaksiyon zincirini başlatan oksidasyon süreçlerinde geçici hidroksil radikallerini kullanırlar. Yarı iletken özelliklere sahip nanomalzemelerin, zararlı organik boyaların verimli bir şekilde ayrılması için mükemmel fotokatalitik uygulamalar gösterdiği literatürde açık şekilde görülmektedir [116, 117].

Nano malzemelerde yapının nano boyutu, yüzey ve hacim orantılılığı ve yüzeyde fazla sayıda bileşen katalitik uygulamalar için oldukça önem taşımaktadır [118]. Çevrede kullanılan birçok nanomalzemeler arasında, yarı iletken metal oksit bazlı nanomalzemeler diğerlerine oranlar araştırmalarda daha çok dikkat çekmektedirler. Gaz algılama, biyomedikal algılama, su ayırma yoluyla hidrojen üretimi ve diğer birçok sayıda çeşitli çevresel iyileştirme uygulamalarında kullanılmaktadır [119- 124].

Nano malzemeler özellikle boyaların, böcek ilaçlarının ve antibiyotiklerin fotokataliz işlemlerinde kullanılmaktadır [125- 127]. Değerlik bantlarından iletim bantlarına kadar aktif reaksiyon bölgeleri ve elektron yükseltme kabiliyetleri, sulu çözeltilerden zararlı kimyasalları yok etme etkileri temel özelliklerden biridir [128]. TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , SnO_2 , Co_3O_4 , ZrO_2 , NiO , CuO ve Bi_2O_3 gibi metal oksit nanomalzemeler, organik kirleticileri atık sulardan uzaklaştırmak için muhteşem bir yapıdadırlar [115 129, 130].

Çeşitli metal oksit nanomalzemeler arasında ZnO, hazırlanması kolay, düşük maliyetli malzeme, kullanımı kolay ve belirli bant aralığı, gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanı gibi mükemmel katalitik özelliklere sahip metal oksitlerden biridir [117, 131, 132]. ZnO bazlı nanomalzemeler, metilen mavisi, indigo karmin, eozin mavisi, malakit yeşili boya, metil oranj gibi çok çeşitli boya ve ofloksasin, endosülfan ve çeşitli diğerleri gibi pestisitleri ayırmak için kullanılmıştır [133- 136]. Katkılı ZnO nanomalzemeler, çok işlevli uygulamalara sahip olabilen bir malzeme sınıfıdır. Uygun katkı maddesinin dahil edilmesi, bant aralığı enerjisini düşürerek ve elektron deliği rekominasyonunu azaltarak fotokatalizörün genel performansını artırır. Benzer şekilde, katkı maddesi, ZnO'nun antibakteriyel ve antifungal potansiyelini önemli ölçüde artırabilir [137, 138]. Bununla birlikte, tek başına ZnO'nun antibakteriyel ve antifungal potansiyel gösterdiği bulunmuştur. Bu nedenle, uygun bir katkı maddesi ekleyerek, ZnO'nun antimikrobiyal özellikleri hızla geliştirilebilir [139, 140].

Titanyum Dioksit TiO_2 bazlı nanoparçacıklarının, diğer fotokatalizörlerle karşılaştırıldığında toksik olmaması, güçlü oksitleyici aktivitesi ve büyük kararlılığı nedeniyle boya giderimi fotokatalizörleri için maksimum kapasiteye sahip olduğu düşünülmektedir [141, 142]. TiO_2 üç durumda sınıflandırılır: Anataz, Rutil ve Brookit. TiO_2 , yüksek yüzey alanı, optik bant aralığı ve diğer nitelikler gibi fiziksel özelliklerine göre kategorize edilmektedir. Hem rutil hem de anataz tetragonal yapılar fotokatalizör olarak işlev görebilmektedir [143, 144]. Son araştırmalar, TiO_2 'lerin, ağır metaller ve farklı organik boyalar içeren atık sulara karşı büyük ilgiyi kazandığını göstermektedir. TiO_2 , kimyasal ve biyolojik kararlılığı nedeniyle atık sulardaki organik kirleticilerin uzaklaştırılması için en popüler fotokatalizörden biridir [145-147].

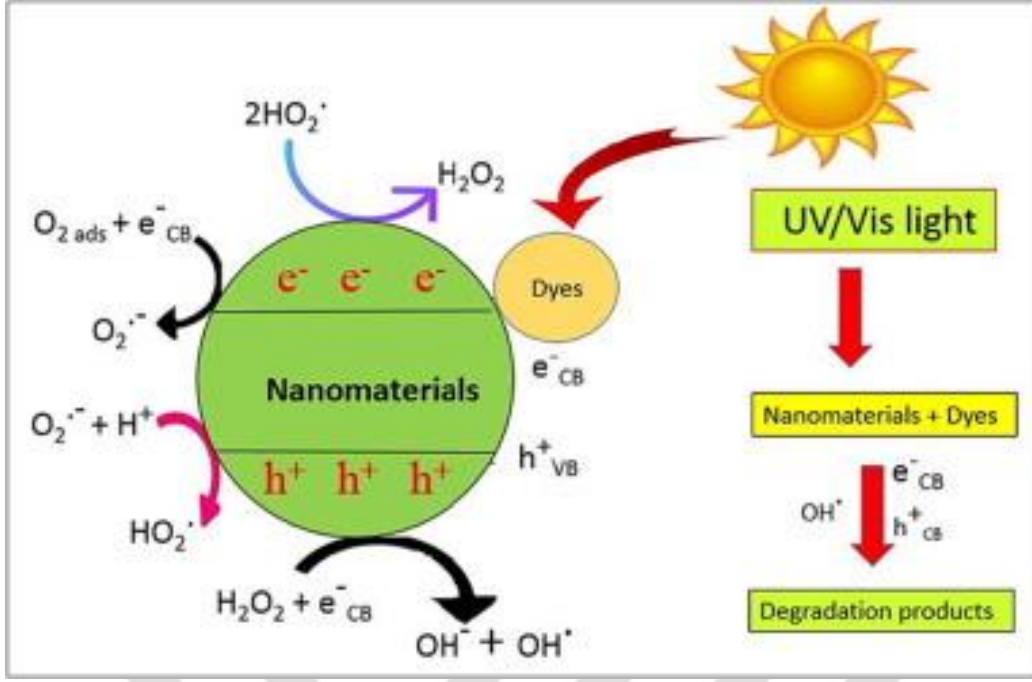
Sonuç olarak, Yüksek aktivite göstermeleri ve kararlı olmalarının yansıya, toksik olmamaları nedenleriyle TiO_2 ve ZnO üzerinde en çok çalışmaları yapılan fotokatalizörlerin başında gelmektedir. Yarı-iletken metal oksitlerin bant aralıkları, bu malzemelerin fotokatalitik aktivitelerini yüksek oranda etkilemektedir. Absorplanabilir enerji seviyesinin görünür bölgeye kaydırılabilmesi, fotokatalitik aktiviteyi yüksek oranda artıracak bir faktör olarak değerlendirilebilmektedir [148]. Ayrıca, fotokatalizör olarak yaygın bir şekilde uygulanan yarı iletken (ZnO ve TiO_2), biyolojik ve kimyasal olarak inert, foto katalitik olarak kararlı, elde edilmesi ve

kullanımı oldukça kolay ve reaksiyon kabiliyetini katalize etmesi nedeniyle kullanılır. Bu malzemeler daha ucuzdur ve insan ve çevre için herhangi bir risk oluşturmaz [149].

3.6. Fotodegradasyon İçin Bozunma Mekanizması

Fotokatalitik boyaların bozunması, boyaların fotokatalizörün yüzeyine adsorpsiyonuna ve fotojenere yüklerin ayrılmasına bağlıdır. Işık ışınlamasına maruz kaldığında, fotokatalizörün yüzeyinde fotokimyasal olarak elektronlar ve delikler üretilir. Bu fotojenere elektronlar fotokatalistin valans bandından (VB) iletim bandına (CB) aktarılır ve VB'de pozitif yüklü bir delik (h^+) oluşturur. Fotokatalizör, daha yüksek enerji seviyelerindeki elektronları uyararak fotojenere deliklerin (h^+) ve elektronların (e^-) rekoMMinasyonunu azaltmaya yardımcı olur [150, 151]. Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonu fotokatalist yüzeyinde gerçekleşir ve moleküler oksijen, elektronların uyarılmasıyla süperoksit radikali $O_2^{\cdot-}$ ye (serbest radikal) indirgenir. Hidroksil iyonu, bir elektronun uyarılmasından sonra oluşan bir delik aracılığıyla OH serbest radikaline oksitlenir. Birincil aktif türler olan delikler ve elektronlar redoks reaksiyonlarına girerek O_2 ve su/OH iyonlarını $OH^*/O_2^{\cdot-}$ ikincil aktif türlere/serbest radikallere dönüştürür ve toksik olmayan serbest radikallere ayırır [150].

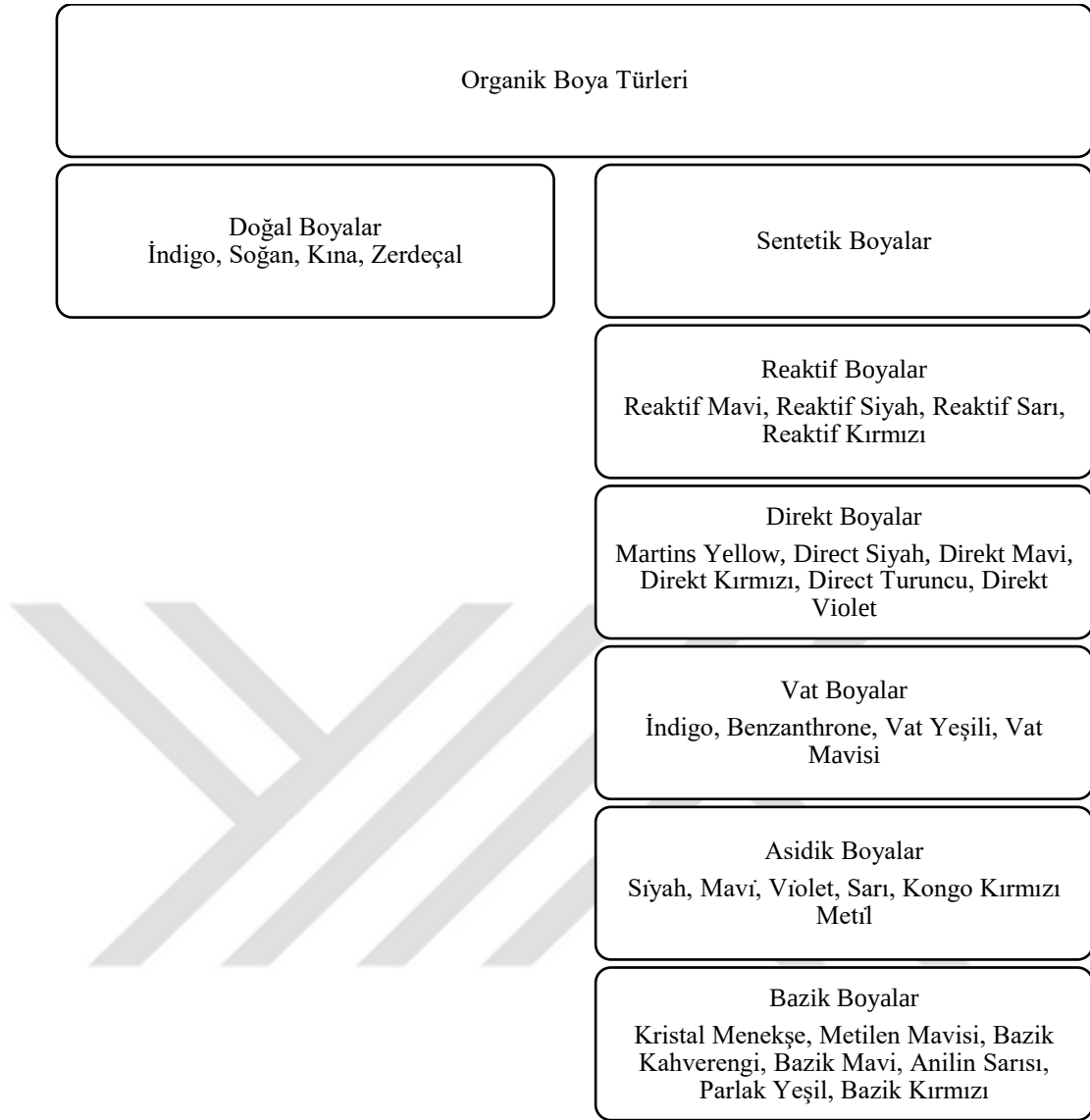
Foto-üretilen elektronlar valans bandına ve iletim bandına aktarılır. Elektronlar moleküler oksijenle reaksiyona girerek indirgeyici süreçlerle daha az toksik olan süperoksit anyon radikalini ($O_2^{\cdot-}$) oluşturur. Valans bandındaki delik, oksidatif bir süreçle çok reaktif bir hidroksil radikali ($^*OH$) oluşturmak için hidroksil iyonlarından veya sudan elektron çekebilir. Süperoksit anyonları elektron-delik çiftleri ile reaksiyona girerek H_2O_2 üretir, ($^*OH$ ve $O_2^{\cdot-}$) [151]. Boya bozunma mekanizmasının şematik gösterimi aşağıdaki Şekil' 3.3.' de gösterilmiştir [150, 151].



Şekil 3.3. Boya Bozunma Mekanizması [150]

3.7. Organik Boyaların Sınıflandırılması

Temel olarak, boyaların kimyasal düzenlemesi özelliklerine ve renklerine bağlıdır. Bu nedenle, boyalar renklerine, kimyasal yapılarına veya kullanım özelliklerine göre sınıflandırılır [152]. Tekstil üretiminde, boyaların olağan kullanımları arasında bazık, asidik, direkt, nafta, mordan, azo, küp, reaktif, çözünen ve sülfür boyalar yer almaktadır. Azo boyalar günümüzde daha fazla uygulanmaktadır. İki tür boya vardır: doğal boyalar (bitkilerde bulunan) ve diğer sentetik boyalar Şekil 3.4.' de gösterilmiştir. Bu boyalar anyonik ve katyonik kimyasal düzenlemelere göre dağılmıştır [149].



Şekil 3.4. Organik boya türleri

3.7.1. Katyonik ve anyonik boyalar

Katyonik boyalar, metilen mavisi (MM), rodamin 6G (Rh6G), malakit yeşili (MG), safranin O (SO) ve kristal viyole (CV) gibi pozitif yüklü iyonlar olarak sulu bir çözeltide ayrışabilen katyonik (fonksiyonel gruplar) içerir [149]. Anyonik boyalar, eozin Y (EY), asit kırmızısı 14 (AR14), asit turuncu 7 (AO7), alizarin kırmızı S (ARS), fenol kırmızısı (PR), metil turuncu (MO) ve gül bengal (RB) gibi asit boyalar ve reaktif boyalardır. Bu boyalar sülfonik asit, anyonik veya karboksilik asit gruplarından oluşur. Bunlar suda çözünebilen boyalardır ve hidrofilik yüzeyler aracılığıyla fotokatalizörlerle verimli bir şekilde ilişki kurabilirler [149, 153].

3.7.2. Boyaların toksik etkileri

Tekstilde ve diğer birçok endüstride renklendirici olarak kullanılan birçok boya vardır. Bu boyalar insan sağlığı için tehlikelidir. Metilen mavisi (MM) aynı zamanda metiltiyonin klorür olarak da adlandırılır ve ilk olarak klinik tedavide sentetik bir ilaç olarak uygulanmıştır. MG, sağlık, mühendislik ve biyolojik bilimlerin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmıştır [154]. Antiparazitik, antioksidan, nöroprotektif ve anti-inflamatuar özelliklere sahiptir [155]. MM, önleyici tedavi edici ve postoperatif bakım için kullanımları olan çok işlevli bir ilaç olarak kabul edildi. MM'nin başlıca klinik belirtileri sıtma ve methemoglobinemi ile başa çıkmak için kullanılır. MM, deri, ahşap ve pamuk boyama için tekstil endüstrisinde geniş çapta uygulanmakta ve ayrıca farmasötik üretimlerde de kullanılmaktadır. MM, insanlar üzerinde kalp atış hızında artış, mide bulantısı, göz ve cilt tahrişi ve kusma gibi tehlikeli etkilere neden olmaktadır. MM ve diğer organik kirleticileri içeren atık suların gerçek kullanımı için tüm dünyada her zaman ana endişe kaynağı olmuştur. Brilliant green (BG) biyolojik, deri ve tekstil endüstrilerinde kullanılan bir trifenilmetan boyadır [156]. Bununla birlikte, BG suda bulunur ve insanlar üzerinde zıt etkilere sahiptir ve hipertansiyon, böbrek, akciğer ve kalp ile ilgili sorunlara neden olabilir. Canlı bedenler için kanserojen olabilir [157]. Malakit Yeşili (MG), ($C_{23}H_{26}N_2O$) formülüne sahip katyonik bir boyadır ve lökomalaşi yeşilinin yanı sıra çeşitli formlarda (malakit yeşili) bulunur. MG boyası bir tür trifenilmetan olup deri, kâğıt, akrilik, ipek, seramik, naylon, gıda, tekstil endüstrilerinde renklendirici, gargara ve diş plağı boyası olarak kullanılır [158]. MG boyası aynı zamanda çok düşük seviyelerde bile su faunası ve canlıları için toksik bir maddedir. MG boyasının kullanımı birçok ülkede yasaklanmıştır ayrıca ABD Gıda ve İlaç İdaresi tarafından kullanılmasına izin verilmemektedir, ancak ucuz maliyetle hazır bulunması ayrıca çok etkili olması sebebiyle dünyanın çeşitli bölgelerinde halen uygulanmaktadır [159].

3.8. Adsorpsiyon ve Degradasyona Akıllı ve Yenilikçi Çözüm Olarak Yapay Sinir Ağları (YSA)

Deneyisel tasarım, bir problemin istatistiksel modellemesi ve sistematik analizi için uygulanmaktadır. İstenen yanıtların veya çıktı kriterlerinin girdi değişkenleri yada faktörleri ile optimize edildiği durumlardan oluşmaktadır. Bir tanesi Ampirik modelleme için olarak Yapay Sinir Ağları (YSA), lider süreçler geliştirmek, iyileştirmek için belirleyici bir sıralı teknik olarak kabul edilebilir [160].

Yeni ürünlerin tasarımı ve formülasyonu ve performanslarının iyileştirilmesi. En büyük avantajı YSA'nın her denemede bir değişkenin geleneksel zaman alanı yaklaşımına göre en önemli avantajı olarak sürecin daha hızlı ve sistematik bir şekilde incelenmesi için gereken deneysel çalışma sayısı eşzamanlı ve değişkenlerin etkileşimi de dahil olmak üzere seçilmiş tepki parametreleri için değişkenlerdir. Bir tanesi YSA'nın en büyük avantajı, birden fazla deneysel parametrenin optimizasyonuna izin vermesidir. Az sayıda deneysel çalışma gerçekleştirerek süreç yanıtı üzerinde bir etkiye sahip olabilir. Box-Behnken tasarımı, farklı parametre kombinasyonlarının etkileşiminin etkisini araştırmak için bir deneysel tasarım modeli olarak benimsenen YSA modelinin en yaygın kullanılan kombinasyon tasarımı örneğidir [160, 161].

Bu tez de yapılan çalışmamızda, en önemli boyalardan biri olan metilen mavisinin adsorpsiyonunda etkili olan proses parametrelerini optimize etmek için YSA uygulanmıştır.

Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi ve optimum koşullar altında maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için YSA yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntem olarak literatürde görülmektedir [162, 163].

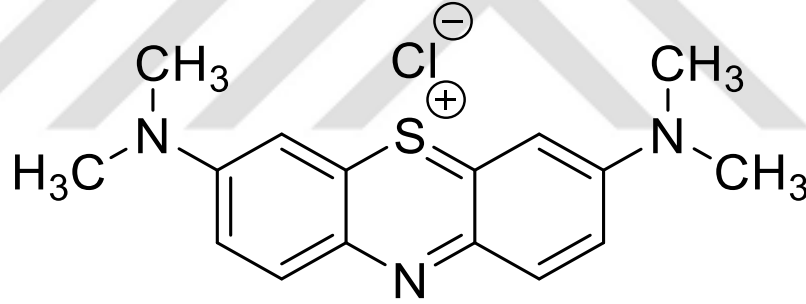
Bu çalışmada, TiO_2 ve ZnO ile modifiye edilmiş Macar ve Türk zeolitlerinin düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanımını araştırmayı ve metilen mavisi adsorpsiyonu için optimum proses parametrelerinin belirlenmesi ayrıca, adsorpsiyon süresi gibi koşulların etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlayan bir yaklaşım geliştirilmesi amaçlanmıştır.



4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çalışmada kullanılan boyar maddenin molekül ağırlığı $319,85 \text{ g mol}^{-1}$ ayrıca molekül formülü ise $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S})$ olan Metilen mavisi Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan bu kimyasallardan Çinko asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), TiO_2 , NaOH , HCl , ve Etanol Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir, Türkiye’den temin edilen Klinoptilolit Manisa (Gördes)’ dan, Macaristan’dan temin edilen Klinoptilolit ise Borsod (Ratka)’ dan temin edilmiştir. Kullanılan destile su (kimyasal direnci: $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) Nüve (model no: NS112) marka cihazdan temin edilmiştir. Çalışma da kullanılan Metilen mavisi boyar maddesinin kimyasal yapısı ise Şekil 4.1. de gösterilmiştir [164].



Şekil 4.1. Metilen mavisinin kimyasal yapısı

4.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan başlıca ekipmanlar, UV-Vis Shimadzu marka (model no: 240. Thermo marka (model no: Orion 3 star) pH metre, Blulab marka (model no: BKHS) Etüv, IKA marka (model no: KS 501) manyetik karıştırıcı, Precisa marka (model no: XB220A) hassas terazi, MICROMERITIC marka (model no: ASAP 2020) BET yüzey alanı ölçüm cihazı Micromeritics marka (model: tristar2), JEOL JSM marka (model no: 6060LV) SEM, RIGAKU marka (model no: D/Max 2200 PC) XRD ve Macaristandaki Panalytical marka XRD, Perkin Elmer marka (model no: Spectrum Two) FTIR. Macaristanda, Jeol marka (model no: JEM2100F) TEM Geçirimli Elektron Mikroskopisi, LP marka (model no: 301) otoklav.

4.3. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılmak üzere 1000 ppm (mg/L) stok olan MM solüsyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan MM stok solüsyonundan saf se ile seyreltilerek 1, 2, 3, 4, 5, 10 mg/L konsantrasyonlarında kalibrasyon solüsyonları hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak boyar madde çözeltileri 100 mg/L şeklinde hazırlanmıştır.

4.4. Kullanılan Hammaddelerin Hazırlanması

ZnO nanopartiküllerinin sentezinde, ilk adımda $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 75 mL damıtılmış su içinde 60 °C'de 15 dakika boyunca sürekli karıştırılarak çözüldü. Bir sonraki adımda, sürekli karıştırılırken, sulu bir 0,3 M NaOH çözeltisi, çözeltinin pH'ı 8'e ulaşana kadar 15 dakika boyunca reaksiyon karışımına damla damla eklendi. NaOH ilavesi çözelti pH'ı 8'e ulaşana kadar devam edildi. Bu işlem sırasında çözeltide beyaz bir çökelti oluştu. 24 saat bekledikten sonra, çökeltiyi çözeltiden ayırmak için reaksiyon karışımı santrifüjlendi. Daha sonra çökelti, safsızlıkların giderilmesi için deiyonize su ile birkaç kez yıkandı. Elde edilen çökelti filtre kâğıdı kullanılarak süzülme ve beyaz çökelti birkaç saat boyunca 80 °C'de kül fırınında kurutuldu. Son olarak, kurutulmuş çökelti 300 °C'de kalsinasyona tabi tutularak beyaz ZnO nanopartikülleri elde edildi. Daha sonra elde edilen ZnO nanopartikülleri 5 g öğütülmüş Macaristan ve Türkiye'den temin edilen zeolitlerin üzerine, 1 g çinko nanoparçacığı 25 mL etanol içinde bir behere yerleştirildi. Çinko kaplı klinoptilolit, 1 saat boyunca 50 derecede ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra elde edildi Çinko kaplı klinoptilolit filtre kâğıdı ile süzölmüş ve 80°C'de birkaç saat boyunca kül fırınında kurutulduktan sonra kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir. TiO_2 kaplı zeolit sentezinde, ilk adımda 5 g öğütölmüş Macaristan ve Türkiye'den temin edilen zeolitlerin üzerine, 1 g TiO_2 25 mL etanol içinde bir behere yerleştirildi. TiO_2 kaplı klinoptilolit, 1 saat boyunca 50 derecede ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra elde edildi TiO_2 kaplı klinoptilolit ISOLAB 106.01.110 filtre kâğıdı ile süzölmüş ve 80°C'de birkaç saat boyunca kül fırınında kurutulduktan sonra kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir [165].

4.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli banyo sisteminde gerçekleştirilmiştir. 1000 mg /L⁻¹ stok MM solüsyonu hazırlanmıştır. Stok çözeltiler deiyonize su ile seyreltilmiştir

ayrıca standart çözeltiler ($1-5 \text{ mg /L}^{-1}$) ve çalışma çözeltileri ($50-500 \text{ mg /L}^{-1}$) hazırlanmıştır (kimyasal direnç: $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). MM solüsyonlarının pH ayarlamaları için $0,1 \text{ M NaOH}$ veya $0,1 \text{ M HCl}$ solüsyonları kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltideki MM konsantrasyonu 665 nm dalga boyunda bir spektrofotometre (Shimadzu UV-Vis 1240) ile 3 tekrarlı ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda temas süresi ($5-300 \text{ dk}$), başlangıç pH değerleri ($2-9$), adsorbent dozu ($0,05-0,5 \text{ g /L}^{-1}$), sıcaklık ($298-318 \text{ K}$), başlangıç MM konsantrasyonu (100 mg /L^{-1}), temas süresi ($5-300 \text{ dk}$) gibi parametrelerin etkileri ölçülmüş ve optimum değerler belirlenmiştir. ZnO ve TiO_2 kaplı zeolitlerin kompozitinin MM adsorpsiyon verimliliği, Denklem 4.1 ve 4.2 ile hesaplanmıştır. Denklemler sırasıyla 4.1 ve 4.2 eşitlikte gösterilmiştir [164].

$$qe = \left(\frac{C_0 - C_e}{w} \right) \cdot m \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Giderim} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

qe : Adsorbe olan metil mavisi miktarı (mg/g)

C_0 : Metil mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorplanmadan kalan metil mavisimiktarı (mg/L)

w : ZnO ve TiO_2 kaplı zeolit miktarı (g)

m : Çözelti hacmi (g)' dir.

4.6. PH'ın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Deneyde hazırlanan ZnO ve TiO_2 kaplı zeolitlerin sulu çözeltiden MM adsorpsiyonuna pH etkisini incelemek dolayısıyla, 50 mg/L 100 mL MM çözeltisine $0,1 \text{ g}$ ZnO ve TiO_2 kaplı zeolitlerin numunesi eklendi ve ayrıca 100 mg/L 100 mL metil mavisi çözeltisine ve 150 mg/L 100 mL MM çözeltisine ve 200 mg/L 100 mL metil mavisi çözeltisine $0,1 \text{ g}$ ZnO ve TiO_2 kaplı zeolitlerin numunesi eklenerek, çözeltiler 250 mL 'lik erlenler içerisine bırakıldı ve $0,1 \text{ M NaOH}$ ve $0,1 \text{ M HCl}$ çözeltileri yardımıyla ($3-10$) pH larına ayarlandı. Her biri numaralandırılmış olan erlenler oda sıcaklığında 60 dakika süreyle karıştırıcıya bırakıldıktan sonra 250 mL 'lik balon joje içerisine süzgeç kâğıdı ile süzüldü, numuneler alındıktan sonra spektrofotometrede sonuçlar tayin edildi.

4.7. Madde Miktarının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Çalışmamızda değişik miktarlardaki ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitlerin ve farklı konsantrasyonlardaki MM çözeltisinin adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Deneylerde 0,1-1 g ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitler kullanılmıştır. Maddelerin herbiri (50-200) mg/L olan MM çözeltileri içine ilave edilmiştir. Oluşturulan karışımlar numaralandırılarak erlenler içerisine bırakıldıktan sonra 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri yardımıyla pH 7-8'e ayarlandı. Numaralı olan erlenler oda sıcaklığında 60 dakika boyunca karıştırıcıya bırakıldı ve sonrasında 250 mL'lik balon joje içerisine mavi bantlı süzgeç kâğıdıyla süzüldü, numuneler alındıktan sonra spektrofotometrede sonuçlar tayin edildi.

4.8. Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini tayin etmek için 0,1 g ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitler pH 7-8 aralığında 50-200 mg/L konsantrasyonundaki 100 mL MM çözeltilerine eklendi. Numaralı erlenler 298K, 303K 308K ve 318K' de 60 dakika karıştırıcıda durduktan sonra süzgeç kâğıdı yardımıyla 100 mL lik balon jojelere süzüldü ve aktarıldı. Alınan örnekler spektrofotometrede tayin edildi.

4.9. Süre ve Işık kaynaklarının Degradasyon Üzerine Etkisi

ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitlerin çözeltileri karanlık bir kabinde 0-300 dakika boyunca 15 W lük UV lambaya 366 nm UV ışığa maruz bırakıldı. UV ışını ve güneş ışınının boya bozunmasına etkilerinin farkını görebilmek için aynı şekilde ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitlerin çözeltileri 0-300 dakika boyunca güneş ışınına maruz bırakıldı. Daha sonra başlangıçtan itibaren her 5 dakikada bir alınan alınan örnekler spektrofotometrede sonuçlara bakıldı. ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitlerin kompozitinin MM boya bozunması % verimliliği, Denklem 4.3 ile hesaplanmıştır. Denklemler sırasıyla 4.3 eşitliğinde aşağıda gösterilmiştir.

$$\% Fotodegrasyon = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

C₀: MM başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_t: Zamandaki MM miktarı (mg/L)

4.10. Desorpsiyon Çalışmaları

Elde edilen ZnO ve TiO₂ kaplı zeolitlerin yüzeylerinde tutunmuş olan MM' i geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasına dair daha fazla bilgi edinmek için, 0,05, 0,1, 0,2 M 100 mL NaOH çözeltileri ile desorpsiyon çalışmalarına devam edildi. Bu işlem boyunca NaOH çözeltilerine 0,2 g ZnO ve TiO₂ kaplı zeolit kompozitleri eklendi, pH 7-8'e ayarlandı, 150 rpm çalkalama hızında, 298K sıcaklığında 60 dakika boyunca çalkalandı. Numaralı erlenler 100 mL'lik balon jojelere süzülüp ardından UV-Vis spektrofotometrede sonuçlar tayin edildi. Ardından, adsorplayıcılar MM çözeltisinden ayrılarak, destile su ile yıkanıp 298K oda sıcaklığında bir gün boyunca kurumaya bırakıldı. Kurutulan adsorplayıcıdan desorpsiyon döngüsünün 7 kez tekrarlanmasında aynı işlemlerle devam ederek UV-Vis spektrofotometresinde sonuçlar tayin edildi ve yapılan ölçümlerle adsorpsiyon ve desorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır. Çözeltideki MM desorpsiyon miktar yüzdesi aşağıda bulunan eşitlik kullanılarak hesaplaması yapılmıştır (Eşitlik 4.4).

$$\% D = \left(\frac{C_d}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (4.4)$$

C_d: MM desorpsiyon sürecindeki denge konsantrasyonu (mg/L)

C_a: MM adsorpsiyon sürecindeki denge konsantrasyonu (mg/L)

4.11. Yapay Zeka çalışmaları

ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ile sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu üzerine deneysel parametrelerin (pH'ı, temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorban miktarı, sıcaklık) etkileriyle beraber incelenerek YSA modelleri geliştirilmiştir. Geliştirilen YSA modelinin giriş ve çıkış katmanlarındaki işlem elemanı sayısı, problemin geometrisine bağlı olarak oluşturulmuştur. MM adsorpsiyon deneyleri için uygulanan YSA modelinin girdi katmanında adsorbat konsantrasyonu, temas süresi başlangıç sıcaklık, adsorbent miktarı, pH bilgilerini içeren beş işlem elemanı, çıktı katmanında ise ayrıca adsorpsiyon % verilerini içeren bir işlem elemanı bulunmaktadır. Gizli katman ve bu katmanlardaki işlem elemanı sayısı deneme-yanılma yöntemiyle belirlenmektedir. MATLAB 2008a sürümündeki Neural Fitting Tool araç kutusu bir gizli katman kullanmakta ayrıca gizli katmandaki nöron sayısını da değiştirebilmektedir. Nöron sayısını belirlemek amacıyla literatürde kullanılan deneme-yanılma yöntemi kullanılmıştır. Gizli katmanda sigmoid transfer

fonksiyonu (tang), çıkış katmanında ise doğrusal transfer fonksiyonu (purely) kullanılmıştır. Giriş matrisi [G] ve çıkış vektörü {C} deneylerden elde edilen verilerden oluşturulmuştur. Giriş ve çıkış verileri normalizasyon tekniği kullanılarak ağa tanıtılı ve çıkışların ölçeklendirilmesinde (normalize edilmesinde) kullanılır. Bu eşitlik, Eşitlik (4.5)' de aşağıda gösterilmiştir [166]. Beş farklı girdi katmanına ve nöron olarak bilinen tek çıktı katmanına dayanan gizli YSA modeli ile modelleme yapılmıştır. Tüm veriler rastgele üç kategoriye ayrılmıştır: öğrenme, doğrulama ve test, Öğrenme veri seti YSA modelini eğitmek için kullanılmıştır. Test veri seti, YSA modelinin tahmin yeteneklerini değerlendirmek için kullanılmıştır. YSA modelinin sonucu performans kriterleri kullanılarak değerlendirilmiştir. YSA modelinin sonucu ortalama karesel hata (MSE) ve belirleme katsayısıdır (R^2) [166]. Giriş ve çıkışların ölçeklendirilmesinde (normalleştirilmesinde) kullanılan formül Eşitlik (4.5)' de aşağıda gösterilmiştir.

$$A = 0.8 \left[\frac{(X) - \min(X)}{\max(X) - \min(X)} \right] + 0.1 \quad (4.5)$$

A: YSA sonucu

X: Girdi veya çıktı değişkeni

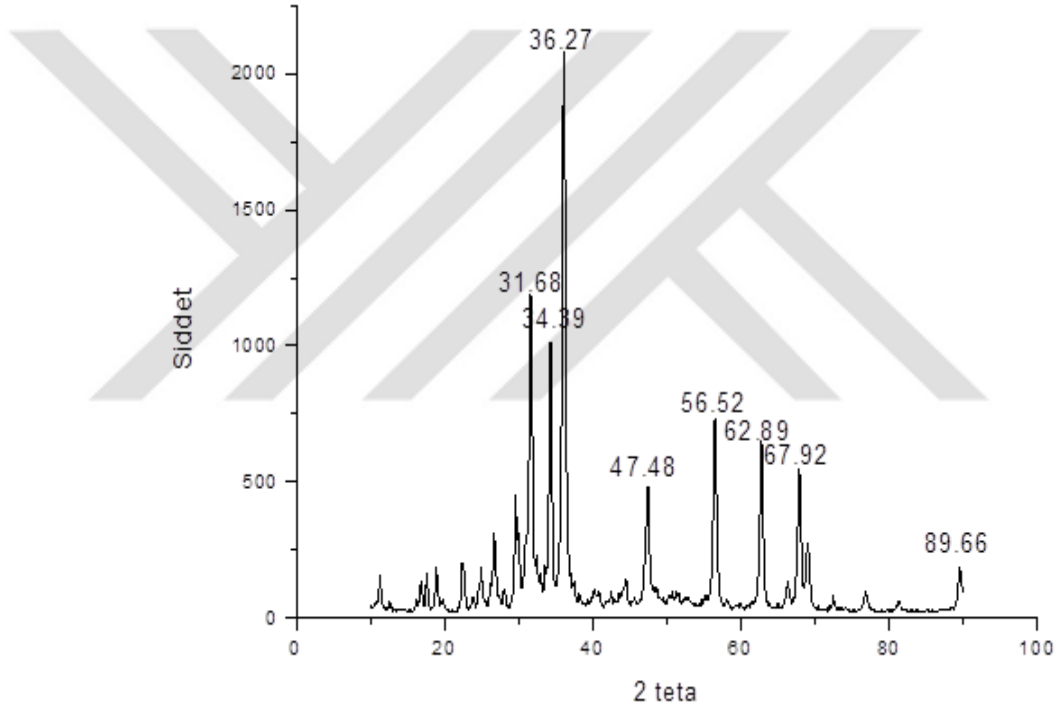
min X: Minimum girdi değişkeni

max X: Maximum girdi değişkeni

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

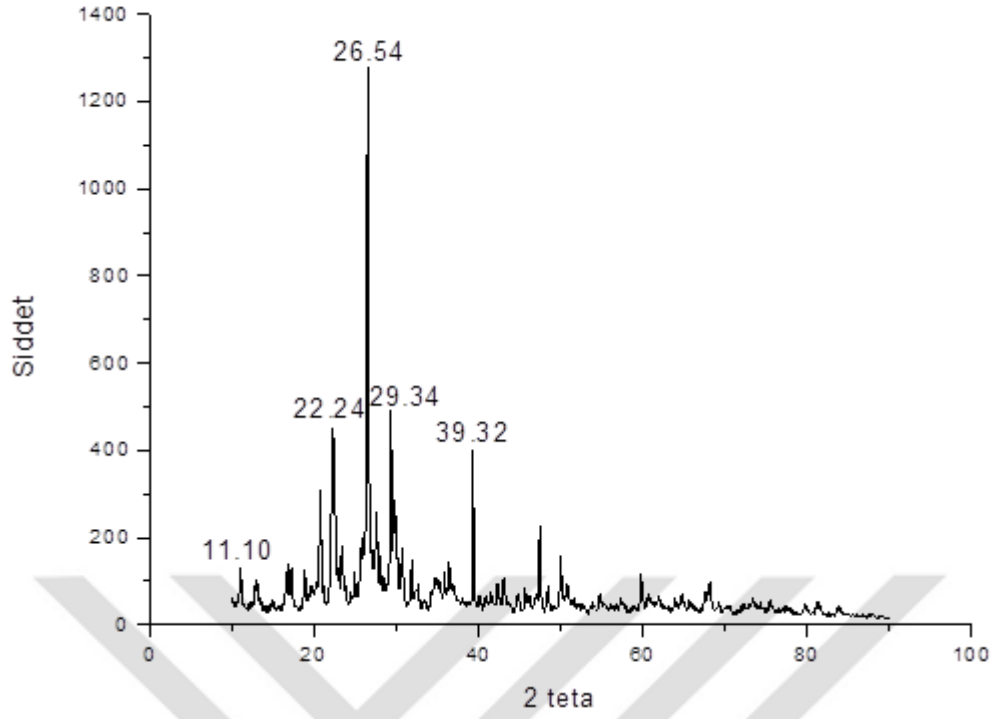
5.1. XRD Sonuçları

Çinko nanopartikül, TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ ve ZnO-MZ'ye ait toz haldeki örneklerin kristal yapılarını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen kırınım desenleri Şekil 5.1-5.7 arasında XRD spektrumu ile verilmiştir.

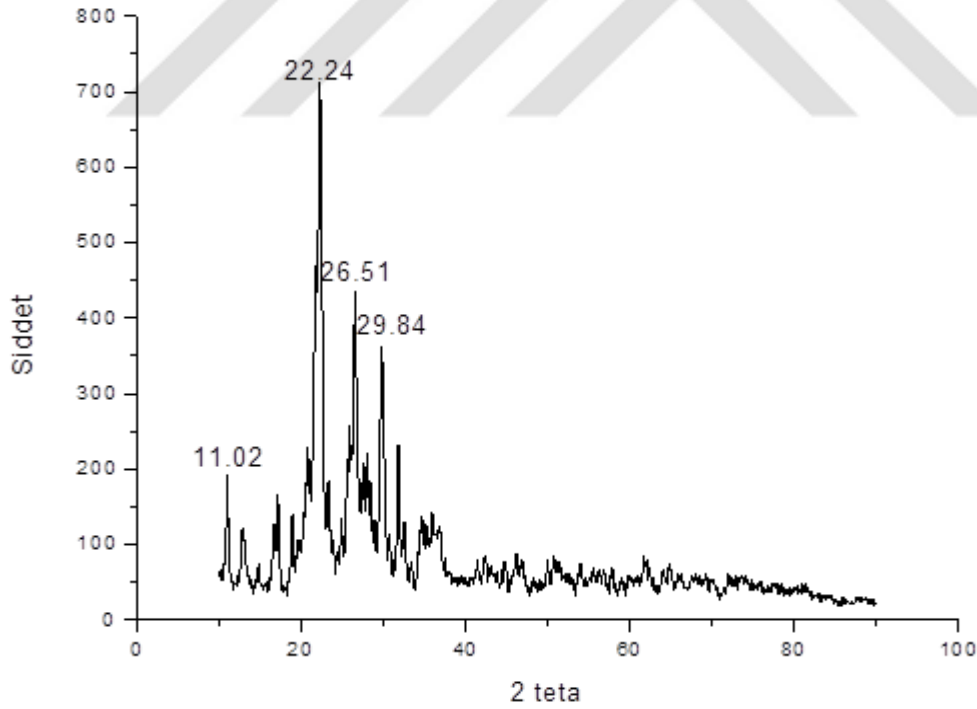


Şekil 5.1. ZnO nanopartikül XRD spektrumu

Şekil 5.1.'de yer alan XRD spektrumu incelendiğinde ZnO nanopartikülün 2θ karakteristik yansıma pikleri ve ayrıca XRD sonucumuzda aynı şekilde sonuçlanan 31,68°, 34,39°, 36,27°, 47,48°, 56,52°, 62,89°, 67,92°, 89,66° 'de görülmüştür. Şekil 5.1.'de ZnO nanopartikülün keskin pikler gösterdiği açıkça görülmektedir. 31,68°, 34,39°, 36,27°, 47,48°, 56,52°, 62,89°, 67,92°, 89,66° Görülen bu keskin pikler ZnO-NP'nin hegzagonal yapıda olduğunu göstermektedir. Literatürdeki diğer sonuçlarda bulunan 30°, 40° ve 50° li keski pikler deki sonuçlar aynı bulunarak bu durumu desteklemektedir [167].



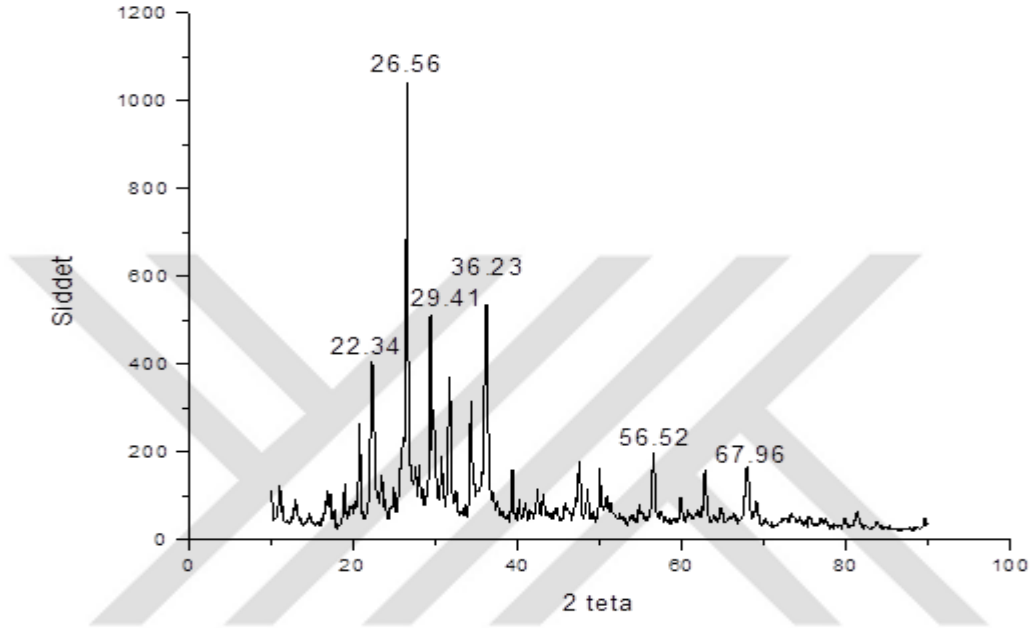
Şekil 5.2. TZ XRD spektrumu



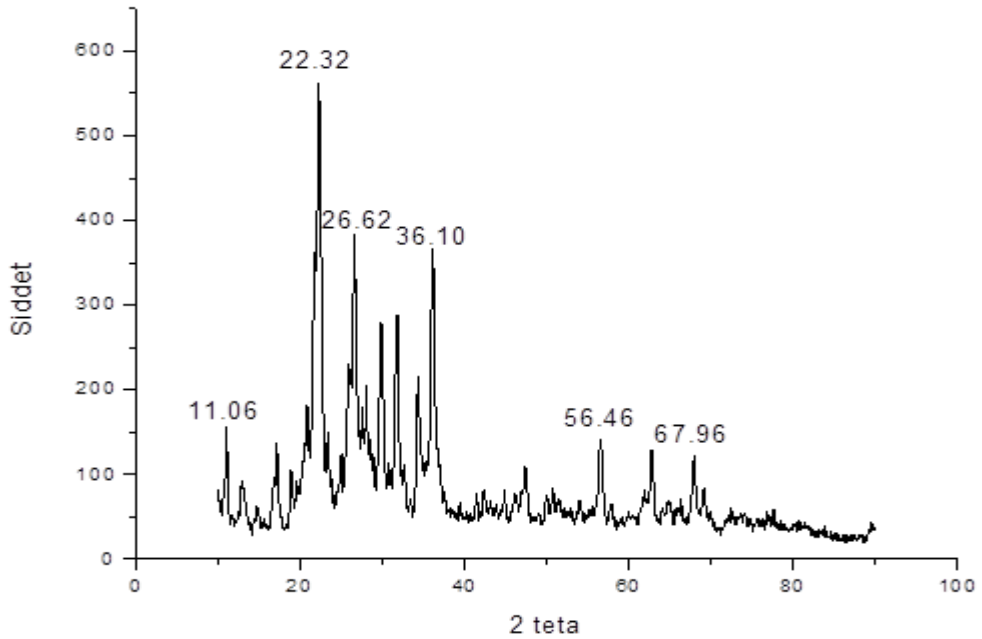
Şekil 5.3. MZ XRD spektrumu

Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.' lerde gösterilen XRD spektrumları incelendiğinde 2 θ karakteristik yansıma pikleri 11,02°, 11,10°, 22,24°, 26,51°, 26,54°, 29,34°, 29,84°, 39,32° 'de görülmektedir. Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.' de Türk-Macar zeolitlerinin keskin

pikler gösterdiği gözlemlenmektedir. Bu keskin pikler zeolitin yüksek kristalinite yapıda olduğuna işaret etmektedir. Fark olarak ise macar zeolitinin 22.24° de keskin pik gösterdiği ve türk zeolitinin ise 26.54° de keskin pik gösterdiği görülmektedir. Literatürdeki sonuçlarda bulunan 9,768°, 11,105°, 13,220°, 16,796°, 18,894°, 20,762°, 22,247°, 22,615°, 25,930°, 26,547°, 28,040°, 29,885°, 31,861°, 32,580°, 36,451°, ve 50,051° bu durumu desteklemektedir [168, 169].

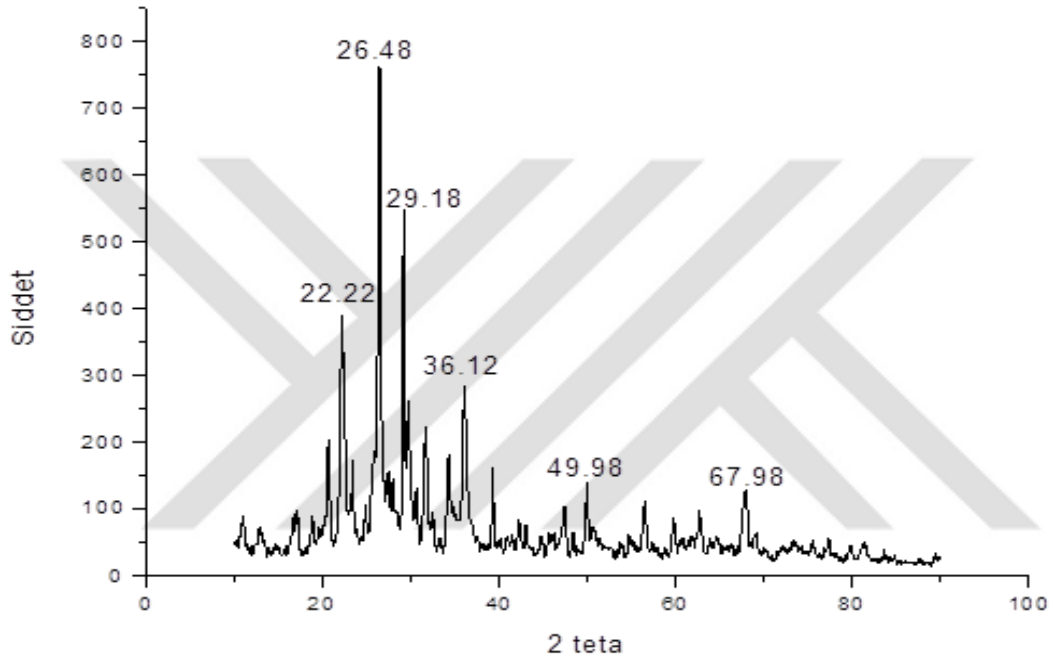


Şekil 5.4. ZnO-TZ ait XRD spektrumu

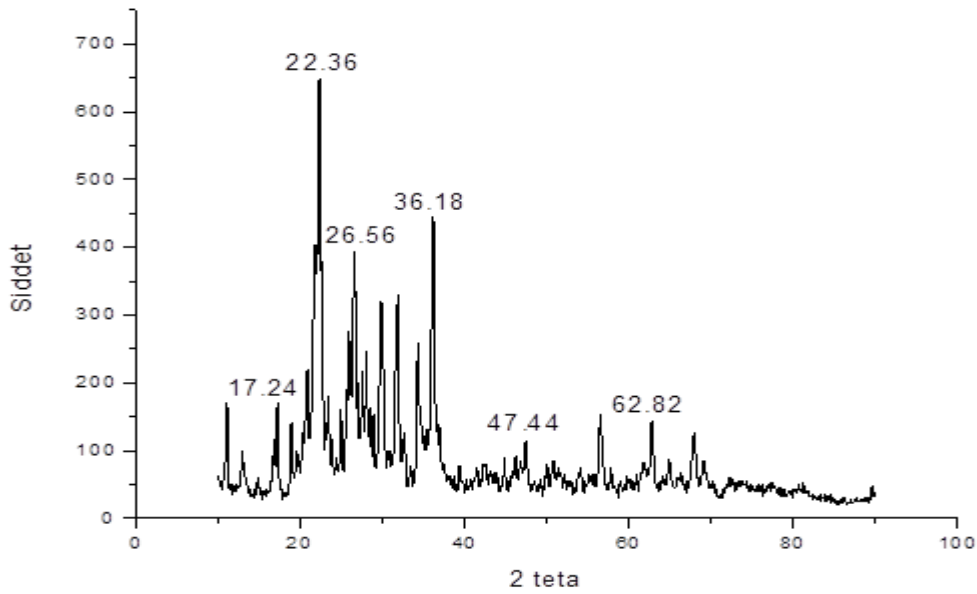


Şekil 5.5. ZnO-MZ ait XRD spektrumu

Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.' de görülen ZnO-TZ ve ZnO-MZ' lerin 2θ karakteristik yansıma pikleri 11,06°, 22,32°, 22,34°, 26,56°, 26,62°, 29,41°, 36,10°, 36,23°, 56,46°, 56,52°, 67,96° vermiştir. 30°, 50° ve 60° tipik çinko oksit kırılma pikleridir. Tayin edilen pikler kompozit maddelerin yapısındaki zeolit ve çinko oksitin birleşmesi sonucu kaplandıktan sonra, amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Durum incelendiğinde maddelerin yapısında bozulma olmadığı ayrıca kaplandığı gözlenmektedir. Literatürdeki diğer sonuçlarda bu durumu desteklemektedir [167-170].



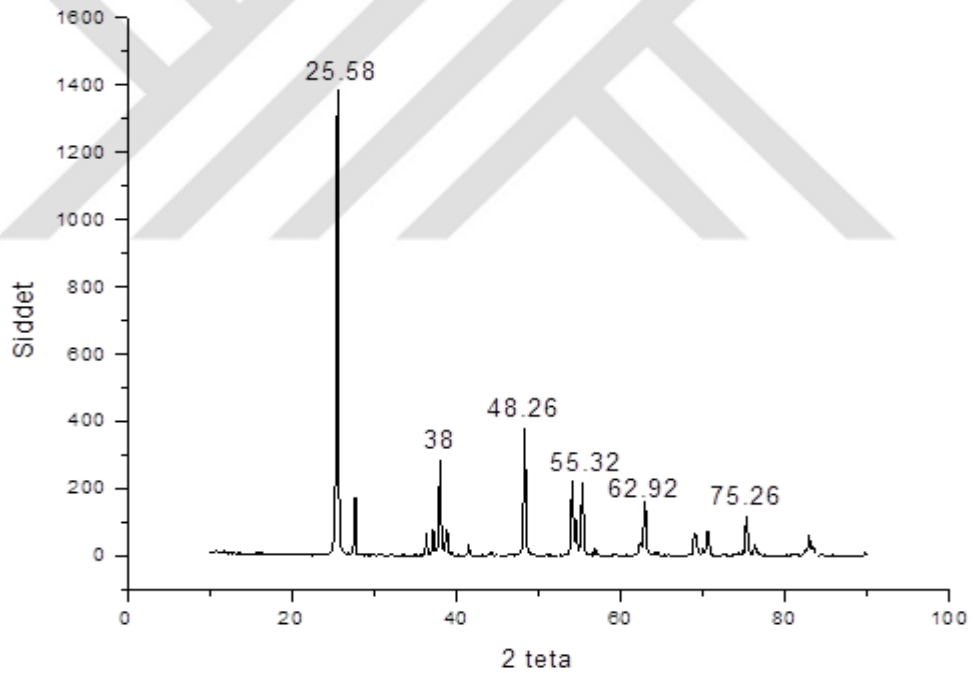
Şekil 5.6. Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ ait XRD spektrumu



Şekil 5.7. Adsorpsiyon sonrası ZnO-MZ ait XRD spektrumu

Şekil 5.6. ve 5.7.'de görüldüğü üzere adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ ve ZnO-MZ' lerin 2θ karakteristik yansıma pikleri 20° , 30° , 50° ve 60° çinko ve zeolit için kırılma pikleridir [167- 170]. ZnO-TZ' de $22,22^\circ$, $26,48^\circ$, $29,18^\circ$, $36,12^\circ$, $49,98^\circ$, $67,98^\circ$ ve ZnO-MZ' de $17,24^\circ$, $22,36^\circ$, $26,56^\circ$, $36,18^\circ$, $47,44^\circ$, $62,82^\circ$ de görülen bu pikler kompozitin yapısındaki çinko ve zeolitin birleşmesinin etkisi yüzünden, şiddet değerlerinin azaldığını ayrıca kompozitin oluştuğunu göstermektedir. Durum incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik göstermediği gözlenmektedir. Literatürdeki diğer sonuçlarda da piklerde şiddet değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir ve literatürle karşılaştırıldığında bu durumu desteklemektedir [166- 171].

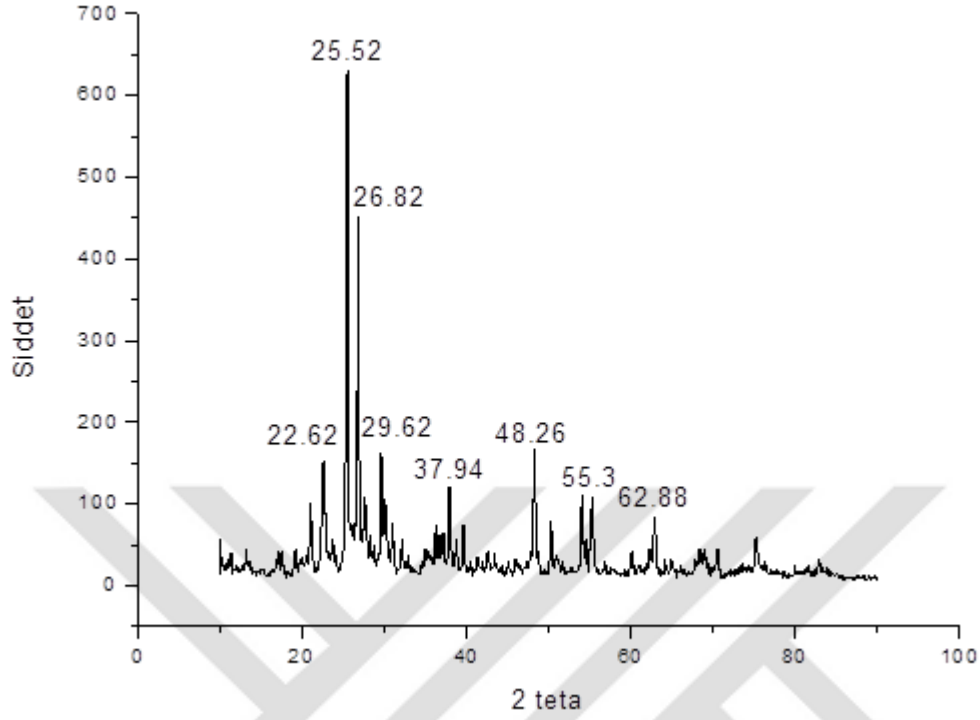
TiO₂, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ, adsorpsiyon sonrası TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ' lerin toz halindeki örneklerinin kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Tayin edilen XRD spektrumu ile sırasıyla Şekil 5.8., 5.9. ve 5.10.' da verilmiştir.



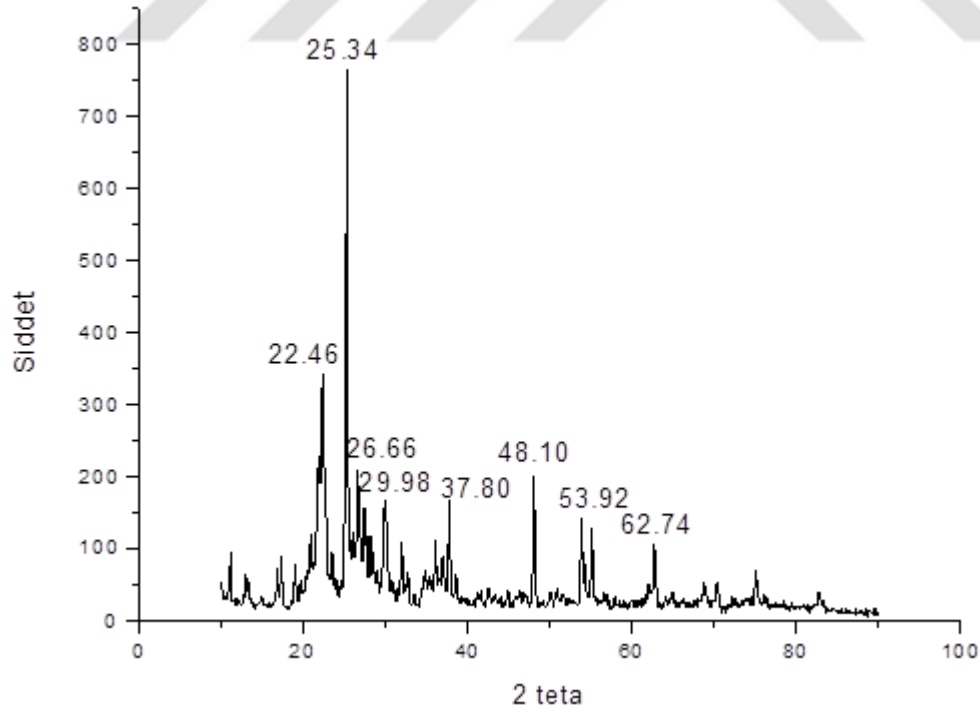
Şekil 5.8. TiO₂ XRD spektrumu

Şekil 5.8.' de TiO₂ XRD spektrumundaki diffraksiyon pikleri, daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olan anataz fazındaki yani TiO₂'nin karakteristik pikleri ile ilişkilendirilmiştir. TiO₂ diffraksiyon pikleri $25,58^\circ$, 38° , $48,26^\circ$, $55,32^\circ$, $62,92^\circ$ ve $75,26^\circ$ de ortaya çıktı. Bu durum incelendiğinde literatürdeki sonuçlarda bulunan $25,23^\circ$, $37,71^\circ$, $47,72^\circ$, $54,16^\circ$, $55,32^\circ$ ve $62,54^\circ$ TiO₂ pikleri de

durumu desteklemektedir ve literatürden farklı sonuç bulunmadığı gözlemlenmiştir. [171].



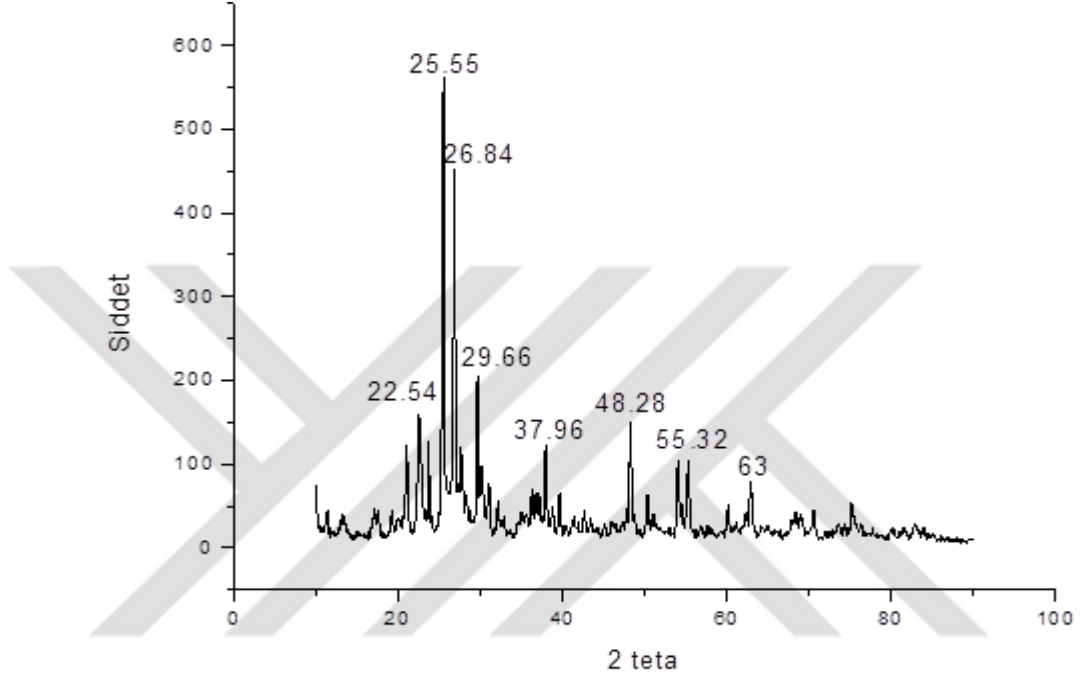
Şekil 5.9. TiO₂-TZ ait XRD spektrumu



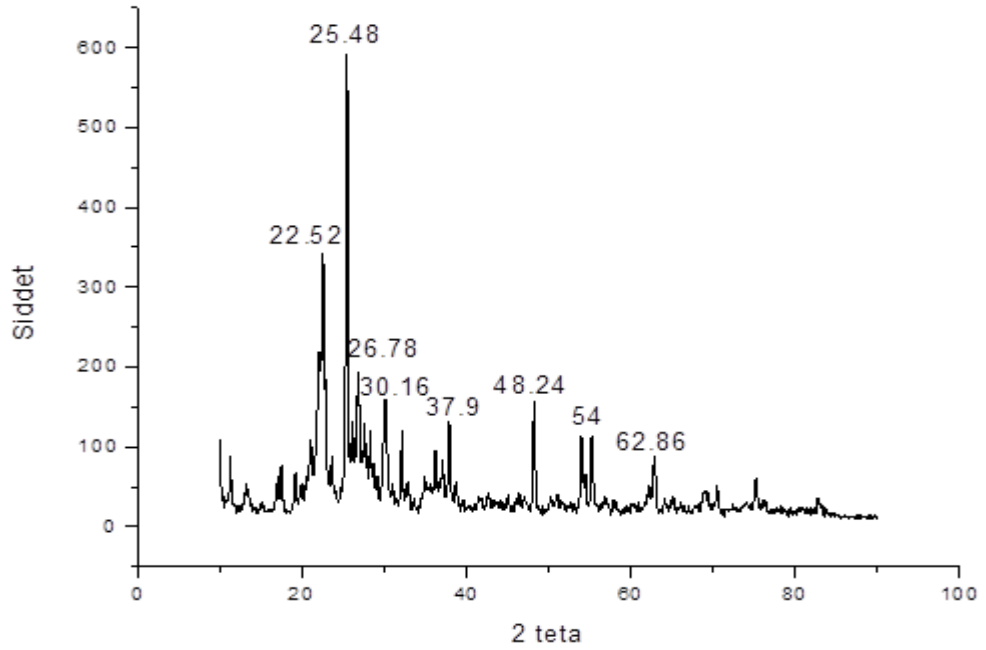
Şekil 5.10. TiO₂-MZ ait XRD spektrumu

Şekil 5.9. ve Şekil 5.10.'de bulunan TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ait XRD spektrumlarındaki diffraksiyon pikleri anataz fazındaki TiO₂'nin karakteristik pikleri ile

ilişkilendirilmiştir. Diffraksiyon pikleri 22,62°, 25,52°, 26,82°, 29,62° ve 37,94° de ortaya çıktı. 48,26°, 55,3° ve 62,88° de ise zeolitlerin kırılma pikleridir. Tayin edilen pikler kompozitin yapısındaki TiO₂ ve zeolit birleşmesiyle beraber şiddet değerlerinin azaldığını ayrıca oluşan kompozitin başarılı şekilde zentezlendiğini göstermektedir. Durum incelendiğinde literatürdeki sonuçlarda desteklemektedir [167, 171].



Şekil 5.11. Adsorpsiyon sonrası TiO₂-TZ ait XRD spektrumu

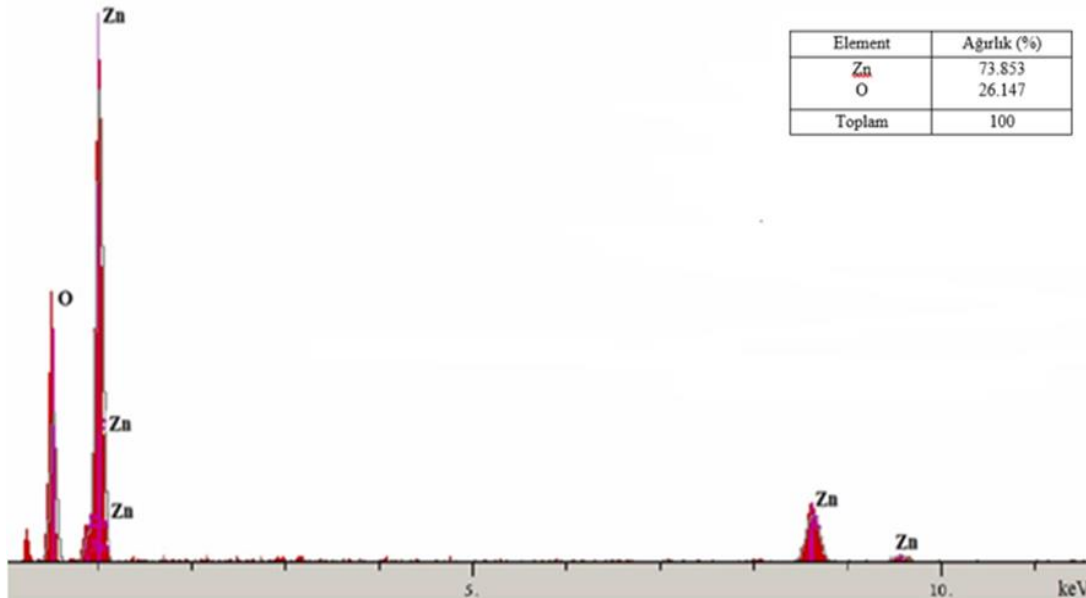


Şekil 5.12. Adsorpsiyon sonrası TiO₂-MZ ait XRD spektrumu

Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de görülen adsorpsiyon sonrası $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ ' lerin 2 θ karakteristik yansıma pikleri 20°, 30°, 40°, 50° ve 60° TiO_2 ve zeolit için kırılma pikleridir [167, 171]. Adsorpsiyon sonrası $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ' de 22,54°, 25,55°, 26,84°, 29,66°, 37,96°, 48,28°, 55,32° ve 63° görülen bu pikler ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ ' de görülen 22,52°, 25,48°, 26,78°, 30,16°, 37,9°, 48,24°, 54° ve 62,86° pikler kompozitin yapısındaki TiO_2 ve zeolit birleşmesiyle beraber şiddet değerlerinin azaldığını ayrıca oluşan kompozit yapının başarılı olarak sentezlendiğini göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde aktivasyon sonrasında karakteristik bir pik gözükmediği gözlenmiştir. Literatürdeki diğer sonuçlardan farklı bir sonuç göölmemiştir ve literatür sonuçlarında bu durumu desteklemektedir [167, 171].

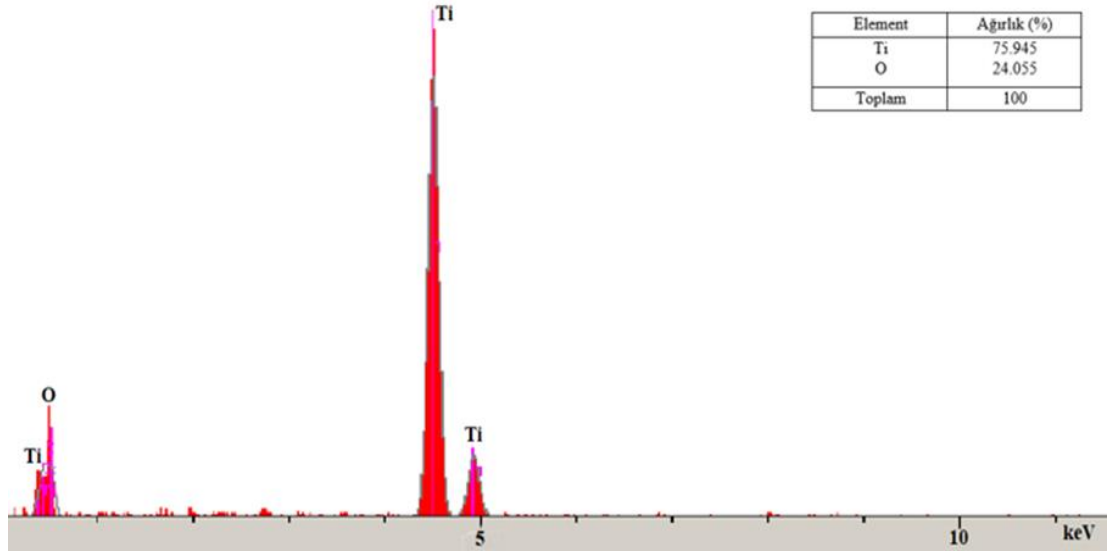
5.2. EDX Analizi

Elementlerin Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopik analizleri yüzde ağırlıklarını belirlemek için yapılmıştır. Aşağıda yer alan Şekil 5.13'te elementlerin ağırlık yüzdeleri ile ZnO-NP'lerin EDX spektrumunu göstermektedir



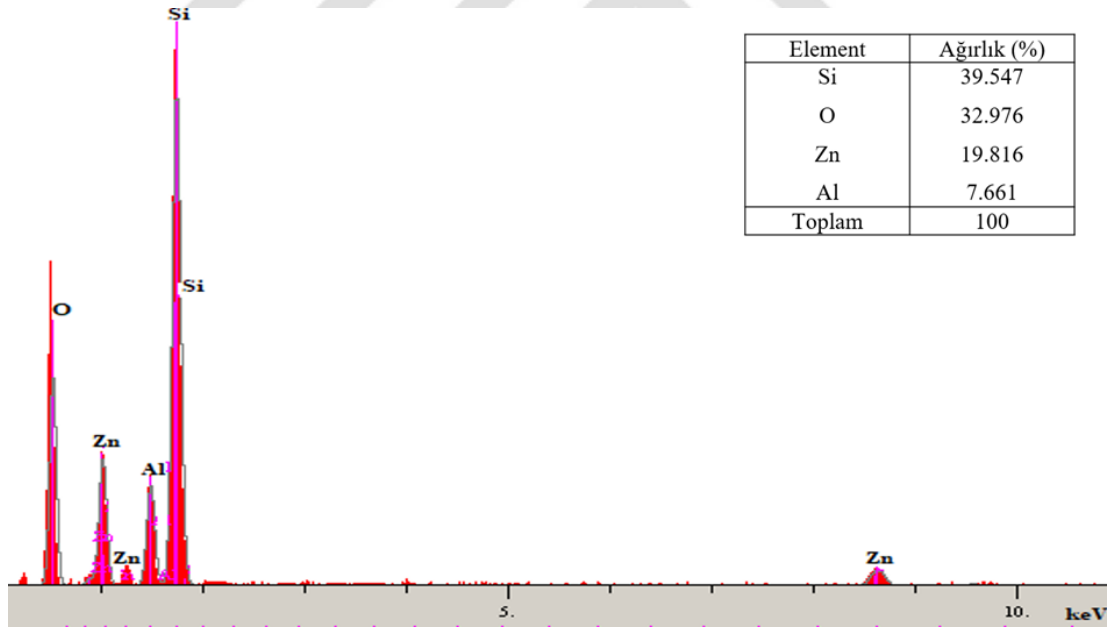
Şekil 5.13. ZnO nanaopartikül EDX grafiği

Şekil 5.13.' de görüldüğü üzere Oksijen (O) %26,15'ini oluştururken, Zn %73,85'ini oluşturmaktadır. Bu EDX verileri, literatürdeki diğer çalışmalarla da [172] tutarlı olarak Zn'nin varlığını doğrulamaktadır.

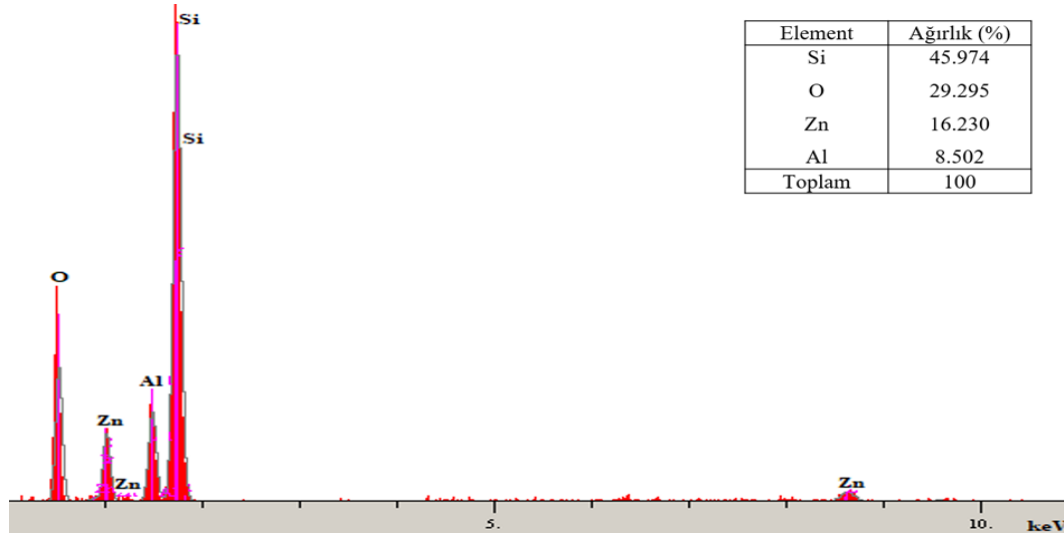


Şekil 5.14. TiO₂ EDX grafiği

Şekil 5.14.'de TiO₂ EDX spektrumu gösterilmektedir. Oksijen (O) %24,055' ini oluştururken Ti %75,945' ini oluşturmaktadır. EDX verileri literatürdeki diğer çalışmalarla tutarlı olarak TiO₂ varlığını doğrulamaktadır [173].

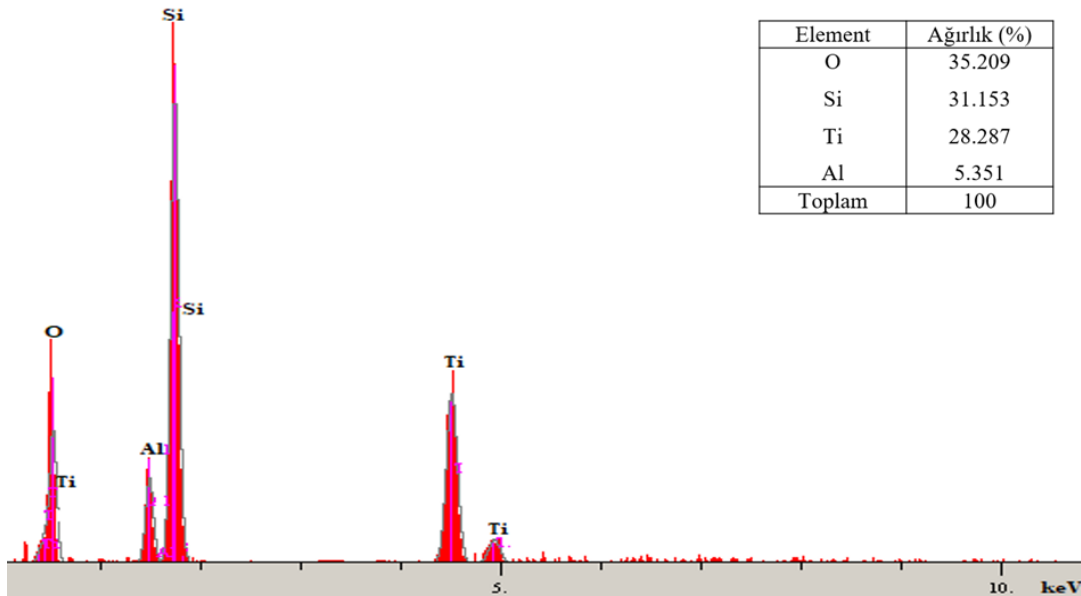


Şekil 5.15. ZnO-TZ EDX grafiği

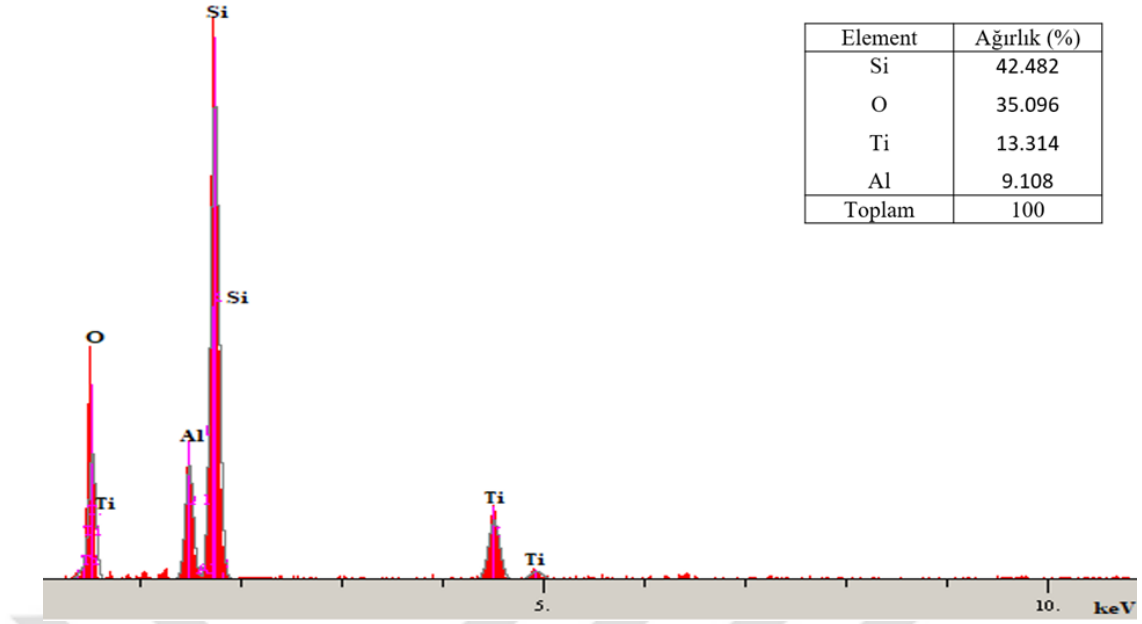


Şekil 5.16. ZnO-MZ EDX grafiği

Şekil 5.15. ve Şekil 5.16.' da elementlerin ağırlık yüzdeleri ile birlikte ZnO-TZ ve ZnO-MZ' lerin EDX spektrumu verilmiştir. ZnO-TZ için Si %39.547, O %32.976, Zn %19.816, Al %7.661 'u oluştururken ZnO-MZ için Si %45.974, O %29.295, Zn %16.230, Al %8.502 'sini oluşturmaktadır. EDX verileri literatürdeki diğer çalışmalarla tutarlı olarak kompozit maddenin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir. [174] Literatürde yapılan diğer çalışma incelendiğinde 2:1 oranında sentezlenen zeolit ve çinkooksit kompozit maddesinin %26 Zn oranı ile 5:1 oranında sentezlenen %16 Zn içeren çalışmamız karşılaştırıldığında sonuçların ve kaplamanın gayet verimli olduğu görülmektedir. [167,168,171].



Şekil 5.17. TiO₂-TZ ait EDX grafiği

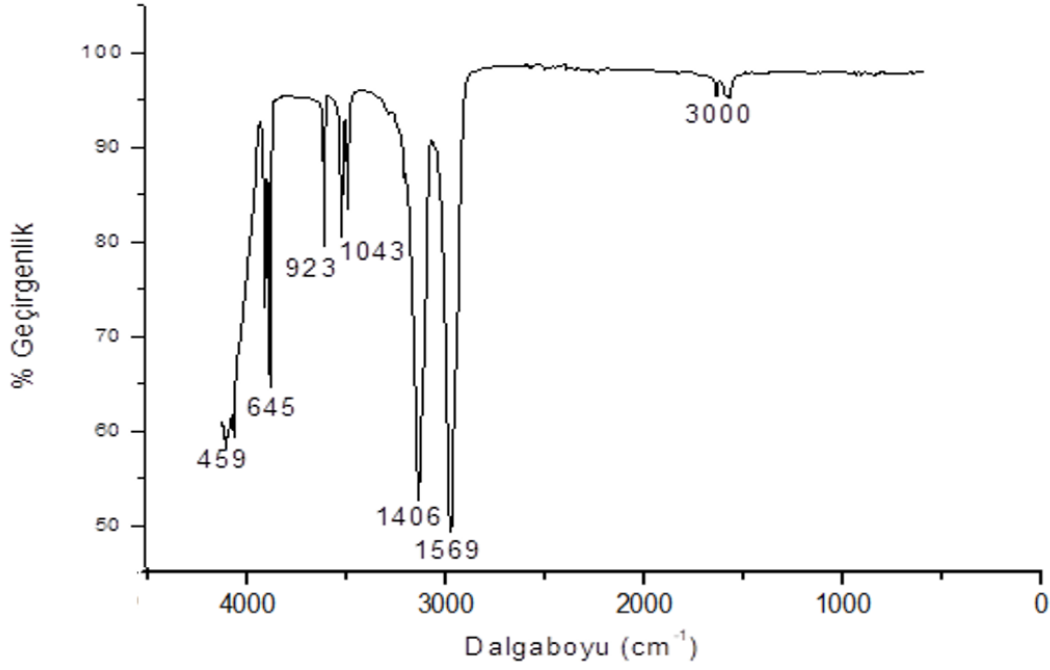


Şekil 5.18. TiO₂-MZ ait EDX grafiği

Şekil 5.17. ve Şekil 5.18.' de elementlerin ağırlık yüzdeleri ile TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ' lerin EDX spektrumu verilmiştir. TiO₂-TZ için O %35.209, Si %31.153, Ti %28.287, Al %5.351' ini oluştururken TiO₂-MZ için Si %42.482, O %35.096, Ti %13.314 ve Al %9.108 oluşturmaktadır. Elde edilen EDX verileri literatür çalışmalarıyla karşılaştırıldığında [4] yapılan çalışmada Ti %11.75 olarak bulunmuştur ve deneyimizin sonuçları tutarlı görülmektedir ve kaplamaların başarılı gerçekleştiğini doğrulamaktadır [167, 171, 173].

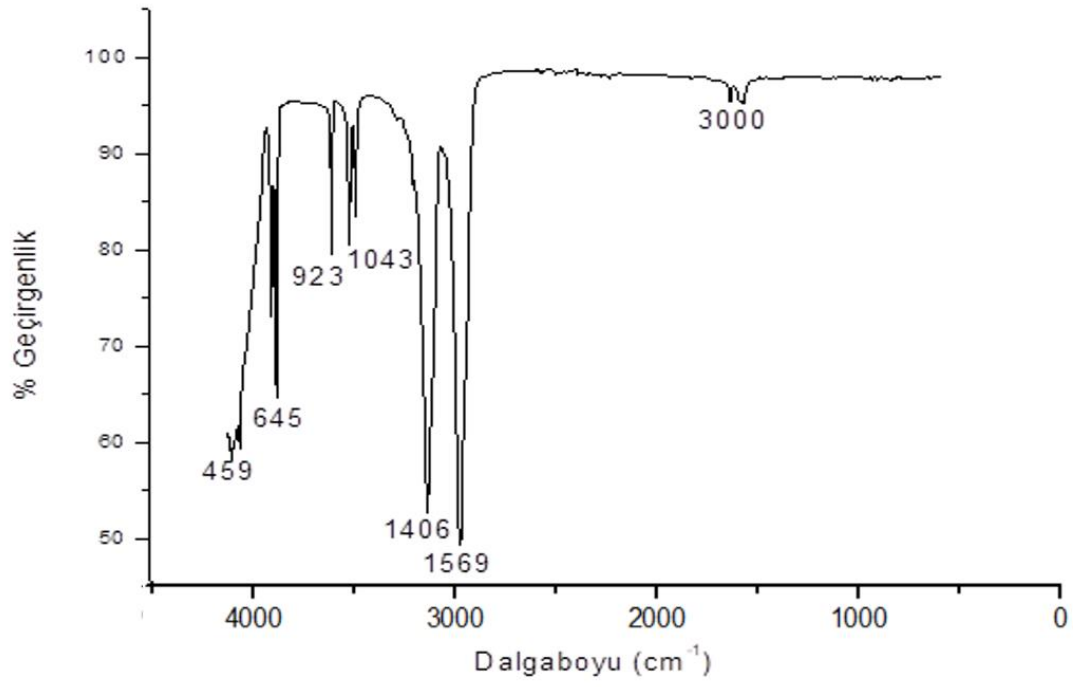
5.3. FTIR Analizi

Çinko nanopartikül, TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ ve ZnO-MZ, TiO₂, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ, Adsorpsiyon sonrası TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ'ye ait toz halindeki örneklerin FTIR analizi sonuçları aşağıda Şekil 5.19.-5.30. arasında gösterilmiştir.

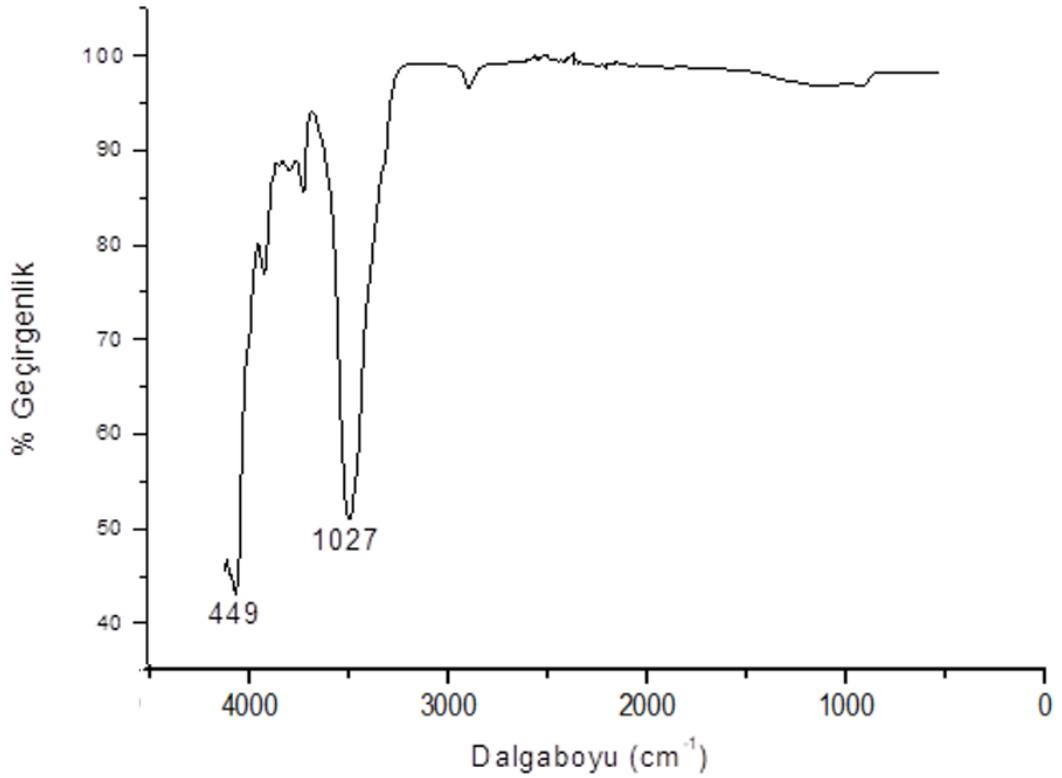


Şekil 5.19. ZnO nanopartikül için FTIR grafiği

Şekil 5.19. 'da görüldüğü üzere spektrumdaki 459 ve 645 cm^{-1} 'deki metal oksit bağının (M-O) titreşimine atfedilebilecek pikler çinko oksit varlığını doğrulamıştır. Bir amin grubunun -C-N gerilmesi 923 ve 1043 cm^{-1} aralığında orta bant ile gösterilmiştir. 1400 ve 1600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında (-COOH) simetrik ve asimetrik gerilme modları bulunmaktadır ayrıca 3000 cm^{-1} de oluşan pik ise C-H gerilme titreşimlerine ait olduğunu göstermektedir. Literatürde verilen çinko nanopartiküle ait FTIR spektrumları incelendiğinde, tayin edilen FTIR spektrumlarının literatürde verilen diğer spektrumlar ile de uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [175, 176].



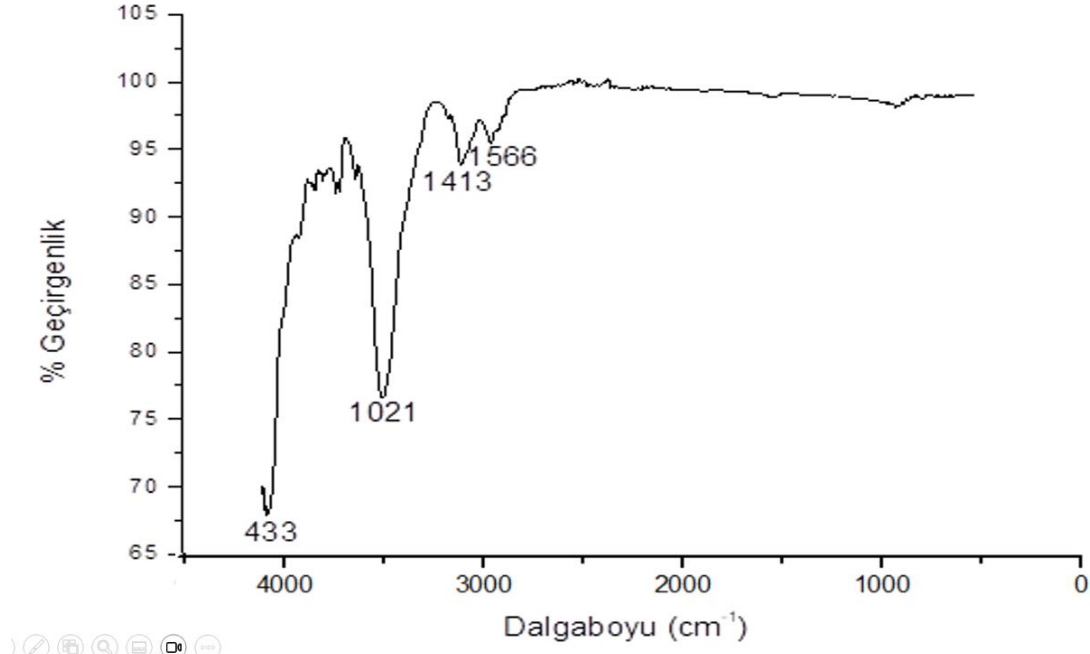
Şekil 5.20. TZ için FTIR grafiği



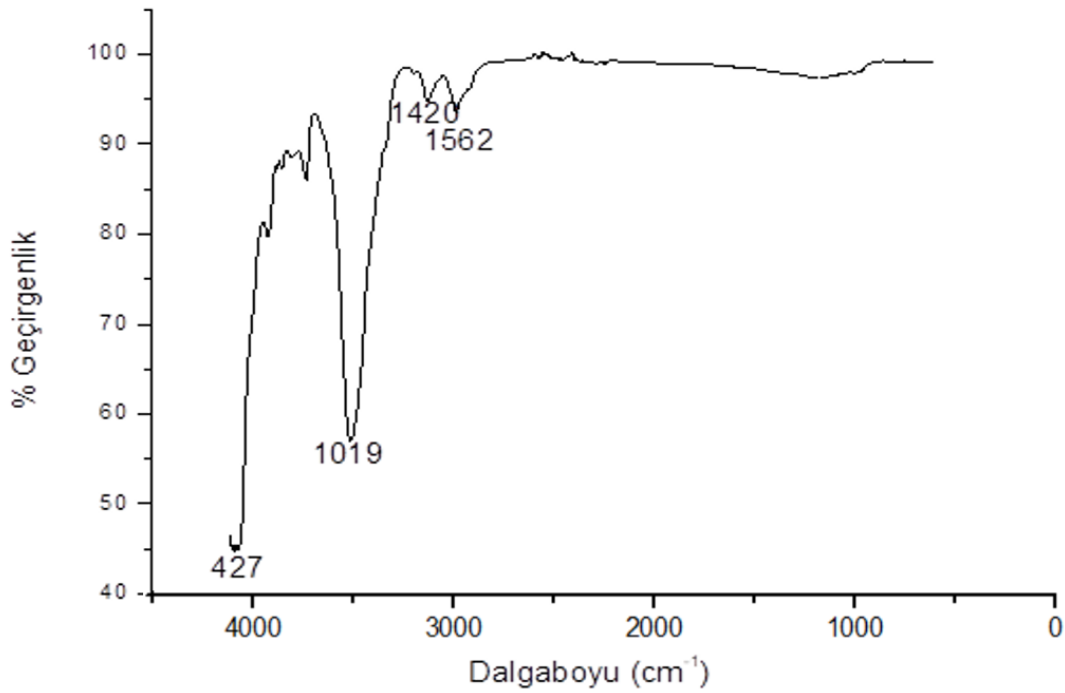
Şekil 5.21. MZ için FTIR grafiği

Şekil 5.20. ve Şekil 5.21.' deki TZ ve MZ spektrumları Literatürde verilen Zeolite ait FTIR spektrumları incelendiğinde, 420-500 cm^{-1} aralığındaki bant AlO ile bağlı olan tetrahedral bağından kaynaklanan titreşimleri göstermektedir. 1000-1100 cm^{-1}

aralığında görülen ise büyük bant kafes yapıdaki SiO ile bağlı su moleküllerinden ileri gelmektedir [177].



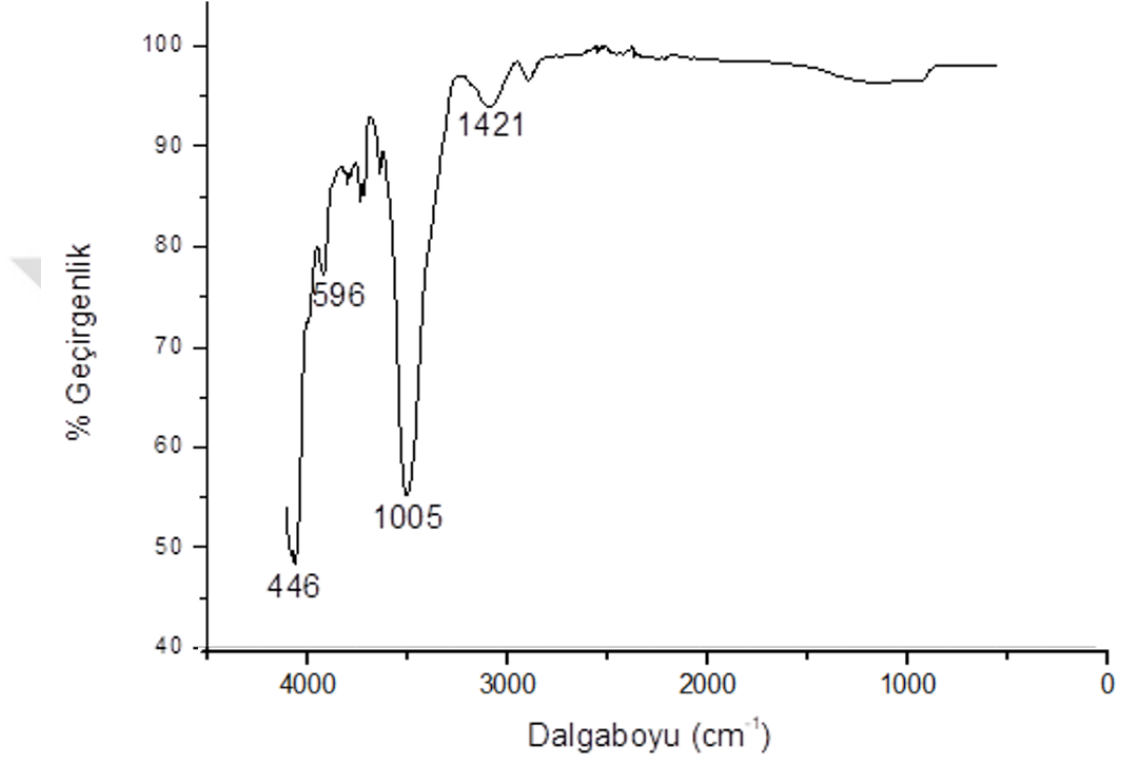
Şekil 5.22. ZnO-TZ için FTIR grafiği



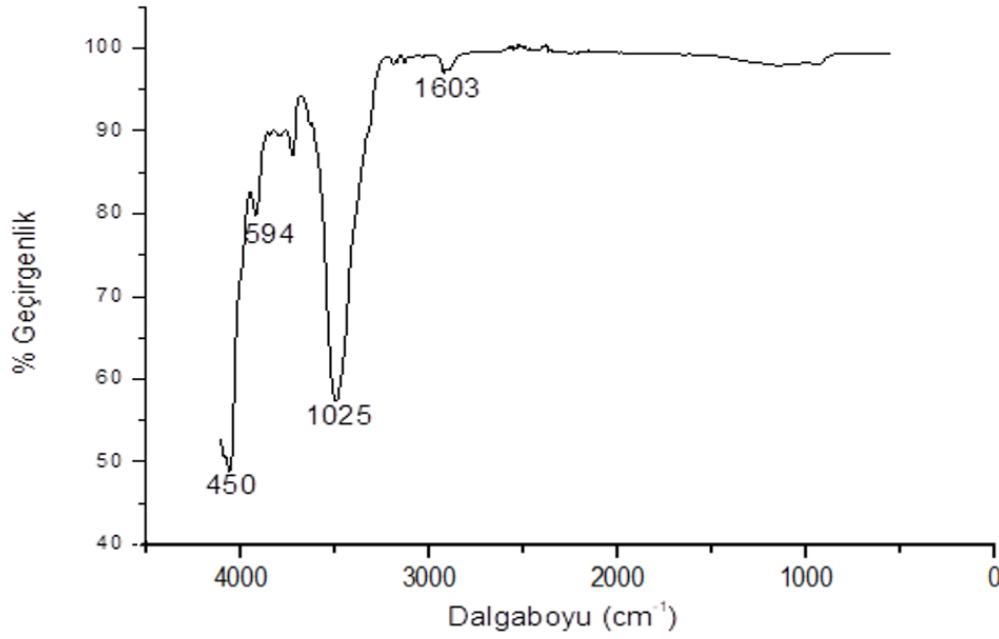
Şekil 5.23. ZnO-MZ için FTIR grafiği

Şekil 5.22. ve Şekil 5.23. daki 427 ve 433 cm^{-1} spektrumlar Metal oksit bağının titreşimini gösterir ve çinkonun kompozitte varlığını göstermektedir. 1019 ve 1021 cm^{-1}

¹ pikleri ise Si-O-Si gerilme bağlarını göstermektedir. 1400 ve 1600 cm⁻¹ aralığında bulunan pikler ise (-COOH) simetrik ve asimetrik gerilme bağlarından dolayı kaynaklandığını gösterir. Tayin edilen pikler yeni bir grubun oluşumunu gösterir ayrıca oluşan bileşiğin kompozit olduğunu da göstermektedir. Zeolit, ZnO nanopartikül ve TiO₂ nanopartikül kaplı zeolit grafiklerinin yaklaşık değerler göstermesi kompozit oluşumundan ileri gelmektedir [175- 177].

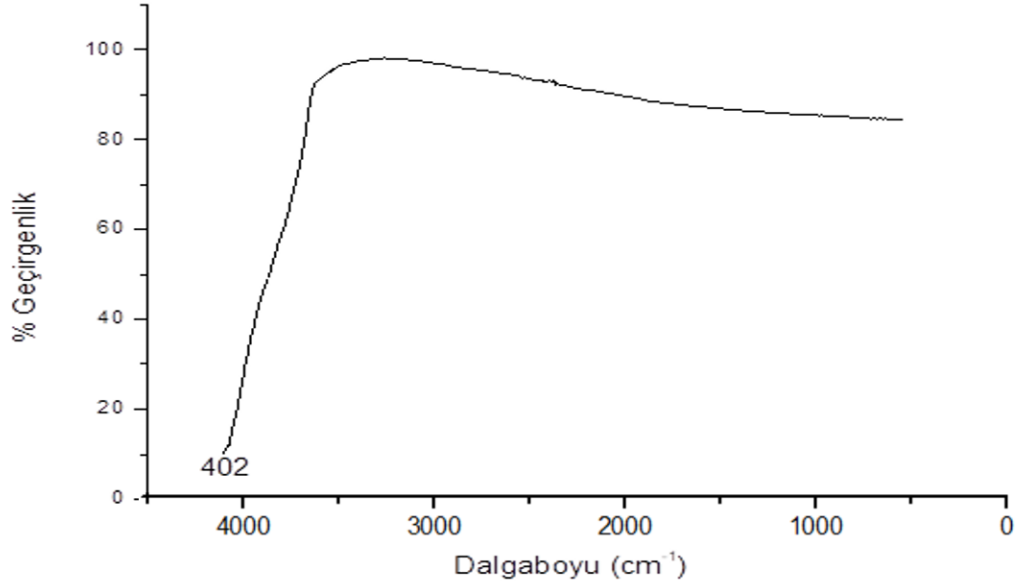


Şekil 5.24. Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ için FTIR grafiği



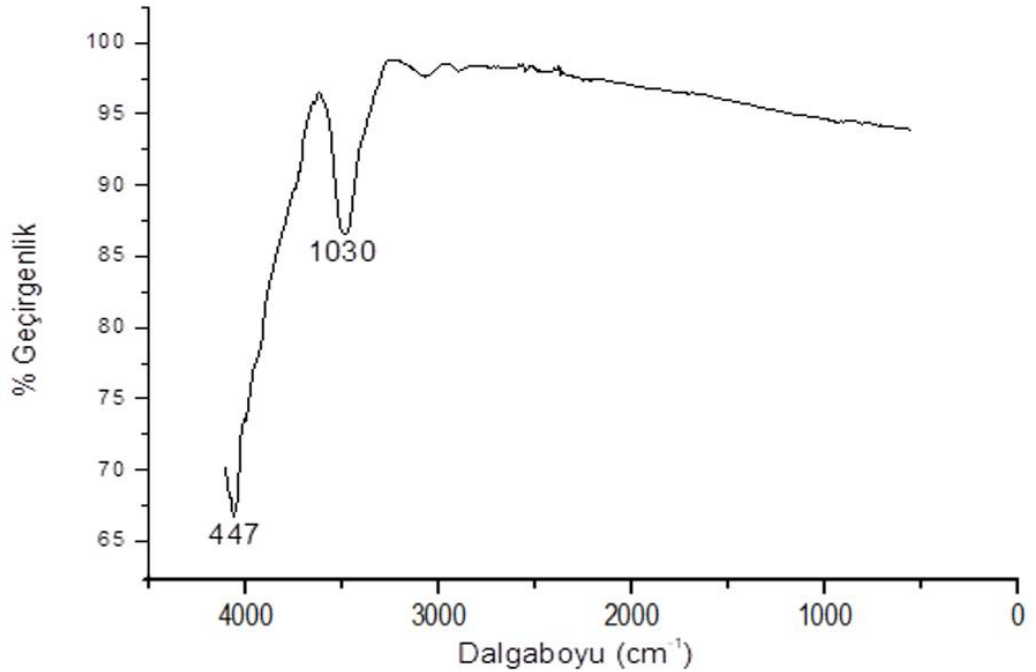
Şekil 5.25. Adsorpsiyon sonrası ZnO-MZ için FTIR grafiği

Şekil 5.24. ve 5.25.'de boyar madde sonrası kompozit maddelerin spektrumuna ait yaklaşık 446, 450, 594 ve 596 cm^{-1} pikleri metal oksit bağının titreşimini gösterir ve çinkonun kompozitte varlığını göstermektedir. 1005 ve 1025 cm^{-1} pikleri Si-O-Si gerilme bağlarının zeolit yapısından geldiği görülmektedir. 1421 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1} pikleri ayrıca adsorbe edilmiş suyun O-H gerilmesini temsil etmektedir. Spektrumlar sonucunda metilen mavisinin absorplandığı literatürdeki çalışmalarda da desteklenmektedir. [41, 175- 177].

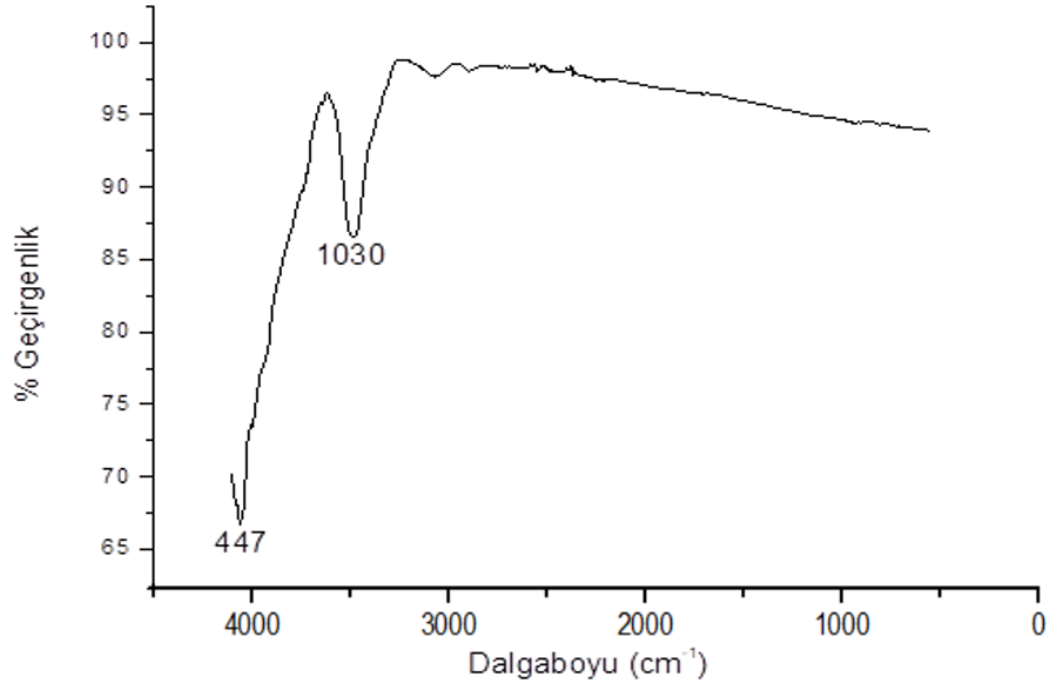


Şekil 5.26. TiO₂ için FTIR grafiği

Şekil 5.26.' da görüldüğü üzere, Ti-O-Ti'nin çözülmemiş gerilme titreşimlerinin varlığı 400-900 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir [178]. Literatür araştırmalarında görülen ve TiO₂'ya ait FTIR spektrumları incelendiğinde, tayin edilen FTIR spektrumlarının literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

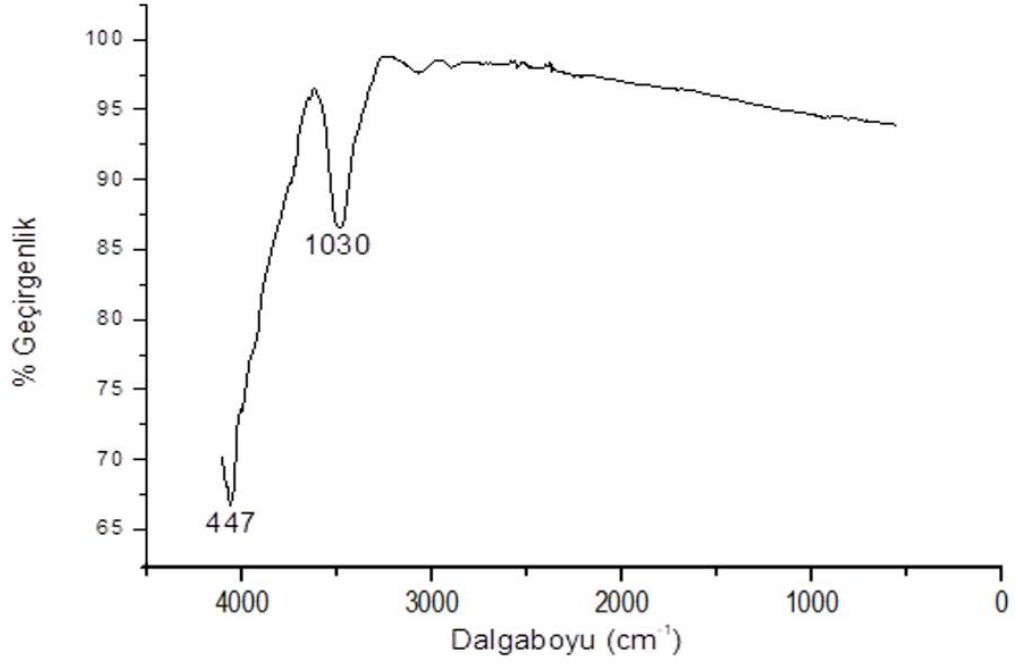


Şekil 5.27. TiO₂-TZ için FTIR grafiği

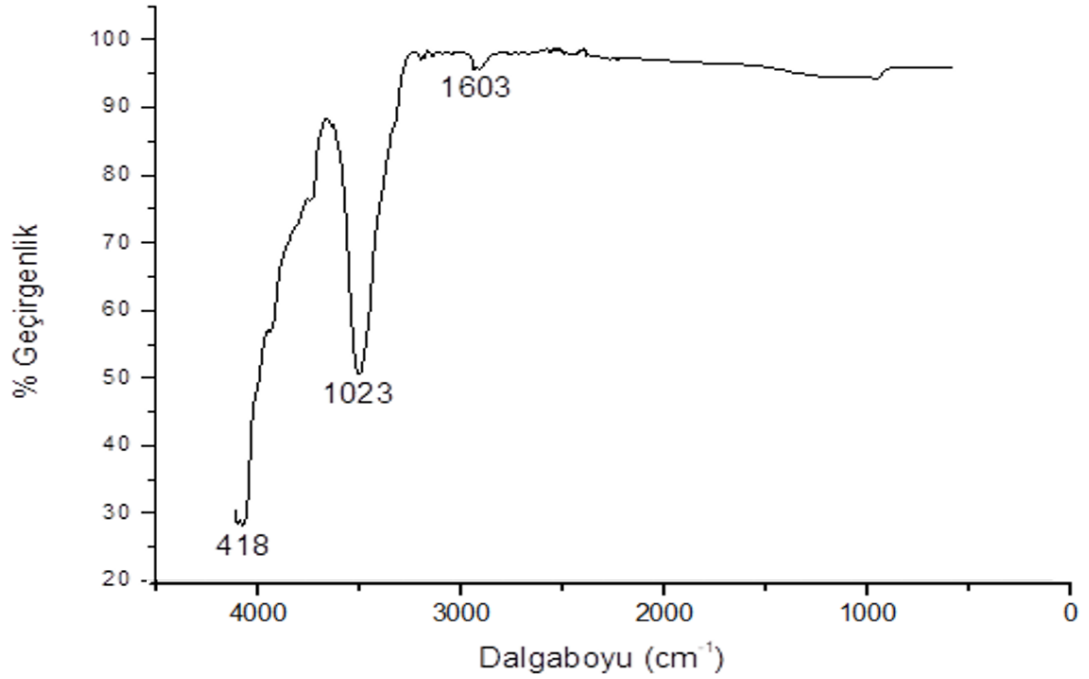


Şekil 5.28. TiO₂-MZ için FTIR grafiği

Şekil 5.27. ve 5.28.' da görüldüğü üzere, Ti-O-Ti'nin çözülmemiş gerilme titreşimlerinin varlığı 400-900 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir [178]. 1000-1100 cm⁻¹ aralığında görülen büyük bant, kafes yapıdaki SiO'le bağlı olan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır [177]. Literatür incelendiğinde, tayin edilen pikler yeni grubun oluşumunu göstermekte olup, oluşan bileşiğin kompozit olduğunda göstermektedir. TiO₂, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ grafiklerinin yaklaşık sonuçlar göstermesi kompozit oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.29. Adsorpsiyon sonrası TiO₂-TZ için FTIR grafiği



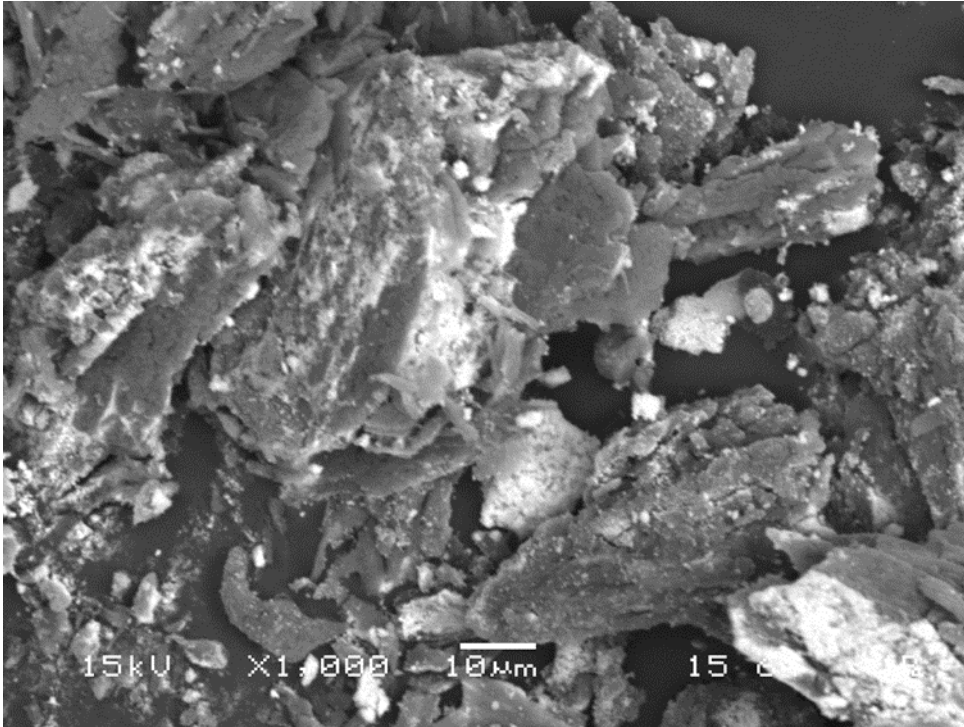
Şekil 5.30. Adsorpsiyon sonrası TiO₂-MZ için FTIR grafiği

Şekil 5.29. ve Şekil 5.30' da Ti-O-Ti'nin çözülmemiş gerilme titreşimlerinin varlığı 400-900 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir [178]. 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki büyük bant, kafes yapıdaki SiO'e bağlı olan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır. 1603 cm⁻¹ spektrumu ayrıca adsorbe edilmiş olan suyun O-H gerilmesini temsil eder [177].

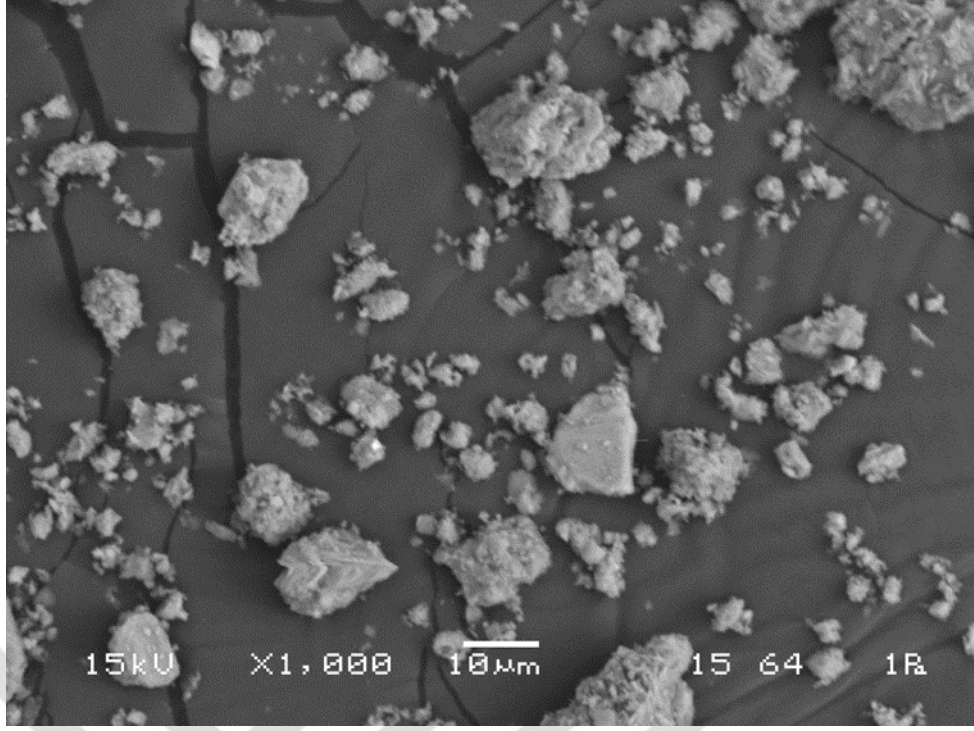
Spektrumlar sonucunda metilen mavisinin verimli olarak adsorblandığı gözlemlenmiştir.

5.4. SEM Sonuçları

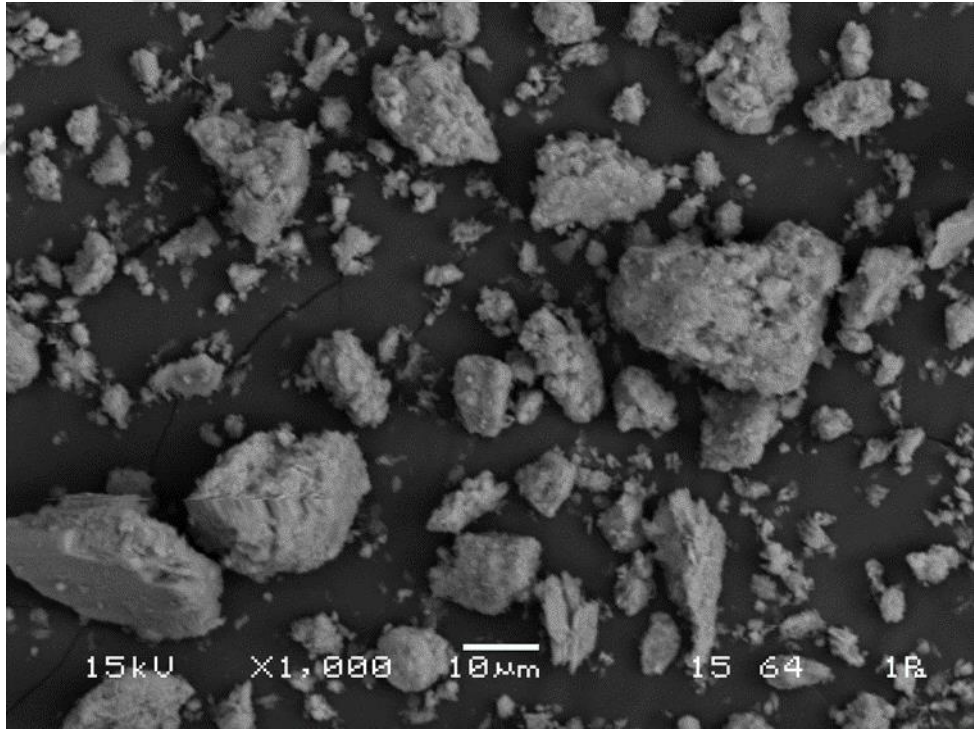
SEM tekniği 1000 defa büyütülerek ZnO nanopartikül, TZ, MZ, ZnO-TZ ve ZnO-MZ, adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ ve ZnO-MZ, TiO₂, TiO₂-TZ, TiO₂-MZ, adsorpsiyon sonrası TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ'lerin yüzey morfolojisini araştırmak için kullanıldı ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.31.-5.42 'de gösterilmektedir.



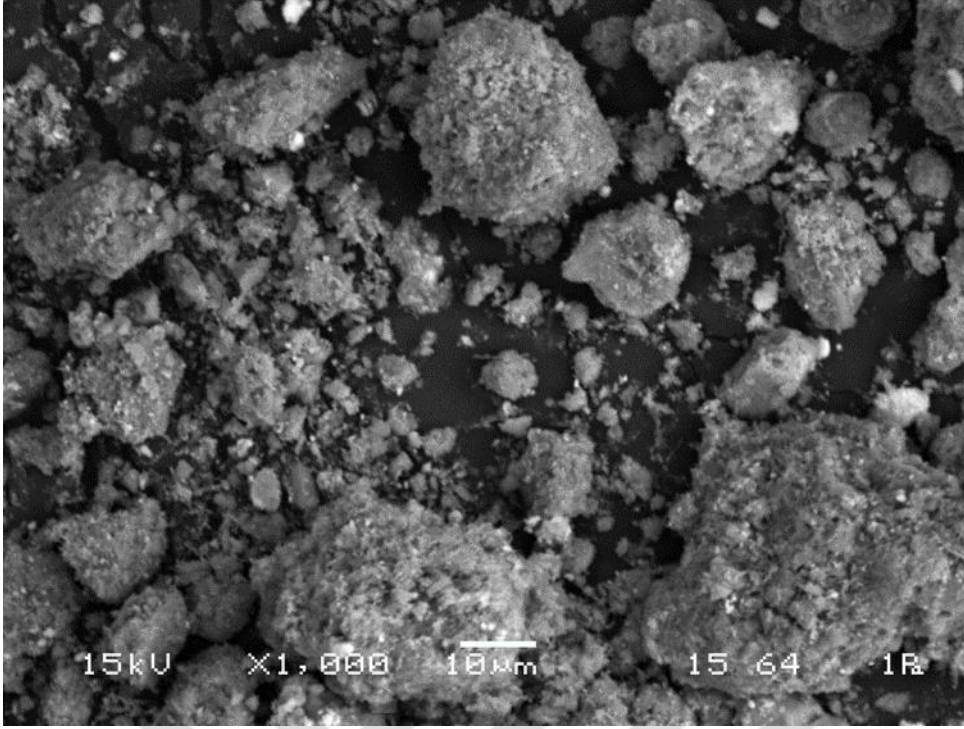
Şekil 5.31. ZnO nanopartikül SEM görüntüsü (10 µm)



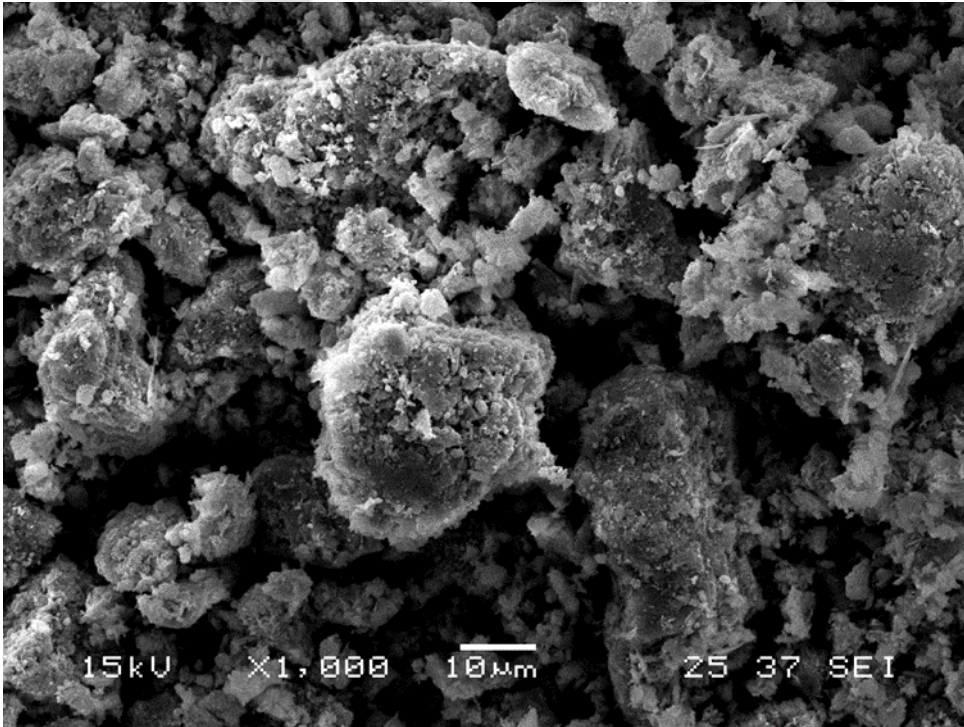
Şekil 5.32. TZ SEM görüntüsü (10 μm)



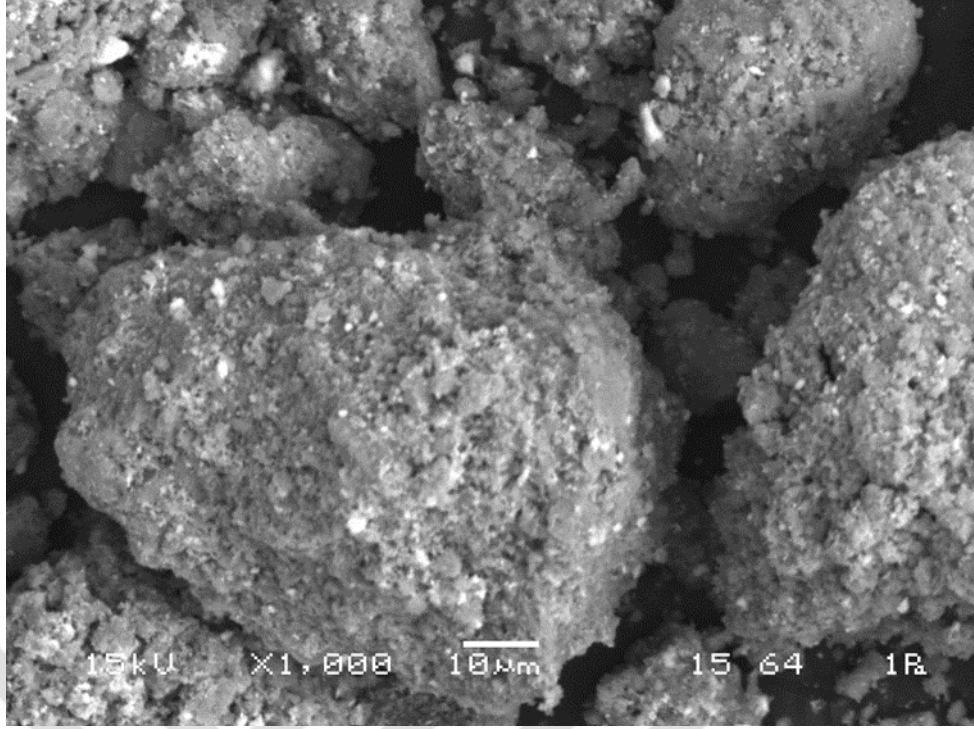
Şekil 5.33. MZ SEM görüntüsü (10 μm)



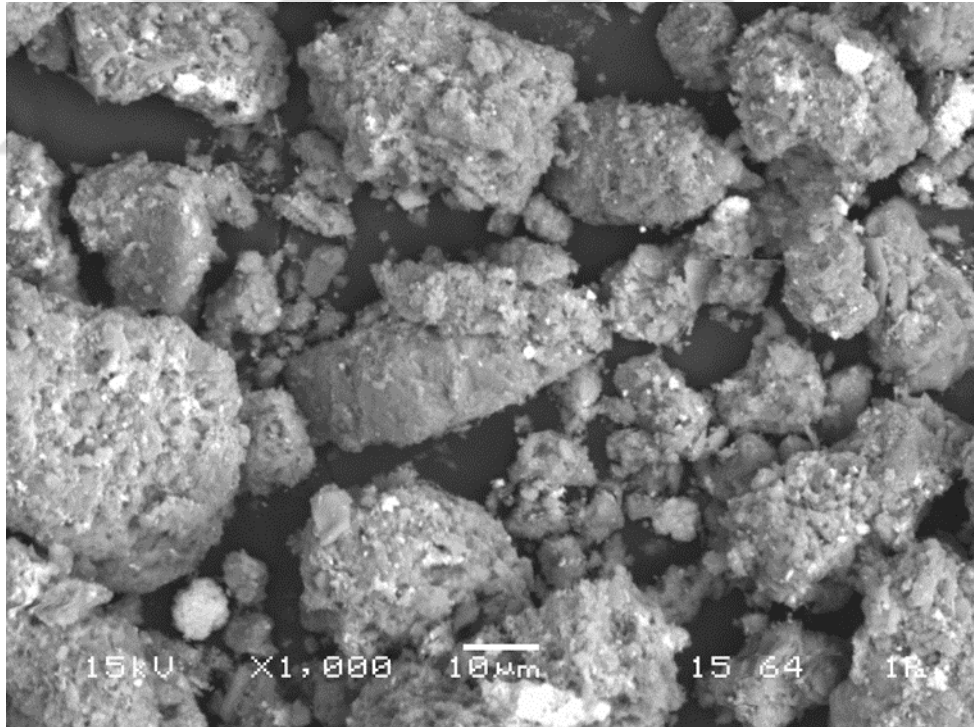
Şekil 5.34. ZnO-TZ için SEM görüntüsü (10 μm)



Şekil 5.35. ZnO-MZ için SEM görüntüsü (10 μm)



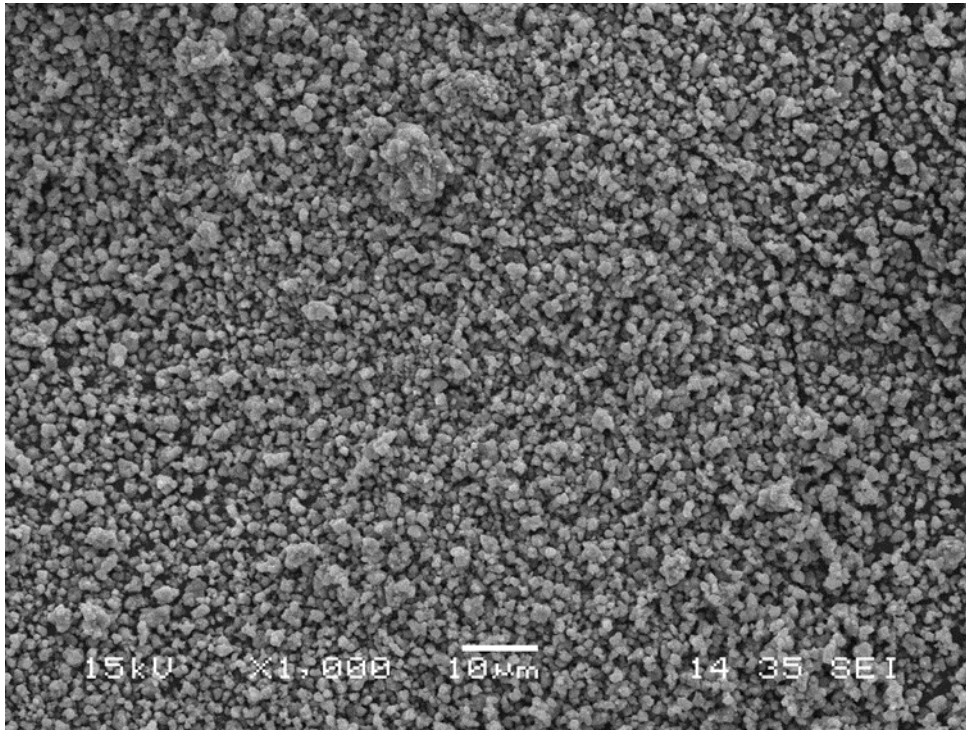
Şekil 5.36. Adsorpsiyon sonrası ZnO-TZ için SEM görüntüsü (10 µm)



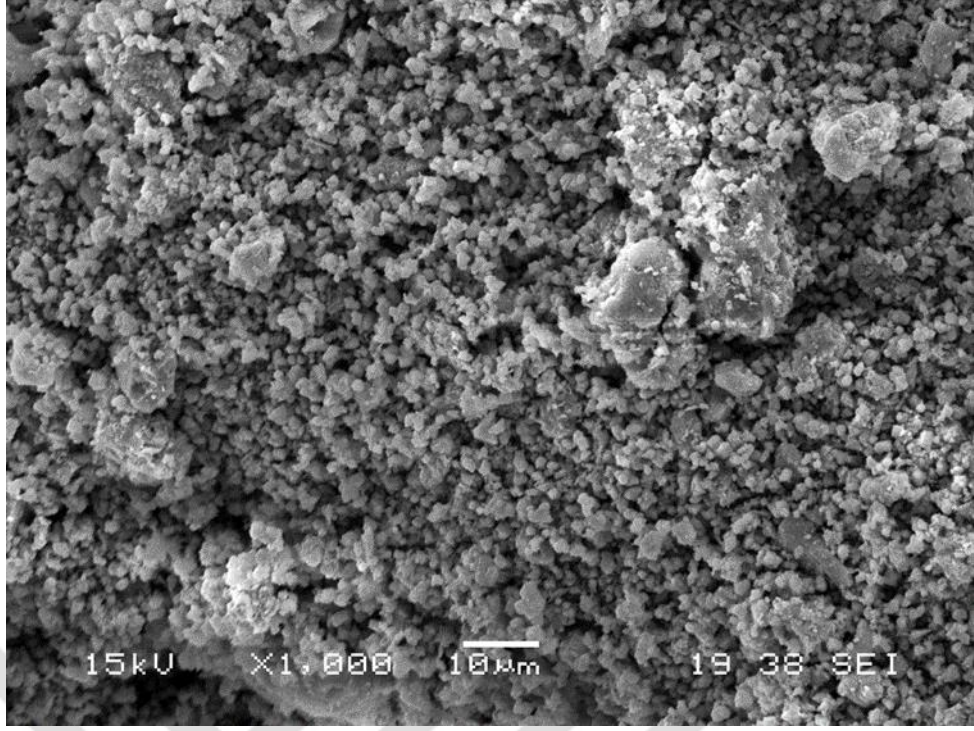
Şekil 5.37. Adsorpsiyon sonrası ZnO-MZ için SEM görüntüsü (10 µm)

Şekil 5.31.' de verilen çinkonanopartikül SEM görüntüsü incelendiğinde çubuklar, altıgen tabanlı gövdeler veya düzensiz gövdeler şeklindeki ZnO partiküllerinin düzensiz agregalarından oluştuğunu göstermektedir [179- 181].

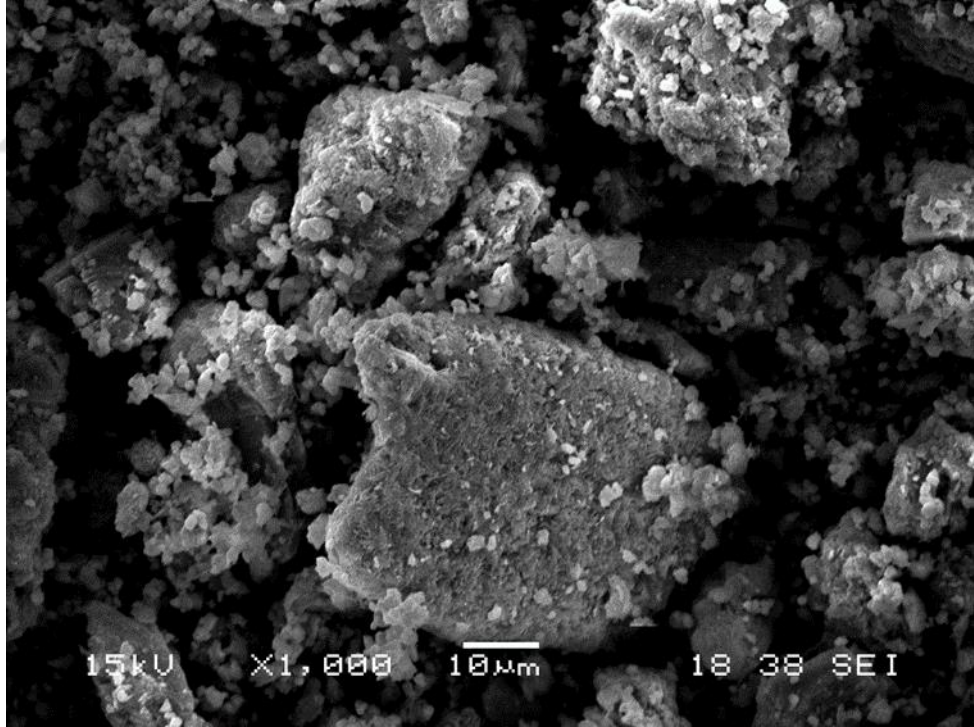
Şekil 5.32. ve Şekil 5.33.'de verilmiş olan zeolit SEM görüntüsü incelendiğinde; tabakalı yapıdaki kristaller klinoptilolit mineralini göstermektedir [182- 185]. ZnO-TZ ve ZnO-MZ ait SEM görüntüleri Şekil 5.34 ve Şekil 5.35.'de bulunan kompozitlerin düz ve düzensiz bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu ayrıca gözenekli yüzeye sahip olduğunda gözler önüne sermektedir [186- 190]. Şekil 5.36. ve Şekil 5.37.'de ZnO-TZ ve ZnO-MZ' lerin MM adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde ayrıca MM' nun ZnO-TZ ve ZnO-MZ' lerin gözenekli yüzeyine ve partikül içlerinede tutunduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gözler önüne sermektedir.



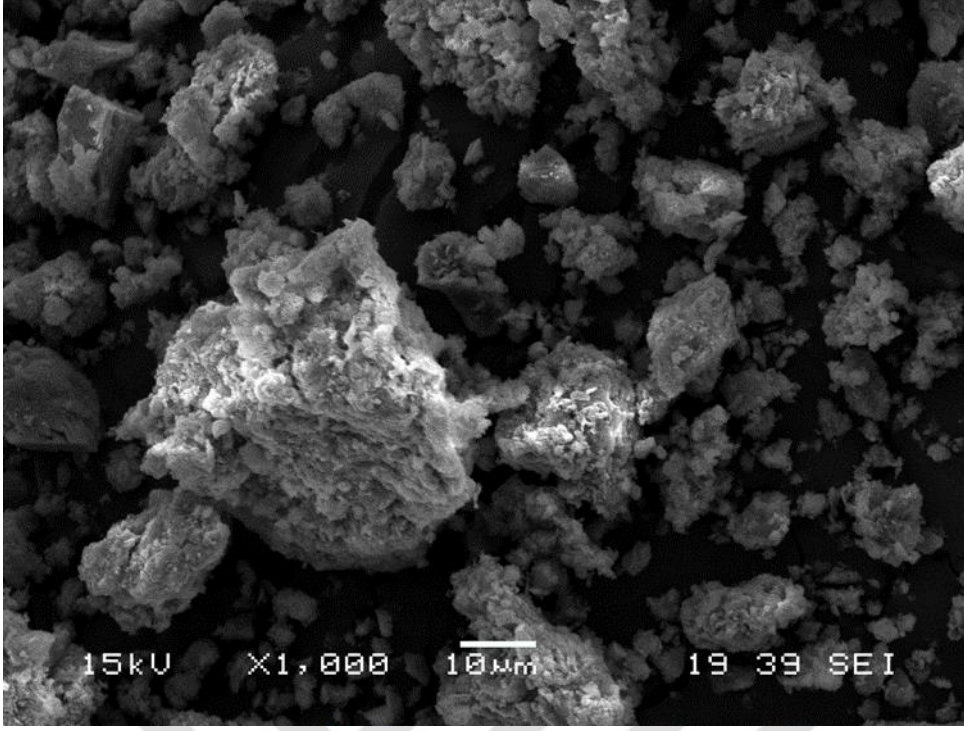
Şekil 5.38. TiO₂ SEM görüntüsü (10 µm)



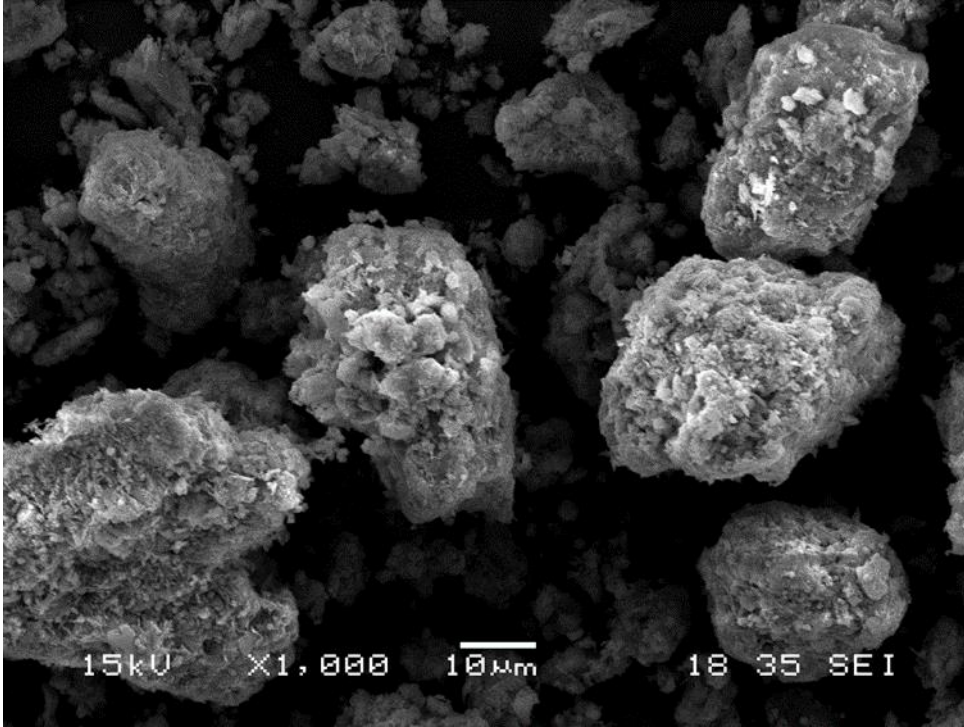
Şekil 5.39. TiO_2 -TZ SEM görüntüsü (50 μm)



Şekil 5.40. TiO_2 -MZ ait SEM görüntüsü (50 μm)



Şekil 5.41. Adsorpsiyon sonrası $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ait SEM görüntüsü (50 μm)



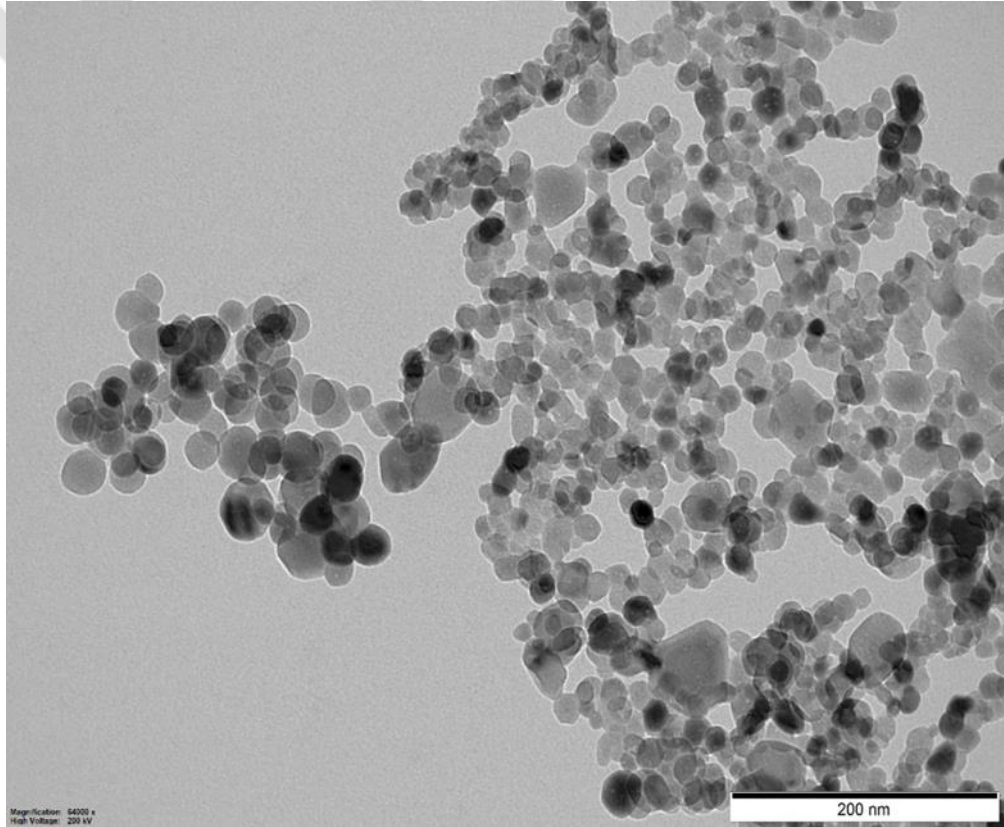
Şekil 5.42. Adsorpsiyon sonrası $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ ait SEM görüntüsü (50 μm)

Şekil 5.38.' de verilen TiO_2 SEM görüntüsü analiz edildiğinde partiküller iyi bir dağılım ile farklı parçacık boyutuna sahip küresel bir şekle sahip oldukları görülmektedir [191]. $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ SEM görüntüleri Şekil 5.39. ve Şekil 5.40.'de görülen kompozitlerin düz ve düzensiz bir yüzey morfolojisine sahip

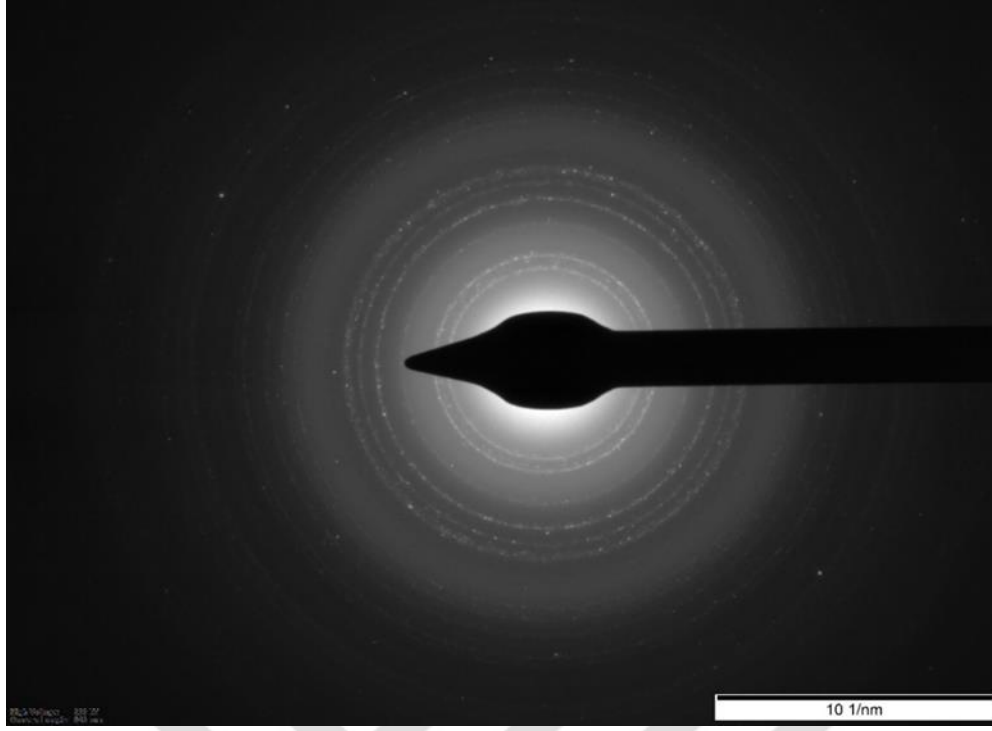
olduğunu ayrıca gözenekli yüzeyde sahip olduğunu göstermektedir [189, 190]. Şekil 5.41. ve 5.42.'de $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ 'lerin MM adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde MM'nin $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ 'lerin gözenekli yüzeyine ayrıca partikül içlerine tutunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar adsorpsiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gözler önüne sermektedir.

5.5. TEM, SAED Sonuçları

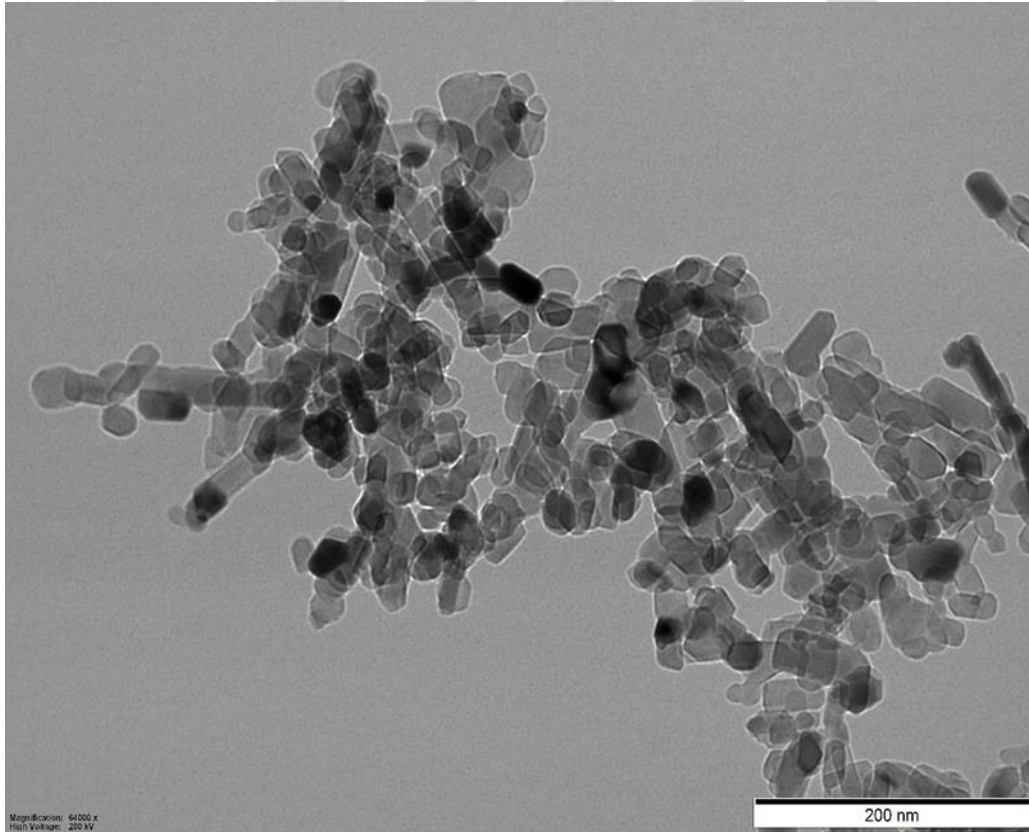
Şekil 5.43. ve Şekil 5.45.'de kristal yapıların ayrıntılarını yakalayan ZnO-NP ve TiO_2 'lerin TEM görüntülerini göstermektedir. Kristal yapılar hakkındaki bilgiler, Şekil 5.44. ve Şekil 5.46.'de gösterildiği gibi ZnO nanopartiküller ve TiO_2 'ler için (SAED) aracılığıyla elde edilmiştir.



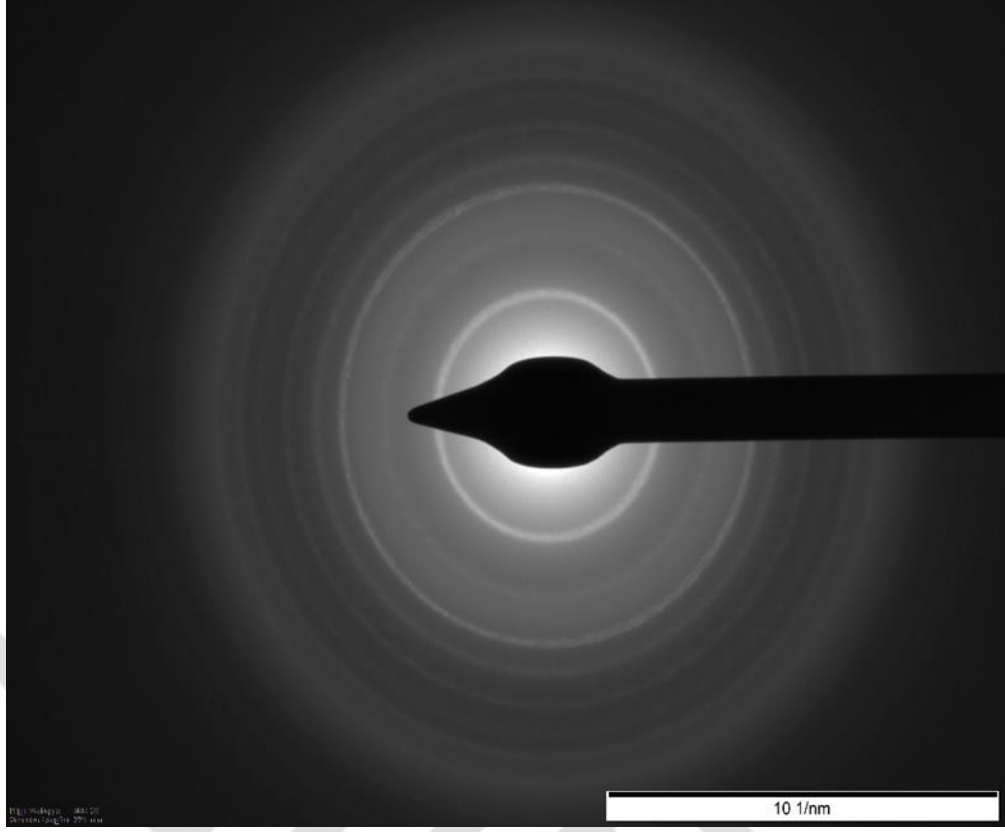
Şekil 5.43. ZnO nanopartikül için TEM görüntüsü



Şekil 5.44. ZnO nanopartikül için SAED görüntüsü



Şekil 5.45. TiO₂ için TEM görüntüsü



Şekil 5.46. TiO₂ için SAED görüntüsü

Şekil 5.43.'te, üniform nanokristal ZnO-NP' ler küre şekilleriyle gösterilmiştir ve önceki literatürdeki bulgularla tutarlı olarak zayıf aglomerasyon sergilemektedir [192, 193]. Şekil 5.44.' teki SAED deseni, ürünlerin kristalliliğinin ve fazının bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. SAED deseninde gözlemlenen eşmerkezli halkalar ZnO-NP' lerin hekzagonal wurtzite fazının oluşumunu doğrulamaktadır [194, 195].

Kristalin boyutu, en yoğun kırınım pikinin integral genişliği ile ilişkilidir. Kristalit boyutunu hesaplamak için XRD desenlerinin kullanılması, sürekli olarak kırınım yapan alanların boyutunun bir ölçüsü olarak kabul edilir ve toz yığılmaları nedeniyle parçacık boyutuna eşdeğer değildir. Sentezlenen çinko nanopartiküllerin boyutu Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen ZnO-NP' lerin ortalama dağılım boyutları 21,9nm olarak bulunmuş olup literatürde benzer çalışmalar gözlemlenmiştir [192- 195]. Burada X-ışınlarının dalga boyu λ , θ Bragg kırınım açısı ve β kırınım pikinin yarı maksimumdaki tam genişliğidir. Debye-Scherrer eşitliği aşağıda Eşitlik 5.1'de gösterilmiştir.

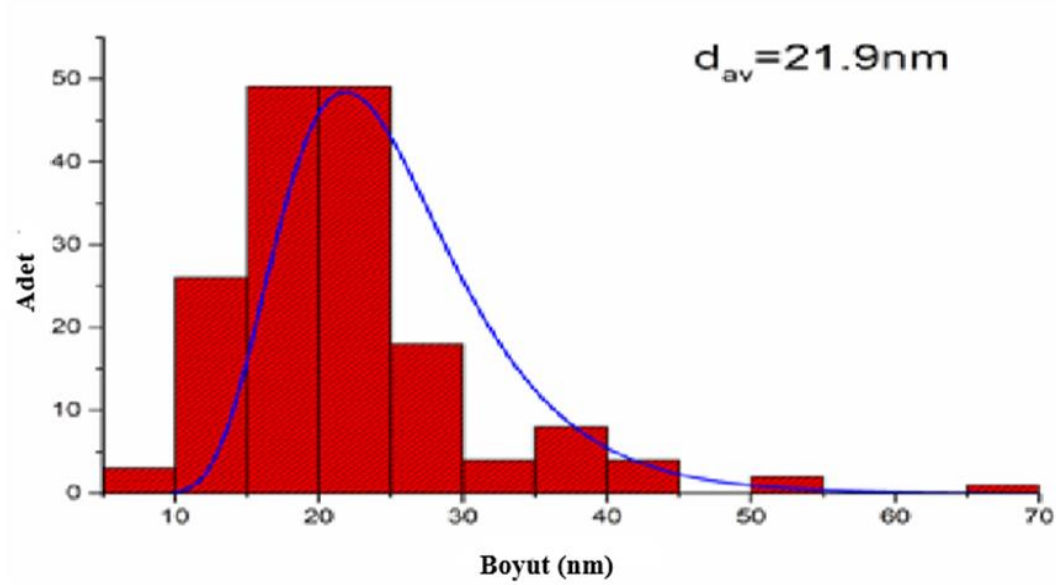
$$d = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eşitlik 5.1})$$

d: düzenli kristallerin ortalama boyutu (nm)

λ : X ışınları dalga boyu

β : Kırınım pikinin yarın maksimumdaki tam genişliği

θ : Bragg kırınım açısı



Şekil 5.47. Sentezlenen ZnO nanopartikül boyutu dağılımı grafiği

Şekil 5.45.'de TiO₂ partiküllerinin stabil kaldığı, ölçülen titanyumun çoğu aşamalar boyunca nanopartiküler formda olduğu sürece gastrointestinal sistem boyunca zayıf bir şekilde bozunabilir olduğunu göstermektedir, literatürdeki çalışmalara tutarlı olarak değişen bir boyut dağılımına sahip partikülleri ortaya koymaktadır [196, 197]. Şekil 5.46.' de TiO₂ SAED modellerini göstermektedir. Görülebileceği gibi, TiO₂ partiküllerin daha yüksek yığılması nedeniyle iyi kristal mükemmelliğini gösteren daha keskin halkalar göstermiştir. TiO₂ partiküllerinin yüzeyinde amorf bir faz oluşturduğunu ve uygulamalarını ve özelliklerini değiştirdiği görülmektedir. Bu husus, burada görülebileceği gibi SAED sonuçlarını etkileyebilir. SAED desenlerine göre, en yoğun halkalara karşılık gelen d-değerleri, anataz fazının (101), (004) ve (200) düzlemleri için standart d-değerleri ile uyumlu olduğu literatürdede görülmektedir [197, 198].

5.6. BET Yüzey Alanı Sonuçları

BET teorisine göre, yüksek gözenek hacmine sahip gözenekli yapıların daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir [190- 200]. TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ örneklerine ait yüzey alanı sonuçları Tablo 5.1.'de verilmiştir. Bu tabloya göre, zeolitlerin ZnO nanopartikül ve TiO₂ ile kaplandıktan sonra BET yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, ZnO ve TiO₂ adsorban özellik gösteren zeolit yüzeyine yayılmasıyla, adsorpsiyon yüzeyinin saf zeolite göre genişlediğini ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, ZnO ve TiO₂ yüksek su tutma ve şişme özellikleri sayesinde, ortamda bulunan iyonların zeolit yüzeyine adsorpsiyonu sırasında kütle aktarımı kolaylaşmakta ve bu da ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ'in adsorban özelliğini saf bileşenlere kıyasla daha yüksek bir kapasiteye ulaştırmaktadır.

Tablo 5.1. BET analiz sonuçları

Yapısal Parametreler	TZ	MZ	ZnO-TZ	ZnO-MZ	TiO ₂ -TZ	TiO ₂ -MZ
BET yüzey area (SBET) (m ² /g)	10.2059	2.2745	11.4132	20.2590	10.7932	19.9754
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	9.0792	11.5588	10.6977	18.8250	10.2770	14.4044
Langmuir Yüzey Alanı(m ² /g)	12.6535	1.9218	12.2236	22.8026	11.7340	24.9249
BJH ortalama gözenek uzunluğu width (4V/A) nm	420.645	996.861	864.215	429.484	467.535	336.674
t-plot dış yüzey alanı (m ² /g)	1.1267	-9.2844	0.7155	1.4340	0.5162	5.5710

5.7. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları

5.7.1. pH' ın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

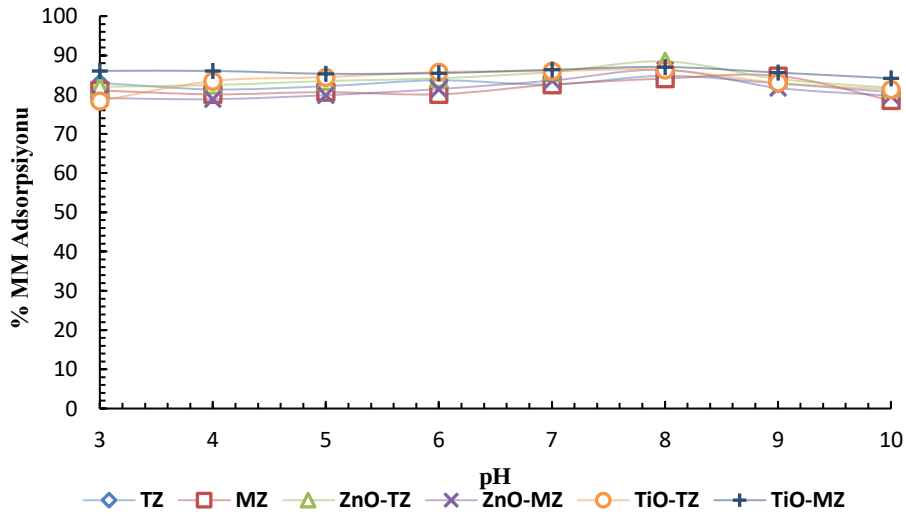
Adsorpsiyon derecesini tayin eden diğer etkili faktörlerden biri pH'dır. TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ile MM adsorpsiyonu üzerine pH etkisini incelemek için 3 ile 10 arasında değişmekte olan farklı pH' larda 100mg/L

konsantrasyonunda 0,1 g ile incelenmiştir. MM adsorpsiyonu üzerine pH etkisi için elde edilen parametrelerin değerleri ve ayrıca bulunan değerler Tablo 5.2. ve Şekil 5.48.'de verilmiştir.

TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ %MM adsorpsiyonuna Ph etkisi aşağıda Tablo 5.2.' de verilmiştir.

Tablo 5.2. %MM adsorpsiyonuna pH etkisi

pH	MM adsorpsiyonu (%)					
	TZ	MZ	ZnO-TZ	ZnO-MZ	TiO ₂ -TZ	TiO ₂ -MZ
	100 mg L ⁻¹					
3	82,98	81,05	82,01	79,13	78,41	86,05
4	81,32	80,08	82,44	78,84	83,45	86,04
5	82,15	80,63	83,45	79,85	84,46	85,32
6	83,65	80,08	84,17	81,43	85,75	85,48
7	82,57	82,57	85,75	83,59	86,00	86,34
8	84,78	84,09	88,48	86,33	86,33	87,05
9	82,84	84,78	84,02	81,72	83,02	85,61
10	80,63	78,56	81,72	79,71	81,29	84,17



Şekil 5.48. TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ %MM adsorpsiyonunun pH ile değişimi

0,1 gr, pH 8 ile 100 mg/L konsantrasyonda yapılan çalışmalar sonucunda giderim oranları en yüksekten alçağa doğru ZnO-TZ %88,48, TiO₂-MZ %87,05, ZnO-MZ %86,33, TiO₂-TZ %86,33, TZ %84,78 ve MZ %84,09 olarak elde edilmiştir. Artan pH

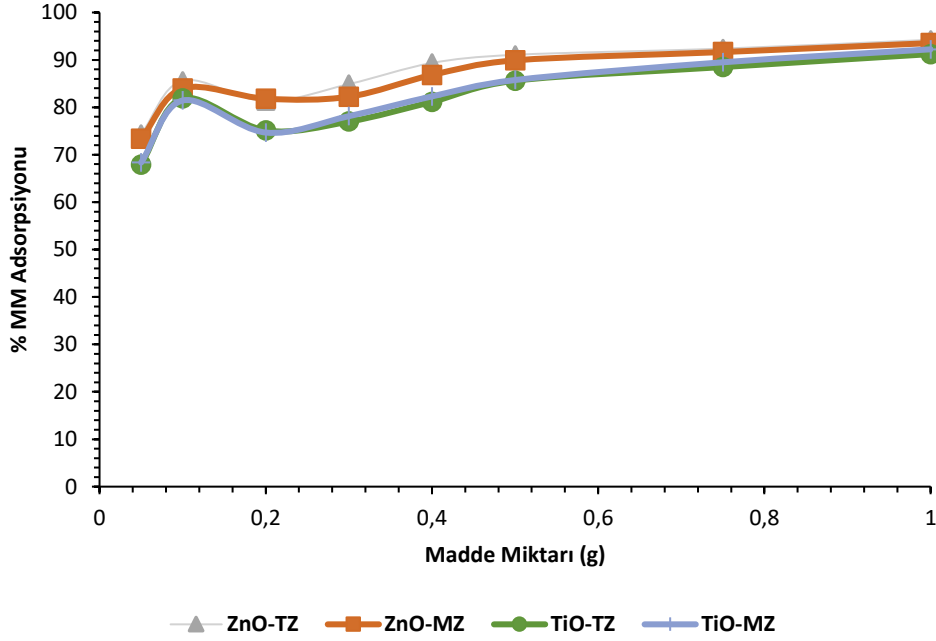
ile birlikte, hidroksilin artması nedeniyle iyonlarının seviyesi ve adsorbanın yüzey yükü değiştikçe kirleticinin iyonlaşma seviyesi artar. Fotokatalizör yüzeyi ise çözelti pH' ında > PZC negatif yüklüdür ve bu nedenle katyonların adsorbe olabileceği bir yüzeydir. MM, pozitif yüklü bir yüzeye sahip katyonik/bazik bir boyadır [9,199]. MM' nin katyonik boya olup içerdiği az da olsa pozitif iyonlarının suya girişinin ardından MM adsorpsiyonunun belirli bir pH a kadar arttıktan bir müddet ardından azaldığı literatür çalışmalarında da gözlemlenmektedir [200, 201]. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum şartlarda en yüksek verim ZnO-TZ maddesi ile %88,48 giderim oranı ile pH 8' de gerçekleşmiştir.

5.7.2. Madde miktarının MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ madde miktarının MM adsorpsiyonu üzerine etkisi incelemek amacıyla, 100 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında 0,05- 1 g numuneler kullanılarak çalışıldı. ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ miktarının MM adsorpsiyonu üzerine etkisi için bulunan parametrelerin değerleri ve ayrıca bulunan verimler Tablo 5.3.'de, MM % adsorpsiyonunun ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ madde miktarı ile değişimi Şekil 5.49.'de verilmiştir. ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ile MM giderimi deneyimizde kullanılan ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ maddelerimizin artışıyla ve adsorbe edilecek yüzeyin sayısının artmasıyla adsorbans yüzeyi genişleyerek adsorpsiyonunda böylece arttığı gözlemlenmiştir. 1 g ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ' nin MM adsorpsiyonu en yüksek verim olarak elde edilmiştir. Çalışmamızda yüksek verim gözlenmesinden dolayı madde israfını engellemek adına 0,1 g'lık madde miktarıyla çalışmalarımıza devam ettik [199, 201].

Tablo 5.3. Madde miktarının % MM adsorpsiyonuna etkisi

Miktar (g)	MM adsorpsiyonu (%)			
	ZnO-TZ	ZnO-MZ	TiO ₂ -TZ	TiO ₂ -MZ
0,05	74,38	73,35	67,91	68,34
0,1	85,61	83,98	81,87	81,43
0,2	81,29	81,81	75,10	74,67
0,3	84,89	82,23	76,97	78,12
0,4	89,35	86,81	81,15	82,30
0,5	91,07	89,90	85,61	85,75
0,75	92,37	91,65	88,48	89,49
1	94,24	93,53	91,22	92,23



Şekil 5.49. % MM adsorpsiyonunun madde değişimi

MM adsorpsiyon yüzdesinin madde miktarı değişimi deneyinde bulunan parametrelerin değerleri incelendiğinde madde sarfiyatından kaçınarak optimum şartlarda 0,1 gr ve 100 mg/L konsantrasyon ile yapılan çalışmalarda karşılaştırılması sonucu, sırasıyla artan % giderim oranları TiO₂-TZ %81,87, TiO₂-MZ %81,43, ZnO-MZ %83,98 ve en yüksek verim %85,61 ZnO-TZ olarak bulunmuştur. %MM gideriminin madde miktarları ile arttığı ve bir süre sonra yüzeyin adsorpsiyon doyum noktasına ulaşınca [201] sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

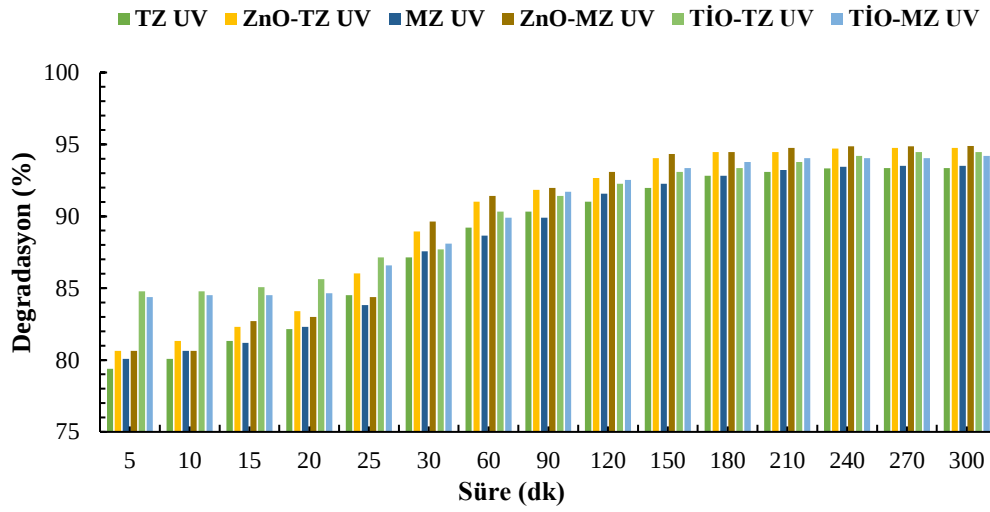
5.7.3. Temas süresinin MM degradasyonu üzerine etkisi

TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ile MM degradasyonunu incelemek için, madde israfını engellemek için her birinden 0,1' er gram numuneler 100 mg/L konsantrasyonundaki çözeltide 5-10-...300 dk ye kadar degradasyon ölçümleri yapıldı. Yapılan degradasyon sonucunda UV ışığı (366nm) altında en iyi bozunmalar sırasıyla olarak bulunan parametrelerin değerleri ve elden edilen değerler Tablo 5.4.' ve Şekil 5.50.'de verilmiştir.

Tablo 5.4. TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ temas süresinin % MM degradasyonuna etkisi

Süre(dk)	%MM degradasyonu (100 mg L ⁻¹)					
	TZ	MZ	ZnO-TZ	ZnO-MZ	TiO ₂ -TZ	TiO ₂ -MZ
5	79,39	80,08	80,63	80,63	84,78	84,37
10	80,08	80,63	81,32	80,63	84,78	84,50
15	81,32	81,18	82,29	82,71	85,06	84,50
20	82,15	82,29	83,40	82,98	85,61	84,64
25	84,50	83,81	86,03	84,37	87,13	86,58
30	87,13	87,55	88,93	89,62	87,69	88,10
60	89,21	88,65	91,00	91,42	90,31	89,90
90	90,31	89,90	91,83	91,97	91,42	91,70
120	91,00	91,56	92,66	93,08	92,25	92,53
150	91,97	92,25	94,05	94,32	93,08	93,36
180	92,80	92,80	94,46	94,46	93,36	93,77
210	93,08	93,22	94,46	94,74	93,77	94,05
240	93,31	93,43	94,71	94,85	94,19	94,05
270	93,36	93,49	94,74	94,85	94,46	94,05
300	93,36	93,49	94,74	94,88	94,46	94,19

Tablo 5.4.' deki temas süresinin % MM degradasyonuna etkisi verileri incelendiğinde 270.dakikada ve sonrasında degradasyonun doyum noktasına ulaşp sabitlendiği görülmektedir. Bunun sebebini kompozitlerde bulunan Nano ZnO ve TiO₂ maddeleri yüzeyde daha fazla boya degradasyonuna yol açmış ve metallere, boya moleküllerine elektron transferini geliştirerek boyanın kompozit tarafından foto bozunma oranını artırılmasından dolayı bir süreye kadar degradasyonun artması ve bir süreden sonra doyum noktasına ulaşmasıyla açıklanmaktadır [202, 203].

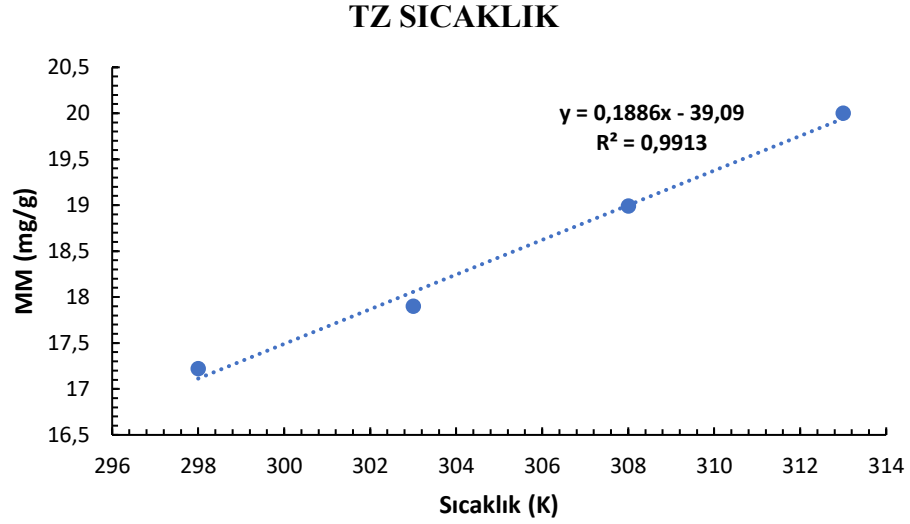


Şekil 5.50. Temas süresinin TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ temas süresinin % MM degradasyonuna etkisi

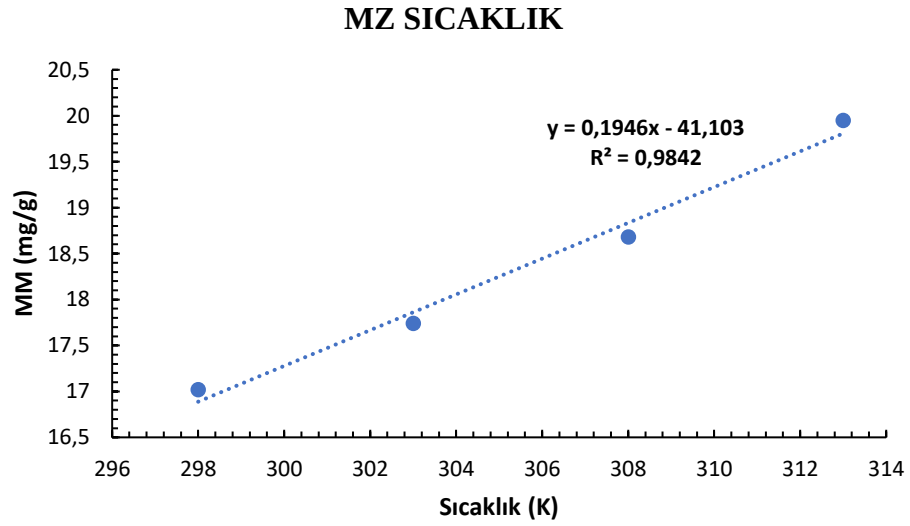
Şekil 5.50.'de degradasyon değişim oranları yüksekten alçağa doğru sıralanmaktadır. ZnO-MZ %94.88, ZnO-TZ 94.74, TiO₂-TZ %94.46, TiO₂-MZ %94.19, MZ %93.49 ve TZ %93.36 olarak bulunmuştur. Degradasyon sonuçlarına göre UV ışığı altında % MM degradasyonu en yüksek optimum verimi ZnO-MZ ile %94.88 olarak bulunmuştur.

5.7.4. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi ve termodinamiği

Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi 0,1 g TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ve 100 mL MM çözeltileri kullanılarak 298K, 303K, 308K ve 313 K sıcaklıkları arasında tayin edilmiştir. MM adsorpsiyonunun sıcaklıkla beraber paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir ayrıca MM adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir [204, 205]. MM adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi TZ için Şekil 5.51.'de ve MZ için Şekil 5.52.'de, ZnO-TZ için Şekil 5.55. de ve ZnO-MZ için Şekil 5.56.'de, TiO₂-TZ için Şekil 5.59.' de ve TiO₂-MZ için Şekil 5.60.' de gösterilmiştir.

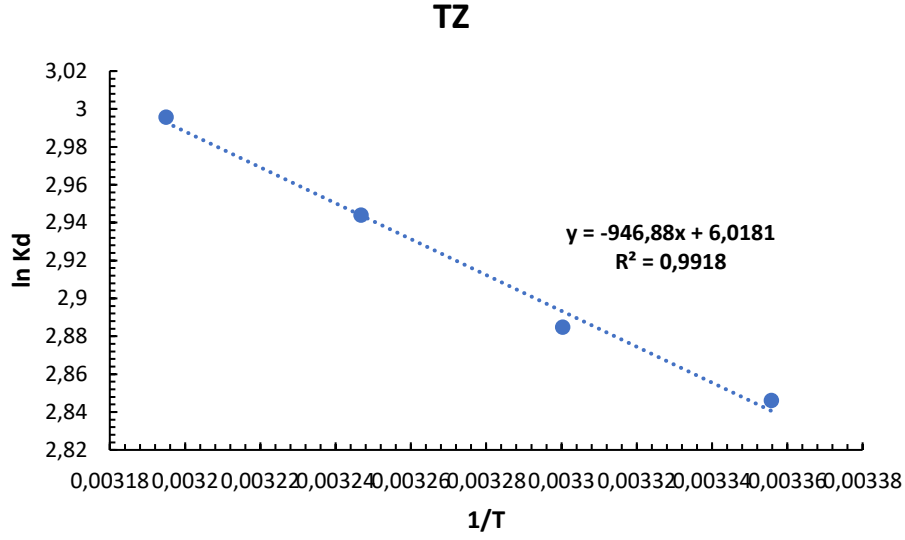


Şekil 5.51. Sıcaklığın TZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

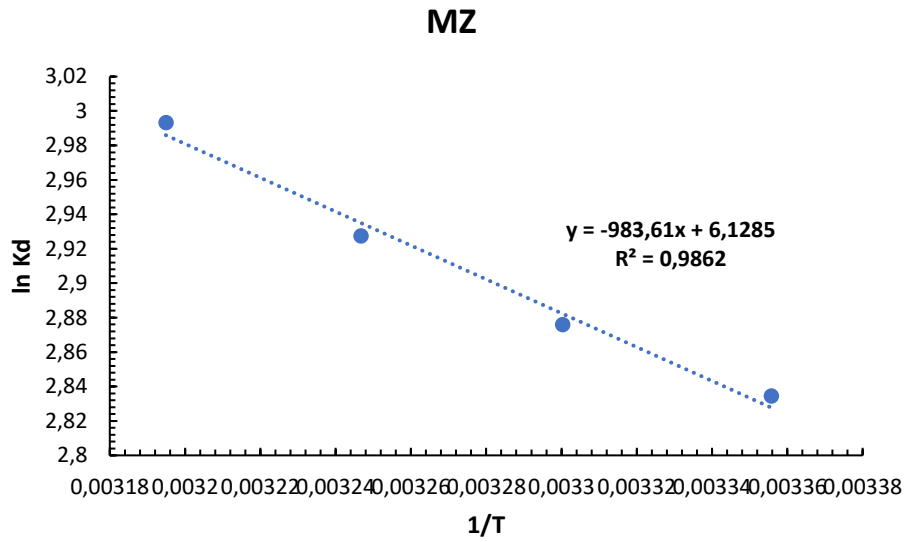


Şekil 5.52. Sıcaklığın MZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

TZ ve MZ ile MM adsorpsiyonu için termodinamik veriler tayin edilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. MM adsorpsiyonunun TZ için Şekil 5.53.'de, MZ için Şekil 5.54'de $\ln K_d$ ve $1/T$ grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 5.53. Sıcaklığın TZ üzerinde MM adsorpsiyonunun $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği



Şekil 5.54. Sıcaklığın MZ üzerinde MM adsorpsiyonunun $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği

TZ ve MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri Tablo 5.5.'de ve Tablo 5.6.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. TZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

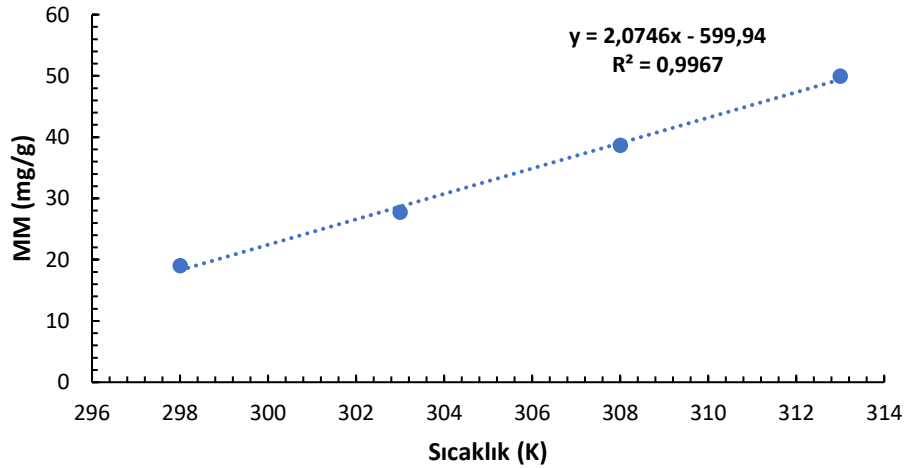
T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-7,051	0,050	7,863
303	-7,265		
308	-7,536		
313	-7,793		

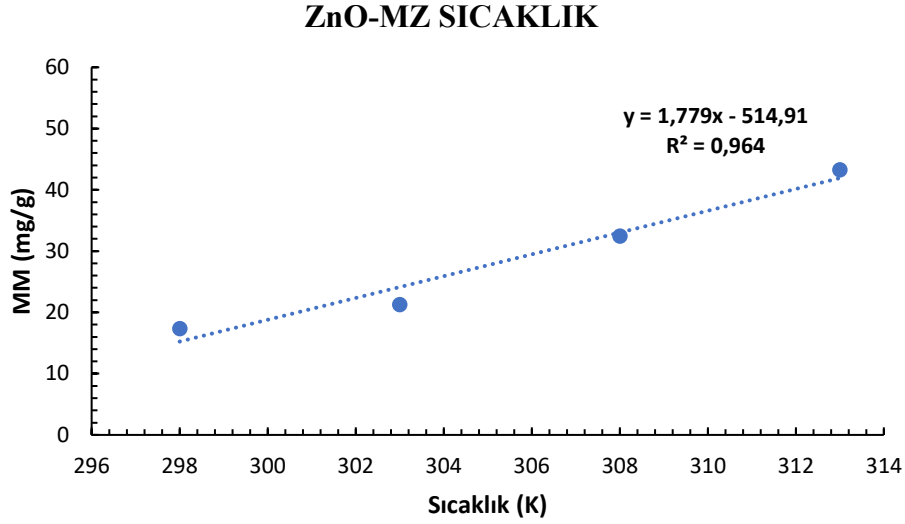
Tablo 5.6. MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-7,01		
303	-7,22		
308	-7,47	0,050	7,905
313	-7,78		

Adsorpsiyon verileri ΔG^0 değerlerinin 298, 303, 308 ve 313 K de sırasıyla TZ için -7,051, -7,265, -7,536 ve -7,793 kJ/mol MZ için -7,01, -7,22, -7,47 ve -7,78 kJ/mol bulunmasıyla birlikte tüm sıcaklıklarda negatif sonuçlar elde edilmiştir ve elde edilen bu sonuçlarda adsorpsiyonun spontane doğasını teyit eder. ΔH^0 'nin TZ için kJ/mol ve MZ için kJ/mol olarak pozitif olmasıda adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gözler önüne sermektedir. Pozitif olan TZ için 0,050 kJ/mol K, MZ için 0,050 kJ/mol K ΔS^0 sonuçları, adsorbentin adsorpsiyon sırasında katı-sıvı arayüzünde artmış olan rastlantısallığı gözler önüne sermektedir. Bulunan sonuçlara göre TZ' nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon işleminde MZ' ye göre daha endotermik, daha hızlı ve daha spontane olduğu görülmektedir [199- 206].

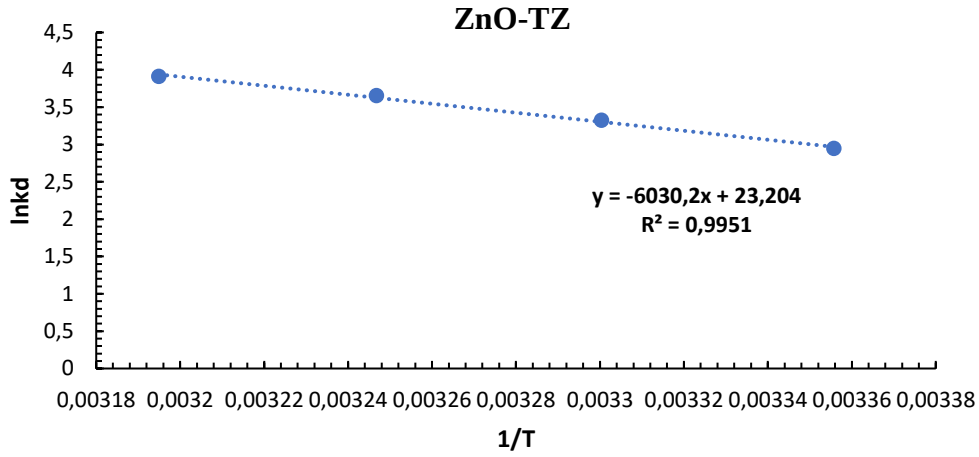
ZnO-TZ SICAKLIK

**Şekil 5.55.** Sıcaklığın ZnO-TZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

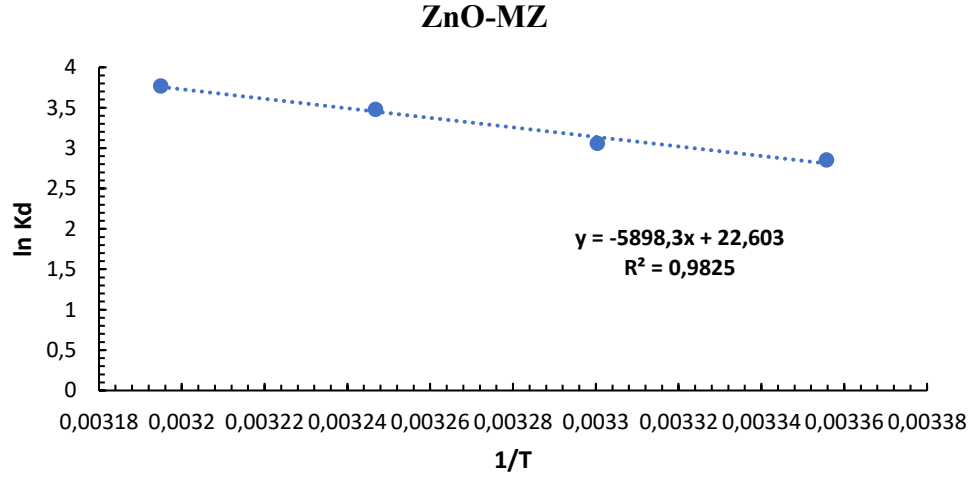


Şekil 5.56. Sıcaklığın ZnO-MZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

ZnO-TZ ve ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu termodinamik veriler değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. MM adsorpsiyonunun ZnO-TZ için Şekil 5.57.'de, ZnO-MZ için Şekil 5.58.'de $\ln K_d$ ve $1/T$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.57. ZnO-TZ MM adsorpsiyonunun $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği



Şekil 5.58. ZnO-MZ MM adsorpsiyonunun $\ln K_d$ ve $1/T$ grafiği

ZnO-TZ ve ZnO-MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri Tablo 5.7.' ve Tablo 5.8. 'de verilmiştir.

Tablo 5.7. ZnO-TZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-7,3	0,193	50,16
303	-8,36		
308	-9,37		
313	-10,17		

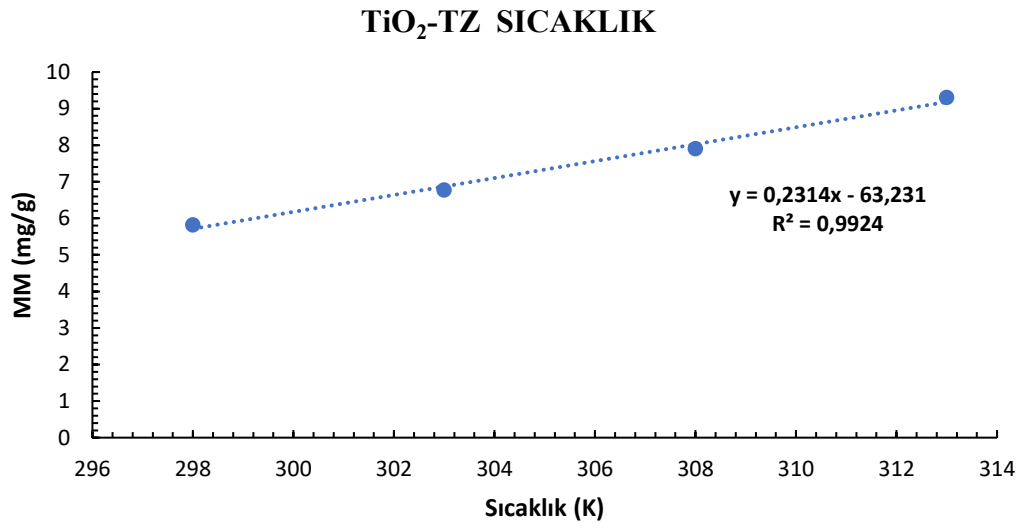
Tablo 5.8. ZnO-MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-7,06	0,187	48,76
303	-7,7		
308	-8,91		
313	-9,81		

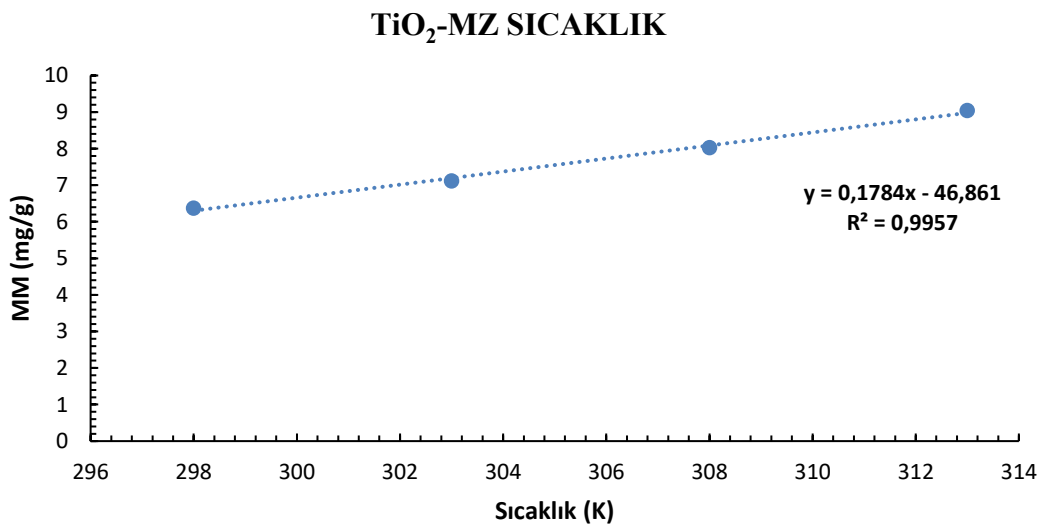
Adsorpsiyon verileri ΔG^0 değerlerinin 298, 303, 308 ve 313 K de sırasıyla ZnO-TZ için -7,3, -8,36, -9,37 ve -10,17 kJ/mol ZnO-MZ için -7,06, -7,7, -8,91 ve -9,81 kJ/mol bulunan sonuçlar sıcaklıklarda negatif değer olduğunu göstermektedir ve bu da adsorpsiyonun spontane doğasını teyit etmektedir. ΔH^0 'nin ZnO-TZ için 50,16kJ/mol ve ZnO-MZ için 48,76kJ/mol pozitif çıkması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif çıkan ZnO-TZ için 0,193kJ/mol K, ZnO-MZ için 0,187kJ/mol K ΔS^0 değerleri, adsorbentin adsorpsiyon boyunca katı-sıvı arayüzünde artmış olan rastlantısallığı ifade etmektedir. Bulunan sonuçlara göre ZnO-TZ' nin

sıcaklığa bağlı adsorpsiyon işleminde ZnO-MZ' ye göre daha endotermik, daha hızlı ve daha spontane olduğu görülmektedir [204- 206].

Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi 0,1 g TiO₂-TZ, TiO₂-MZ ve 100 mL MM çözeltileriyle 298K, 303K,308K ve 313 K sıcaklıkları arasında tayin edildi. MM adsorpsiyonunun sıcaklıkla paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir ve bu da MM adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. MM adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi ise TiO₂-TZ için Şekil 5.59.' de TiO₂-MZ için Şekil 5.60.'de gösterilmiştir.

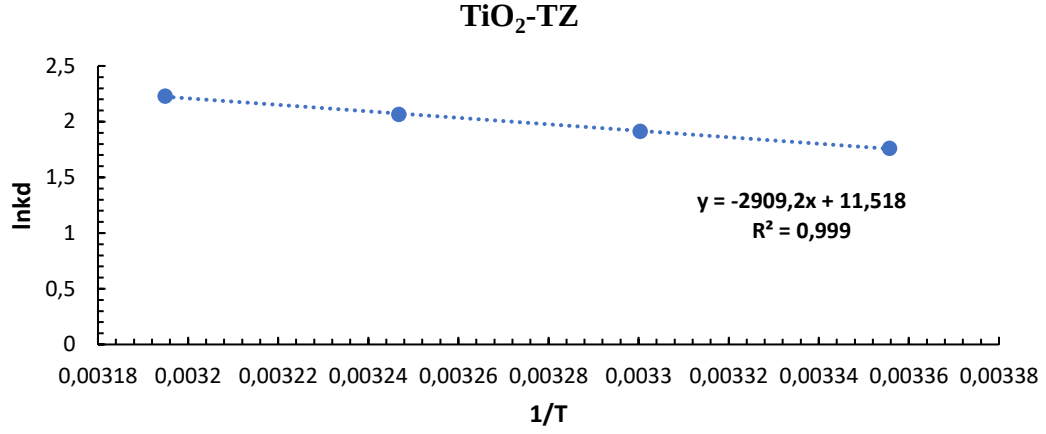


Şekil 5.59. Sıcaklığın TiO₂-TZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

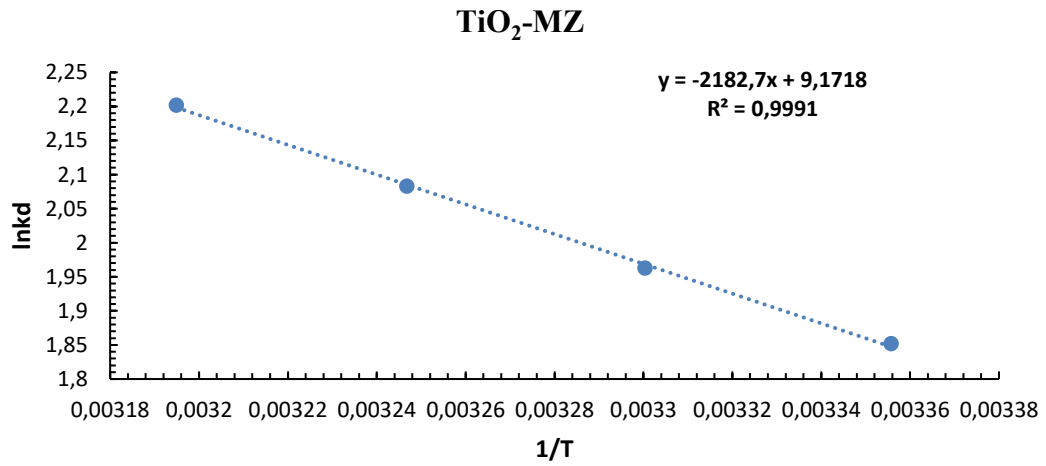


Şekil 5.60. Sıcaklığın TiO₂-MZ üzerinde MM adsorpsiyonu üzerine etkisi

TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ile MM adsorpsiyonu dolayısıyla termodinamik veriler değerlendirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. MM adsorpsiyonunun TiO₂-TZ için Şekil 5.61.'de, TiO₂-MZ için Şekil 5.62.'de ln K_d ve 1/T grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 5.61. TiO₂-TZ MM adsorpsiyonunun ln K_d ve 1/T grafiği



Şekil 5.62. TiO₂-MZ MM adsorpsiyonunun ln K_d ve 1/T grafiği

TiO₂-TZ ve TiO₂-MZZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri Tablo 5.9.' ve Tablo 5.10'de verilmiştir.

Tablo 5.9. TiO₂-TZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-4,36	0,095	23,95
303	-4,81		
308	-5,29		
313	-5,80		

Tablo 5.10. TiO₂-MZ MM adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

T (K)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)	ΔH^0 (kJ/mol)
298	-4,58	0,076	18,08
303	-4,93		
308	-5,32		
313	-9,81		

ΔG^0 (Gibbs serbest enerjisi) değerlerinin 298, 303, 308 ve 313 K de sırasıyla TiO₂-TZ için -4,36, -4,81, -5,29 ve -5,803 kJ/mol ve TiO₂-MZ için -4,58, -4,93, -5,32 ve -9,81 kJ/mol negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif ΔH^0 (Entalpi) değerlerinin TiO₂-TZ için 23,95 kJ/mol ve TiO₂-MZ için 19,08 kJ/mol olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS^0 (Entropi) değerlerinin TiO₂-TZ için 0,095 kJ/mol K ve TiO₂-MZ için 0,076 kJ/mol K sonuçlarının pozitif elde edilmesi, adsorpsiyonla birlikte düzensizliğin arttığını ayrıca boyar madde derişimleri arttıkça da pozitif değerlerin azalması, boyar madde ve adsorbentin yapısal olarak, değişikliğe uğradığını gözler önüne sermektedir. Elde edilen sonuçlara göre TiO₂-TZ' nin sıcaklığa bağlı adsorpsiyon işleminde TiO₂-MZ' ye göre yapısal olarak daha düzensiz olmasından dolayı daha etkili olduğu, zeolit yapısındaki silisyumun sonuçları etkilediği ve sonuçlara yansıdığı açıkça görülmektedir [207]. Tüm sonuçlar karşılaştırıldığında sıcaklığa bağlı olarak %MM adsorpsiyonunun paralel olarak arttığı görülmektedir.

5.8. Adsorpsiyon Kinetiği

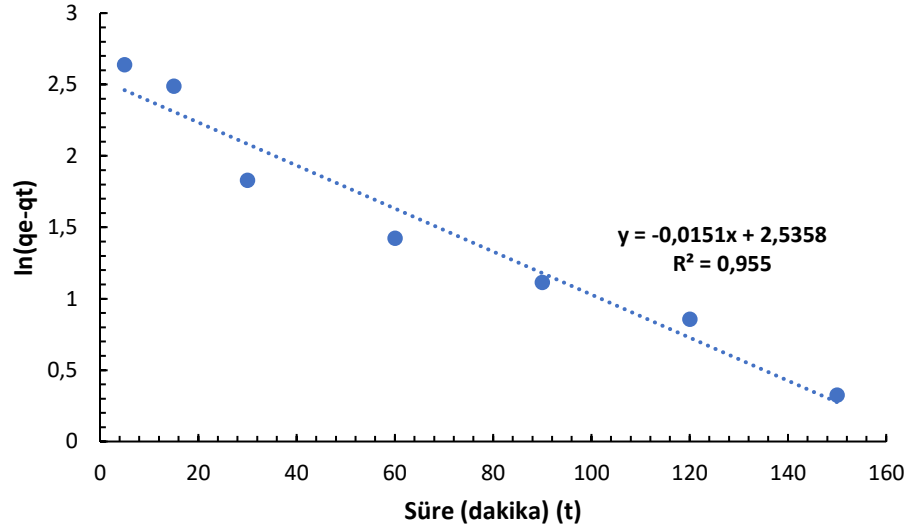
Çalışmamızda hazırlanan hazırlanan 0,1 g TZ ve MZ ile 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki çözeltilerinden elde edilen MM adsorpsiyonuna ait Pseudo birinci denklem verileri Tablo 5.11. ve Tablo 5.12.'da verilmiştir. 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana karşı ln(qe-qt) doğrusu Şekil 5.63. ve Şekil 5.64.'de gösterildi.

Tablo 5.11. TZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci derece denklem verileri

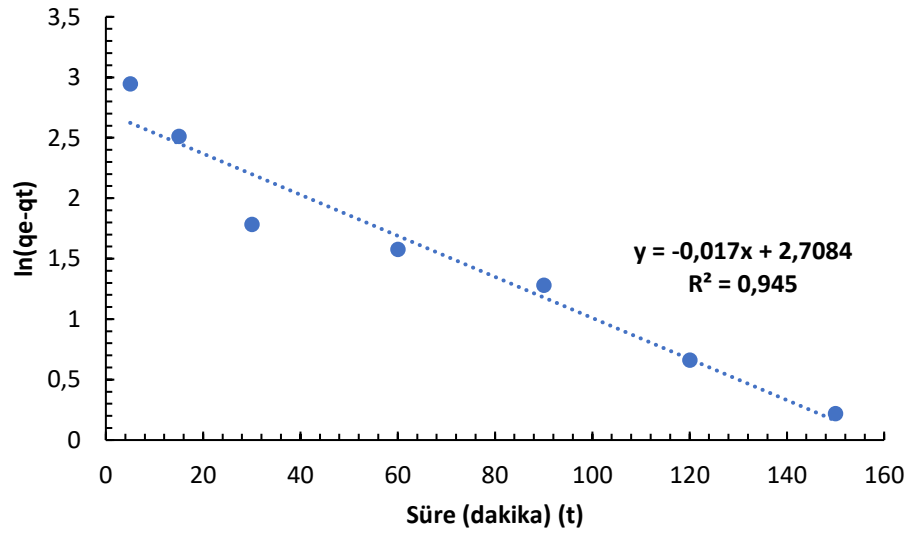
TZ Süre (dk)	qe	qe-qt	ln(qe-qt)
5	20,60858	13,96957	2,636881
15	18,67220	12,0332	2,487669
30	12,86307	6,224066	1,828423
60	10,78838	4,149378	1,422958
90	9,681881	3,042877	1,112803
120	8,990318	2,351314	0,854974
150	8,022130	1,383126	0,324346

Tablo 5.12. MZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci derece denklem verileri

MZ Süre (dk)	q _e	q _e -q _t	ln(q _e -q _t)
5	25,50484	19,00415	2,944657
15	18,81051	12,30982	2,510397
30	12,44813	5,947441	1,782961
60	11,34163	4,840941	1,577109
90	10,09682	3,596127	1,279858
120	8,437068	1,936376	0,660818
150	7,745505	1,244813	0,218986



Şekil 5.63. TZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiğı



Şekil 5.64. MZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiğı

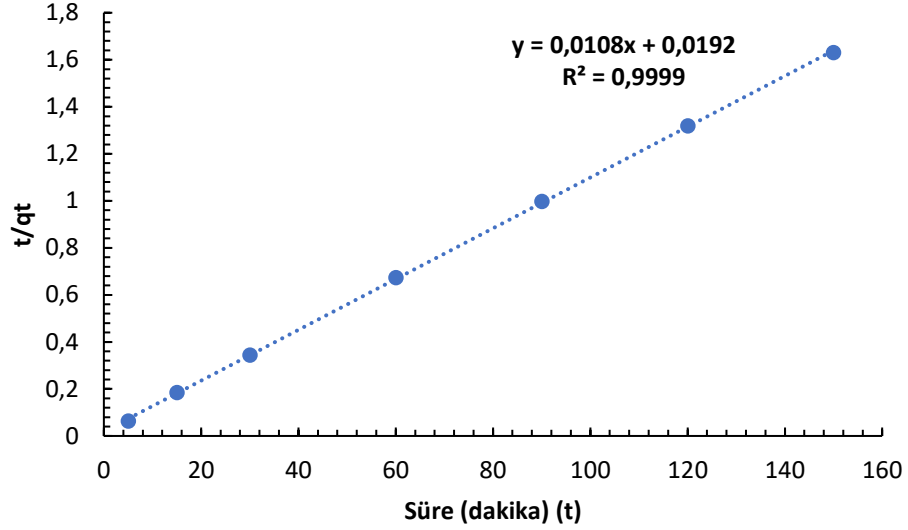
Bu çalışmada hazırlanan TZ ve MZ ile 100 mg L⁻¹ başlangıç derişiminde olan MM çözeltilerinden MM adsorpsiyonuna ait pseudo ikinci denklem verileri aşağıdaki Tablo 5.13. ve 5.14.'de verilmiştir. 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana karşı t/qt doğrusu ise ayrıca aşağıdaki Şekil 5.65. ve Şekil 5.66.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.13. TZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci derece denklem verileri

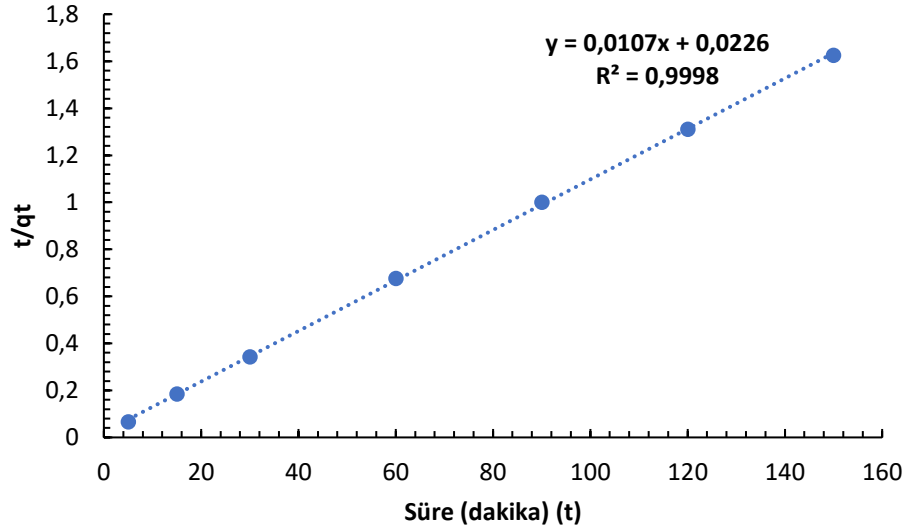
TZ Süre (dk)	qt	t/qt
5	79,39142	0,062979
15	81,3278	0,184439
30	87,13693	0,344286
60	89,21162	0,672558
90	90,31812	0,996478
120	91,00968	1,318541
150	91,97787	1,630827

Tablo 5.14. MZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci derece denklem verileri

MZ Süre (dk)	qt	t/qt
5	74,49516	0,067118
15	81,18949	0,184753
30	87,55187	0,342654
60	88,65837	0,676755
90	89,90318	1,001077
120	91,56293	1,310574
150	92,2545	1,625937



Şekil 5.65. TZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği



Şekil 5.66. MZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği

TZ ve MZ için elde edilen q_e değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.15.'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini daha fazla incelemek amacıyla kinetik veriler pseudo birinci ve ikinci kinetik modelinde de uygulanmıştır. TZ ve MZ için Birinci derece denklemdeki R^2 değeri 1'den oldukça düşük olmakla birlikte, ikinci dereceden denklemin R^2 değerinin 0,99'dan fazla olması, 1'e yakın olması ayrıca adsorban başına uzaklaştırılan MM miktarının birinci dereceden denkleme göre daha fazla olması sebebiyle kinetik verilerin ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu görülmektedir. Literatürde birçok benzer yaklaşımlar adsorpsiyon için yapılmıştır [208, 209].

Tablo 5.15. TZ ve MZ MM adsorpsiyonu için pseudo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

C_0 100 (mg L ⁻¹)	$q_{e \text{ exp}}$	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
		$k_1 \times 10^3$ (h ⁻¹)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	$k_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹)	R^2
TZ	93,08	0,151	12,55	0,958	5,62	92,59	0,99
MZ	93,49	0,170	14,87	0,945	0,47	93,45	0,99

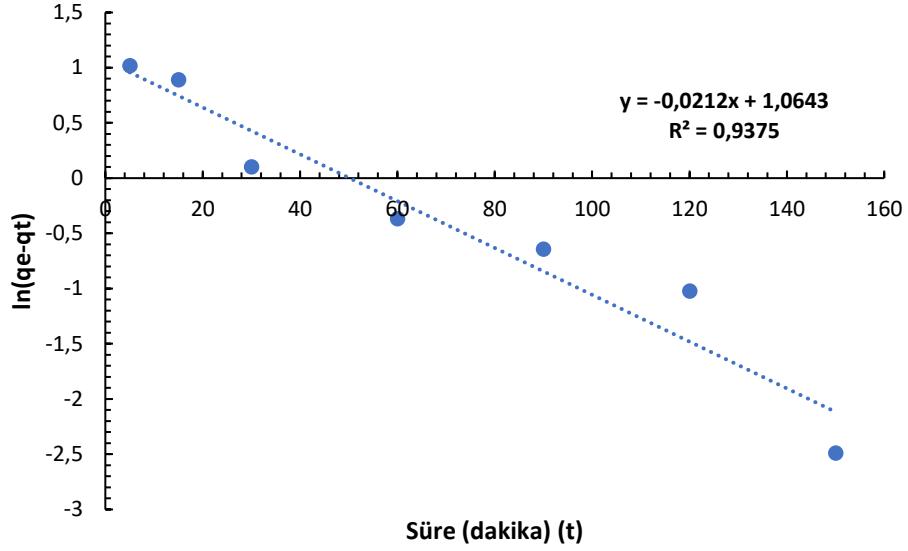
Çalışmamızda hazırlanan 0,1 g ZnO-TZ ve ZnO-MZ ile 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltilerinden MM adsorpsiyonuna ait olan Pseudo birinci denklem verileri Tablo 5.16. ve Tablo 5.17.'da verilmiştir. 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana karşı ln(qe-qt) doğrusu Şekil 5.67. ve Şekil 5.68.'de gösterilmiştir.

Tablo 5.16. ZnO-TZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 1. denklem verileri

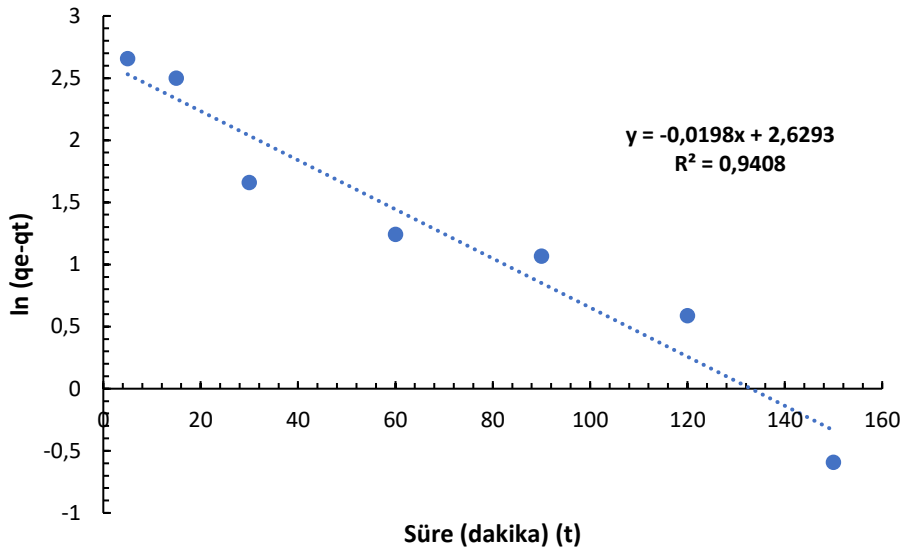
ZnO-TZ Süre (dk)	qe	qe-qt	ln(qe-qt)
5	19,36376	2,766252	1,017493
15	17,70401	2,434302	0,88966
30	11,06501	1,106501	0,101203
60	8,990318	0,691563	-0,3688
90	8,160443	0,525588	-0,64324
120	7,330567	0,359613	-1,02273
150	5,947441	0,082988	-2,48906

Tablo 5.17. ZnO-MZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 1. denklem verileri

ZnO-MZ Süre (dk)	qe	qe-qt	ln(qe-qt)
5	19,36376	14,2462	2,65649
15	17,28907	12,17151	2,499098
30	10,37344	5,255878	1,659347
60	8,57538	3,457815	1,240637
90	8,02213	2,904564	1,066283
120	6,915629	1,798064	0,58671
150	5,670816	0,55325	-0,59194



Şekil 5.67. ZnO-TZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği



Şekil 5.68. ZnO-MZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği

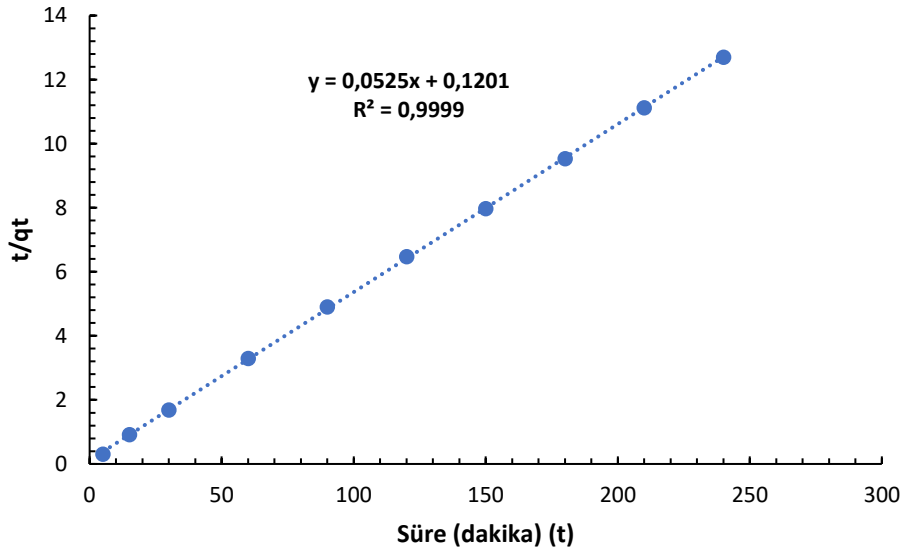
Çalışmamızda elde edilen ZnO-TZ ve ZnO-MZ ile 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltilerinden MM adsorpsiyonuna ait pseudo ikinci denklem verileri aşağıdaki Tablo 5.18. ve 5.19.'de verildi. 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana karşı t/q_t doğrusu aşağıdaki Şekil 5.69. ve Şekil 5.70.'de gösterilmiştir.

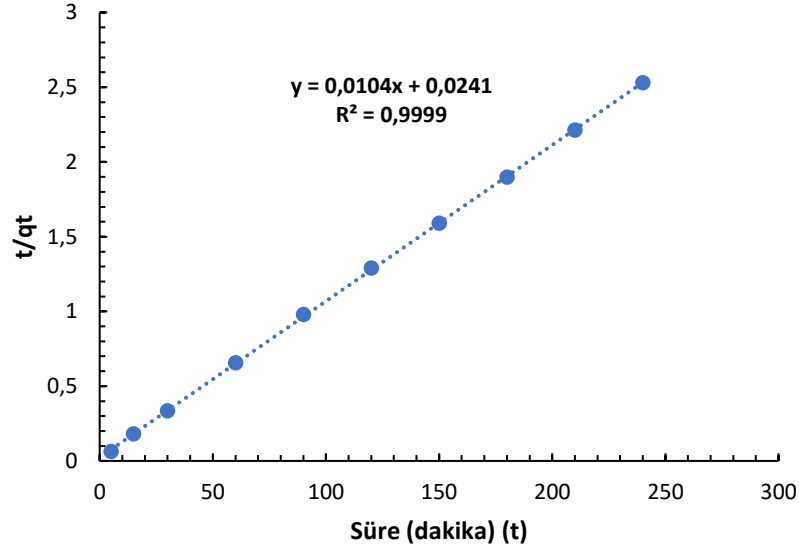
Tablo 5.18. ZnO-TZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 2. denklem verileri

ZnO-TZ Süre (dk)	qt	t/qt
5	16,12725	0,310034
15	16,4592	0,911345
30	17,787	1,686625
60	18,20194	3,296353
90	18,36791	4,899849
120	18,53389	6,474627
150	18,81051	7,974265

Tablo 5.19. ZnO-MZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo 2. denklem verileri

ZnO-MZ Süre (dk)	Qt	t/qt
5	80,63624	0,062007
15	82,71093	0,181355
30	89,62656	0,334722
60	91,42462	0,656278
90	91,97787	0,978496
120	93,08437	1,289153
150	94,32918	1,590176

**Şekil 5.69.** ZnO-TZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiğı



Şekil 5.70. ZnO-MZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiği

ZnO-TZ ve ZnO-MZ için elde edilen sonuçlardaki q_e değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.20’de sunulmuştur. Adsorpsiyon kinetiğini daha iyi anlayabilmek adına, kinetik veriler pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modellerine uygulanmıştır. ZnO-TZ ve ZnO-MZ için birinci derece kinetik modelin R^2 değerinin 1’den oldukça düşük olması, buna karşılık ikinci derece kinetik modelin R^2 değerinin 0,99’un üzerinde ve 1’e oldukça yakın çıkması, ayrıca adsorban başına uzaklaştırılan MM miktarının birinci derece modele kıyasla daha fazla olması, adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer yaklaşımların adsorpsiyon süreçleri için uygulandığı görülmektedir. [208, 209].

Tablo 5.20. ZnO-TZ ve ZnO-MZ MM adsorpsiyonu için pseudo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

C_0 100 (mg L ⁻¹)	$q_{e \text{ exp}}$	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
		$k_1 \times 10$ (h ⁻¹) 1)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	$k_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹) 1)	R^2
ZnO-TZ	18,89	0,21	2,89	0,9375	0,43	19,04	0,9999
ZnO-MZ	94,88	1,98	13,86	0,9408	0,43	96,15	0,9999

Bu çalışmada hazırlanan 0,1 g TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ kullanılarak, 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimine sahip MM çözeltilerinden gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo birinci derece kinetik model verileri Tablo 5.21 ve Tablo 5.22’de

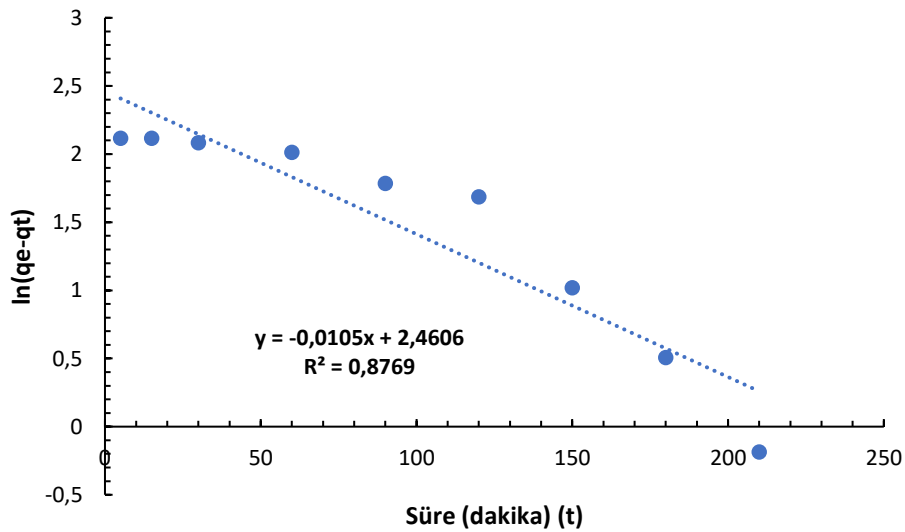
sunulmuştur. 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana bağı olarak elde edilen ln(qe-qt) grafikleri ise Şekil 5.71 ve Şekil 5.72’de görselleştirilmiştir.

Tablo 5.21. TiO₂-TZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci denklem verileri

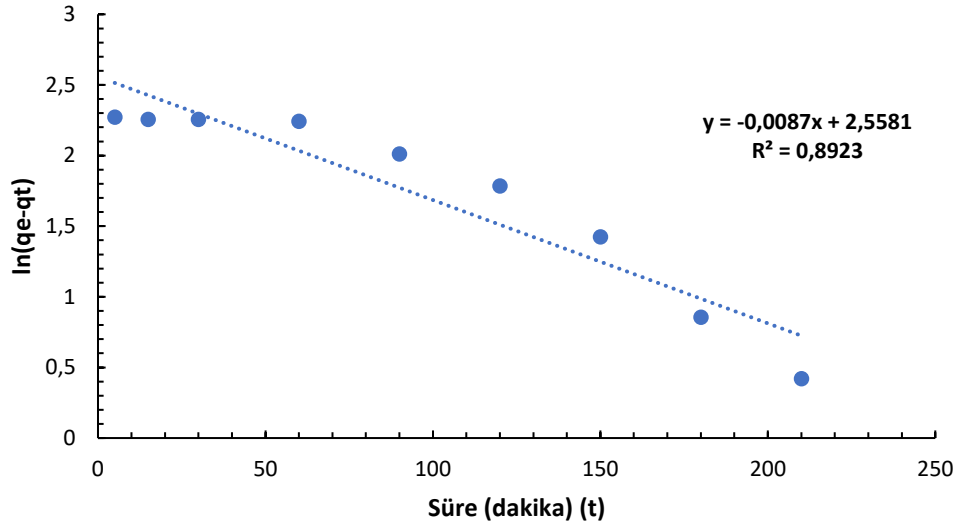
TiO ₂ -TZ Süre (dk)	qe	qe-qt	ln(qe-qt)
5	15,21	8,298755	15,21438
15	15,21	8,298755	15,21438
30	14,93	8,02213	14,93776
60	14,38	7,46888	14,38451
90	12,86	5,947441	12,86307
120	12,3	5,394191	12,30982
150	9,68	2,766252	9,681881

Tablo 5.22. TiO₂-MZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo birinci denklem verileri

TiO ₂ -MZ Süre (dk)	qe	qe-qt	ln(qe-qt)
5	15,62932	9,681881	2,270256
15	15,49101	9,543568	2,255867
30	15,49101	9,543568	2,255867
60	15,3527	9,405256	2,241269
90	13,41632	7,46888	2,010745
120	11,89488	5,947441	1,782961
150	10,09682	4,149378	1,422958



Şekil 5.71. TiO₂-TZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği



Şekil 5.72. TiO₂-MZ 100 mg/L için pseudo birinci derece grafiği

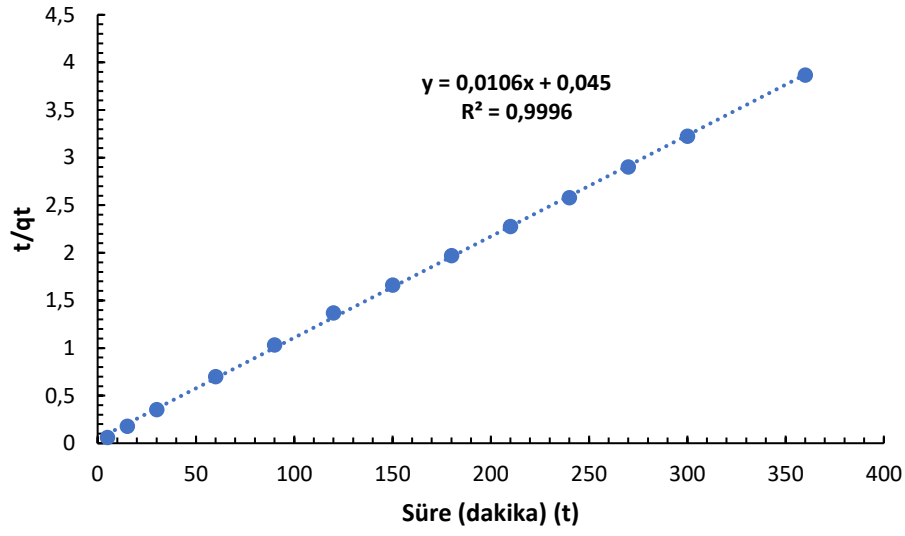
Çalışmamızda hazırlanan TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ kullanılarak, 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimine sahip MM çözeltilerine ilişkin pseudo ikinci derece kinetik model verileri Tablo 5.23 ve Tablo 5.24'te sunulmuştur. Ayrıca, 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana bağlı olarak elde edilen t/qt grafikleri Şekil 5.73 ve Şekil 5.74'te gösterilmiştir.

Tablo 5.23. TiO₂-TZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci denklem verileri

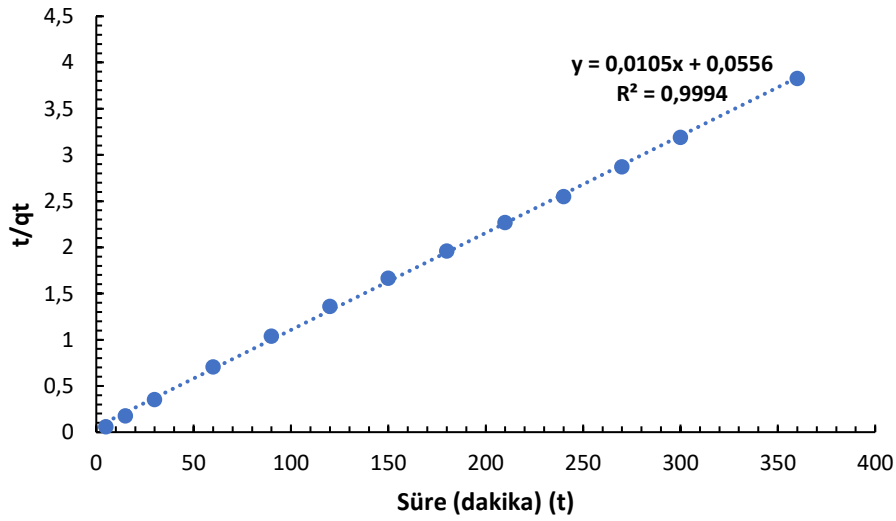
TiO ₂ -TZ Süre (dk)	Qt	t/qt
5	84,78562	0,058972
15	84,78562	0,176917
30	85,06224	0,352683
60	85,61549	0,700808
90	87,13693	1,032857
120	87,69018	1,368454
150	90,31812	1,660796

Tablo 5.24. TiO₂-MZ 100 mg L⁻¹ başlangıç derişimi için pseudo ikinci denklem verileri

TiO ₂ -MZ Süre (dk)	Qt	t/qt
5	84,37068	0,059262
15	84,50899	0,177496
30	84,50899	0,354992
60	84,6473	0,708824
90	86,58368	1,039457
120	88,10512	1,362009
150	89,90318	1,668462



Şekil 5.73. TiO₂-TZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiğı



Şekil 5.74. TiO₂-MZ 100 mg/L için pseudo ikinci derece grafiğı

TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ için elde edilen q_e değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.25'te sunulmuştur. Adsorpsiyon kinetiğini daha iyi anlamak amacıyla, kinetik veriler pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modellerine uygulanmıştır. TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ için birinci derece kinetik modelin R² değerinin 1'den oldukça düşük olmasına karşın, ikinci derece kinetik modelin R² değerinin 0,99'dan yüksek, yani 1'e oldukça yakın bulunması ve adsorban başına uzaklaştırılan MM miktarının birinci derece modele kıyasla daha fazla olması, adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer yaklaşımlar adsorpsiyon süreçlerine yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. [196- 198, 207]

Tablo 5.25. TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ MM adsorpsiyonu için pseudo birinci ve ikinci dereceden denklemlerin sabitleri

C ₀ 100 (mg L ⁻¹)	q _{e exp}	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
		k ₁ x10 (h ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ x10 ³ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	q _{e cal} (mg g ⁻¹)	R ²
TiO ₂ -TZ	93,08	1,05	11,70	0,8769	2,35	94,33	0,9996
TiO ₂ -MZ	94,05	0,087	12,80	0,8923	0,18	95	0,9994

5.9. Adsorpsiyon İzotermi

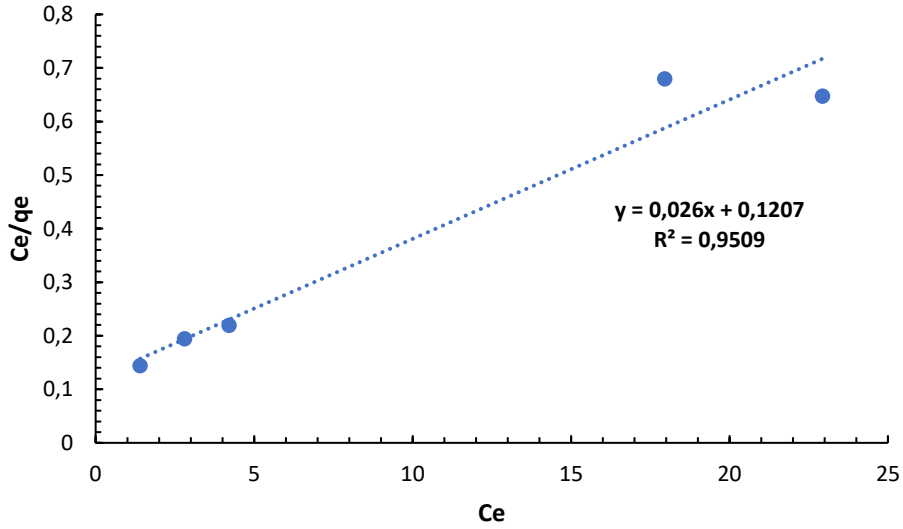
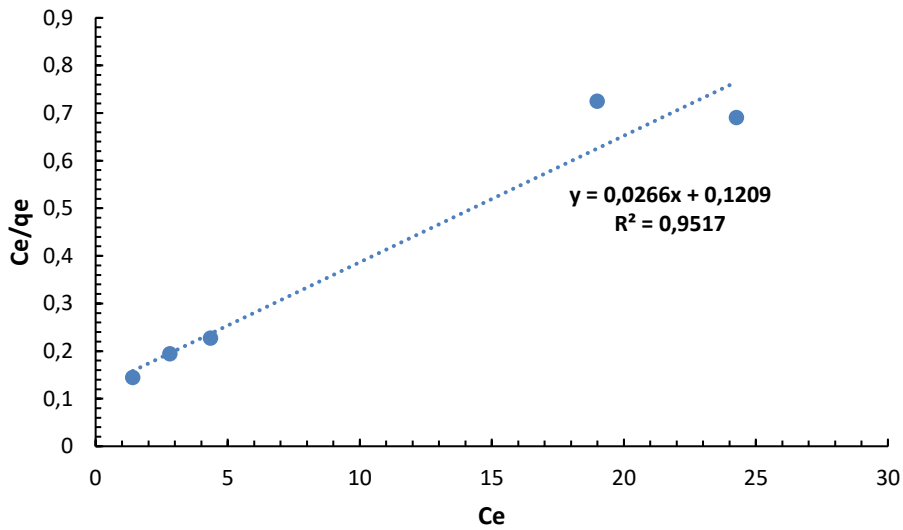
298 K sıcaklığında, 0,1 g TZ ve MZ kullanılarak MM adsorpsiyonuna yönelik denge derişimlerine bağlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 0,1 g TZ ve MZ için 298 K sıcaklığında elde edilen Freundlich ve Langmuir izoterm verileri sırasıyla Tablo 5.26 ve Tablo 5.27'de sunulmuş, izotermiğe ait grafikler ise Şekil 5.75 ile Şekil 5.78 arasında gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, TZ ve MZ'nin Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 5.28'de detaylandırılmıştır.

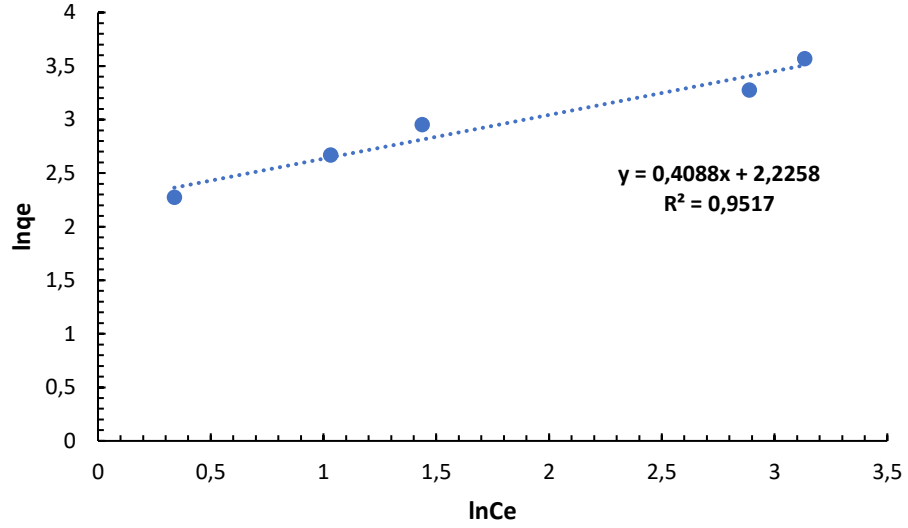
Tablo 5.26. 0,1g TZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermiği verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
50	0,1	1,402525	9,71949	0,1443	0,338274	2,274134
75	0,2	2,805049	14,4389	0,1942	1,031421	2,669932
100	0,3	4,207574	19,1584	0,2196	1,436886	2,952746
150	1,28	17,95231	26,4095	0,6797	2,887719	3,273725
200	1,635	22,93128	35,4137	0,6475	3,132502	3,5671

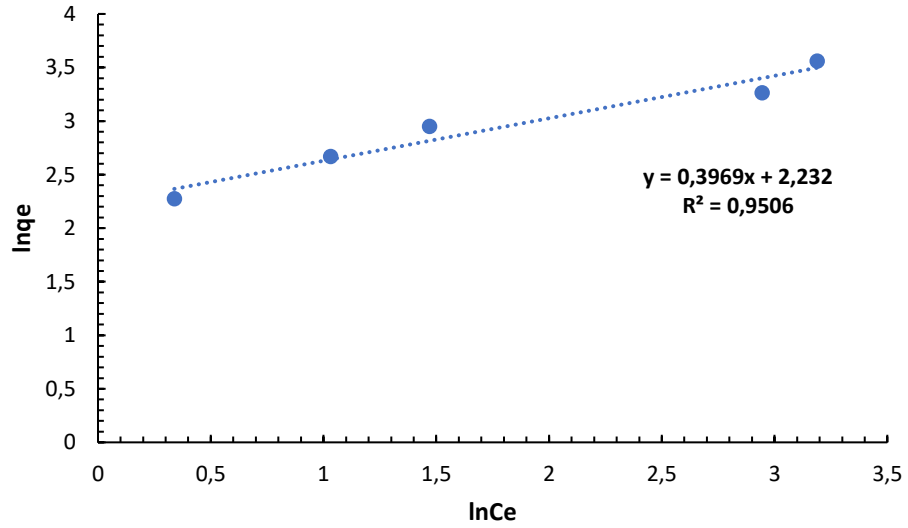
Tablo 5.27. 0,1g MZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
50	0,1	1,402525	9,71949	0,1443	0,338274	2,274134
75	0,2	2,805049	14,4389	0,1942	1,031421	2,669932
100	0,31	4,347826	19,1304	0,2272	1,469676	2,951281
150	1,354	18,99018	26,2019	0,7247	2,943922	3,265834
200	1,73	24,26367	35,1472	0,6903	3,18898	3,559547

**Şekil 5.75.** 0,1g TZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği**Şekil 5.76.** 0,1g MZ için 298 K Langmuir izotermi Grafiği



Şekil 5.77. 0,1g TZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği



Şekil 5.78. 0,1g MZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği

Tablo 5.28. MM adsorpsiyonu için 0,1g TZ ve 0,1g MZ Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

298K	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_L \times 10$ (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2
0,1g TZ	38,46	0,215	0,9509	9,2534	2,446	0,9517
0,1g MZ	37,59	0,220	0,9517	9,3184	2,51	0,9506

Tablo 5.28’de, TZ için hesaplanan q_{max} değeri 38,46 mg/g, MZ için ise 37,59 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, TZ’nin q_{max} değerinin MZ’ye kıyasla daha yüksek olduğu, dolayısıyla TZ’nin adsorpsiyon kapasitesinin MZ’ye göre daha üstün olduğu görülmektedir.

R^2 değerlerinin 0-1 arasında olması tüm sıcaklıkların Langmuire uygun olduklarını göstermektedir. Freundlich izotermi sonucu n değerinin 1’e yakın olması yüzeyin heterojen olduğu ve adsorpsiyon yoğunluğunun arttığını göstermektedir ve 298 K de Freundlich izotermine de uyduğu gözlemlenmektedir. TZ ve MZ ile MM adsorpsiyonuna en uygun sıcaklık 298 K olarak saptanmıştır ve oda sıcaklığında hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyumlu olduğu gözlemlenmiştir ve literatür çalışmalarının desteklediği görülmektedir [210, 211].

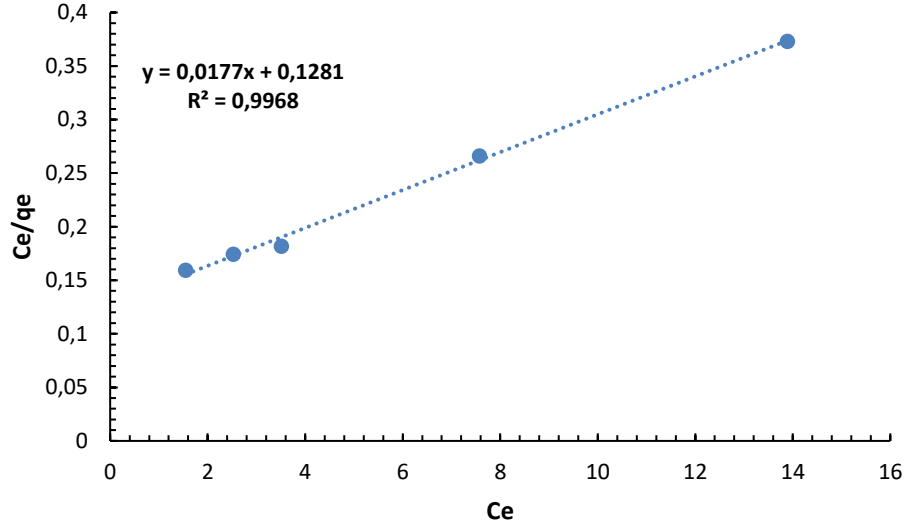
298 K sıcaklığında, 0,1 g ZnO-TZ ve ZnO-MZ kullanılarak, denge derişimlerine bağlı MM adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 0,1 g ZnO-TZ ve ZnO-MZ için 298 K sıcaklığında elde edilen Freundlich ve Langmuir izoterm verileri sırasıyla Tablo 5.29 ve Tablo 5.30’da sunulmuş, bu izotermere ait grafikler ise Şekil 5.79 ile Şekil 5.82 arasında verilmiştir. Bunun yanı sıra, ZnO-TZ ve ZnO-MZ’nin Langmuir ve Freundlich sabitleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 5.31’de detaylandırılmıştır

Tablo 5.29. 0,1g ZnO-TZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

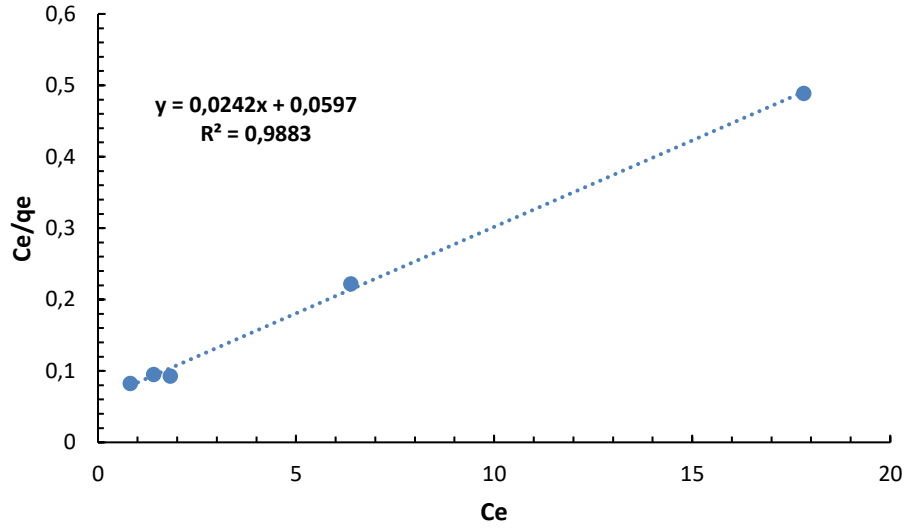
Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	0,11	1,542777	9,69144	0,1591	0,433584	2,271243
75	0,18	2,524544	14,4950	0,1741	0,926061	2,67381
100	0,25	3,506311	19,2987	0,1816	1,254565	2,96004
150	0,54	7,573633	28,4852	0,2658	2,024673	3,349387
200	0,99	13,88499	37,223	0,3730	2,630809	3,616927

Tablo 5.30. 0,1g ZnO-MZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

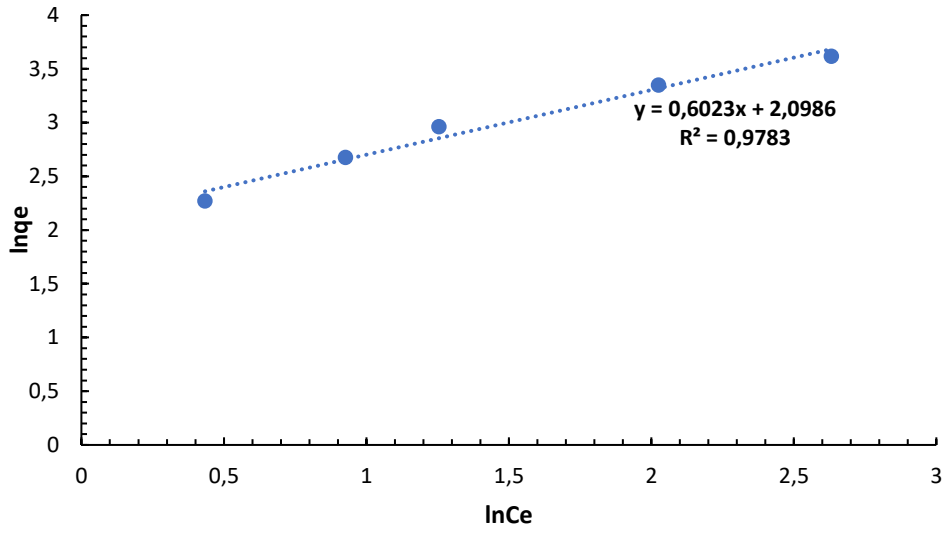
Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	C_e/q_e	$\ln C_e$	$\ln q_e$
50	0,058	0,813464	9,83730	0,0826	-1,32246	2,704491
75	0,1	1,402525	14,7195	0,0952	0,338274	2,689173
100	0,13	1,823282	19,6353	0,0928	0,600638	2,977331
150	0,455	6,381487	28,7237	0,2221	1,853401	3,357723
200	0,99	16,76543	37,056	0,4524	2,819319	3,612430



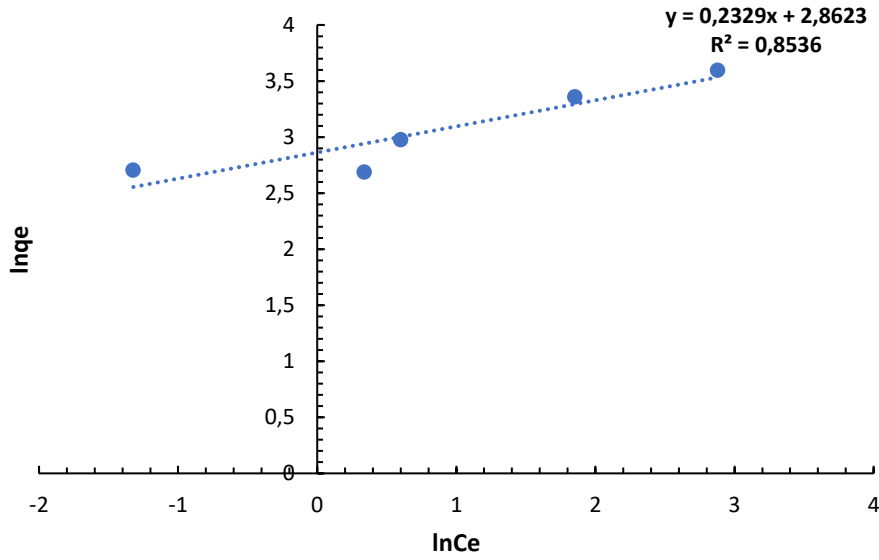
Şekil 5.79. 0,1g ZnO-TZ için 298 K Langmuir izotermeleri Grafiği



Şekil 5.80. 0,1g ZnO-MZ için 298 K Langmuir izotermeleri Grafiği



Şekil 5.81. 0,1g ZnO-TZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği



Şekil 5.82. 0,1g ZnO-MZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği

Denge derişimlerine bağı olarak, 298 K sıcaklığında 0,1 g ZnO-TZ ve 0,1 g ZnO-MZ ile adsorplanan MM'nin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri, verilerin karşılaştırılması amacıyla Tablo 5.31'de sunulmuştur.

Tablo 5.31. MM adsorpsiyonu için 0,1g ZnO-TZ ve 0,1g ZnO-MZ Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

298K	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_L \times 10$ (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2
0,1g ZnO-TZ	56	0,13	0,9968	8,08	1,66	0,9783
0,1g ZnO-MZ	41,32	0,40	0,9883	22,96	4,29	0,8536

Tablo 5.31’de, ZnO-TZ için hesaplanan q_{max} değeri 56 mg/g, ZnO-MZ için ise 41,32 mg/g olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, ZnO-TZ ve ZnO-MZ’nin q_{max} değerleri karşılaştırıldığında, ZNO-TZ ’nin adsorpsiyon kapasitesinin ZnO-MZ’ye kıyasla daha yüksek olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

R^2 değerlerinin 0 ile 1 arasında yer alması, tüm sıcaklık koşullarında Langmuir izotermine uygunluk sağlandığını göstermektedir. Freundlich izotermi sonuçlarına göre, n değerinin 1’e yakın olması, yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorpsiyon yoğunluğunun arttığını göstermektedir; ayrıca 298 K’de Freundlich izotermine de uyum gözlemlenmiştir. ZnO-TZ ve ZnO-MZ ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna en uygun sıcaklık 298 K olarak belirlenmiş ve oda sıcaklığında, her iki izoterm modeline de uyum sağlandığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, literatürdeki çalışmalardan elde edilen sonuçlarla da desteklenmektedir. [210, 211]. Langmuir izotermi eşitliği kullanılarak, ZnO-TZ ’nin MM için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 298 K sıcaklıkta en yüksek değer olarak 56 mg/g olarak belirlenmiştir.

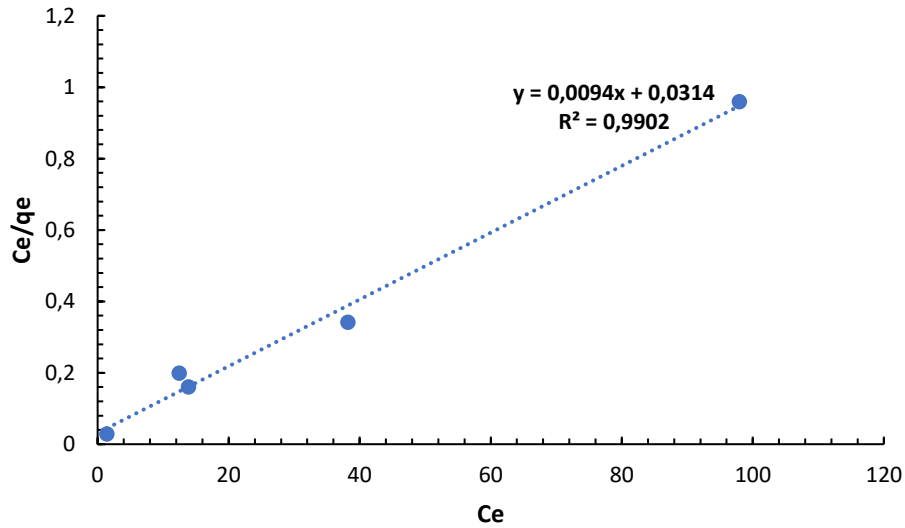
298 K sıcaklığında, 0,1 g TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ kullanılarak MM adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 0,1 g TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ için 298 K’de elde edilen Freundlich ve Langmuir izoterm verileri sırasıyla Tablo 5.32 ve Tablo 5.33’te sunulmuş, bu izotermilere ait grafikler ise Şekil 5.83. ile Şekil 5.86. arasında verilmiştir. Ayrıca, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ’nin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanmış ve Tablo 5.34’te gösterilmiştir.

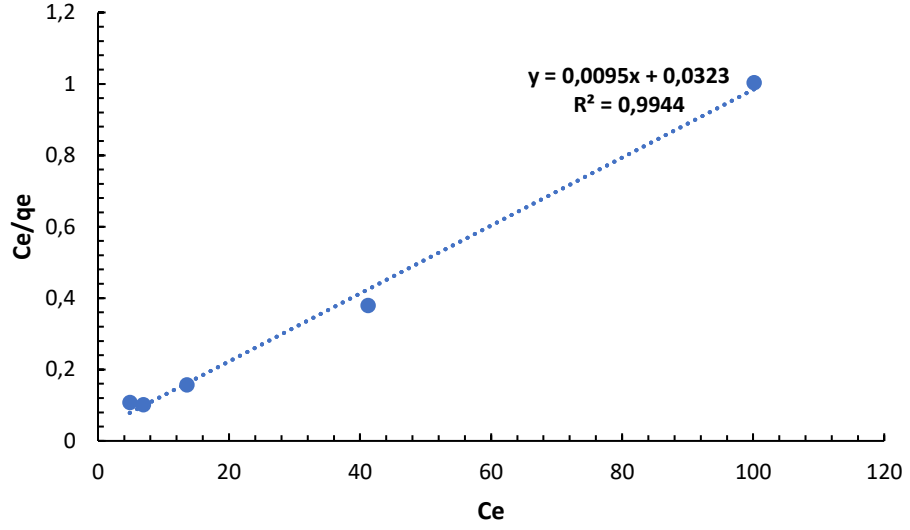
Tablo 5.32. 0,1g TiO₂-TZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹) 1)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
50	0,1	1,383126	48,6168	0,0284	0,324346	3,883971
75	0,9	12,44813	62,5518	0,1990	2,521571	4,135996
100	1	13,83126	86,1687	0,1605	2,626931	4,456307
150	1,38	38,17427	111,825	0,3413	3,642162	4,716942
200	1,77	97,92531	102,074	0,9593	4,584205	4,625705

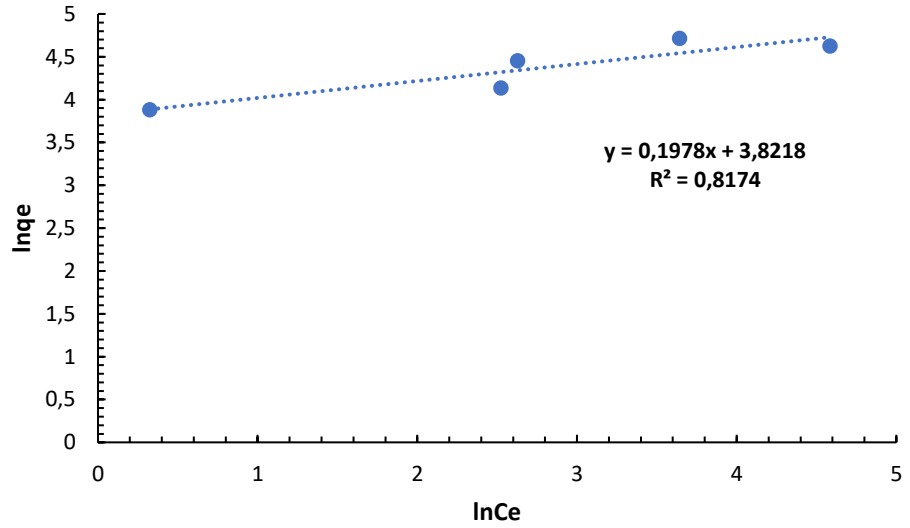
Tablo 5.33. 0,1g TiO₂-MZ için 298 K Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri

Başlangıç MM (mg L ⁻¹)	Absorbans	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹) 1)	C _e /q _e	lnC _e	lnq _e
50	0,35	4,840941	45,1590	0,1071	1,577109	3,810191
75	0,5	6,915629	68,0843	0,1015	1,933784	4,220748
100	0,98	13,55463	86,4453	0,1568	2,606728	4,459513
150	1,49	41,21715	108,782	0,3788	3,718854	4,689354
200	1,81	100,1383	99,8616	1,0027	4,606552	4,603786

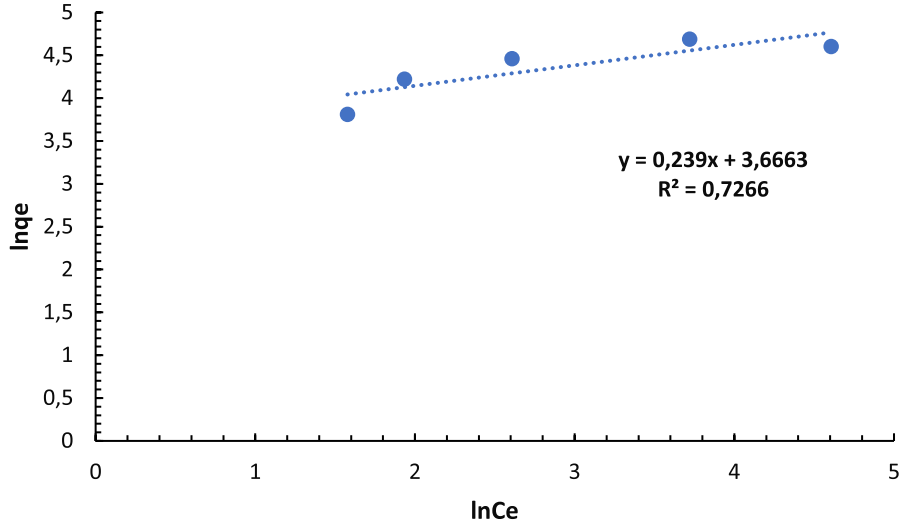
**Şekil 5.83.** 0,1g TiO₂-TZ için 298 K Langmuir izotermeleri Grafiği



Şekil 5.84. 0,1g TiO₂-MZ için 298 K Langmuir izotermeleri Grafiği



Şekil 5.85. TiO₂-TZ için 298 K Freundlich izotermeleri Grafiği



Şekil 5.86. TiO₂-MZ için 298 K Freundlich izotermi Grafiği

Verileri karşılaştırmak amacıyla denge derişimlerine karşı 298 K’de 0,1g TiO₂-TZ ve 0,1gr TiO₂-MZ ile adsorplanan MM’nin Langmuir ve Freundlich İzoterm sabitleri verileri Tablo 5.34.’de verilmiştir.

Tablo 5.34. MM adsorpsiyonu için 0,1g TiO₂-TZ ve 0,1g TiO₂-MZ Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

298K	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_L \times 10$ (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg g ⁻¹)	n	R^2
0,1g TiO ₂ -TZ	106	0,29	0,9902	45,60	5,05	0,8174
0,1g TiO ₂ -MZ	105	0,29	0,9944	38,86	4,18	0,7266

Tablo 5.34’te, TiO₂-TZ için hesaplanan q_{max} değeri 106 mg/g, TiO₂-MZ için ise 105 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ’nin q_{max} değerleri karşılaştırıldığında, TiO₂-TZ ’nin adsorpsiyon kapasitesinin TiO₂-MZ’ye göre daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

R^2 değerlerinin 0 ile 1 arasında olması, tüm sıcaklık koşullarında Langmuir izotermine uygunluğu göstermektedir. Freundlich izotermi sonuçlarına göre n değerinin 1’e yakın olması, yüzeyin heterojen olduğunu ve adsorpsiyon yoğunluğunun arttığını ortaya koymaktadır; ayrıca 298 K’de de Freundlich izotermine uyum gözlemlenmiştir. Langmuir izotermi R^2 değerlerinin 1’e daha yakın olması, bu sonuçların Langmuir

modeline daha uygun olduğunu göstermektedir ve literatür çalışmaları da bu bulguları desteklemektedir [212, 213]. TiO_2 -TZ ve TiO_2 -MZ ile MM adsorpsiyonuna en uygun sıcaklık 298 K olarak belirlenmiş ve oda sıcaklığında, her iki izoterm modeline de uyum sağlandığı gözlemlenmiştir. Langmuir izotermi kullanılarak, TiO_2 -TZ 'nin MM için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 298 K sıcaklıkta 106 mg/g olarak tayin edilmiştir. Çalışmamızdaki, Türk ve Macar zeolit kaplı kompozit maddelerimizin Q_{max} değerleri farkına zeolit yapısında bulunan silisyum miktarında etkisi literatür çalışmalarında görülmektedir [205- 213]. Literatürdeki diğer çalışmalarda elde edilen q_{max} ve deneyimizdeki karşılaştırması ise Tablo 5.35'te sunulmuştur.

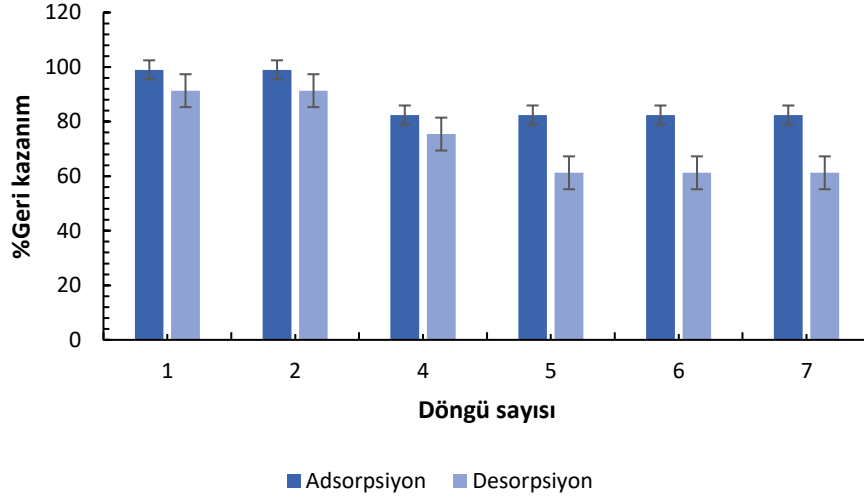
Tablo 5.35. Literatür Q_{max} karşılaştırması

Adsorbent	$Q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	Referans
Hidroksiapatit nanopartiküller	38.93	[214]
Loofah cylindrica (RLC)	38.6	[215]
Ag/SiO ₂ -6	37.00	[216]
Lignin-kitosan	36.25	[217]
Polianilin -loofah cylindrica	34.8	[218]
Klinoptilolit/nişasta/CoFe ₂ O ₄ manyetik nanokompozit	31.81	[208]
Meşe tohumlarından elde edilen aktif karbon	24.00	[209]
Kolemanit destekli nZVI	20.00	[219]
Cystoseira barbata	12.78	[220]
SiCl@AgNP nanokompozit	6.11	[221]
Akasya erioloba tohum sapları (H ₂ SO ₄)	1.48	[222]
MZ	37.59	Bu çalışma
TZ	38.46	Bu çalışma
ZnO-MZ	41.32	Bu çalışma
ZnO-TZ	56	Bu çalışma
TiO ₂ -MZ	105	Bu çalışma
TiO ₂ -TZ	106	Bu çalışma

Yaptığımız bu çalışmanın literatürde yapılan diğer çalışmalarla kıyaslandığında, bu çalışmamızdaki Q_{max} : 106 mg g⁻¹ değerinin TiO_2 -TZ' nin MM gideriminde etkin bir adsorbent olarak kullanılabilceği açıkça görülmektedir.

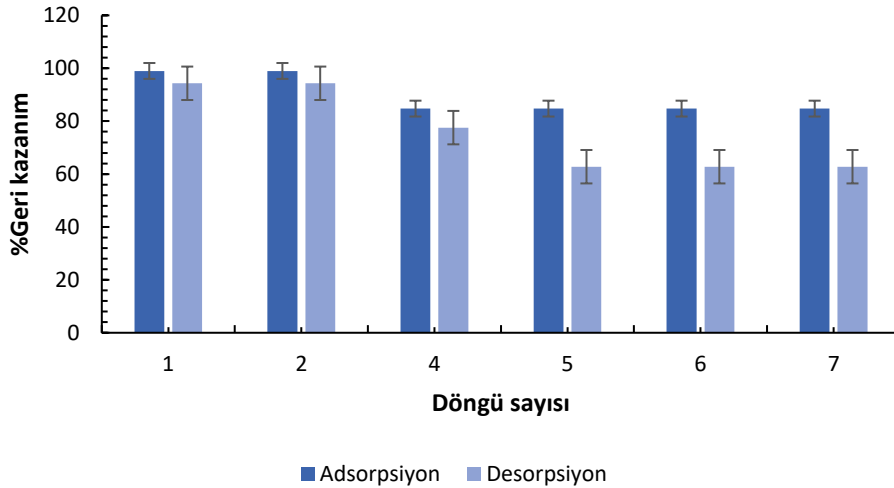
5.10. Desorpsiyon

ZnO-TZ ve ZnO-MZ üzerinde tutunmuş olan MM'i geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, 0,1 g ZnO-TZ ve ZnO-MZ ile 0,1, 0,2 M NaOH ve 0,1, 0,2 M HCl çözeltileriyle desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.87.'de ZnO-MZ ve Şekil 5.88.' de ZnO-TZ 'e ait dönüşüm performans grafiği verilmiştir.



Şekil 5.87. ZnO-MZ' in % giderim grafiği

Şekil 5.87.'de görüldüğü üzere ZnO-MZ desorpsiyonunda 1. ve 7. döngüde %30 azalma meydana gelmiştir ayrıca 4. ve 5. döngüde ise %14 azalma meydana gelmiştir.

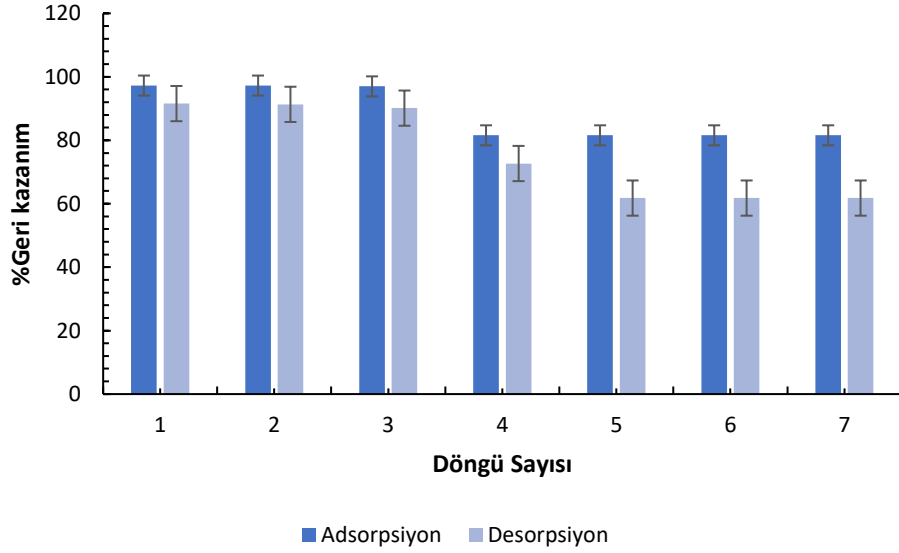


Şekil 5.88. ZnO-TZ 'in % giderim grafiği

Şekil 5.88.'de görüldüğü üzere adsorpsiyonda yapılan döngüler boyunca bir azalma görülmemiştir. ZnO-TZ desorpsiyonunda 1. ve 7. döngüde %22 azalma meydana gelmiştir ayrıca 4. ve 5. döngüde ise %15 azalma meydana gelmiştir.

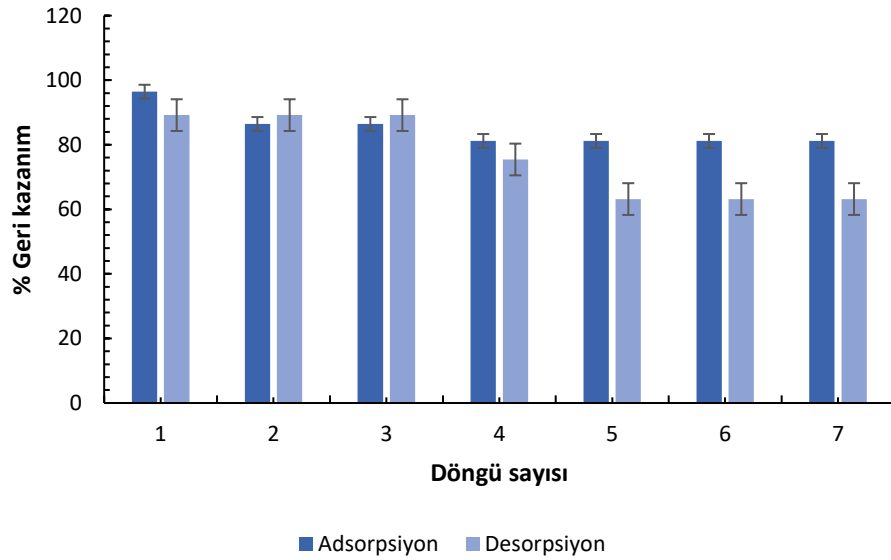
Bu azalmalarla da görülmektedir ki ZnO-TZ ve ZnO-MZ tekrar kullanım için uygun bir adsorbenttir. Bu çalışma sonucu en yüksek verimi 0,1 M NaOH ile elde ettiğimiz için döngü çalışmasına 0,1 M NaOH ile devam edilmiştir. İşlemler sonucunda MM' in %62 si geri kazanılmıştır bu da tekrar kullanılabilirlik açısından uygunluğunu göstermektedir [202, 210].

TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ üzerinde tutunmuş olan MM'i geri kazanmak ve adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, 0,1 g TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ ile 0,1, 0,2 M NaOH ve 0,1, 0,2 M HCl çözeltileriyle desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.89.'de TiO₂-TZ ve Şekil 5.90.' de TiO₂-MZ'e ait dönüşüm performans grafiği verilmiştir.



Şekil 5.89. TiO₂-TZ 'in % giderim grafiği

Şekil 5.89.'de görüldüğü üzere TiO₂-TZ desorpsiyonunda 1. ve 7. döngüde %16 azalma meydana gelmiştir ayrıca 4. ve 5. döngüde ise azalma meydana gelmemiştir.



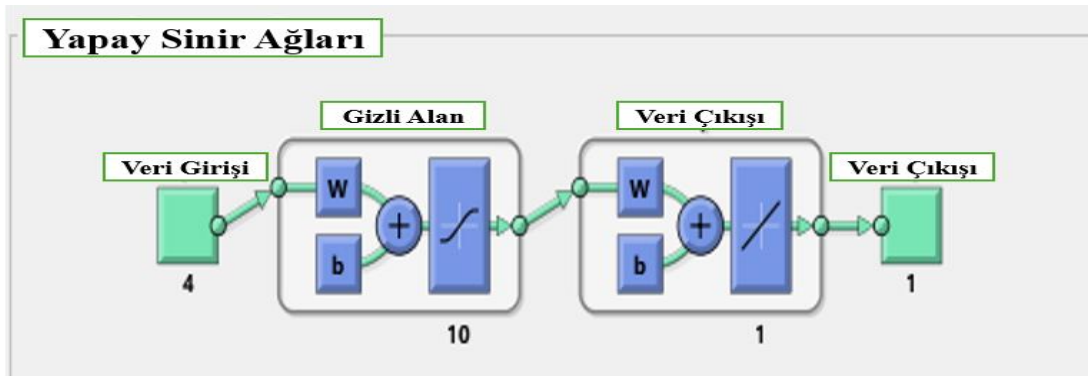
Şekil 5.90. TiO₂-MZ'in % giderim grafiği

Şekil 5.90. incelendiğinde TiO₂-MZ desorpsiyonunda 1. ve 7. döngüde %15 azalma meydana gelmiştir ayrıca 4. ve 5. döngüde ise azalma meydana gelmemiştir.

İşlemler sonucunda $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ ile MM' in %32 si geri kazanılmıştır bu da tekrar kullanılabilirlik açısından uygunluğunu göstermektedir ve yapılan literatür çalışmalarında görülmüştür [202, 210]. Bu azalmalarla da görülmektedir ki ZnO-TZ , ZnO-MZ , $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ tekrar kullanım için uygun bir adsorbent olmakla birlikte çalışmalar karşılaştırıldığında en yüksek verin %62 geri kazanım oranı ile ZnO-MZ ' ye aittir.

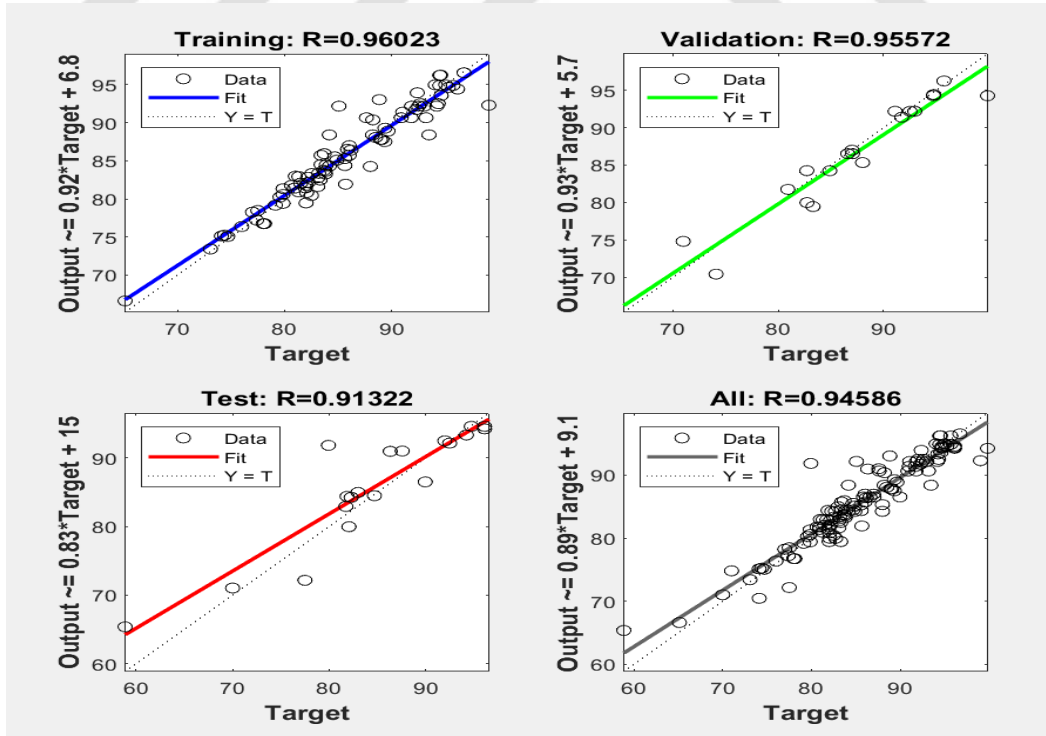
5.11. Kompozitler Üzerinde MM Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

Çalışmada başlangıç pH'ı, konsantrasyon, temas süresi ve başlangıç adsorban miktarı adsorpsiyon sistemi için YSA sistemi için girdi verisi olarak tanımlanırken, çıktı katmanındaki boya giderim değeri tahmin edilmiştir. MM gideriminin incelendiği adsorpsiyon sisteminin YSA eğitiminde, deneysel veriler %90 eğitim, %10 doğrulama ve 10 test. Maksimum epok değeri 19.000 olarak belirlenmiştir iterasyonlar. YSA'nın optimum mimarisini belirlemek için modeli, maksimum R^2 test veri kümesinin değeri kullanılır. Optimizasyon prosedürü olarak eğitim süreci standart geri yayılım algoritması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimal MM'nun ZnO-TZ , ZnO-MZ , $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ üzerine adsorpsiyonu için topoloji belirlenmiştir R^2 ile 5-20-1 olarak ve MSE değerleri sırasıyla Şekil 5.91 ve Şekil 5.99. arasında verilmiştir. Deneysel ve tahmin edilen verilerin yer aldığı grafiklerde R-değeri mevcuttur. R^2 değeri, bir değişkenin iki veya daha fazla değişkenle olan ilişkisini veya iki değişken arasındaki doğrusal ilişkiyi veya derecesini ölçmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Gizli katmanda nöronlar kullanılmış ve elde edilen R^2 değerine göre deneme yanılma yöntemi ile belirlenmiştir. Giriş değişkenleri sisteme girecek şekilde tanımlandıktan sonra program tarafından verilen grafik Şekil 5.91.'de sunulmuştur.



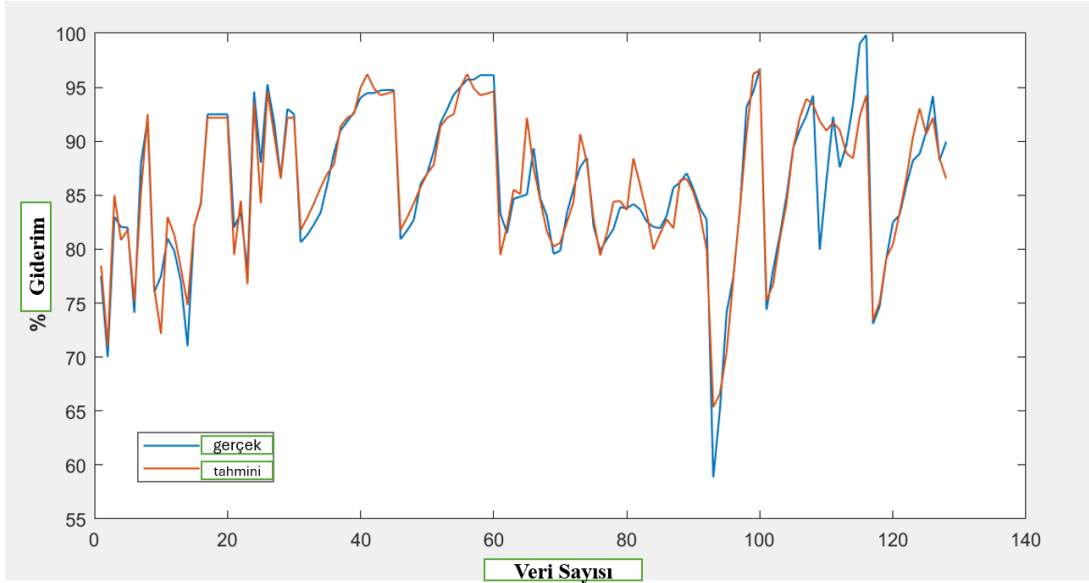
Şekil 5.91. Optimum YSA yapısı (5-20-1)

ZnO-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi Şekil 5.92. aşağıda verilmiştir ve incelendiğinde grafikler üç göstergeden oluşmaktadır: veri, uyum ve $Y=T$. x ekseninde ağ eğitiminde kullanılan deneysel veriler yer alırken, y ekseninde tahmini değerler yer almaktadır. Girdi ile tahmini değer arasındaki ilişki ayak çizgisi ile gösterilir. $Y=T$ doğrusu gerçek değer ile tahmini değerlerin eşit olduğu yani hedeflenen doğrudur. Veriler, YSA tarafından elde edilen model tahmin değerleridir. YSA modeli optimize edilmiş yapı için eğitim verilerinden elde edilen korelasyon Şekil 5.92. a'da gösterilmektedir. Şekil 5.92.b ve Şekil 5.92. c'de görülebileceği gibi, bazı verilerde dağılmış olmasına rağmen doğrulama ve testte nispeten iyi performans göstermiştir. Eğitim, doğrulama ve test adımları için regresyon katsayısı eğitim için %94, doğrulama için %88 ve test için %93 olarak belirlenmiştir. MM'nin ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO_2 -TZ ve TiO_2 -MZ üzerine adsorpsiyonu için en uygun topoloji sırasıyla 0,96- 0,97 ve 0,94 R^2 değerleri ile belirlenmiştir. Elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ile YSA girdi ve çıktısı arasındaki karmaşık ilişki, gizli katman sayısı ve gizli katmandaki işlem elemanı sayısı, istenen değerlere en yakın çıktı alınarak ağ mimarisi belirlenmiş ve girdi-çıkı değişkenleri arasındaki ilişki tanımlanarak yüksek doğrulukta tahmin elde edilmiştir.



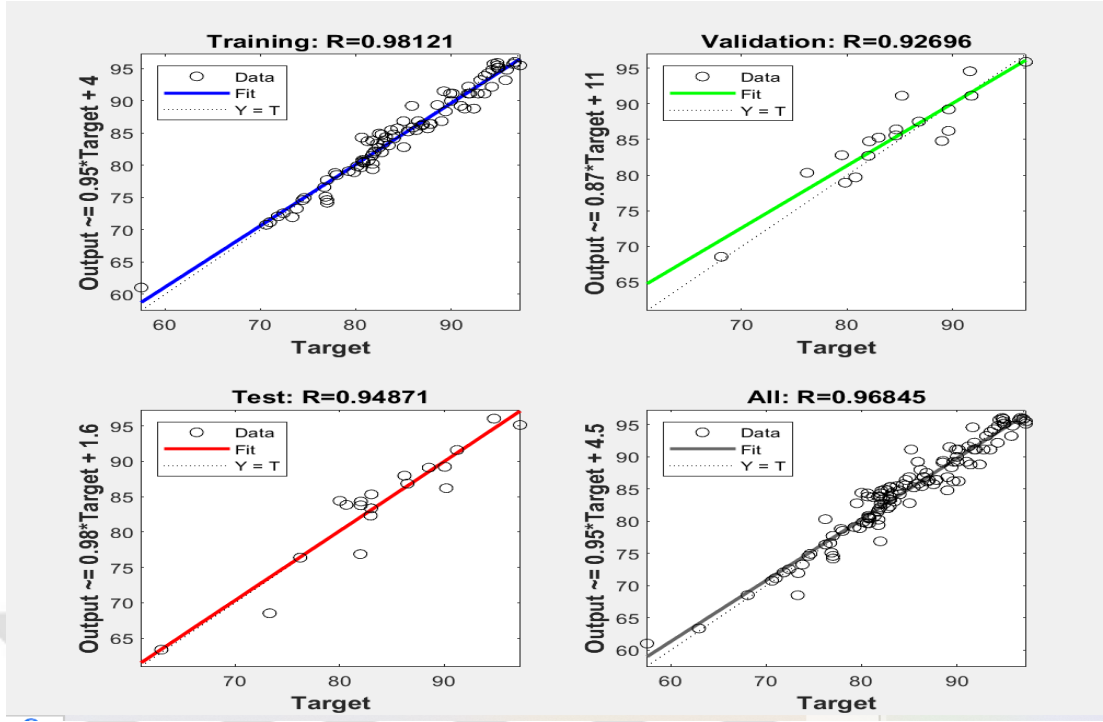
Şekil 5.92. ZnO-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi

ZnO-TZ için YSA ağının MM adsorpsiyonun deneysel verilerine uygulanmasıyla elde edilen değerler ile laboratuvar sonuçlarının arasındaki uyum aşağıdaki Şekil 5.93.'te verilmiştir.



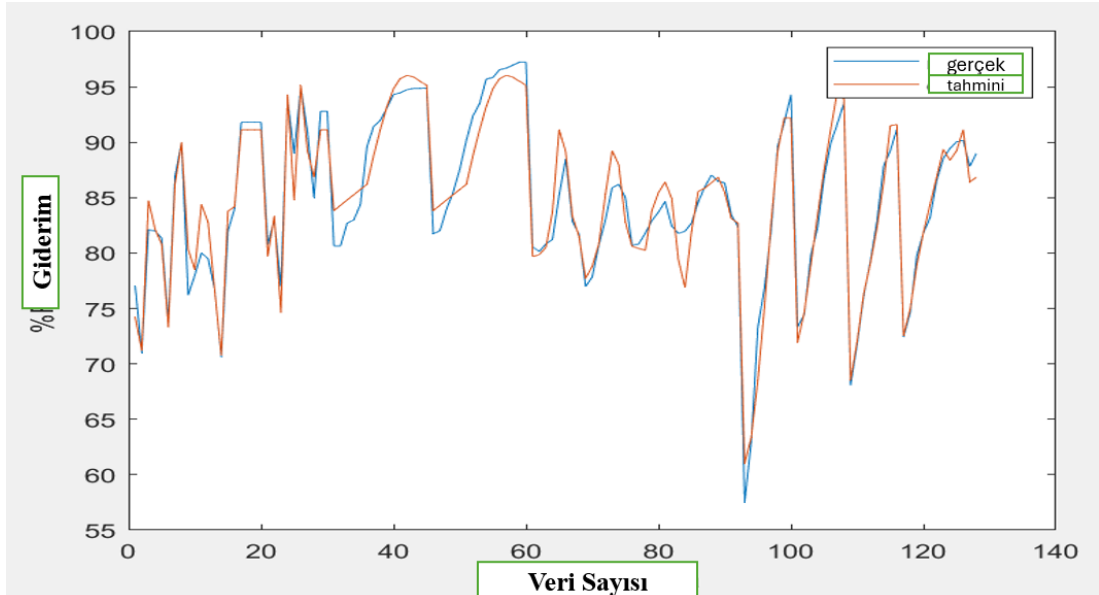
Şekil 5.93. ZnO-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması

Şekil 5.93.'de görüldüğü üzere ZnO-TZ ile MM adsorpsiyonu laboratuvar sonuçları ve YSA tahmini sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların gayet uyumlu olduğu ve YSA'nın ZnO-TZ ile MM giderimi alanında sürdürülebilirliğini göstermektedir. ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi Şekil 5.86.' de aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 5.94. ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi

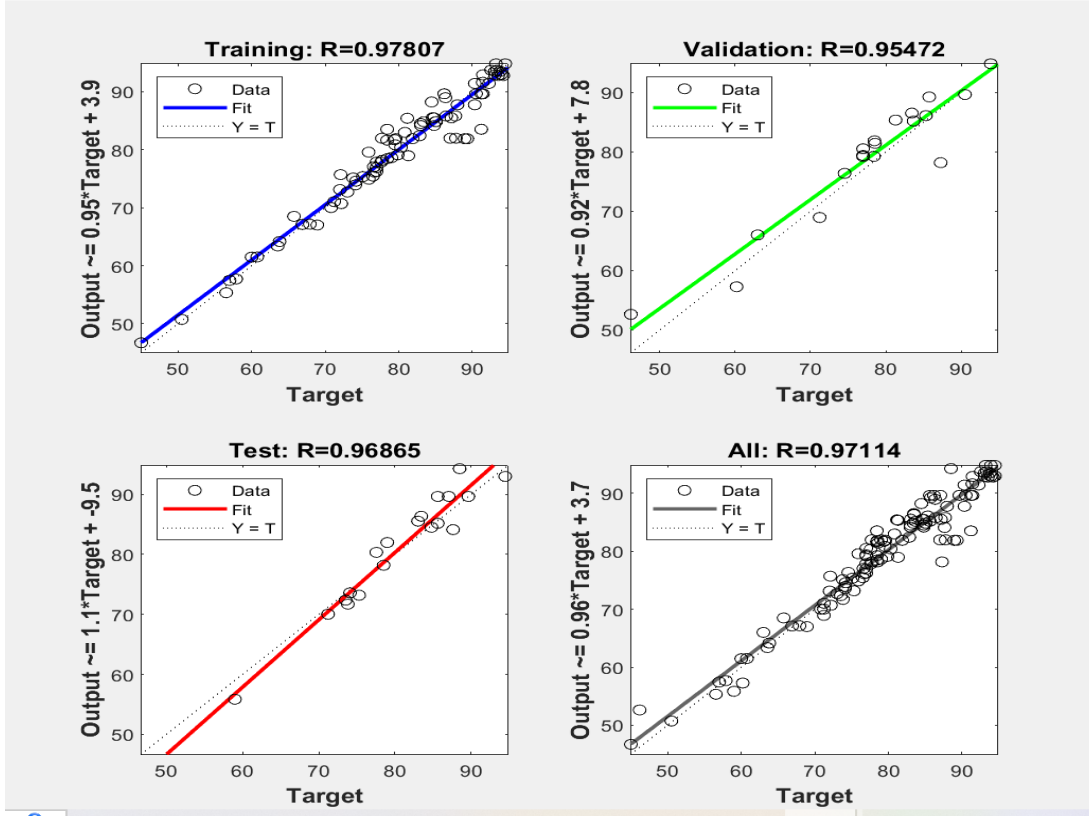
ZnO-MZ için YSA ağınnın MM adsorpsiyonun deneysel verilerine uygulanmasıyla elde edilen değerler ile laboratuvar sonuçlarının arasındaki uyum aşağıdaki Şekil 5.95.'te verilmiştir.



Şekil 5.95. ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması

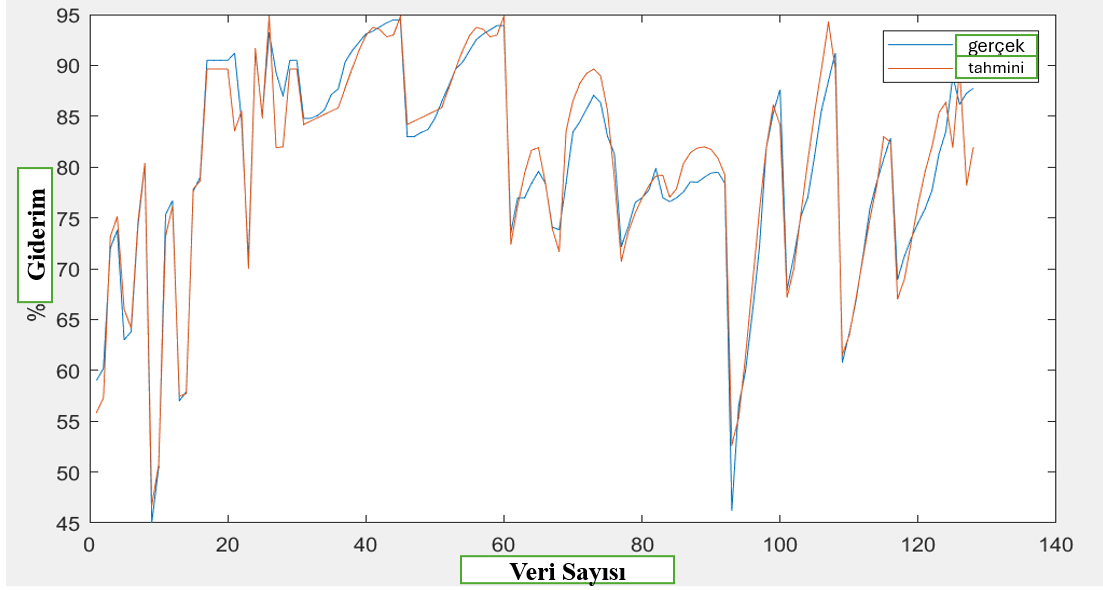
Şekil 5.95.'de görüldüğü üzere ZnO-MZ ile MM adsorpsiyonu laboratuvar sonuçları ve YSA tahmini sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların gayet uyumlu olduğu ve YSA'nın ZnO-MZ ile MM giderimi alanında sürdürülebilirliğini göstermektedir.

TiO₂-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi Şekil 5.96.' de aşağıda gösterilmiştir.



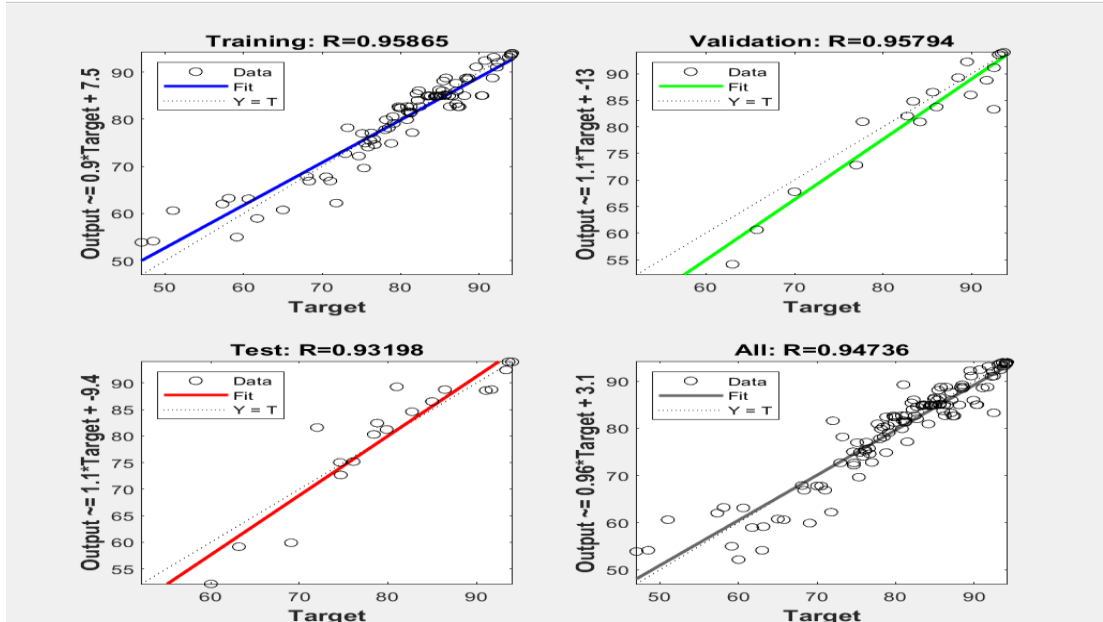
Şekil 5.96. TiO₂-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi

TiO₂-TZ için YSA ağının MM adsorpsiyonun deneysel verilerine uygulanmasıyla elde edilen değerler ile laboratuvar sonuçlarının arasındaki uyum aşağıdaki Şekil 5.97.'te verilmiştir.



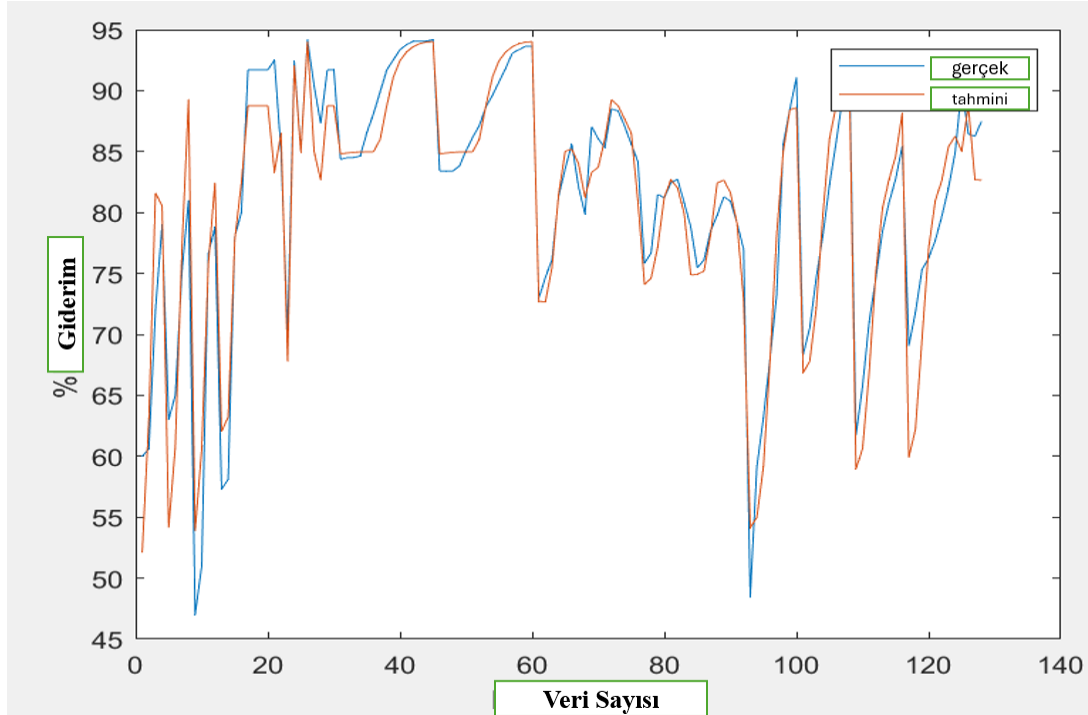
Şekil 5.97. TiO₂-TZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması

Şekil 5.97.'de görüldüğü üzere TiO₂-TZ ile MM adsorpsiyonu laboratuvar sonuçları ve YSA tahmini sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların gayet uyumlu olduğu ve YSA'nın TiO₂-TZ ile MM giderimi alanında sürdürülebilirliğini göstermektedir. TiO₂-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi Şekil 5.98.' da aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.98. TiO₂-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modelinin eğitim, validasyon ve test verileri için regresyon analizi

TiO₂-MZ için YSA ağının MM adsorpsiyonun deneysel verilerine uygulanmasıyla elde edilen değerler ile laboratuvar sonuçlarının arasındaki uyum aşağıdaki Şekil 5.99.'te verilmiştir.



Şekil 5.99. TiO₂-MZ ile MM adsorpsiyonu için geliştirilen YSA modeli çıkış verileriyle laboratuvar verilerin karşılaştırılması

Şekil 5.99.'de görüldüğü üzere TiO₂-MZ ile MM adsorpsiyonu laboratuvar sonuçları ve YSA tahmini sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların gayet uyumlu olduğu ve YSA'nın TiO₂-MZ ile MM giderimi alanında sürdürülebilirliğini göstermektedir.

Literatür incelendiğinde, adsorpsiyon prosesine uygulanan YSA tahmin modellerinde yüksek korelasyon katsayıları mevcuttur. Mesutoğlu ve ark. [20] RS5 adsorpsiyonunda deneysel parametrelerin etkileri için YSA modeli geliştirmiş olup, modelin atıksularda kullanılabileceği sonucuna varmıştır. Erdem [223] S. cerevisiae ile remazol sarı giderim çalışmasında YSA ile sistemin %98'lik korelasyon katsayısı ile modellendiği ve modelin iyi bir tahmin yeteneğine sahip olduğunu görmüştür.

Yapılan YSA tahmini model grafikleri ve adsorpsiyon deney sonuçları karşılaştırıldığında özellikle, R² değerlerinin mükemmel uyumu, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ adsorbanları ile MM boya molekülleri arasında elektron alışverişi veya paylaşımı yoluyla valans kuvvetlerini içeren kimyasal adsorpsiyona uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Laboratuvar deney sonuçları ve YSA tahmini model

grafikler karşılaştırıldığında en iyi uyumlu sonuç R^2 : 0,98 ile ZnO-MZ de görülmektedir, modelin iyi bir tahmin yeteneğine sahip olduğu ve sürdürülebilirliği görülmüştür.





6. SONUÇ

Elementlerin EDX analizleri, malzemelerin elementel bileşimini ve ağırlık yüzdelерini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Spektrumlarda Zn ağırlıkça %73,85, O ise %26,15 oranında tespit edilmiştir. Ti ağırlıkça %75,945, O ise %24,055 oranında tespit edilmiştir. Zn ve Ti varlığı nanopartiküllerin özelliklerini tanımlayan çalışmalarla tutarlıdır. ZnO-TZ: Si %39,547, O %32,976, Zn %19,816, Al %7,661. ZnO-MZ: Si %45,974, O %29,295, Zn %16,230, Al %8,502. TiO₂-TZ: O %35,209, Si %31,153, Ti %28,287, Al %5,351. TiO₂-MZ: Si %42,482, O %35,096, Ti %13,314, Al %9,108.

EDX analizleri, sentezlenen malzemelerin beklenen elementel bileşimlere sahip olduğunu ve deneysel süreçlerin literatürle tutarlı şekilde yürütüldüğünü göstermektedir. Özellikle ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ kompozitlerinin EDX spektrumları, kaplama süreçlerinin yüksek verimle gerçekleştirildiğini kanıtlamıştır. ZnO-NP, TiO₂, TZ, MZ, ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ toz halindeki örneklerinin FTIR analizleri yapılmış ve sonuçlar ayrıntılı olarak incelenmiştir. (M-O), -C-N, (-COOH), AlO, SiO, Si-O-Si, O-H, Ti-O-Ti bağlarındaki gerilmeler keskin bir şekilde gözlemlenmiştir.

FTIR analiz sonuçları, farklı malzemeler ve kompozitler için yapılan sentezlerin ve adsorpsiyon işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır. Özellikle, çinko ve titanyum oksit nanopartiküllerin zeolit ile birleşiminin, literatürdeki verilerle uyumlu bir şekilde, yeni ve kararlı kompozit malzemeler oluşturduğu gözlemlenmiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyonu, FTIR analizleriyle net bir şekilde ortaya konmuştur.

SEM görüntüleri, tüm malzemelerin yüzey morfolojisinin ve yapısal özelliklerinin incelenmesine olanak sağlamıştır. ZnO-NP, TiO₂, zeolit ve kompozit malzemelerin düz ve düzensiz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu, gözenekli yapı sergilediği, ZnO-NP ve TiO₂ partiküllerinin düzensiz agregalar şeklinde, çubuk, altıgen tabanlı gövdeler veya düzensiz yapılar olarak farklı boyutlarda ve iyi bir dağılıma sahip bir yapı sergilediği gibi karakteristik özellikleri literatürle uyumludur. Adsorpsiyon sonrası yapılan incelemelerde metilen mavisinin gözenekli yüzeylerde ve partikül içlerinde tutunduğu gözlemlenmiş, bu durum adsorpsiyon sürecinin etkinliğini doğrulamıştır.

Özellikle ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ ve TiO₂-MZ malzemelerinin yüzey özellikleri, sentezlerde ve adsorpsiyon süreçlerinde başarı sağladığını göstermektedir.

TEM görüntüleri, çinko oksit ve TiO₂ nanopartiküllerin morfolojik özelliklerini ve homojen dağılımlarını ortaya koymuştur. SAED analizleri, her iki malzemenin kristal fazlarının tanımlanmasına yardımcı olmuş ve yüksek kristalliğe sahip olduklarını doğrulamıştır. ZnO-NP 'ler hekzagonal wurtzite fazında, TiO₂ nanopartiküller ise anataz fazında bulunmuştur. Sentezlenen ZnO-NP' lerin ortalama kristal boyutu 21,9 nm olarak bulunmuştur. Kristal boyut analizleri, ZnO-NP 'lerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir. TiO₂'nin amorf faz varlığı, malzemenin uygulama potansiyelini artıran bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Bu sonuçlar, nanopartiküllerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin hem deneysel süreçte hem de literatürdeki bilgilerle tutarlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada, farklı adsorbentler ve koşullar altında MM adsorpsiyonuna etki eden faktörler detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular şu şekilde özetlenebilir: pH'nın Etkisi: Adsorpsiyon verimi pH 8'de en yüksek seviyeye ulaşmış ve ZnO-TZ ile %88,48 giderim oranı sağlanmıştır. Artan pH, iyonların ve adsorban yüzey yükünün değişmesine bağlı olarak adsorpsiyon performansını etkilemiştir. Madde Miktarının Etkisi: Adsorban miktarı artırıldıkça MM giderimi artmış ve maksimum verim %85,61 ile ZnO-TZ 'de gözlemlenmiştir. Yüzey doyum noktasına ulaşıldığında adsorpsiyonun sabitlendiği belirlenmiştir. Temas Süresi: 270 dakikalık temas süresinde degradasyon doyum noktasına ulaşmış ve maksimum %94,88 verim ile ZnO-MZ en etkin adsorbent olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığın ve Termodinamiğin Etkisi: Adsorpsiyon, artan sıcaklıkla birlikte paralel olarak artış göstermiş ve endotermik bir doğaya sahip olduğu anlaşılmıştır. ΔG^0 değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini teyit etmiştir. ZnO-TZ 'nin daha hızlı, daha endotermik ve daha spontane olduğu belirlenmiştir. Kinetik ve İzoterm Modelleri: İkinci derece kinetik modelin sonuçları daha uygun bulunmuş, Langmuir ve Freundlich izotermi ile 298 K'de uyumlu sonuçlar elde edilmiştir ayrıca en uyumlu sonuçlar Langmuir izotermi ile elde edilmiştir. TiO₂-TZ 'nin adsorpsiyon kapasitesi maksimum 106 mg/g olarak ölçülmüştür. Desorpsiyon: ZnO-TZ, ZnO-MZ, TiO₂-TZ, TiO₂-MZ tekrar kullanım için uygun adsorbentler olarak değerlendirilmiş ve en yüksek geri kazanım oranı %62 ile ZnO-MZ'ye ait bulunmuştur. Bu sonuçlar, adsorbentlerimizin yüksek adsorpsiyon

kapasitesine ve tekrar kullanılabilirliğe sahip olduğunu, dolayısıyla %MM giderimi için etkili adsorbentler olarak kullanılabilceğini göstermektedir. $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ise en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıyla dikkat çekmektedir. Bu çalışmanın bulguları literatürle uyumlu olup, ileri uygulamalar için önemli bir referans niteliğindedir.

Yapay sinir ağı (YSA) modeli kullanılarak MM adsorpsiyon sisteminde başlangıç pH'ı, konsantrasyon, temas süresi ve adsorban miktarına bağlı olarak boya giderim değerinin tahmin edilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında tahmin edilen ve deneysel verilerin regresyon analizi, tahmin değerlerinin $Y=T$ doğrusu ile uyumlu olduğunu ve R^2 değerlerinin 0,94-0,97 arasında değiştiğini ortaya koymuştur. En iyi sonuç, ZnO-MZ adsorbenti için 0,98 R^2 değeri ile elde edilmiştir. Model, laboratuvar deney sonuçları ile kimyasal adsorpsiyon süreçlerini mükemmel uyumla tahmin etmiştir. ZnO-TZ, ZnO-MZ, $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ adsorbanlarının MM gideriminde yüksek etkinlik gösterdiği ve YSA modelinin bu adsorbanların performansını doğru bir şekilde öngördüğü belirlenmiştir. Sonuç olarak, YSA modeli ile MM adsorpsiyon sistemi arasındaki karmaşık ilişkiler başarıyla tanımlanmış ve modelin yüksek tahmin yeteneği ile sürdürülebilirliği kanıtlanmıştır. ZnO-MZ adsorbenti, en iyi tahmin performansı ve adsorpsiyon etkinliği ile öne çıkmıştır. Bu çalışma hem deneysel hem de modelleme temelli yaklaşımlar için önemli bir referans niteliğindedir.

Tüm sonuçlar ışığında ZnO-TZ, ZnO-MZ, $\text{TiO}_2\text{-TZ}$ ve $\text{TiO}_2\text{-MZ}$ kompozit malzemeelerin MM gideriminde etkili olmasından dolayı atık sulardan boyar madde giderimi çalışmalarında çevreye dost, sürdürülebilir, akıllı yenilikçi malzemeler olarak, etkili yöntem olarak çalışılabileceği umut verici olmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] Chew, Y. T., & Yong, W. F. (2021). Recent advances of thin film nanocomposite membranes: Effects of shape/structure of nanomaterials and interfacial polymerization methods. *Chemical Engineering Research and Design*, 172, 135-158.
- [2] Jiang, X., Yong, W. F., Gao, J., Shao, D. D., & Sun, S. P. (2021). Understanding the role of substrates on thin film composite membranes: A green solvent approach with TamiSolve® NxG. *Journal of Membrane Science*, 635, 119530.
- [3] Lau, S. K., & Yong, W. F. (2021). Recent progress of zwitterionic materials as antifouling membranes for ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(9), 4390-4412.
- [4] Liao, Y., Loh, C. H., Tian, M., Wang, R., & Fane, A. G. (2018). Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications. *Progress in Polymer Science*, 77, 69-94.
- [5] Lu, T. D., Zhao, L. L., Yong, W. F., Wang, Q., Duan, L., & Sun, S. P. (2021). Highly solvent-durable thin-film molecular sieve membranes with insoluble polyimide nanofibrous substrate. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128206.
- [6] Tee, G. T., Gok, X. Y., & Yong, W. F. (2022). Adsorption of pollutants in wastewater via biosorbents, nanoparticles and magnetic biosorbents: A review. *Environmental Research*, 212, 113248.
- [7] Pltonykova, H., Koeppel, S., Bernardini, F., Tiefenauer-Linardon, S., de Strasser, L., & Connor, R. (2020). The United Nations World Water Development Report 2020: *Water and Climate Change*.
- [8] Boretti, A., & Rosa, L. (2019). Reassessing the projections of the world water development report. *NPJ Clean Water*, 2(1), 15.
- [9] Mahamud, M., Taddesse, A. M., Bogale, Y., & Bezu, Z. (2023). Zeolite supported CdS/TiO₂/CeO₂ composite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity for methylene blue dye degradation. *Materials Research Bulletin*, 161, 112176.
- [10] Agustina, T. E., Anakotta, A. R., Widhaningtyas, H., & Gayatri, R. (2022). The effect of weight ratio of ZnO and natural zeolite on the performance of ZnO-natural zeolite nanocomposites for synthetic dyes degradation. *Materials Today: Proceedings*, 63, S66-S72.
- [11] Saygı, G. (2023). *Removal of Dyes and Antibiotics by Adsorption and Photocatalytic Degradation Using Zn-Based Composites* [Doktora tezi] Izmir Institute of Technology

- [12] Karaca, D. S., & Khataee, D. A. (2016). *TiO₂/montmorillonit nanokompozitinin sentezi ve sulu çözeltilerden ilaç türü kirleticilerin fotokatalitik oksidasyon ve fotokatalitik ozonlama prosesleriyle bozundurulmasına yönelik uygulamalar: Proseslerin modellenmesi ve optimizasyonu* [Doktora tezi] Atatürk Üniversitesi
- [13] Tunç, I. D., Erol, M., Güneş, F., & Sütçü, M. (2020). Growth of ZnO nanowires on carbon fibers for photocatalytic degradation of methylene blue aqueous solutions: an investigation on the optimization of processing parameters through response surface methodology/central composite design. *Ceramics International*, 46(6), 7459-7474.
- [14] Oymak, M. M. (2012). *Photocatalytic activity in nano sized titanium dioxide structures*. [Doktora tezi] Orta Doğu Teknik Üniversitesi
- [15] Koyuncu, C. Z. (2013). *Effects of Cr, Zn, Ag Dopants on Photocatalytic Properties of TiO₂*. [Doktora tezi] Marmara Üniversitesi
- [16] Liu, J., Yu, X., Wang, L., Guo, M., Zhu, W., & Chen, J. (2019). Study on degradation of marine product processing waste water by Zeolite/Bi/ZnO catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102863.
- [17] Munguti, L. K., Dejene, F. B., & Muthee, D. K. (2023). High photodegradation performance of ZnO nanoparticles supported on porous Zeolite Na-A: Effects of ZnO loading. *Materials Chemistry and Physics*, 295, 127063.
- [18] Taghavi, M., Tabatabaee, M., Ehrampoush, M. H., Ghaneian, M. T., Afsharnia, M., Alami, A., & Mardaneh, J. (2018). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO-supported phosphomolybdic acid nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 546-553.
- [19] Shariffuddin, J. H., Yean, W. C., & Ghazali, S. S. (2018). Investigating the catalytic properties of calcium compounds derived from marine based shell waste for wastewater treatment. *Materials Today: Proceedings*, 5(10), 21718-21727.
- [20] Mesutoğlu, Ö. Ç. (2024). Doğal yumurta kabuğu kullanılarak reaktif siyah 5 adsorpsiyonunun yapay sinir ağları ile modellenmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(1), 131-138.
- [21] Baştürk, E., & Alver, A. (2019). Modeling azo dye removal by sono-fenton processes using response surface methodology and artificial neural network approaches. *Journal of environmental management*, 248, 109300.
- [22] Önal, H. İ. (2022). *Farklı destek maddeleri yüzeyine dekore edilmiş metal nanokümlerin fotokatalitik performanslarının Cr (VI) iyonun indirgenme ve metilen mavisinin bozunma reaksiyonlarında incelenmesi*. [Doktora tezi] Dicle Üniversitesi
- [23] Jabbar, K. Q., Barzinjy, A. A., & Hamad, S. M. (2022). Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 17, 100661.
- [24] Aziz, A., Memon, Z., & Bhutto, A. (2023). Efficient photocatalytic degradation of industrial wastewater dye by *Grewia asiatica* mediated zinc oxide nanoparticles. *Optik*, 272, 170352.

- [25] Kumari, S., Raturi, S., Kulshrestha, S., Chauhan, K., Dhingra, S., András, K., ... & Singh, T. (2023). A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*.
- [26] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [27] Bharmoria, P., & Ventura, S. P. (2019). Optical applications of nanomaterials. *Nanomaterials for Healthcare, Energy and Environment*, 1-29.
- [28] Nobrega, G., de Souza, R. R., Gonçalves, I. M., Moita, A. S., Ribeiro, J. E., & Lima, R. A. (2022). Recent developments on the thermal properties, stability and applications of nanofluids in machining, solar energy and biomedicine. *Applied Sciences*, 12(3), 1115.
- [29] Hong, S. J., Mun, H. J., Kim, B. J., & Kim, Y. S. (2021). Characterization of nickel oxide nanoparticles synthesized under low temperature. *Micromachines*, 12(10), 1168.
- [30] Khan, M., Ware, P., & Shimpi, N. (2021). Synthesis of ZnO nanoparticles using peels of Passiflora foetida and study of its activity as an efficient catalyst for the degradation of hazardous organic dye. *SN Applied Sciences*, 3, 1-17.
- [31] Muhammad, W., Ullah, N., Haroon, M., & Abbasi, B. H. (2019). Optical, morphological and biological analysis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using Papaver somniferum L. *RSC advances*, 9(51), 29541-29548.
- [32] Verma, R., Chauhan, A., Shandilya, M., Li, X., Kumar, R., & Kulshrestha, S. (2020). Antimicrobial potential of Ag-doped ZnO nanostructure synthesized by the green method using Moringa oleifera extract. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103730.
- [33] Jyoti, K., Baunthiyal, M., & Singh, A. (2016). Characterization of silver nanoparticles synthesized using Urtica dioica Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(3), 217-227.
- [34] Li, N., Georas, S., Alexis, N., Fritz, P., Xia, T., Williams, M. A., ... & Nel, A. (2016). A work group report on ultrafine particles (American Academy of Allergy, Asthma & Immunology): Why ambient ultrafine and engineered nanoparticles should receive special attention for possible adverse health outcomes in human subjects. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 138(2), 386-396.
- [35] Kroning, I. S., Iglesias, M. A., Sehn, C. P., Gandra, T. K. V., Mata, M. M., & da Silva, W. P. (2016). Staphylococcus aureus isolated from handmade sweets: biofilm formation, enterotoxigenicity and antimicrobial resistance. *Food microbiology*, 58, 105-111.
- [36] Müller, P., Brettel, K., Grama, L., Nyitrai, M., & Lukacs, A. (2016). Photochemistry of Wild-Type and N378D Mutant E. coli DNA Photolyase with Oxidized FAD Cofactor Studied by Transient Absorption Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 17(9), 1329-1340.
- [37] Topçıl, F., Dığrak, M., & Gündoğan, R. (2014). Topraktan izole edilen bacillus türlerinin tanımlanması ve bakteriosin üretimlerinin belirlenmesi. *Adıyaman University Journal of Science*, 4(2), 57-67.

- [38] Ekim, Ş. N. A., Erdemir, A., Kaya, O. E., & Çiftçi, H. (2016). Alternatif irrigasyon solüsyonu olarak gümüş nanoparçacıkların e. faecalis üzerine antibakteriyel etkisi. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 26(2).
- [39] Xue-li, X., & Wei, S. (2022). Progress in the structural design of a titanium dioxide membrane and its photocatalytic degradation properties. *International Journal of Electrochemical Science*, 17(9), 220952.
- [40] PV Enterprises (2024, 6 Kasım). Products. <https://pventerprises.co.in/products/titanium-dioxide-tio2/titanium-dioxide-anatase/> adresinden 7 Kasım 2024 tarihinde alınmıştır.
- [41] Zhang, Y., & Yan, J. (2023). Recent advances in the synthesis of defective TiO₂ nanofibers and their applications in energy and catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 144831.
- [42] Wang, J., Yuan, L., Zhang, C., Li, S., Wang, G., Wan, J., ... & Yu, C. (2021). Metal-Organic Frameworks Derived Titanium Oxides via Soft Interface Adaptive Transformation. *Advanced Functional Materials*, 31(51), 2107260.
- [43] Li, N., Xu, Z., Zheng, S., Dai, H., Wang, L., Tian, Y., ... & Jiang, L. (2021). Superamphiphilic TiO₂ composite surface for protein antifouling. *Advanced Materials*, 33(25), 2003559.
- [44] Rousseau, R., Glezakou, V. A., & Selloni, A. (2020). Theoretical insights into the surface physics and chemistry of redox-active oxides. *Nature Reviews Materials*, 5(6), 460-475.
- [45] Bohač, M., Čižmar, T., Kojić, V., Marčec, J., Jurać, K., Grčić, I., & Gajović, A. (2021). Novel, Simple and Low-Cost Preparation of Ba-Modified TiO₂ Nanotubes for Diclofenac Degradation under UV/Vis Radiation. *Nanomaterials*, 11(10), 2714.
- [46] Langa, C., & Hintsho-Mbita, N. C. (2023). Plant and bacteria mediated synthesis of TiO₂ NPs for dye degradation in water. A review. *Chemical Physics Impact*, 100293.
- [47] Lukong, V. T., Ukoba, K. O., & Jen, T. C. (2022). Heat-assisted sol–gel synthesis of TiO₂ nanoparticles structural, morphological and optical analysis for self-cleaning application. *Journal of King Saud University-Science*, 34(1), 101746.
- [48] Nur, A. S., Matsukawa, T., Hinokuma, S., & Machida, M. (2017). Catalytic SO₃ decomposition activity and stability of Pt supported on anatase TiO₂ for solar thermochemical water-splitting cycles. *ACS omega*, 2(10), 7057-7065.
- [49] Nur, A. S., Sultana, M., Mondal, A., Islam, S., Robel, F. N., Islam, A., & Sumi, M. S. A. (2022). A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102728.
- [50] Rehman, F. U., Zhao, C., Jiang, H., & Wang, X. (2016). Biomedical applications of nano-titania in theranostics and photodynamic therapy. *Biomaterials science*, 4(1), 40-54.
- [51] Liao, C., Li, Y., & Tjong, S. C. (2020). Visible-light active titanium dioxide nanomaterials with bactericidal properties. *Nanomaterials*, 10(1), 124.

- [52] Khashan, K. S., Sulaiman, G. M., Abdulameer, F. A., Albukhaty, S., Ibrahim, M. A., Al-Muhimeed, T., & AlObaid, A. A. (2021). Antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles prepared by one-step laser ablation in liquid. *Applied Sciences*, 11(10), 4623.
- [53] Díez-Pascual, A. M. (2018). Antibacterial activity of nanomaterials. *Nanomaterials*, 8(6), 359.
- [54] Yılmaz, G. E., Göktürk, I., Ovezova, M., Yılmaz, F., Kılıç, S., & Denizli, A. (2023). Antimicrobial nanomaterials: a review. *Hygiene*, 3(3), 269-290.
- [55] Glochem (2024, 3 Aralık). Product. <https://www.glochem.com/product/composite-zinc-oxide/> adresinden 4 Aralık 2024 tarihinde alınmıştır.
- [56] Chopra, L. (2023). Photo-degradation of dyes and drugs using aloe vera synthesized zinc oxide nanoparticles—a review. *Materials Today: Proceedings*, 72, 1613-1617.
- [57] Isa, E. D. M., Shameli, K., Jusoh, N. W. C., & Sukri, S. N. A. M. (2021). Photocatalytic Degradation with Green Synthesized Metal Oxide Nanoparticles—A Mini Review. *Journal of Research in Nanoscience and Nanotechnology*, 2(1), 70-81.
- [58] Sukri, S. N. A. M., Shameli, K., Wong, M. M. T., Teow, S. Y., Chew, J., & Ismail, N. A. (2019). Cytotoxicity and antibacterial activities of plant-mediated synthesized zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Punica granatum (pomegranate) fruit peels extract. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 57-65.
- [59] Albert Manoharan, A., Chandramohan, R., Arun Kumar, K. D., Valanarasu, S., Ganesh, V., Shkir, M., ... & AlFaify, S. (2018). Transition metal (Mn) and rare earth (Nd) di-doped novel ZnO nanoparticles: a facile sol-gel synthesis and characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 13077-13086.
- [60] Lee, K., Sahu, M., Hajra, S., Abolhassani, R., Mistewicz, K., Toroń, B., ... & Kim, H. J. (2023). Zinc oxide tetrapod sponges for environmental pollutant monitoring and degradation. *Journal of Materials Research and Technology*, 22, 811-824.
- [61] Albarakaty, F. M., Alzaban, M. I., Alharbi, N. K., Bagrwan, F. S., Abd El-Aziz, A. R., & Mahmoud, M. A. (2023). Zinc oxide nanoparticles, biosynthesis, characterization and their potent photocatalytic degradation, and antioxidant activities. *Journal of King Saud University-Science*, 35(1), 102434.
- [62] Maynez-Navarro, O. D., & Sánchez-Salas, J. L. (2018). Focus on zinc oxide as a photocatalytic material for water treatment. *Int. J. Bioremediat. Biodegrad*, 106.
- [63] Theerthagiri, J., Salla, S., Senthil, R. A., Nithyadharseni, P., Madankumar, A., Arunachalam, P., ... & Kim, H. S. (2019). A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. *Nanotechnology*, 30(39), 392001.

- [64] Divya, M., Vaseeharan, B., Abinaya, M., Vijayakumar, S., Govindarajan, M., Alharbi, N. S., ... & Benelli, G. (2018). Biopolymer gelatin-coated zinc oxide nanoparticles showed high antibacterial, antibiofilm and anti-angiogenic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 178, 211-218.
- [65] Hekmatara, S. H., Mohammadi, M., & Haghani, M. (2019). Novel water-soluble, copolymer capped zinc oxide nanorods with high photocatalytic activity for degradation of organic pollutants from water. *Chemical Physics Letters*, 730, 345-353.
- [66] Basnet, P., Samanta, D., Chanu, T. I., Jha, S., & Chatterjee, S. (2020). Glycine-A bio-capping agent for the bioinspired synthesis of nano-zinc oxide photocatalyst. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 2949-2966.
- [67] Mohammadzadeh Kakhki, R., Karimian, A., Hasan-nejad, H., & Ahsani, F. (2019). Zinc oxide–nanoclinoptilolite as a superior catalyst for visible photo-oxidation of dyes and green synthesis of pyrazole derivatives. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29(4), 1358-1367.
- [68] Pang, T., Yang, X., Yuan, C., Elzatahry, A. A., Alghamdi, A., He, X., ... & Deng, Y. (2021). Recent advance in synthesis and application of heteroatom zeolites. *Chinese Chemical Letters*, 32(1), 328-338.
- [69] Jarosz, R., Szerement, J., Gondek, K., & Mierzwa-Hersztek, M. (2022). The use of zeolites as an addition to fertilisers—A review. *Catena*, 213, 106125.
- [70] Indira, V., & Abhitha, K. (2022). A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus. *Energy Nexus*, 7, 100095.
- [71] Zhang, J., Tang, X., Yi, H., Yu, Q., Zhang, Y., Wei, J., & Yuan, Y. (2022). Synthesis, characterization and application of Fe-zeolite: A review. *Applied Catalysis A: General*, 630, 118467.
- [72] Algieri, C., & Drioli, E. (2021). Zeolite membranes: Synthesis and applications. *Separation and purification technology*, 278, 119295.
- [73] Alkaisi, A., Mossad, R., & Sharifian-Barforoush, A. (2017). A review of the water desalination systems integrated with renewable energy. *Energy Procedia*, 110, 268-274.
- [74] Al-Jubouri, S. M., Sabbar, H. A., Waisi, B. I., & Lafta, H. A. (2019). Effect of synthesis parameters on the formation 4A zeolite crystals: characterization analysis and heavy metals uptake performance study for water treatment. *Desalination and Water Treatment*, 165, 290-300.
- [75] Villa, C. C., Valencia, G. A., Córdoba, A. L., Ortega-Toro, R., Ahmed, S., & Gutiérrez, T. J. (2022). Zeolites for food applications: A review. *Food Bioscience*, 46, 101577.
- [76] Zarrintaj, P., Mahmodi, G., Manouchehri, S., Mashhadzadeh, A. H., Khodadadi, M., Servatan, M., ... & Mozafari, M. (2020). Zeolite in tissue engineering: Opportunities and challenges. *MedComm*, 1(1), 5-34.
- [77] Ramesh, K., & Reddy, D. D. (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. *Advances in agronomy*, 113, 219-241.

- [78] Noviello, M., Gattullo, C. E., Allegretta, I., Terzano, R., Gambacorta, G., & Paradiso, V. M. (2020). Synthetic zeolite materials from recycled glass and aluminium food packaging as potential oenological adjuvant. *Food Packaging and Shelf Life*, 26, 100572.
- [79] Bacakova, L., Vandrovcova, M., Kopova, I., & Jirka, I. (2018). Applications of zeolites in biotechnology and medicine—a review. *Biomaterials science*, 6(5), 974-989.
- [80] Yörükoğulları, E. (1997). Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları. Anadolu Üniversitesi Basımevi, 23-45.
- [81] Ullah, R., Sun, J., Gul, A., Munir, T., & Wu, X. (2021). Evaluations of physico-chemical properties of TiO₂/clinoptilolite synthesized via three methods on photocatalytic degradation of crystal violet. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 33, 181-189.
- [82] Ullah, R., Liu, C., Panezai, H., Gul, A., Sun, J., & Wu, X. (2020). Controlled crystal phase and particle size of loaded-TiO₂ using clinoptilolite as support via hydrothermal method for degradation of crystal violet dye in aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(2), 4092-4101.
- [83] Wang, Y., Sun, Y., Chen, H., Wu, Q., & Chi, D. (2021). Assessing the performance of clinoptilolite for controlling and releasing ammonium in agricultural applications. *Energy Reports*, 7, 887-895.
- [84] Szerement, J., Szatanik-Kloc, A., Jarosz, R., Bajda, T., & Mierzwa-Hersztek, M. (2021). Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127461.
- [85] Favvas, E. P., Tsanaktsidis, C. G., Sapalidis, A. A., Tzilantonis, G. T., Papageorgiou, S. K., & Mitropoulos, A. C. (2016). Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 385-391.
- [86] Kustovska, A. D. (2018). Adsorption of methanol and water vapor on modified forms of mordenite–clinoptilolite rock. *Adsorption Science & Technology*, 36(3-4), 927-935.
- [87] Elizondo-Villarreal, N., Obregón-Guerra, R., García-Méndez, M., Sánchez-Espinoza, A. P., Alcorta-García, M. A., Torres-Barrera, R. O., ... & Castaño, V. M. (2016). Nanomodification of a natural clinoptilolite zeolite. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 47(1-2), 74-78.
- [88] Wu, Q. J., Wang, Q. Y., Wang, T., & Zhou, Y. M. (2015). Effects of clinoptilolite (zeolite) on attenuation of lipopolysaccharide-induced stress, growth and immune response in broiler chickens. *Annals of Animal Science*, 15(3), 681-697.
- [89] Mineral Holding (2024,10 Aralık). Zeolit. <https://mineralholding.com/en/zeolite> adresinden 11 Aralık 2024 tarihinde alınmıştır.
- [90] Gedik, K., & Imamoglu, I. (2008). Affinity of clinoptilolite-based zeolites towards removal of Cd from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 43(5), 1191-1207.

- [91] Ghasemi, Z., Sourinejad, I., Kazemian, H., & Rohani, S. (2018). Application of zeolites in aquaculture industry: a review. *Reviews in Aquaculture*, 10(1), 75-95.
- [92] Nakhli, S. A. A., Delkash, M., Bakhshayesh, B. E., & Kazemian, H. (2017). Application of zeolites for sustainable agriculture: a review on water and nutrient retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228, 1-34.
- [93] Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949.
- [94] Tzia, C., & Zorpas, A. A. (2012). Zeolites in food processing industries. *Handbook of natural zeolites*, 601-651.
- [95] Kurniawan, T., Nuryoto, N., & Firdaus, M. A. (2019). Zeolite for agriculture intensification and catalyst in agroindustry. *World Chemical Engineering Journal*, 3(1), 13-23.
- [96] Noviello, M., Gattullo, C. E., Faccia, M., Paradiso, V. M., & Gambacorta, G. (2021). Application of natural and synthetic zeolites in the oenological field. *Food Research International*, 150, 110737.
- [97] Bilgin, Ö., & Koç, E. (2013). Doğal zeolitlerin çevre kirliliği kontrolünde kullanımı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (1), 169-174.
- [98] Salih, A. M. (2018). *The purification of industrial wastewater to remove heavy metals and investigation into the use of zeolite as a remediation tool* [Doktora Tezi]. University of Wolverhampton
- [99] Patel, H. K., Kalaria, R. K., & Khimani, M. R. (2020). Nanotechnology: a promising tool for bioremediation. *Removal of toxic pollutants through microbiological and tertiary treatment*, 515-547.
- [100] Amarasiri, H. A. D. B., & Adassooriya, N. M. (2021). Nanotechnology Assisted Remediation of Polluted Soils. *Handbook of Assisted and Amendment: Enhanced Sustainable Remediation Technology*, 557-581.
- [101] Sher, F., Hazafa, A., Rashid, T., Bilal, M., Zafar, F., Mushtaq, Z., & Nisa, Z. U. (2022). Effects of zeolite-based nanoparticles on the biodegradation of organic materials. In *Biodegradation and Biodeterioration At the Nanoscale* (pp. 579-601). Elsevier.
- [102] Mohsin, M. Z., Huang, J., Hussain, M. H., Zaman, W. Q., Liu, Z., Zhuang, Y., ... & Mohsin, A. (2023). Revolutionizing bioremediation: advances in zeolite-based nanocomposites. *Coordination Chemistry Reviews*, 491, 215253.
- [103] Gençer, A. (2021). *Magnetik modifiye mezogözenekli malzemeler kullanılarak çeşitli ağır metal ve anyonların adsorbsiyon uygulaması* [Doktora Tezi]. Akdeniz Üniversitesi
- [104] Üstündağ, Ö. (2022). *Biyokömürün biyogaz tesisi atıksularının arıtımında adsorban özelliğinin ve tarımda kullanım olanaklarının araştırılması* [Doktora Tezi]. Adnan Menderes Üniversitesi
- [105] Başkan, G. (2021) *Doğal ve demirle modifiye edilmiş Manisa (Gördes) zeolitlerinin basic blue 41 ve oksitetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonunun incelenmesi* [Doktora Tezi]. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

- [106] Öztürk, D. (2022) *Hibrit Oksidasyon/Adsorpsiyon Teknikleriyle Sucul Ortamdan İlaç Etken Maddelerin Giderimi* [Doktora Tezi]. Erciyes Üniversitesi
- [107] Taşci, S. (2020) *Vişne çekirdeği (Van)nden elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu ve boyar madde adsorpsiyonu* [Doktora Tezi]. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
- [108] Çetin, B. (2021), *Modifiye edilmiş nanokompozit malzeme sentezi ve sulu ortamdan sezyumun uzaklaştırılmasında kullanımı* [Doktora Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi
- [109] Anwar, D. I., & Mulyadi, D. (2015). Synthesis of Fe-TiO₂ composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Procedia Chemistry*, 17, 49-54.
- [110] Koli, P. B., Shinde, S. G., Kapadnis, K. H., Patil, A. P., Shinde, M. P., Khairnar, S. D., ... & Ingale, R. S. (2021). Transition metal incorporated, modified bismuth oxide (Bi₂O₃) nano photo catalyst for deterioration of rosaniline hydrochloride dye as resource for environmental rehabilitation. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(11), 100225.
- [111] Shinde, S. G., Patil, M. P., Kim, G. D., & Shrivastava, V. S. (2020). Ni, C, N, S multi-doped ZrO₂ decorated on multi-walled carbon nanotubes for effective solar induced degradation of anionic dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103769.
- [112] Khairnar, S. D., Patil, M. R., & Shrivastava, V. S. (2018). Hydrothermally synthesized nanocrystalline Nb₂O₅ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of congo red and methylene blue. *Iranian Journal of Catalysis*, 8(2).
- [113] Amirulsyafiee, A., Khan, M. M., Khan, M. Y., Khan, A., & Harunsani, M. H. (2022). Visible light active La-doped Ag₃PO₄ for photocatalytic degradation of dyes and reduction of Cr (VI). *Solid State Sciences*, 131, 106950.
- [114] Magar, M. H., Adole, V. A., Waghchaure, R. H., & Pawar, T. B. (2022). Efficient photocatalytic degradation of eosin blue dye and antibacterial study using nanostructured zinc oxide and nickel modified zinc oxide. *Results in Chemistry*, 4, 100537.
- [115] Shaikh, A. A., Patil, M. R., Jagdale, B. S., & Adole, V. A. (2023). Synthesis and characterization of Ag doped ZnO nanomaterial as an effective photocatalyst for photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye and antimicrobial agent. *Inorganic Chemistry Communications*, 151, 110570.
- [116] Yadav, S., Shakya, K., Gupta, A., Singh, D., Chandran, A. R., Varayil Aanappalli, A., ... & Saini, K. (2023). A review on degradation of organic dyes by using metal oxide semiconductors. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(28), 71912-71932.
- [117] Waghchaure, R. H., Adole, V. A., & Jagdale, B. S. (2022). Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109764.

- [118] Khalil, M., Kadja, G. T., & Ilmi, M. M. (2021). Advanced nanomaterials for catalysis: Current progress in fine chemical synthesis, hydrocarbon processing, and renewable energy. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 93, 78-100.
- [119] Koli, P. B., Kapadnis, K. H., & Deshpande, U. G. (2019). Nanocrystalline-modified nickel ferrite films: an effective sensor for industrial and environmental gas pollutant detection. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 9, 95-110.
- [120] Qin, N., Pan, A., Yuan, J., Ke, F., Wu, X., Zhu, J., ... & Zhu, J. (2021). One-step construction of a hollow Au@ Bimetal–Organic framework core–shell catalytic nanoreactor for selective alcohol oxidation reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(10), 12463-12471.
- [121] Qin, L., Li, Y., Liang, F., Li, L., Lan, Y., Li, Z., ... & Ma, D. (2022). A microporous 2D cobalt-based MOF with pyridyl sites and open metal sites for selective adsorption of CO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 341, 112098.
- [122] Zheng, M., Chen, J., Zhang, L., Cheng, Y., Lu, C., Liu, Y., ... & Liu, J. (2022). Metal organic frameworks as efficient adsorbents for drugs from wastewater. *Materials today communications*, 31, 103514.
- [123] Zhang, W., Ye, G., Liao, D., Chen, X., Lu, C., Nezamzadeh-Ejhieh, A., ... & Dai, Z. (2022). Recent advances of silver-based coordination polymers on antibacterial applications. *Molecules*, 27(21), 7166.
- [124] Liu, S., Qiu, Y., Liu, Y., Zhang, W., Dai, Z., Srivastava, D., ... & Liu, J. (2022). Recent advances in bimetallic metal–organic frameworks (BMOFs): Synthesis, applications and challenges. *New Journal of Chemistry*, 46(29), 13818-13837.
- [125] Saeed, M., Muneer, M., Haq, A. U., & Akram, N. (2022). Photocatalysis: An effective tool for photodegradation of dyes—A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(1), 293-311.
- [126] Bano, K., Kaushal, S., & Singh, P. P. (2021). A review on photocatalytic degradation of hazardous pesticides using heterojunctions. *Polyhedron*, 209, 115465.
- [127] Adeyemi, J. O., Ajiboye, T., & Onwudiwe, D. C. (2021). Mineralization of antibiotics in wastewater via photocatalysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1-28.
- [128] Siddiqui, V. U., Ansari, A., Ansari, M. T., Akram, M. K., & Siddiqui, W. A. (2022). Fabrication of a zinc oxide/alginate (ZnO/Alg) bionanocomposite for enhanced dye degradation and its optimization study. *RSC advances*, 12(12), 7210-7228.
- [129] Ruiz-Santoyo, V., Andrade-Espinoza, B. A., Romero-Toledo, R., Anaya-Esparza, L. M., Villagrán, Z., & Guerra-Contreras, A. (2022). Use of nanostructured photocatalysts for dye degradation: a review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(3), 367-393.

- [130] Nagajyothi, P. C., Prabhakar Vattikuti, S. V., Devarayapalli, K. C., Yoo, K., Shim, J., & Sreekanth, T. V. M. (2020). Green synthesis: photocatalytic degradation of textile dyes using metal and metal oxide nanoparticles-latest trends and advancements. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(24), 2617-2723.
- [131] Dhiman, P., Rana, G., Kumar, A., Sharma, G., Vo, D. V. N., & Naushad, M. (2022). ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-35.
- [132] Waghchaure, R. H., Adole, V. A., Kushare, S. S., Shinde, R. A., & Jagdale, B. S. (2023). Visible light prompted and modified ZnO catalyzed rapid and efficient removal of hazardous crystal violet dye from aqueous solution: a systematic experimental study. *Results in Chemistry*, 5, 100773.
- [133] Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Kheirabadi, M., Ebrahimi, M., & Moshfegh, A. Z. (2019). Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 2197-2254.
- [134] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88, 428-448.
- [135] Khan, S. H., & Pathak, B. (2020). Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 13, 100290.
- [136] Patidar, R., & Srivastava, V. C. (2021). Mechanistic and kinetic insights of synergistic mineralization of ofloxacin using a sono-photo hybrid process. *Chemical Engineering Journal*, 403, 125736.
- [137] Gupta, C. P., & Singh, A. K. (2022). Recent Advancements in the Applications of ZnO: A Versatile Material. In *Nanotechnology* (pp. 175-188). CRC Press.
- [138] Shinde, R. S., More, R. A., Adole, V. A., Koli, P. B., Pawar, T. B., Jagdale, B. S., ... & Sarnikar, Y. P. (2021). Design, fabrication, antitubercular, antibacterial, antifungal and antioxidant study of silver doped ZnO and CuO nano candidates: A comparative pharmacological study. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100138.
- [139] Ranjithkumar, B., Kumar, E. R., Srinivas, M., Ramalingam, H. B., Srinivas, C., Magesh, G., ... & ChandarShekar, B. (2021). Evaluation of structural, surface morphological and thermal properties of Ag-doped ZnO nanoparticles for antimicrobial activities. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 133, 114801.
- [140] Vikal, S., Gautam, Y. K., Ambedkar, A. K., Gautam, D., Singh, J., Pratap, D., ... & Singh, B. P. (2022). Structural, optical and antimicrobial properties of pure and Ag-doped ZnO nanostructures. *Journal of Semiconductors*, 43(3), 032802.
- [141] Thakur, N., Thakur, N., Kumar, K., & Kumar, A. (2023). Tinospora cordifolia mediated eco-friendly synthesis of Cobalt doped TiO₂ NPs for degradation of organic methylene blue dye. *Materials Today: Proceedings*.

- [142] Khatana, C., Kumar, A., Alruways, M. W., Khan, N., Thakur, N., Kumar, D., & Kumari, A. (2021). Antibacterial potential of zinc oxide nanoparticles synthesized using Aloe vera (L.) Burm. f.: A Green approach to combat drug resistance. *J. Pure Appl. Microbiol*, 15(4), 1907-1914.
- [143] Reinhardt, A., Pickard, C. J., & Cheng, B. (2020). Predicting the phase diagram of titanium dioxide with random search and pattern recognition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(22), 12697-12705.
- [144] Balkrishna, A., Kumar, A., Arya, V., Rohela, A., Verma, R., Nepovimova, E., ... & Kuca, K. (2021). Phytoantioxidant Functionalized Nanoparticles: A Green Approach to Combat Nanoparticle-Induced Oxidative Stress. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2021(1), 3155962.
- [145] Mohammed, M. K. (2020). Sol-gel synthesis of Au-doped TiO₂ supported SWCNT nanohybrid with visible-light-driven photocatalytic for high degradation performance toward methylene blue dye. *Optik*, 223, 165607.
- [146] Thakur, N., Thakur, N., Bhullar, V., Sharma, S., Mahajan, A., Kumar, K., ... & Pathak, D. (2021). TiO₂ nanofibers fabricated by electrospinning technique and degradation of MO dye under UV light. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 236(8-10), 239-250.
- [147] Thakur, N., Thakur, N., Chauhan, P., Kumar, K., Jeet, K., Kumar, A., & Sharma, D. P. (2022). Futuristic role of nanoparticles for treatment of COVID-19. *Biomaterials and Polymers Horizon*, 1(2).
- [148] Doğu, D., & Karakaş, G. (2019). Praseodymium katkılı titanyum dioksit fotokatalizörünün metilen mavisinin bozunma reaksiyonundaki etkinliği. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 35(2), 859-870.
- [149] Lanjwani, M. F., Tuzen, M., Khuhawar, M. Y., & Saleh, T. A. (2024). Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: a review. *Inorganic Chemistry Communications*, 159, 111613.
- [150] Abo-Dief, H. M., Hussein, O. K., Ihsan, A., El-Bahy, S. M., Raslan, A. M., Shahid, M., & Warsi, M. F. (2022). Ternary metal oxide WO₃. NiO. ZnO nanoparticles and their composite with CNTs for organic dye photocatalytic degradation. *Ceramics International*, 48(15), 22228-22236.
- [151] Karthik, K., Dhanuskodi, S., Gobinath, C., Prabukumar, S., & Sivaramakrishnan, S. (2018). Multifunctional properties of microwave assisted CdO–NiO–ZnO mixed metal oxide nanocomposite: enhanced photocatalytic and antibacterial activities. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 5459-5471.
- [152] Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M., & Hsu, Y. J. (2019). Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, 9(5), 430.
- [153] Ramesha, G. K., Kumara, A. V., Muralidhara, H. B., & Sampath, S. (2011). Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of colloid and interface science*, 361(1), 270-277.

- [154] Galvan, J., Borsoi, M. X., Julek, L., Bordin, D., Cabral, L. P. A., Pomini, M. C., & Alves, F. B. T. (2021). Methylene Blue for the treatment of health conditions: a scoping review. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 64, e21200266.
- [155] M.F. Pinheiro, G.S. Rodrigues, J.A. Junior, d. Q. L., de Sousa, R. d. C. S., & da Costa, A. R. (2020). Analise da capacidade de adsorção do carvão da palha do café arábica utilizando o corante azul de metileno. *Brazilian Journal of Development*, 6 (1) (2020), pp. 2861-2868.
- [156] Rathore, R., Ameta, R., & Ameta, S. C. (2014). Photocatalytic degradation of malachite green over nickel vanadate powder. *Acta Chim. Pharm. Indica*, 4(4), 213-220.
- [157] Kumar, C. G., Mongolla, P., Joseph, J., & Sarma, V. U. M. (2012). Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dye, brilliant green, by *Aspergillus* sp. isolated from Ladakh, India. *Process biochemistry*, 47(9), 1388-1394.
- [158] Shi, Z., Xu, C., Guan, H., Li, L., Fan, L., Wang, Y., ... & Zhang, R. (2018). Magnetic metal organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 382-390.
- [159] Wang, J., Jin, J., Wang, X., Yang, S., Zhao, Y., Wu, Y., ... & Sun, J. (2017). Facile fabrication of novel BiVO₄/Bi₂S₃/MoS₂ np heterojunction with enhanced photocatalytic activities towards pollutant degradation under natural sunlight. *Journal of colloid and interface science*, 505, 805-815.
- [160] Akdemir, E. O. (2023). Box Behnken istatistiksel deney tasarımının peyniraltı sularının mikrofiltrasyon ile ön arıtımında uygulaması. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12(4), 1-1.
- [161] Alhemeke, B. N. G., & Oladeinde, M. (2020). Box-Behnken design optimization of sand casting process parameters. *International Journal of Engineering Technologies IJET*, 6(2), 25-36.
- [162] Ghelich, R., Jahannama, M. R., Abdizadeh, H., Torknik, F. S., & Vaezi, M. R. (2019). Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB₂-based composite nanofibers. *Composites Part B: Engineering*, 166, 527-541.
- [163] Kutluay, S., Baytar, O., Şahin, Ö., & Arran, A. (2020). Optimization of process conditions for adsorption of methylene blue on formaldehyde-modified peanut shells using Box-Behnken experimental design and response surface methodology. *European Journal of Technique (EJT)*, 10(1), 131-142.
- [164] Hui, T. S., & Zaini, M. A. A. (2015). Isotherm studies of methylene blue adsorption onto potassium salts-modified textile sludge. *Jurnal teknologi*, 74(7).
- [165] Parra, M. R., & Haque, F. Z. (2014). Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 3(4), 363-369.

- [166] Altıntig, E., Kabadayı, O., Bozdag, D., Altundag, S., & Altundag, H. (2022). Artificial neural network mathematical modeling of methyl violet removal with chitosan-coated clinoptilolite. *Desalin. Water Treat*, 250, 252-265.
- [167] Rajan, S., Venugopal, A., Kozhikkalathil, H., Valappil, S., Kale, M., Mann, M., ... & Munjal, S. (2023). Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method: Characterizations and applications in decipherment of latent fingerprints. *Materials Today: Proceedings*.
- [168] Adam, M. R., Othman, M. H. D., Hubadillah, S. K., Abd Aziz, M. H., & Jamalludin, M. R. (2023). Application of natural zeolite clinoptilolite for the removal of ammonia in wastewater. *Materials Today: Proceedings*.
- [169] Moradi, M., Karimzadeh, R., & Moosavi, E. S. (2018). Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization. *Fuel*, 217, 467-477.
- [170] Asrori, M. R., Santoso, A., & Sumari, S. (2024). Proofing the presence of metal oxide impregnated into zeolite A without calcination: XRD and FTIR studies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100676.
- [171] Toro, R. G., Diab, M., de Caro, T., Al-Shemy, M., Adel, A., & Caschera, D. (2020). Study of the effect of titanium dioxide hydrosol on the photocatalytic and mechanical properties of paper sheets. *Materials*, 13(6), 1326.
- [172] Shnawa, B. H., Hamad, S. M., Barzinjy, A. A., Kareem, P. A., & Ahmed, M. H. (2022). Scolicidal activity of biosynthesized zinc oxide nanoparticles by *Mentha longifolia* L. leaves against *Echinococcus granulosus* protoscolices. *Emergent Materials*, 5(3), 683-693.
- [173] Lukong, V. T., Chukwuati, C. N., Enebe, G., Onisuru, O. R., Ukoba, K., & Jen, T. C. (2024). The development and application of Cu@ TiO₂@ Sapo-34 as better photocatalyst towards degradation of various pollutants. *Environmental Technology & Innovation*, 103700.
- [174] Agustina, T. E., Ramadhini, T. K., Melwita, E., Bahrin, D., Wijayanti, M. S., & Gayatri, R. (2024). Synthesis and Characterization of ZnO-Zeolite Photocatalyst Nanocomposite for Heavy Metals Degradation. *Journal of Ecological Engineering*, 25(3).
- [175] Akhter, S. M. H., Siddiqui, V. U., Ahmad, S., Husain, D., Naeem, S., & Alam, M. T. (2024). Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Terminalia chebula* extract: Effect of concentration and temperature on properties and antibacterial efficacy. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 38, 101158.
- [176] Orie, K. J., & Okocha, B. I. (2024). Biosynthesis and antimicrobial studies of zinc oxide nanoparticles of *Vernonia amygdalina* Leaf with varying concentration of zinc oxide. *Inorganic Chemistry Communications*, 162, 112178.
- [177] Saberian, M., & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2024). Synergistic photocatalytic degraded tetracycline upon supported CuO clinoptilolite nanoparticles. *Solid State Sciences*, 147, 107381.

- [178] Gohari, G., Mohammadi, A., Akbari, A., Panahirad, S., Dadpour, M. R., Fotopoulos, V., & Kimura, S. (2020). Titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) promote growth and ameliorate salinity stress effects on essential oil profile and biochemical attributes of *Dracocephalum moldavica*. *Scientific reports*, 10(1), 912.
- [179] Tymoszuk, A., & Wojnarowicz, J. (2020). Zinc oxide and zinc oxide nanoparticles impact on in vitro germination and seedling growth in *Allium cepa* L. *Materials*, 13(12), 2784.
- [180] Mohan, A. C., & Renjanadevi, B. J. P. T. (2016). Preparation of zinc oxide nanoparticles and its characterization using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). *Procedia Technology*, 24, 761-766.
- [181] Dönmez, S. (2021). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using RHODODENDRON ponticum L. leaf extract. *Turkish Journal of Health Science and Life*, 4(1), 54-57.
- [182] Dikmen, Z., & Orhun, Ö. (2013). Manyetik modifiye edilmiş sentetik ve doğal zeolitlerin hazırlanması ve bazı fiziksel özelliklerinin kıyaslanması. *Anadolu University of Sciences & Technology A: Applied Sciences & Engineering*, 14(1).
- [183] <https://encyclopedia.pub/entry/11616>, Erişim Tarihi: 10.12.2023, saat: 00:53.
- [184] Olad, A., & Naseri, B. (2010). Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 67(3), 233-238.
- [185] Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F., & Shahraki, B. K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite-as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1), 139-152.
- [186] Santhoshkumar, J., Kumar, S. V., & Rajeshkumar, S. (2017). Synthesis of zinc oxide nanoparticles using plant leaf extract against urinary tract infection pathogen. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 459-465.
- [187] Wang, L., Han, C., Nadagouda, M. N., & Dionysiou, D. D. (2016). An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid. *Journal of hazardous materials*, 313, 283-290.
- [188] Wang, L., Dionysiou, D. D., Wu, W., Chen, H., Xie, X., & Lin, J. (2019). Zinc oxide-coated zeolite adsorbs and inactivates waterborne *Staphylococcus aureus*. *Chemosphere*, 229, 1-7.
- [189] Gayatri, R., Agustina, T. E., Bahrin, D., Moeksin, R., & Gustini, G. (2021). Preparation and characterization of ZnO-zeolite nanocomposite for photocatalytic degradation by ultraviolet light. *Journal of Ecological Engineering*, 22(2), 178-186.
- [190] Ahmadi, Y., Mansouri, M., & Pourafshary, P. (2023). Application of ZnO–TiO₂/zeolite nanocomposites to enhance oil recovery from sandstone formations. *Petroleum Science and Technology*, 1-14.
- [191] Al-Taweel, S. S., & Saud, H. R. (2016). New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. *J. Chem. Pharm. Res*, 8(2), 620-626.

- [192] Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2015). Facile synthesis of quasi spherical ZnO nanoparticles with excellent photocatalytic activity. *Journal of Cluster Science*, 26, 1187-1201.
- [193] Jalal, R., Goharshadi, E. K., Abareshi, M., Moosavi, M., Yousefi, A., & Nancarrow, P. (2010). ZnO nanofluids: green synthesis, characterization, and antibacterial activity. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2), 198-201.
- [194] Ghoshal, T., Biswas, S., Paul, M., & De, S. K. (2009). Synthesis of ZnO nanoparticles by solvothermal method and their ammonia sensing properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(10), 5973-5980.
- [195] Kalita, A., & Kalita, M. P. C. (2015). Size dependence of lattice parameters in ZnO nanocrystals. *Applied Physics A*, 121, 521-524.
- [196] Gharagozlou, M., & Naghibi, S. (2015). Preparation of vitamin B12-TiO₂ nanohybrid studied by TEM, FTIR and optical analysis techniques. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 35, 166-173.
- [197] Espada-Bernabé, E., Moreno-Martín, G., Gómez-Gómez, B., & Madrid, Y. (2024). Assessing the behaviour of particulate/nanoparticulate form of E171 (TiO₂) food additive in colored chocolate candies before and after in vitro oral ingestion by spICP-MS, TEM and cellular in vitro models. *Food Chemistry*, 432, 137201.
- [198] Shimakoshi, H., & Hisaeda, Y. (2014). B12-TiO₂ Hybrid Catalyst for Light-Driven Hydrogen Production and Hydrogenation of C-C Multiple Bonds. *ChemPlusChem*, 79(9), 1250-1253.
- [199] Bayram, O., Moral, E., & Göde, F. (2023). İğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömür kullanılarak sulu çözeltiden kristal viyole boyarmaddesinin uzaklaştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 448-457.
- [200] Naghipour, D., Taghavi, K., Hasanzadeh, D., Ashrafi, S. D., & Moslemzadeh, M. (2023). Remove safranin dye from the aqueous solution using ZnO stabilized on zeolite in the presence of ultraviolet light. *Desalination and Water Treatment*, 304, 238-246.
- [201] Girma, S., Taddesse, A. M., Bogale, Y., & Bezu, Z. (2023). Zeolite-supported g-C₃N₄/ZnO/CeO₂ nanocomposite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity study for methylene blue dye degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 444, 114963.
- [202] Attarchi, N., Montazer, M., & Toliyat, T. (2013). Ag/TiO₂/β-CD nano composite: preparation and photo catalytic properties for methylene blue degradation. *Applied Catalysis A: General*, 467, 107-116.
- [203] Anwar, D. I., & Mulyadi, D. (2015). Synthesis of Fe-TiO₂ composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Procedia Chemistry*, 17, 49-54.
- [204] Li, Z., Liu, G., Su, Q., Jin, X., Wen, X., Zhang, G., & Huang, R. (2018). Kinetics and thermodynamics of NPX adsorption by γ-FeOOH in aqueous media. *Arabian journal of chemistry*, 11(6), 910-917.

- [205] Pongener, C., Bhomick, P. C., Supong, A., Baruah, M., Sinha, U. B., & Sinha, D. (2018). Adsorption of fluoride onto activated carbon synthesized from *Manihot esculenta* biomass—Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2382-2389.
- [206] Santhi, M., & Kumar, P. E. (2015). Adsorption of Rhodamine B from an aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Adsorption*, 4(2).
- [207] Elik, H. (2024). *Doğal ve aktive edilmiş kil mineralleri (karababa /malatya), üzerine bazı boyar maddelerin adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi* [Doktora Tezi]. Van yüzüncü yıl Üniversitesi
- [208] Foroutan, R., Peighambardoust, S. J., Hemmati, S., Khatooni, H., & Ramavandi, B. (2021). Preparation of clinoptilolite/starch/CoFe₂O₄ magnetic nanocomposite powder and its elimination properties for cationic dyes from water and wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 189, 432-442.
- [209] Borghei, S. A., Zare, M. H., Ahmadi, M., Sadeghi, M. H., Marjani, A., Shirazian, S., & Ghadiri, M. (2021). Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(2), 102958.
- [210] Chaabna, I., Delimi, R., & Testas, R. (2024). Removal of methylene blue using magnetic Na-bentonite composite in aqueous Solutions. *Desalination and Water Treatment*, 318, 100353.
- [211] Daneshgar, H., Sojdeh, S., Salehi, G., Edrisi, M., Bagherzadeh, M., & Rabiee, N. (2024). Comparative study of synthesis methods and pH-dependent adsorption of methylene blue dye on UiO-66 and NH₂-UiO-66. *Chemosphere*, 353, 141543.
- [212] Mehmandost, N., Goudarzi, N., Chamjangali, M. A., & Bagherian, G. (2023). Application of chemometrics tools for removal of crystal violet and methylene blue in binary solution by eco-friendly magnetic adsorbent modified on *Heracleum persicum* waste. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 292, 122415.
- [213] Karami, K., Beram, S. M., Bayat, P., Siadatnasab, F., & Ramezanpour, A. (2022). A novel nanohybrid based on metal–organic framework MIL101–Cr/PANI/Ag for the adsorption of cationic methylene blue dye from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 1247, 131352.
- [214] Aaddouz, M., Azzaoui, K., Akartasse, N., Mejdoubi, E., Hammouti, B., Taleb, M., ... & Alshahateet, S. F. (2023). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1288, 135807.
- [215] Moghazy, R. M., & Mahmoud, R. H. (2023). Microalgal-based macro-hollow loofah fiber bio-composite for methylene blue removal: A promising step for a green adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 253, 127009.

- [216] Hu, M., Yan, X., Hu, X., Feng, R., & Zhou, M. (2019). Synthesis of silver decorated silica nanoparticles with rough surfaces as adsorbent and catalyst for methylene blue removal. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89, 754-763.
- [217] Rezakazemi, M., & Shirazian, S. (2019). Lignin-chitosan blend for methylene blue removal: adsorption modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 778-791.
- [218] Moghazy, R. M., Labena, A., Husien, S., Mansor, E. S., & Abdelhamid, A. E. (2020). Neoteric approach for efficient eco-friendly dye removal and recovery using algal-polymer biosorbent sheets: Characterization, factorial design, equilibrium and kinetics. *International journal of biological macromolecules*, 157, 494-509.
- [219] Ersan, M., Güler, Ü. A., Doğan, H., & Sarraj, B. (2020). Removal of methylene blue from aqueous solutions using colemanite supported NZVI. *Nigde omer halisdemir university journal of engineering science*, 9(1), 114-127.
- [220] Ozudogru, Y., Merdivan, M., & Goksan, T. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solutions by brown alga *Cystoseira barbata*. *Desalination and Water Treatment*, 62, 267-272.
- [221] Kırkan, B., & Akyol, B. (2021). Investigation of the removal of methylene blue with siCl@agnp nanocomposite süleyman demirel university journal of natural and applied sciences volume 25, issue 3, 721-730, 2021, 25(3), 721-730.
- [222] Rahman, A., Hango, H. J., Daniel, L. S., Uahengo, V., Jaime, S. J., Bhaskaruni, S. V., & Jonnalagadda, S. B. (2019). Chemical preparation of activated carbon from *Acacia erioloba* seed pods using H₂SO₄ as impregnating agent for water treatment: an environmentally benevolent approach. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117689.
- [223] Erdem, F. (2019). *S. cerevisiae* ile remazol sarı (rr) giderimine yapay sinir ağı (ysa) yaklaşımı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24(2), 289-298.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Onur KABADAYI

