

Polimer Destekli Altın Nanokatalizörlerin Üretimi ve Fenol Gideriminde Kullanımı

Eda Aşık

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Mayıs 2018

Production of Polymer Supported Gold Nanocatalysts and Their Use in Phenol
Removal

Eda Aşık

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Polymer Science and Technology

May 2018

Polimer Destekli Altın Nanokatalizörlerin Üretimi ve Fenol Gideriminde Kullanımı

Eda Aşık

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

Mayıs 2018

ONAY

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Eda Aşık'ın hazırladığı “**Polimer Destekli Altın Nanokatalizörlerin Üretimi ve Fenol Gideriminde Kullanımı**” başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman :Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

İkinci Danışman :Prof. Dr. S. Ali Tuncel

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Ayşegül Aşkın

Üye : Doç. Dr. Musa Şölener

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Selçuk Özcan

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Ayşegül Aşkın danışmanlığında hazırlamış olduğum “Polimer Destekli Altın Nanokatalizörlerin Üretimi ve Fenol Gideriminde Kullanımı” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 07/05/2018

Eda Aşık

İmza

ÖZET

Geleneksel su arıtma yöntemleri genelde uzun süreli, düşük verimli, yüksek maliyetli olmaları ve uygulama zorlukları nedeniyle ihtiyacı yeterince karşılamamaktadır. Bu noktadan bakıldığında, yeni teknolojilerin geliştirilme ihtiyacı devam etmektedir. Dünya çapında yaygınlaşan mikro ve nano boyuttaki teknolojik ürün ve yöntemler geleneksel arıtma metotlarına alternatif olmaya adaydır. Bu çalışma da su kirliliğini oluşturan 4-nitrofenol (4-NP) bileşiğinin sudan giderilmesi için polimer destekli altın nanopartikül tabanlı bir sistem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla, glisidil metakrilat (GMA) tabanlı mikropartiküller sentezlenmiş, bu sentezlenen partiküller boyut ve yüzey özellikleri açısından incelenmiştir. Gözenekli yüzey özelliğine sahip poli(glisidil metakrilat-co-etilen glikol dimetakrilat) mikropartiküllerin (Poli(GMA-co-EDMA)) hem iç boşluklu yapısı hem de yüzeyi etilen diamin (EDA) ile modifiye edilmiş ve aminli yüzey özellikleri olan partiküllere ulaşılmıştır. Daha sonra, altın nanopartiküller sentezlenmiş ve aminli mikropartiküllere bağlanmıştır. 4-NP bozunmasında kullanılmak üzere polimer matriks destekli altın nanokatalizörler elde edilmiştir.

Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin karakterizasyonu için optik mikroskopla çıplak partikülün boyut dağılımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve ligand bağlandıktan sonraki ligand içeriğini gösteren SEM görüntüleri alınmıştır. Altın nanopartikül bağlanmış mikropartiküllerin karakterizasyonunda ise partiküllerin SEM görüntüleri çekilmiş ve enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDX) ile de numune içerisindeki elementlerin yüzdelere bakılmıştır.

Sonuç olarak, polimer tabanlı altın nanopartikül bağlı katalizörlerin kesikli sistemde 4-NP gideriminde etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Altın Nanopartikül, Gözenekli Mikropartikül, Glisidil Metakrilat, 4-Nitrofenol

SUMMARY

Conventional water treatment methods do not cover the needs due to their time consumption, low efficiency, and high costs and low usability. At this point of view, the necessity of the new technologies still exists. The worldwide spreading microtechnologies and nanotechnologies are good candidates for developing an alternative method for water treatment. In this study, a polymer supported gold nanoparticles based system is developed for the removal of a water polluting chemical 4 nitrophenol (4-NP).

For this purpose, glycidyl methacrylate (GMA) microparticles were synthesized and characterized by their size and surface properties. The porous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) (poly(GMA-co-EDMA) microparticles' surface and pores were modified with ethylene diamine (EDA) to obtain amine modified microparticle surfaces. Later, gold nanoparticles were synthesized and then, reacted with amine-modified microparticles to produce polymer supported gold nanoparticles for 4-NP degradation.

For the characterization of Poly(GMA-co-EDMA) microparticles, light microscopy techniques were applied to the plain microparticles and plain and ligand conjugated forms of the particles were compared with scanning electron microscopy (SEM). Gold nanoparticle conjugated microspheres were also visualized with SEM and analyzed for chemical components via energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX).

In conclusion, the results of the experiments indicate that the polymer supported gold nanoparticles were successful in batch systems for 4- NP removal from water.

Keywords: Gold Nanoparticles, Porous Microparticle, Glycidyl Methacrylate, 4-nitrophenol

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, anlayış ve desteğiyle beni yüreklendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ayşegül Aşkın'a teşekkürü bir borç bilirim. Bana laboratuvarında çalışma imkanı veren, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. S. Ali Tuncel hocama da ayrıca çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yaparken sabır ve hoşgörüsüyle bana yardım eden değerli hocalarım; Dr. Öğr. Üyesi Güneş Kibar, Dr. Aslıhan Gökaltun, Dr. Özlem Hamaloğlu ve Dr.Çiğdem Kip'e yürekten teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca beni dinleyen, anlayan ve destekleyen değerli arkadaşlarım, Dr. İlknur Durukan'a, Kimya Yüksek Mühendisi Ebru Sağ'a, Gıda Mühendisi Melike Öztepe'ye, Kimyager Yasemin Tarman'a ve Kimyager Mesut Kaplan'a çok teşekkür ederim.

Sevgili eşim Dr. Mehmet Doğan Aşık ve değerli ailesine tüm kalbimle teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden sevgi ve desteklerini esirgemeyen, bana her zaman inanan çok kıymetli annem, babam ve kardeşime en derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. SU KİRLİLİĞİ	2
2.1. Arıtım Yöntemleri	2
2.2. Fenol ve Nitrofenol Kirliliği	6
2.2.1. Fenol.....	6
2.2.2. 4-Nitrofenol.....	7
2.2.3. Fenol ve Nitrofenollerinin Kullanım Alanları	8
2.2.4. Fenol ve Nitrofenollerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Zararları	9
2.3. Fenol ve Nitrofenol için Geleneksel Arıtım Yöntemleri	10
2.3.1. Ekstraksiyon ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı.....	10
2.3.2. Halofilik Bakteriler ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı	11
2.3.3. Aktif Karbon ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı	12
2.3.4. Elektrokimyasal Yöntemler ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı	12
2.3.5. Sonokimyasal Yöntem ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı	13
3. MİKROTEKNOLOJİ VE NANOTEKNOLOJİNİN KULLANIM ALANLARI... 15	
3.1. Çevre Kirliliğine Karşı Mikroteknoloji ve Nanoteknoloji Kullanımı	19
3.2. Su Arıtımında Mikroteknoloji ve Nanoteknoloji Kullanımı	20
3.2.1. Sağlığa Zararlı Boyar Maddelerin Sulardan Arıtımı.....	20
3.2.2. Ağır Metallerin Sulardan Arıtımı.....	22

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.3. Yağ ve Petrol Ürünlerinin Sulardan Arıtımı	23
3.2.4. Pestisitlerin Sulardan Arıtımı	24
4. TEPKİME KİNETİĞİ	27
4.1. Tepkime Hızı	27
4.2. Tepkime Derecesi	29
4.3. Tepkime Hız Sabiti	29
4.4. Kinetik Verilerin Değerlendirilmesi	31
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	33
6. MATERYAL VE YÖNTEM	36
6.1. Mikropartiküllerin Sentezlenmesi	36
6.2. Mikropartiküllerin Karakterizasyonu	37
6.3. Altın Nanopartiküllerin Sentezlenmesi	38
6.4. Altın Nanopartiküllerin MikroPartiküller Üzerine Bağlanması	38
6.5. Altın Nanopartikül Bağlanmış Mikropartiküllerin Karakterizasyonu	40
6.6. Polimer Destekli Altın Nanokatalizörün NaBH ₄ /4-NP Tepkimesinde Kullanımı ..	40
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
7.1. Mikropartiküllerin Karakterizasyonu	41
7.2. 4-NP'nin Bozunma Verileri	54
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR DİZİNİ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fenol molekülünün kimyasal gösterimi.	6
2.2. 4- nitrofenol bileşiğinin kimyasal gösterimi.	7
3.1. Sulardan pestisitlerin arıtılmasında kullanılan nanopartiküller.	26
6.1. Süspansiyon polimerizasyonu ile (Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikül sentezinin şematik gösterimi.	37
6.2. Turkevich yöntemiyle altın nanopartikül sentezinin şematik gösterimi.	38
6.3. (Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülleri aminlenmesinin şematik gösterimi.	39
6.4. Altın nanopartiküllerin aminlenmiş (Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller üzerine bağlanmasının şematik gösterimi.	39
7.1. Mikropartiküllerin ışık mikroskopundaki görüntüsü.	41
7.2. Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.	42
7.3. Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin gözenekli yüzey yapısı.	43
7.4. EDA ile aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.	44
7.5. EDA ile aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısı.	45
7.6. Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.	46
7.7. Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısı.	47
7.8. Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin EDX analizi sonuçları.	48
7.9. Altın nanopartikül miktarı iki katına çıkarıldığında Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.	49
7.10. Altın nanopartikül iki katına çıkarıldığında poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısı.	50
7.11. Altın nanopartikül miktarı iki katına çıkarıldığında poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin EDX analizi sonuçları.	51
7.12. XPS ölçümü sonuçları A-) Çıplak poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller, B-) 1x Altın nanopartikül bağlı poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller C-) 2x Altın nanopartikül bağlı poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller.	52
7.13. Civa porozimetrisi sonuçları A-) Çıplak poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller, B-) 1x Altın nanopartikül bağlı poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller.	53
7.14. 0,0288 mM başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerdeki zamana bağlı bozunması.	54
7.15. 0,0576 mM başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerdeki zamana bağlı bozunması.	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.16. 0,1152 mM başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerdeki zamana bağı bozunması.....	55
7.17. 0,2304 Mm başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerdeki zamana bağı bozunması.....	55
7.18. 0,0288 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerdeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağı grafiğı.....	57
7.19. 0,0576 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerdeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağı grafiğı.....	57
7.20. 0,1152 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerdeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağı grafiğı.....	58
7.21. 0,2304 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerdeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağı grafiğı.....	58
7.22. 0,0288 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağı grafiğı.....	59
7.23. 0,0576 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağı grafiğı.....	59
7.24. 0,1152 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağı grafiğı.....	60
7.25. 0,2304 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağı grafiğı.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fenol bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	7
2.2. 4-nitrofenol bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	8
4.1. Farklı derecelerdeki tepkimelerin hız yasaları, integral hız yasaları ve yarı ömürleri arasındaki ilişki.	30
6.1. Polimer partikül sentez reçetesi.	36
7.1. Mikropartiküllerin ortalama çap ve CV değerleri.	41
7.2. Tepkime hız sabiti - 4-NP derişimi arasındaki ilişki.	61



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrat Derece
Atm	Atmosfer Basıncı
K	Kelvin
μ	Mikro
N	Nano
γ	Gama
t	Zaman
M	Molarite
k	Tepkime Hızı Sabiti
KV	Kilovolt

Açıklama

Kisaltmalar

GMA	Glicidil Metakrilat
EDA	Etilen diamine
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
EDX	Enerji Dağılımlı X Işını Spektrometresi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
2-NP	2 Nitro Fenol
4-NP	4 Nitro Fenol
2,4-NP	2,4 DiNitro Fenol
PPM	Milyonda Bir Birim
AKF	Aktif Karbon Fiberi
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
NP	Nanopartikül
PVA	Poli Vinil Alkol
EDMA	Etilen Dimetakrilate
BPO	Benzoil Peroksit
Dp	Ortalama Partikül Çapı
S	Standart Sapma
RPM	Dakikada Devir Sayısı
TSS	Trisodyum Sitrata
CV	Değişim Katsayısı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kullanılabilir tatlı su miktarı, dünya üzerindeki tüm su kaynaklarının yalnızca %3,5'ini oluşturmaktadır. Bu miktar günümüzde 7,8 milyar olan ve her geçen gün artan dünya nüfusunun ihtiyacını karşılamada giderek yetersiz kalmaktadır. Su kaynaklarının etkin kullanılamıyor oluşu, iklim değişiklikleri, hızla gelişen sanayileşme ve beraberinde gelen kirlilikle birlikte suyun insan hayatındaki önemi her geçen gün artmaktadır.

Temiz su kaynaklarının ihtiyacı karşılayamaması ve su yerine ikame olarak hiçbir şey konulamaz olması nedeniyle kirlenen suların, temizlenerek tekrar ekolojik dengeye kazandırılması bir gereklilik halini almıştır. Su kirliliğine neden olan başlıca kirleticilerden biri fenol ve türevleridir. Fenol ve nitrofenoller çok yönlü ve en önemli endüstriyel organik bileşikler arasında yer alır. Sıklıkla ilaç, pestisit, pigment, boya, ahşap koruyucu ve kauçuk gibi kimyasalların üretiminde fenol ve nitrofenollerden yararlanılır. Fenol ve nitrofenoller insan vücudunda kanserojen, mutagen ve toksik etkiye neden olur. Bu nedenle sulardan arıtımı insan sağlığı için büyük önem taşımaktadır. Suların temizlenmesinde eski yöntemlere alternatif olabilecek, düşük maliyetli, yüksek verimli, hazırlanması ve uygulanması kolay ve geliştirilmeye elverişli yeni yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu amaçla su arıtımında mikroteknoloji ve nanoteknolojinin kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada dünya çapında bir sorun olan çevre kirliliğine kısaca değinilmiş, çevre kirliliğinin bir alt kolu olarak su kirliliği üzerinde durulmuş, canlı doğasında toksik etkiye neden olan fenol türevlerinden 4-NP'nin sudan giderimi üzerine odaklanılmıştır. Var olan klasik arıtma yöntemlerinin uygulamada zaman alıcı, maliyetli ve tekrar kullanıma uygun olmadığı görülmüştür. Son yıllarda hızla gelişme gösteren mikroteknoloji ve nanoteknolojiden bu alanda da yararlanılabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle 4-NP 'nin sulardan gideriminde alternatif ve daha efektif bir metot olarak polimer destekli altın nanokatalizörlerin geliştirilmesi ve sodyum borhidrür (NaBH_4) ile birlikte kullanımı amaçlanmıştır.

2. SU KİRLİLİĞİ

Günümüzde çevre kirliliği önemi gittikçe artan küresel bir sorundur. Dünya nüfusunun katlanarak artması ve gelişen teknolojiyle birlikte insanoğlunun ihtiyaçları artmaktadır. Zhu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Çin’de özellikle son yirmi yılda yaşanan hızlı ekonomik büyüme ve nüfus artışının çevre kirliliği ile ilişkisi gösterilmiştir (Zhu vd., 2011). Halkos ve arkadaşlarının Amerika Birleşik Devletleri’nin 50 farklı eyaletini baz alarak 1998 ve 2008 yıllarında yaptıkları araştırmalarında çevre kirliliğinin nüfus artışı ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir (Halkos vd., 2016). İsveç Parlamentosu da 2001 yılından itibaren Ulusal Çevre Amaçları adı altındaki politika kapsamında, iki farklı koldan bu soruna çözüm getirmeyi amaçlamışlardır. Hedefleri çevre kirliliğinin bilimsel yollarla çözümü ve bu çözümün yasalarla yaptırımını içermektedir (Emmelin ve Cherp, 2016). Çevre kirliliği dünya genelini etkileyen ve yadsınamaz bir problemdir.

Çevre kirliliğinin bir alt başlığı olarak ele alınan su kirliliği kullanılabilir yeraltı ve yerüstü temiz su kaynaklarının giderek tükenmesidir. Su kirliliği de en az çevre kirliliği kadar insan hayatını olumsuz etkiler. Yapılan araştırmalar endüstriyel kimyasalların içme suyu yoluyla insan vücuduna geçtiğini ve insan sağlığını olumsuz etkilediğini açıkça göstermektedir (CDC, 2001), (Kim vd., 2009).

2.1. Arıtım Yöntemleri

Dünya genelindeki su ihtiyacının artışı, gelecek 30 yıl içerisinde büyük bir ivme kazanacak, bu sebeple, temiz su kaynaklarının yanında arıtılmış suyun kullanımına da ihtiyaç duyulacaktır. UNESCO tarafından 2014 yılında yayınlanan istatistiksel çalışmaya göre günde yaklaşık 2 milyon ton insan atığı dünyanın su kaynaklarına karışmaktadır ve dünya çapında 2,5 milyar insan gelişmiş arındırma olmaksızın yaşamaktadır ve her 20 saniyede bir dünya üzerinde bir çocuk gerekli hijyen ve sağlık koşulları sağlanamadığı için ölmektedir; UN-Water’a göre dünya nüfusu 2050 yılına kadar 7 milyardan 9 milyara çıkacak, gerekli olan gıda miktarı %60 artacak ve buna bağlı olarak da tarımsal su tüketimi de %19 artacaktır (UNESCO, 2014).

Kısıtlı kaynakların verimli kullanılabilmesi için kaynak kullanımıyla ilgili planlamalar yapılmaktadır. 2015 yılında yayınlanan makalede Avrupa Birliği, Portekiz ve Brezilya'nın su kaynakları yönetimi üzerine yapılmış çalışmadan bahsedilmiştir (Araújo vd., 2015). Portekiz ve Brezilya uzun vadede yasalarla devlet politikalarına su kaynaklarının bilinçli kullanılması konusunda yaptırımlar getirmişlerdir. En kalabalık ülkeler sıralamasında birinci sırada olan Çin, su kaynakları bakımından da dünyada altıncı sıradadır (Chen vd., 2013). Su kaynaklarını yüzey suları, yeraltı suları ve diğerleri olmak üzere üç gruba ayırarak, 2013 yılından başlayan ve 2025 yılına kadar sürecek olan verimli su yönetimi stratejisi ve kaynak tahsisi programlaması yapmıştır (Qu vd., 2013). Bu ülkeler dünya üzerinde birbirinden uzak ve farklı coğrafyalarda yer alsalar da hepsinin ortak sorunu hayat kaynağı olan suya olan ihtiyacı karşılayabilmektir.

Bununla birlikte kirli suların arıtılıp tekrar kullanılabilir hale getirilmesi de su ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamaya yardımcı olabilir. Florida'da Çevre Koruma Departmanı tarafından 2015 yılında toplanan verilere göre arıtılıp tekrar kullanıma hazır hale gelen suların %10'u tarımsal sulamada, %16'sı sanayi endüstrisinde, %55 'i umuma açık yerlerde, %14'ü yeraltı sularının yerine konmasında ve %5 'i ise diğer alanlarda kullanılmıştır (Martinez ve Clark, 2015). Atık sulardan kazanılmış suların değerlendirilmesiyle, Florida eyaletinin ciddi miktarda su ihtiyacı karşılanmıştır. Bu projenin genişletilmesi ve benzerlerinin yapılmasıyla, ileride ortaya çıkabilecek olan temiz su ihtiyacına bağlı oluşacak problemler en aza indirgenebilir.

Su kirliliğine neden olan farklı kirlilik faktörlerine göre farklı arıtma yöntemlerine başvurulur. Bu arıtma yöntemlerinden biri fiziksel arıtma yöntemleridir. Fiziksel arıtma prosesleri su içerisindeki kirleticilerin fiziksel işlemlerle, atık sudan uzaklaştırılması için kullanılır. Elekler, ızgaralar, yüzdürme sistemleri, kum tutucular, çöktürme ve dengeleme havuzları fiziksel arıtma esnasında başvuru alan işlemlerdir (Woodard vd., 2006). Fiziksel arıtmada ilk adım olarak sudaki kâğıt, metal, plastik gibi büyük katı maddelerin ve yağ, kum gibi maddelerin uzaklaştırılması sağlanır. Öncelikli olarak bu maddelerin uzaklaştırılmasının sebebi, sonraki arıtım aşamalarında bu kirleticilerin boruları, pompaları, vanaları ve çamur giderme ekipmanlarını tıkayarak arıtma sürecini aksatmalarına engel olmaktır. Sonrasında atık suyun geldiği kaynağa göre fiziksel arıtma basamakları değişkenlik gösterir.

Örneğin endüstriyel atık suların arıtımında ince ızgaralarda bile tutulamayacak, mezbahalardan ya da kanatlı hayvan kesimhanelerinden gelen atık sulardaki kıl, tüy vb. gibi çok küçük kirleticilerin sudan uzaklaştırılması amacıyla 0,5 mm. - 2 mm. aralığında paslanmaz çelik malzemeden yapılan elekler kullanılır (Samsunlu, 2011).

Evsel kaynaklı olan atık suların elenmesi işleminde ise ızgara aralığı 20-40 mm olan çubuk ızgaralardan yararlanılır. Yüzdürme sistemleri ile yoğunluğu sudan daha az olan ve bu nedenle su yüzeyinde kalan köpük, yağ gibi yüzen birikintiler sulardan uzaklaştırılır. Tohumlar, kemik parçaları, yumurta kabukları, yemek artıkları gibi organik atıklar ve taş, kum, cüruf gibi yoğunluğu daha yüksek olan kirleticiler de kum olarak tanımlanır ve kum tutucular vasıtasıyla sulardan fiziksel olarak uzaklaştırılır. Bazı arıtma sistemlerinde kumun uzaklaştırılması için çöktürme havuzlarına da başvurulabilir. Atık suların fiziksel arıtma prosesinde son basamak ise dengeleme havuzlarıdır. Bu havuzlarda suyun pH derecesi, kokusu, sudaki toksik maddelerin derişimi gibi değerler ölçülerek istenen şartlar sağlanmaya çalışılır.

Havalandırma da atık suların arıtılmasında kullanılan fiziksel ve kimyasal basamaklardan oluşan bir yöntemdir. Havalandırma sudaki bileşenleri uzaklaştırmak veya değiştirmek için fırçalama ve oksidasyon yöntemleri kullanılır (Çiner ve Sağlamtimur, 2017). Fırçalama işleminde suda türbülans oluşturularak, hava ile suyun birbirine karışması sağlanır. Böylece suyun içerisinde bulunan gazlar havaya karışır ve sudan uzaklaşır. Suda bulunan tat ve kokunun kaynağı sudaki gazlar ise bu işlem sonunda suyun tadı ve kokusu iyileşir. Fırçalama sonrasında suya oksidasyon işlemi uygulanır. Oksidasyon suya oksijen verilmesi işlemidir. Atık sularda bulunan demir ve manganez gibi ağır metaller insan vücudunda zehirlenmelere neden olur. Su oksijen ile karıştırıldığında ağır metaller oksitlenir. Oksitlenen metaller su içerisinde askıda kalır ve ardından filtrasyon işlemi ile sudan uzaklaştırılır.

Atık suların arıtılmasında nötralizasyon, koagülasyon, flokülasyon gibi kimyasal arıtma sistemlerinden de yararlanılır (Huck ve Sozański, 2011). Nötralizasyon işlemi suyun pH değerine göre suya asit veya kireç ilave edilerek gerçekleştirilir. Asit ve kireç pompalar yardımıyla suya ilave edilir. Tankta bulunan pH metre ile suyun pH değeri takip edilir. Burada amaç suyun pH'nı optimum değere getirmektir. Koagülasyon yönteminde ise atık su

içerisinde bulunan tanecik boyutunun çok küçük olması nedeniyle askıda kalan koloidal maddelerin çökmesini sağlamak için suya koagülant maddeler ilave edilir. Koagülant madde suya katıldıktan sonra hızlıca karıştırılarak koloidal atıklarla birleşmesi sağlanır. Böylece tanecik boyutu büyüyen atıklar kolayca dibe çöker. Oluşan bu çökelti şekil olarak pıhtı veya salkıma benzer. Koagülasyon ile flokülasyon benzer şekilde ilerler. Koagülasyon işleminde oluşan salkımlaşmış çökelti elektriksel çekim kuvvetleri sonucunda oluşur.

Flokülasyonda ise koagülasyondan farklı olarak salkımlaşmış çökelti; polimerler yardımıyla askıda kalan tanecikler arasında fiziksel bir köprü kurularak oluşturulur. Elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, ve elektrooksidasyon gibi elektrokimyasal arıtma sistemleri de atık suların arıtılmasında kullanılan yöntemlerdir (Gupta ve Ali, 2013). Elektrokoagülasyon en basit ifadeyle bir anot ve bir katottan oluşan elektrolit yapıda bir reaktördür. Anot olarak genellikle alüminyum ve demir kullanılır. Bunun nedeni elektrokimyasal oksitlenme olduğunda bu metallerin koagülatif özelliği olan Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonlarını vermesidir. Elektroliz sırasında anottan ayrılan koagülatif iyonlar tıpkı koagülasyon ile arıtma yönteminde olduğu gibi askıda kalan yağ, küçük boyuttaki ağır metaller ve organik birleşikler gibi koloidal kirleticilerle birleşir. Bu sırada katotta açığa çıkan hidrojen gazı kabarcıkları salkımlaşmış çökelti üzerinde flotasyon etkisi gösterir. Flotasyon ile çökelti halindeki atıklar hidrojen gazı kabarcıklarında adsorplanarak su yüzeyine çıkar ve yüzmeye başlar. Yüzen atık maddeler filtreler yardımıyla sudan uzaklaştırılır.

Aerobik arıtma ve anaerobik arıtma gibi biyolojik arıtma sistemleri de atık suların arıtılmasında başvurulan yöntemlerdir (Gupta ve Ali, 2013). Aerobik arıtmada atık su karıştırılıp, havalandırılırken bu esnada bakteri kültürü sudaki organik maddelerden beslenir. Atık olarak da karbondioksit ve su açığa çıkarır. Mikroorganizmaların çoğalması için ihtiyaç duyduğu azot ve fosfor gibi besi maddeleri suda eksik ise dışardan eklenir. Organik içeriği yüksek atık suların arıtılmasında aerobik arıtma yönteminin kullanılması yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle pek tercih edilmez. Bu durumda anaerobik arıtma yöntemi tercih edilir. Anaerobik arıtma yönteminde oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla sudaki organik maddeler metan, karbondioksit ve azot gibi inorganik maddelere dönüştürülür. Şeker, bira, nişasta gibi gıdaların üretiminde veya tarım ve hayvancılık gibi sektörlerde açığa çıkan atık sular anaerobik arıtma yöntemi kullanılarak arıtılır.

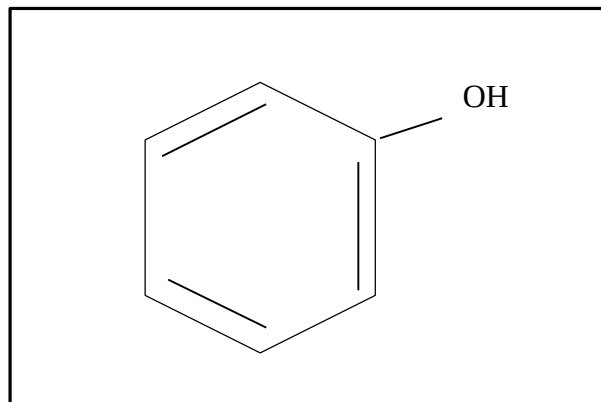
Sulardan hastalık yapıcı mikroorganizmaların uzaklaştırılmasına dezenfeksiyon denir. Atık suların dezenfeksiyonu için temelde üç yöntem uygulanır. Suya ısı vererek dezenfekte etmek bunlardan biridir. Suyun 15-20 dakika kaynatılması zararlı mikroorganizmaları yok eder fakat aynı zamanda sudan oksijen uzaklaşmasına da neden olduğu için sonrasında suyun havalandırılması gerekir. Kaynatma aynı zamanda pahalı bir yöntemdir.

Suyun güneş ışığına maruz bırakılması da diğer bir yöntemdir. Güneşten gelen UV ışınları sayesinde sudaki zararlı mikroorganizmalar yok olur. En çok uygulanan dezenfeksiyon yöntemi ise klorlamadır (Yalçın ve Gürü, 2012). Klor suya karıştırıldığında sudaki bakteri ve mikropları etkisiz hale getirir. Çok eski zamanlardan beri suların dezenfeksiyonu için klor kullanılır. Bunun yanında atık suların dezenfeksiyonunda brom, iyot, ozon gibi yükseltgenlerden de yararlanılır.

2.2. Fenol ve Nitrofenol Kirliliği

2.2.1. Fenol

Fenoller aromatik halkalı yapıya sahip organik bileşikler olup, halkalı yapıya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlanması sonucu oluşurlar. Fenol aynı zamanda fenik asit veya hidroksil benzen isimleriyle de adlandırılmaktadır. Şekil 2.1’de fenol molekülü görülmektedir.



Şekil 2.1. Fenol molekülünün kimyasal gösterimi.

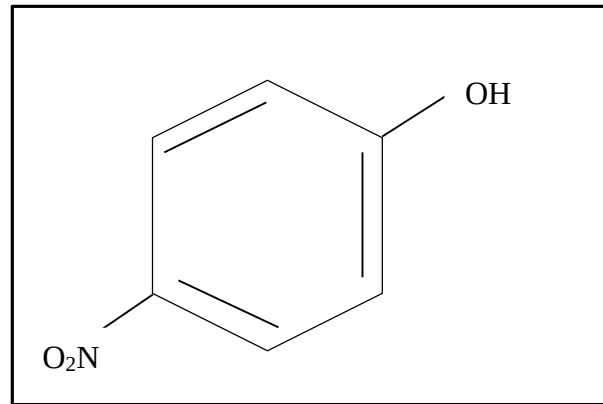
Fenol, doğada kömür katranı içerisinde bulunur ve ilk kez Alman Kimyacı Runge tarafından 1834 yılında elde edilmiştir. Katı halde kristal yapıda olan fenol, içeriğindeki safsızlıklara göre farklı renklerde bulunur. Benzer benzeri çözer ilkesinde olduğu gibi polar özellik gösteren fenol de polar çözücülerde çözünür. Fenolün sudaki çözünürlüğü düşüktür ve zayıf asit özelliği gösterir. Çizelge 2.1.'de fenol bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge halinde verilmiştir (Jordan vd., 2002).

Çizelge 2.1. Fenol bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal Formül	C ₆ H ₅ OH
Molekül Ağırlığı (g/mol)	94,11
Kaynama Noktası (°C)	181,75
Erime Noktası (°C)	40,9
Sudaki Çözünürlüğü (g/100 mL)	9,3
Havadaki Yanabilirlik Sınırı	1,7 (Min), 8,6 (Mak.)
pKa	9,89
Parlama Noktası (°C)	79

2.2.2. 4-Nitrofenol

Bir nitrofenol türevi olan 4-nitrofenol (Şekil 2.2.) aynı zamanda 4-hidroksinitrobenzen olarak da adlandırılmaktadır. Fenol bileşiğine kıyasla sudaki çözeltisi daha asidik özellik gösterir. Oda sıcaklığında katı ve sarı kristal halde bulunur, kokusuzdur. Çizelge 2.2.'de 4-nitrofenol bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge halinde verilmiştir (Kayserili, 2011).



Şekil 2.2. 4- nitrofenol bileşiğinin kimyasal gösterimi.

Çizelge 2.2. 4-nitrofenol bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal Formül	$C_6H_5NO_3$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	139,11
Kaynama Noktası (°C)	279
Rengi	Açık Sarı
Sudaki Çözünürlüğü (g/100 mL)	1,6
pKa (21.5 °C)	7,08

2.2.3. Fenol ve Nitrofenollerinin Kullanım Alanları

İkinci dünya savaşı öncesinde sadece plastik üretiminde kullanılan fenol, savaş yıllarında silah sanayisinde patlayıcı olarak kullanılan pikrik asit yapımında başlangıç maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır (Aytaş, 2008).

Yeni kullanım alanlarının keşfedilmesinin ardından fenol ve türevleri çok yönlü ve en önemli endüstriyel organik bileşikler arasında yerini almıştır. Fenol ve nitrofenollere genellikle kimya endüstrisinde ihtiyaç duyulmaktadır (Uberoi ve Bhattacharya, 1997). Naylon, sentetik deterjanlar, ağaç koruyucuları ve benzin katkı maddeleri üretiminde fenolden faydalanılır (Budak, 2004).

Sıklıkla ilaçlar, pestisit üretimi, pigmentler, boya, ahşap koruyucu ve kauçuk gibi kimyasalların üretiminde ara ürün olarak nitrofenoller kullanılmaktadır (Karim ve Gupta, 2003). Anestezik etkisi sayesinde fenol ilaç sektöründe, aspirin yapımında, kulak ve göz damlalarında, merhemlerde, antiseptik losyonlarda ve boğaz pastillerinde kullanılmaktadır. Ayrıca %1-2'lik seyreltik çözeltileri tıp alanında kaşıntı ilacı olarak da kullanılmaktadır (Çiçek, 2005).

Nitrofenoller ayrıca biyosferdeki doğal süreçler ve mikrobiyal aktiviteler sonucunda da oluşur (Podeh vd., 1995). Bunların yanında, kağıt üretiminde, plastik üretiminde, yapay reçine üretiminde ve mantar öldürücü dezenfektan olarak da fenol ve nitrofenol türevlerinden yararlanılır.

2.2.4. Fenol ve Nitrofenollerin İnsan Sağlığına ve Çevreye Zararları

Nitrofenol bileşikleri toksik etkileri nedeniyle su kirliliğine sebep olan kimyasallardandır ve literatürde NP kısaltması ile tanımlanır. Nitrofenol türevleri olan 2-nitrofenol (2-NP), 4-nitrofenol (4-NP) ve 2,4 dinitrofenol (2,4-NP) şeklinde kısaltmalar ile gösterilir.

Fenol ve türevleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre 2014 yılının aralık ayında yayınlanan Öncelikli Kirletici Listesi'nde yer alan öncelikli toksik bileşikler arasındadır (EPA, 2014). EPA bu bileşiklerin konsantrasyonunun kaynak sularında 10 ng. l^{-1} değerinin altında olması gerektiğini önerir (Eckenfelder, 2000).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından hazırlanan öncelikli 126 kirletici listesinde fenol ve türevleri 11. sırada bulunmaktadır (Ganbold, 2005). WHO'ya göre sularda izin verilen maksimum fenol derişimi miktarı $0,002 \text{ mg/L}$ olarak belirtilmiştir. Türk Standartlarında da fenol için izin verilen maksimum derişim değeri WHO tarafından belirlenen değeri ile aynıdır. 2 mg/L fenol derişimi deniz canlıları için toksiktir. 10 mg/L ve üzeri fenol derişimleri ise 96 saat içerisinde su içerisindeki canlı yaşamı yok eder (Gümüş, 2007).

Fenol ve türevleri vücuda solunum yoluyla, temas yoluyla ve oral yoldan kolayca girebilir. Vücuda girdiği andan itibaren akciğer, böbrekler ve karaciğere yönelir. Vücuda hangi yoldan girdiğinden bağımsız olarak vücuttan atılımı böbreklerden idrar yoluyla ve hızlı bir şekilde olur (Aytaş, 2008). Solunum yoluyla vücuda girdiğinde yutak ve boğazda şiddetli yanma hissi yaratır. Ten teması halinde asidik özelliği nedeniyle deride yanıklara neden olabilir. Oral yoldan vücuda girdiğinde bulantı, kusma, kas krampları, mide kanaması, şok ve solunum durmasına kadar seyreden etkiler gözlenebilir (Avcu, 2010). En fazla fenol maruziyetinin gerçekleştiği yerler, fenol kullanımının yapıldığı iş yerleri, tarım alanları ve laboratuvarlardır. Bunun yanı sıra fenol ve türevlerine günlük hayatta bazı gıdalar ve sigara dumanı ile de maruz kalınmaktadır (Çaylak, 2007). Kapalı çalışma alanlarında izin verilen en yüksek fenol derişimi 5 ppm 'dir.

Fenol ve nitrofenol bileşikleri gösterdikleri mutajen ve kanserojen özelliklerden dolayı insan vücudunda sağlık problemlerine neden olur. Aynı zamanda biyolojik olarak da besin zincirinde taşınmaktadır (Karim ve Gupta, 2001). Bir nitrofenol bileşiğinin ne kadar toksik özelliğe sahip olduğu, yapısında bulunan fenol molekülüne bağlı olan nitro gruplarının sayısı ile doğru orantılıdır (Podeh vd., 1995). Aromatik halkaya bağlı nitro gruplarının sayısı arttıkça nitrofenolün toksik etkisi de o kadar artar.

Diğer nitrofenol türevlerine göre 4-NP çok daha fazla kullanılmaktadır ve dünya genelinde yıllık üretimi 20 bin ton 'dur (Karim ve Gupta 2003). 4-NP tarım ve endüstride sıklıkla kullanılması sebebiyle, rahatlıkla su ve toprağa karışmaktadır (Karim ve Gupta, 2001). Nitrofenol bileşikler sahip olduğu fitotoksisite özelliği nedeniyle bitki dokularına nüfus ederek, bitkilerin bozulmasına ve kirlettiği alanlardaki bitkisel çeşitliliğin azalmasına neden olur (Rubio vd., 2012).

2.3. Fenol ve Nitrofenol için Geleneksel Arıtım Yöntemleri

Fenol ve nitrofenol türevi bileşiklerin atık sulardan arıtımı sırasında kullanılan yöntemler genel olarak kimyasal arıtma yöntemleri ve biyolojik arıtma yöntemleri olacak şekilde ikiye ayrılır. Kullanılacak olan arıtma yöntemi fenolü oluşturan aromatik halkaya bağlı grupların türü, sayısı, konumu ve atık sulardaki fenol derişiminin miktarına göre belirlenir.

2.3.1. Ekstraksiyon ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı

Fenol derişimi 500 mg/L'den fazla olan atık sular konsantre atık grubuna girer (Gümüş, 2007). Bu derişim değeri için uygun arıtma yöntemi kimyasal bir arıtma yolu olan sıvı-sıvı ekstraksiyonudur.

Fenol ve türevleri uygun bir çözücü ile çözülerek ekstraksiyon yardımıyla sudan ayrılır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun prensibi, uzaklaştırılmak istenen bir numunenin, farklı çözünürlüklere sahip, birbirine karışmayan iki sıvı faz arasında dağıtılmasıdır (Dean, 2009). Genelde bir faz sulu çözelti (genellikle daha yoğun ve daha ağır) diğer faz ise organik çözücüdür. Ekstraksiyon işleminin temeli, daha polar hidrofilik bileşiklerin sulu (polar) fazı

tercih etmesi ve daha polar olmayan hidrofobik bileşiklerin organik çözücüyü tercih etmesidir. Fenol ekstraksiyonunda en yaygın olarak kullanılan çözücü benzendir. Fenolün benzendeki çözünürlüğü sudaki çözünürlüğünden yüksektir aynı zamanda bir çözücü olarak benzenin uçuculuğunun yüksek olması sebebiyle buharlaştırma aşamasında kolay uzaklaştırılabilmesidir.

Atık sulardan fenolün ekstraksiyonu ile uzaklaştırılması iki farklı yöntemle gerçekleştirilir. İlk yöntemde önce fenol ve türevleri bir çözücü madde tarafından absorblanır, böylece fenol sudan ayrılmış olur. Daha sonra ısı uygulanarak çözücü fenolden uzaklaştırılır. Çözücü birden fazla arıtma işleminde kullanılabilir.

İkinci fenol ekstraksiyonu yönteminde ise fenol çözücü tarafından absorblanıp uzaklaştırıldıktan sonra ilk yöntemden farklı olarak fenolden çözücü sodyum hidroksit yıkanması yardımıyla ayrılır (Turan, 2009).

Çözücü ve atık su arasındaki fenol transferini hızlandırmak için iki sıvı fazı karıştırmak için bir çırpıcıya ihtiyaç vardır. Karıştırma hızı çözücü ve atık su arasında fenol aktarımı için önemlidir.

Daha düşük karışma şiddeti, iki faz arasındaki kütle transferini yavaş yavaş yapar, bu da atık su arıtım maliyetini artırır. Yüksek karışma hızı da çözücü ve çözünen fazlarını emülsiyon haline getirir bu da daha sonraki ayrımı zorlaştırır. Bu nedenle uygun karıştırılma hız ve karıştırıcı uzunluğu belirlenmelidir (Jiang vd., 2003).

2.3.2. Halofilik Bakteriler ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı

Fenol derişimi 5 mg/L ile 500 mg/L arasında olan atık sular orta konsantre atık grubuna girer (Gümüş, 2007). Ortalama derecede fenol derişimine sahip atık sular biyolojik arıtma yöntemleriyle arıtılır. Literatürde bazı çalışmalar fenolün degradasyonu için biyolojik arıtma yöntemi olarak bakteri kültürlerini kullanmıştır. Özellikle halofilik bakterilerle yapılan çalışmalar ön plandadır.

Huang ve arkadaşları halofilik bakterilerin, metabolik özelliklerini kullanarak 1-3 molar tuzlu su ortamında fenol bozunması yaptığını göstermişlerdir (Huang vd., 2014). Fenol bozunması için halofilik bakteriler ile yapılan bu çalışma, biyolojik yöntemle fenolün sulardan uzaklaştırılmasına bir örnektir.

2.3.3. Aktif Karbon ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı

Fenol derişimi 5 mg/L ile 500 mg/L olan atık suların arıtılmasında biyolojik arıtma yöntemlerine alternatif bir diğer yöntem ise aktif karbon kullanılarak suların arıtılmasıdır. Aktif karbon atık sulardaki fenol ve türevlerini adsorplayarak, sudan uzaklaştırılmasına yardımcı olur. Gözenekli yapısı nedeniyle geniş bir yüzey alanına sahiptir. Bu sayede başarılı bir ayırma veya saflaştırma işlemi için gereken yüksek kapasiteyi sağlar. Sudaki kirliliğe karşı hızla etki eden bir adsorbans olmasının yanında yıpranmaya karşı da dayanıklıdır (Thomas ve Crittenden, 1998).

Yener ve Aksu granül halindeki aktif karbonu kullanarak sulardan fenol, o-klorofenol, p-klorofenolün kesikli sistemde uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır (Yener ve Aksu, 1997). Fenol ve türevleri için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitlerini belirlemişlerdir. Fenol, p-klorofenol ve o-klorofenol için fenol arıtımının optimum olduğu pH değerlerini sırasıyla 8,6 ve 1 olarak bulmuşlardır. Elde edilen adsorpsiyon değerlerini aktif çamurun fenol adsorpsiyonu ile kıyaslamış ve aktif kömürün atık sulardan fenol ve türevlerinin uzaklaştırılmasında daha başarılı olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

2.3.4. Elektrokimyasal Yöntemler ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı

Fenol bileşiklerinin bozunmasında elektrokimyasal yöntemlere de yaygın olarak başvurulmaktadır. Elektrokimyasal arıtım prosesinde genel olarak adsorpsiyon, koagülasyon, çöktürme ve flotasyon işlemleri gerçekleşir. Bu işlemler tek tek uygulanabildiği gibi, bazı arıtma işlemlerinde de bir arada kullanılabilir (İlhan vd., 2007).

Peipei Jin ve arkadaşları TiO_2 / aktif karbon fiberi (AKF) elektrot olarak kullanarak elektrokimyasal sistemde fenol bozunmasını gerçekleştirmişlerdir (Jin vd., 2014). Yeni bir elektrokimyasal sistemde anot olarak TiO_2 / AKF katot olarak ise grafit kullanmışlardır. Sol-jel- adsorpsiyon yöntemi ile TiO_2 / AKF sentezlemişlerdir. Fenolün uzaklaştırılmasını katot ve anot boşluğu, pH, akım yoğunluğu, başlangıçtaki fenol derişimi vb. gibi çeşitli parametreler açısından incelenmişlerdir. Uygulamış oldukları sistemde optimum şartları sağladıklarında 150 dakika içerisinde %99,12 oranında fenol bozunmasını sağlamışlardır. TiO_2 / AKF elektrot kullanılarak yapılan bu fenol uzaklaştırma çalışması sudaki fenolün elektrokimyasal yöntem kullanarak indirgenmesine bir örnektir.

2.3.5. Sonokimyasal Yöntem ile Atık Sulardan Fenolün Arıtımı

Sonokimyasal arıtma yöntemi ses dalgaları kullanılarak suda küçük kabarcıkların oluşturulması ve büyütülmesi üzerine dayanır. Oluşan kabarcıklar patladığında su içerisinde ısı ve basınç değişimleri oluşur. Bu olaya kavitasyon adı verilir. Kavitasyon etkisi sayesinde sudaki atıklar parçalanır (Genç, 2007).

Myunghee Lim ve arkadaşları fenol ve bisfenol A' nın sonokimyasal bozunmasında hidrojen peroksitin etkisi üzerine bir çalışma yapmışlardır (Lim vd., 2014). Bir sıvının sonikasyonu, kabarcıkların oluştuğu, geliştiği ve çöktüğü kavitasyon olayına neden olur. Bu kavitasyon kabarcıklarının çökmesi bölgesel yüksek sıcaklıklara (5000K) ve basınca (1000 atm) sebep olur. Bu ekstrem koşullar çözünmüş oksijen ve su moleküllerinde parçalanmalara ve radikal (*O,*OH ve *H) oluşumlarına neden olur. Ultrasonik bozunma mekanizmasındaki temel proliz ve radikal tepkimelerdir. Organik bileşiklerin ultrasonik bozunma kullanılarak gerçekleştirilen indirgenme mekanizması, hedef maddelerin özelliklerine göre saptanmıştır.

Kavitasyon kabarcıklarının yüzeyleri hidrofobiktir, bu nedenle hidrofobik bileşenler kabarcıkların içine girebilir ve yüksek sıcaklık ve yüksek basınçla prolize edilir.

Diğer taraftan hidrofilik bileşenler kabarcıklar içersine hemen hemen hiç giremezler ve dolaylı yoldan çözelti içerisinde radikaller tarafından indirgenirler. Sonokimyasal süreç sırasında ortama H_2O_2 eklenmesiyle fenol ve bisfenol A bozunması arttırılmıştır.

Sonokimyasal sistem ile yapılan bu fenol bozunması çalışması sonokimyasal yöntemle fenolün sulardan uzaklaştırılmasına bir örnektir.

Geleneksel atık sulardan fenol arıtma yöntemlerinde istenilen verim elde edilmediği için yüksek yüzey alanına sahip mikro ve nanopartiküllerden faydalanılması bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır.



3. MİKROTEKNOLOJİ VE NANOTEKNOLOJİNİN KULLANIM ALANLARI

‘Mikro’ kelimesi kök olarak Fransızcadan dilimize geçmiştir ve küçük anlamında kullanılmaktadır. Kullanıldığı metrik ölçü biriminin 10^{-6} katı olup, örneğin uzunluk birimi olarak kullanılmak istendiğinde metrenin milyonda biri anlamına gelir ve birim başına mikro ön eki getirilerek sayısal değer ifade edilir. Sembolü μ ile gösterilir. 1m ile 1 μ m arasındaki oranı daha somut olarak günlük hayattan bir örnekle açıklamak için dünyamızın yarıçapı ile bir futbol sahasının orta yuvarlağının yarıçapının karşılaştırılması uygun olacaktır.

‘Nano’ kelimesi ise Yunancadan dilimize yerleşmiş olan bir kelimedir ve cüce anlamına gelmektedir. Metrik ölçü birimlerinin 10^{-9} katını ifade etmektedir. Tıpkı mikroda olduğu gibi uzunluk birimi olarak kullanılmak istendiğinde metrenin milyarda biri anlamına gelir ve tanımladığı birimin önüne nano ön eki getirilerek kullanılır. Sembolü n ile gösterilir. 1m ile 1nm arasındaki oran yaklaşık olarak dünya ile bir orta boy kavunun büyüklüğünün kıyaslanması ile somut olarak göz önünde canlandırılabilir.

Mikroteknoloji 1 μ ile 100 μ arasında değişen tanecik ya da sistemlerin incelendiği, geliştirildiği ve kullanıldığı disiplinler arası bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji ise 1n ile 1 μ arası boyutta değişen tanecik ve sistemlerin araştırılması, anlaşılması, kontrol edilmesi ve değiştirilip işlevsel hale getirilmesi üzerine çalışılan disiplinler arası bir bilim dalıdır.

Nano boyutlara inildiğinde malzemelerin sahip olduğu optik, elektriksel, manyetik, mekanik fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmekte ve malzemeler yeni özellikler göstermektedir. Örneğin; yığın halinde bulunan altın; parlak sarı renklidir, inerttir, metal olması sebebiyle iletkenidir ancak nano boyutlara inildiğinde boyut ve kümelenmesine göre mavi, kırmızı renklerinde görünür, reaktif özellik gösterir, tepkimelerde iyi bir katalizör haline gelir, elektriksel iletkenliği azalır. Bu değişime kuantum boyut etkisi adı verilir. İnsanoğlunun maddelerin boyutlarının değişmesiyle kazandıkları bu yeni özellikleri keşfetmesiyle birlikte; mikroteknoloji ve nanoteknoloji pek çok farklı alanda kullanılmaya başlanmıştır.

Bilgisayarın icadından kısa bir süre sonra mühendisler bilgisayarların boyutunu düşüren ve işlevlerini artıran iyileştirmeler yapmaya başladılar.

Bu iyileştirmeler esnasında mikroteknolojiden de faydalanılmıştır. Günümüz bilgisayarlarında birçok mikrobilgisayar bileşenleri yer alır Bunlardan mikroçipler ilk olarak 1960'lı yılların başlarında yapılmıştır. Mikroçipler silisyum veya germanyum gibi yarı iletken malzemelerden yapılır, bu sayede kendilerine has elektriksel özelliklere sahip olurlar (Rennie, 1996).

Bazı mikroçipler, mikroişlemci vazifesi görür. Mikroişlemci tüm bilgisayarın merkezi işlem birimini tek bir çip içinde barındırır. Bunun yanında diğer mikrobilgisayar bileşenleri hafıza veya arayüz mikroçipleridir. Bu mikro boyuttaki çipler, bilgi aktaran veri yolu veya seri teller vasıtasıyla bilgisayarın içindeki bellek ve arayüz çipleri ile iletişim kurar. Mikrobilgisayarlar, otomobiller, dijital saatler, telefonlar ve video kameralar gibi çok sayıda modern cihazın içine yerleştirilir ve bunları kontrol eder. Bu gömülü bilgisayarların mikro elektronik devreleri, dahili devre olup çipin içine yerleştirilmiştir. Bu tür devrelere entegre devreler adı verilir.

Mikroteknoloji küçük olması, az yer kaplaması, nakliye ve depolama açısından kolaylık sağlaması nedeniyle uzay teknolojisinde de kullanmak için idealdir. Aynı zamanda ortamın tahrik stresine dayanıklı, termal aşırılıklar altında çalışabilen ve enerjiyi etkin kullanabilen mikroteknoloji örneklerinden bazıları minyatür gaz kromatografi iyonizasyon detektörleri, iyon hareketlilik spektrometreleri, x-ışını kırınım cihazları ve floresan aletlerdir.

Bir dizi uzay mikro cihazı mikro mekanik fonksiyonlara sahiptir; bir kimyasalın veya ısının varlığı gibi koşulları algılar veya buna tepki verirler (Madou, 2002).İyonlaşma detektörleri, yabancı bir numunenin kimyasal bileşimini tanımlayabilir.

Model iyonizasyon detektörleri sadece 1-2 gr ağırlığındadır ve 10-14 mol / sn'de bileşikler algılamak için yeterince hassastır. Karbon ve oksijen izotoplarının numune oranlarını belirlemek için minyatür bir "kararlı izotop lazer diyot spektrometresi" de tasarlanmıştır. Bunların dışında mikro hava araçları, minyatür casus uçaklar, deprem sonrası

enkaz altında arama yapabilen mikro robotlar, kimyasal veya nükleer silahları incelemek; sızıntıları tespit etmek veya mayın taraması yapmak gibi tehlikeli görevlerde kullanmak üzere üretilmiş robotlar mikroteknolojinin kullanım alanlarından bazılarıdır.

Bilim ve tıp alanında da mikroteknolojiden yararlanılır. Cerrahlar mikrocerrahide mikroskoplar, mikromanipülatörler ve mikro enstrümanlar kullanırlar (Gross, 2001).

Bilim adamları mikroskoplar, mikropipetler, mikrotomlar, mikroelektrodlar, mikropartiküller, mikroveziküller ve mikrokapsülleri araştırmaları esnasında kullanırlar. Bir uygulamada mikroelektrodlar, hücresel zar boyunca bir elektrik yükünü ölçer aynı zamanda hücrelerdeki diğer önemli değişiklikleri işaret edebilen hücre içi iyonik akışın saptanması için de kullanılırken başka bir uygulamada ise mikrokapsüller içeriğini ayarlanmış sıcaklık ve basınçlarda serbest bırakırlar ve belirli bir noktada bir madde tedarik etmek için kimyasal, fiziksel ve biyokimyasal deneylerde kullanılırlar (Gross, 2001).

Nanoteknoloji de mikroteknoloji gibi pek çok farklı alanda insan hayatında önemli bir yer edinmiştir. Gıda sektöründe; biyolojik bozulmaya karşı antimikrobiyal olarak, kimyasal bileşenlere karşı korumada antioksidan olarak, fiziksel özelliklerin artırılması için renk katkıları ve topaklanma önleyiciler olarak (He ve Hwang, 2016) , aynı zamanda paketli gıdaların ambalajlanmasında antimikrobiyal koruyucu kaplama olarak kullanılır (Makwana vd., 2014) . Kozmetik sektöründe; metallerin ve metal oksitlerin nanopartikülleri, özellikle güneşin zararlı etkilerine karşı korunmada ve bakteriyel ve mantar enfeksiyonlarının önlenmesi ve onarımın hızlandırılmasıyla yaraların görünürlüğünü azaltan preparatlarda giderek daha fazla kullanılmaktadır (Niska vd., 2017).

Kokura ve arkadaşları Ag nanopartiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini ve insan derisinde Ag nanoparçacıklarının geçirgenliğini incelemişlerdir (Kokura vd., 2010). Ag nanopartiküllerin yeterli koruma etkinliği gösterdiğini, bakteri ve mantarların oluşumunu engellediğini ve sağlıklı insan derisine nüfuz etmediğini gözlemlemişlerdir.

Nanoteknoloji tekstil sektöründe antibakteriyel, kendini temizleyen, UV radyasyonu emici, ter kokusu tutmayan, termal dengeleyici, elastik ve şekil hafızalı, kolay alev almayan akıllı tekstil üretiminde kullanılır (Noor-Evans vd., 2012). Hanh ve arkadaşları AgNO₃-

kitosan solüsyonunda bekletilmiş pamuklu kumaşların yüzeyine, γ -ışınlanması ile yaklaşık 12 nm çapında olan gümüş nanopartikülleri sabitlemişlerdir (Hanh vd., 2014). Gümüş nanopartiküller kumaş yüzeyi üzerinde stabilizatör ve bağlayıcı olarak kullanılmış olup, kumaşın antibakteriyel özellik göstermesini sağlamıştır. Nanoteknoloji aynı zamanda ilaç sektöründe ilaç dağılımı, bio-sensörler, üreme tıbbı, ağız ve diş sağlığı, mide bağırsak bozuklukları, nöroloji ve osteoloji alanında dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır (Surekha ve Sundararajan, 2015).

Nanoteknoloji diş hekimliğinde diş tedavisi, bakımı ve ağız hastalıklarının önlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Diş macunları ve dolgu maddelerinin içeriğinde yer alan nanopartiküller dişlerin kuvvetli, parlak ve aşınmaya karşı dirençli olmasını sağlar. Düzeltici kompozit malzemelerdeki antimikrobiyal nanopartiküller diş çürümelerini önlemek için kullanılır (Subramani ve Ahmed, 2012). Alzheimer hastalığının tanı ve tedavisinde de nanopartikül tabanlı yaklaşımlar kullanılmaktadır (Brambilla vd., 2011). Tasarım ve mühendislik esaslarına dayanan bu yaklaşımlar; genellikle beyin kılcal damarlarındaki endotel hücreleri için yüksek spesifikliğe sahip nanopartiküller olarak alzheimerın erken teşhis ve tedavisinde uygulanmaktadır. Nanoteknolojinin ilaç sektöründe bir diğer kullanım alanı ise kanser hastalığının oral kemoterapisidir. Yeni gelişmeler 21. yüzyıl tıbbında güncel kemoterapi yöntemini radikal olarak değiştirebilecek ve hastaların yaşam kalitesini büyük ölçüde artıracak kadar önemli boyuttadır. Ne yazık ki, çoğu antikanser ilaçlar, özellikle de tedavi ediciliği yüksek olan paklitaksel ve dosetaksel gibi etken maddelere sahip ilaçlar, mide ve bağırsaklarda bozunurluğu engelleyen bariyerleri nedeniyle oral yoldan alındığında gerekli tedaviyi sağlayamamaktadır.

Biyoyapışkan özellikler ile inhibitör aktiviteyi yapısında birleştiren polimerik nanopartiküller böylece mukoza zarı boyunca ilaç geçirgenliğini arttırarak oral kemoterapi için umut vermektedir (Mei vd., 2013). Üroloji alanında ise hormon refrakter prostat kanseri, metastatik prostat kanseri, mesane kanseri, ultrasonik görüntüleme, doku mühendisliği, nanoporoz silikon filtrasyon membranları ile akut böbrek yetmezliği olan hastaların potansiyel tedavisi için nanoteknolojiden faydalanılır (Gommersall vd., 2007).

Bunların yanında elektronik alanında da bilgi işlem ve veri depolama açısından nanoteknoloji yüksek performanslı, düşük güç tüketen, zengin işlevselliğe sahip ve düşük maliyetli tasarımlar yapabilmek için yeni bir temel oluşturur (Yu ve Meyyappan, 2006).

3.1. Çevre Kirliliğine Karşı Mikroteknoloji ve Nanoteknoloji Kullanımı

Mikroteknoloji ve nanoteknoloji çevre kirliliğinin uzaklaştırılmasında birçok farklı teknikle birlikte kullanılmaktadır. Toprak, hava ve su kirliliğinin giderilmesinde bu teknolojilerden yararlanılır. Özellikle toprak kirliliğinde arsenik, bakır, kobalt gibi insan sağlığına zarar veren maddelerin topraktan uzaklaştırılması için mikropartiküller kullanılmıştır.

2016 yılında Yuan-Jie ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada mikropartiküller kullanarak topraktan bakır, kurşun, çinko ve arseniği sırasıyla %93,6, %69,2, %57,0 ve %99,7 oranında temizlemişlerdir (Yuan-Jie vd., 2016). Bu çalışma ve literatürde bulunan diğer birçok çalışma mikroteknoloji ve nanoteknolojiden yararlanarak topraktan zararlı kimyasalların giderildiğini göstermektedir.

Mikro ve nano boyutlu yapılar üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle tercih sebebidir. Bu teknolojilerden özellikle mikropartiküller ve nanopartiküller yüzey alanlarının büyüklüğü ve farklı modifikasyonlara imkan vermesi nedeniyle çevre sorunlarına son dönemlerde pratik çözümler sağlamaktadır. Reddy ve arkadaşları demir tabanlı nanopartiküllerin ve Pd, Ni, Pt veya Ag gibi farklı geçiş metalleri ile meydana gelen yeni yüzey modifikasyonlarının böcek öldürücü ilaçların, krom ve kurşun gibi toprak ve su kirlletici ağır metallerin uzaklaştırılmasında başarılı sonuçlar verdiğini gözlemlemişlerdir (Reddy vd., 2016).

Mikropartiküller ve nanopartiküller her seferinde farklı bileşenler kullanarak pek çok varyasyonda yeni yapıların oluşturulmasına ve böylece verimin yükseltilmesine olanak sağlaması ve aynı zamanda ekonomik olması nedeniyle çevre kirliliğinin giderilmesinde son yıllarda yaygın olarak tercih edilmektedir.

Hava kirliliği; sanayileşme, motorlu taşıtlar, ısınmada kullanılan kalitesiz yakıtlar, yanlış şehirleşme sonucu hava akımlarının engellenmesi gibi sebeplerden ötürü özellikle büyük şehirlerin güncel ve öncelikli sorunlarından biridir. Hava kirliliğinin seviyesinin ölçümü ve takibi halk sağlığı ve çevre ekosistemini korumak için bir ihtiyaçtır. Lerner ve arkadaşları geleneksel ölçüm yöntemlerindeki eksiklikleri görerek; otomobiller, bisikletler ve yayaların üzerine monte edilebilen ve böylece mobil uygulamayı mümkün kılan; dolayısıyla sabit sistemlere göre daha gerçekçi sonuçlar veren, düşük maliyetli ve düşük enerji tüketimine sahip mikrosensörler üzerine çalışmalar yapmışlardır (Lerner vd., 2015). Buna benzer şekilde çevre kirliliğine karşı mikroteknolojiden ve nanoteknolojiden faydalanılarak yapılan birçok çalışma literatürde bulunmaktadır.

3.2. Su Arıtımında Mikroteknoloji ve Nanoteknoloji Kullanımı

Su arıtımında mikroteknoloji ve nanoteknolojinin kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Özellikle sağlığa zararlı boyar maddelerin, ağır metallerin ve yağ ve petrol ürünlerinin sulardan giderilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır.

Ayrıca, pestisitler gibi günlük hayatın bir gereği haline gelmiş ama ekosistem üzerinde büyük zararı olan kimyasalların da arıtılmasında bu teknolojiler kullanılmaktadır.

3.2.1. Sağlığa Zararlı Boyar Maddelerin Sulardan Arıtımı

Sağlık Bakanlığı Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu tarafından 15 Temmuz 2015 tarihinde yayınlanan resmi gazetede ‘Kozmetik Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmeliğin, Ek II Kozmetik Ürünlerde Yasaklı Maddeler Listesi’nde 398. Sırada CI45170 numaralı Rodamin B maddesinin insan sağlığına zararlı olduğu belirtilmiştir (TİTCK, 2015). Piyasada satılan içeriğinde Rodamin B bulunduran kozmetik ürünlerinin toplanmasına ve imha edilmesine başlanılmıştır.

Rodamin B’ ye maruz kalınması halinde insan vücudunda ciddi göz hasarları, tansiyon düşmesi, nefes darlığı, kusma ve siyanoz yani kanın mavileşmesi gibi etkiler meydana getirir. Rodamin B ile çalışırken solunması, göz ve deri ile temasından mümkün olduğunca kaçınılması gerekir (Roth, 2016).

Dünya genelinde de Rodamin B maddesinin zararları anlaşılmış Hongfei Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Rodamin B bozunması için manyetik mikroküreler sentezlemişlerdir. Mikrokürelerin bozunma tepkimesindeki fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir (Liu vd., 2011). Nano boyutlu TiO_2 kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti, yüksek seviyede fotokatalitik özelliği, toksik olmayan doğası, yaygın uygulama alanı ve geri dönüşüm özelliği sayesinde tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahiptir. Fotokatalizör kullanarak yapılan fotokatalitik oksidasyon atık suların temizlenmesi için efektif bir çözüm yöntemidir.

Metilen mavisi de Rodamin B gibi insan sağlığına zararlı, suları kirleten boyar maddelerden biridir. Dezenfektan özelliğinden ötürü ağız aftlarının tedavisinde ve akvaryumların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda jüt, kenevir ve keten gibi bitkilerden elde edilen yumuşak iplerin, deri ve kağıtların boyanmasında metilen mavisinden yararlanılır. Kimya alanında yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde indikatör olarak sıkça metilen mavisi kullanılır. Metilen mavisinin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri kanıtlanmıştır.

Vücut salgılarını ve mukozayı mavi renge boyaması nedeniyle, kanda oksijen seviyesinin düşmesine bağlı yanak, dudaklar, ağız içi ve tırnaklarda morarma ile seyreden klinik bulguları olan siyanoz hastalığının belirtileri ile karıştırılır. Karın ağrısı, bulantı, ishal, kusma, tansiyon düşüklüğü, aşırı terleme, sersemlik, baş dönmesi ve baş ağrısı gibi etkiler gözlenir (Sarıhan, 2013).

Sulardan metilen mavisinin giderilmesi üzerine mikroteknoloji ve nanoteknolojiden yararlanılmaktadır. Karbon nanotüpler bu amaç için geliştirilen nanoteknolojik yöntemlerden biridir. Karbon nanotüpler, metaller ya da metal oksitler için katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaya müsait fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Nomso Hintsho ve arkadaşları gümüş ve paladyum nanopartiküller ile modifiye edilmiş karbon nanotüp ve titanyum dioksitten oluşan nanokompozitlerin fotokatalitik aktiviteleri üzerine bir çalışma yapmışlardır (Hintsho vd., 2014). Sağlığa zararlı boyar maddelerin sulardan arıtımı için nanotüplerin kullanımının verimli bir yöntem olduğunu göstermişlerdir.

3.2.2. Ağır Metallerin Sulardan Arıtımı

Ağır metaller diğer metallere kıyasla nispeten yüksek yoğunluğa sahip, toksik özellik gösteren metallerdir. Bakır, kobalt, nikel, krom, çinko, kadmiyum, civa, kurşun, talyum ve arsenik elementleri ağır metal grubunu oluşturur. Bu metaller solunum yoluyla insan ve hayvanlara geçer. Aynı zamanda havadan toprağa karışarak, topraktaki bitkilere ulaşır. Bu bitkilerden beslenen insan ve hayvanlar tarafından vücuda alınır. Bunun yanında endüstride oluşan atık suların arıtılmadan dere, göl, deniz, yer altı suları gibi temiz su kaynaklarına verilmesiyle sulara karışır ve suları kirletir. Bu sularla sulanan tarım arazileri de ağır metallerden etkilenir. İnsan vücudu sadece solunum ve beslenme yoluyla ağır metallere maruz kalmaz. Aynı zamanda günlük hayatta kullanılan seramik mutfak ve süs eşyaları, çocukların her gün oynadığı oyuncaklar gibi pek çok eşya da yapısında ağır metaller ihtiva etmektedir. Bir döngü halinde sürekli ağır metallere maruz kalınmaktadır (Aktan, 2018).

Eser miktarlarda bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko), insan vücudunun metabolizmasının sağlıklı çalışabilmesi için gereklidir. Ancak ağır metaller insan vücudunda birikme eğilimine sahiptir çünkü vücuda alınmaları, vücuttan atılmalarından daha hızlıdır.

Bu nedenle vücutta ağır metal zehirlenmesi adı verilen ciddi sağlık sorunları oluşur. 1932-1955 yılları arasında Japonya’da civa ihtiva eden arıtılmamış atık sular bir fabrika tarafından Minimata sahiline karıştırılmıştır. Ardından 1952 yılında Minimata halkında çeşitli sağlık sorunları baş göstermeye başlamıştır. Yapılan tetkikler sonucunda civa zehirlenmesi teşhisi konulur. Civa içeren lağım sularının denizdeki canlıları zehirlenmesi ve insanların da bu canlılarla beslenmesi nedeniyle zehirlendikleri anlaşılır. Hastalığın adı Minimata Sendromu olarak tıp tarihine geçerken, bu ihmal 500 kişinin yaşamını kaybetmesine sebep olur. Japonya hükümeti bu acı tecrübenin ardından çok katı çevre koruma kanunları çıkartmış ve uygulamaya koymuştur.

Ağır metallerin vücuttaki toksik etkileri şunlardır; ağızda metalik tat, inflomasyon, alzheimer, parkinson, depresyon, baş ağrısı, deri problemleri, sindirim problemleri, hormon problemleri, troit problemleri, kardiovasküler problemler, immün sistem problemleri, prostat problemleri ve kanserdir (Özbolat ve Tuli, 2016).

Nanokiller düşük maliyetli, geri kazanımı kolay, tekrar tekrar kullanılabilen, gözenekli yapısı ve nano boyutu sayesinde sahip olduğu geniş yüzey alanı ile sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında tercih edilir. Duman yaptığı çalışmada doğal nanokiller kullanarak atık sulardan çinko ve kurşun metallerinin uzaklaştırılması üzerine çalışmıştır (Duman, 2012). Çalışma kapsamında ağır metal ihtiva eden atık sulardan çinko ve kurşun giderilmesi için bir nanokil çeşidi olarak montmorilloniti adsorban olarak kullanmıştır. Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarını içeren çözeltiler içerisinde montmorillonit nanokili ilave edilmiş ve belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak optimum temas süresi ve adsorban miktarı tespit edilmiştir.

Leus ve arkadaşları kovalent triazin yapı ile kapsüllenmiş demir nanopartiküller ile atık sulardan arsenik ve cıvanın uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır (Leus vd., 2018). Kovalent triazin yapı Kuhn ve arkadaşlarının prosedürüne göre sentezlemişlerdir (Kuhn vd., 2008). Elde edilen sonuçlar kapsüllenmiş nanopartiküllerin diğer demir bazlı materyallere kıyasla en iyi adsorbanlardan biri olduğunu göstermiştir.

3.2.3. Yağ ve Petrol Ürünlerinin Sulardan Arıtımı

Yağlar ve petrol ürünleri su kirliliğini oluşturan sebeplerin başında gelir. Yağ ve petrol, endüstriyel kaynaklı atıkların ve evsel atıkların denize karışmasıyla, tankerlerle taşınan petrolün deniz kazaları sonucu denize ve okyanuslara sızmasıyla sulara karışır. Aynı zamanda yine deniz kazaları nedeniyle hasar oluşan gemilerden gemi yakıtlarının denize sızması sonucu ve tersanelerde gemilere bakım yapılırken balast ve sintine sularının denize bırakılması nedeniyle de sularda yağ ve petrol ürünleri kaynaklı kirlilik oluşmaktadır (Demiray, 2006).

Yağ ve petrol sızıntıları deniz yüzeyinde bir tabaka oluşturur. Oluşan tabakanın büyüklüğü ve yoğunluğu çok az bile olsa uzun vadede zararlıdır. Yağ ve yakıt sızıntıları deniz ve okyanus tabanında ve canlı organizmalarda birikebilir. Aynı zamanda su yüzeyinde oluşan bu tabaka oksijenin ve kısmen güneş ışığının suya ulaşmasına engel olur. Bu da su içerisindeki bitki ve hayvan türlerinin yaşamını olumsuz etkiler. Hayvansal kaynaklı yağlar ve bitkisel yağlar zamanla suda ayrışabilir, ancak mineral yağların etkileri çok daha uzun yıllar sürer ve sudan temizlenmeleri gerekir (Özdemir, 2012).

Suda renk değişikliği meydana getiren kirli balast, gemilerin makine dairelerinde oluşan bir tür çamur olan sla, slop tanklarında biriken ve kargo gemilerinde yüklerin yıkanması sonucu oluşan slop suyu ve gemilerde sintine adı verilen bölümde biriken yağlı ve tortulu bir kirletici türü olan sintine suyu yağ ve petrol türevleri içeren kirleticilerdir (Yılmaz vd., 2009). Gemilerden denize bırakılan sintine suları kolloidler, kullanılmış yağlar ve askıda katı maddeler içeren ve standart membran teknolojileri ile temizlenmesi çok zor olan kirleticilerdendir. Bu nedenle ancak belirli şartlar dahilinde deşarj edilmesine izin verilir. Kuzey Amerika kıyı sularında araziden itibaren 12 deniz mili içinde ve uluslararası sularda petrol ve gres için kabul edilen deşarj limiti, 15 mg / L'dir. Kanada'da ise kutup suları için 0 mg / L'lik bir deşarj limiti belirlenmiştir.

Tremblay ve arkadaşları; içi boş bir polimerik fiber ultrafiltrasyon membranı ve inorganik mikrofiltrasyon membranını birlikte kullanılarak oluşturulan hibrit bir membran türü ile sintine sularının arıtılması üzerine çalışmışlardır (Tremblay vd., 2002). Bu yaklaşım iki aşamalı arıtma gerektirmesine rağmen, en maliyetli mikrofiltrasyon membran için dahi alan gereksinimlerini en aza indirir. Daha az pahalı olan polimerik içi boş fiber ultrafiltrasyon membranında daha büyük bir alanının kullanılmasına izin verir. İnorganik bir mikrofiltrasyon membranın n işlem olarak kullanılması, polimerik membranların temizlenmesinde kullanılan daha agresif, periyodik, kostik rejimlere karşı nazik bir seçenek sunar.

3.2.4. Pestisitlerin Sulardan Arıtımı

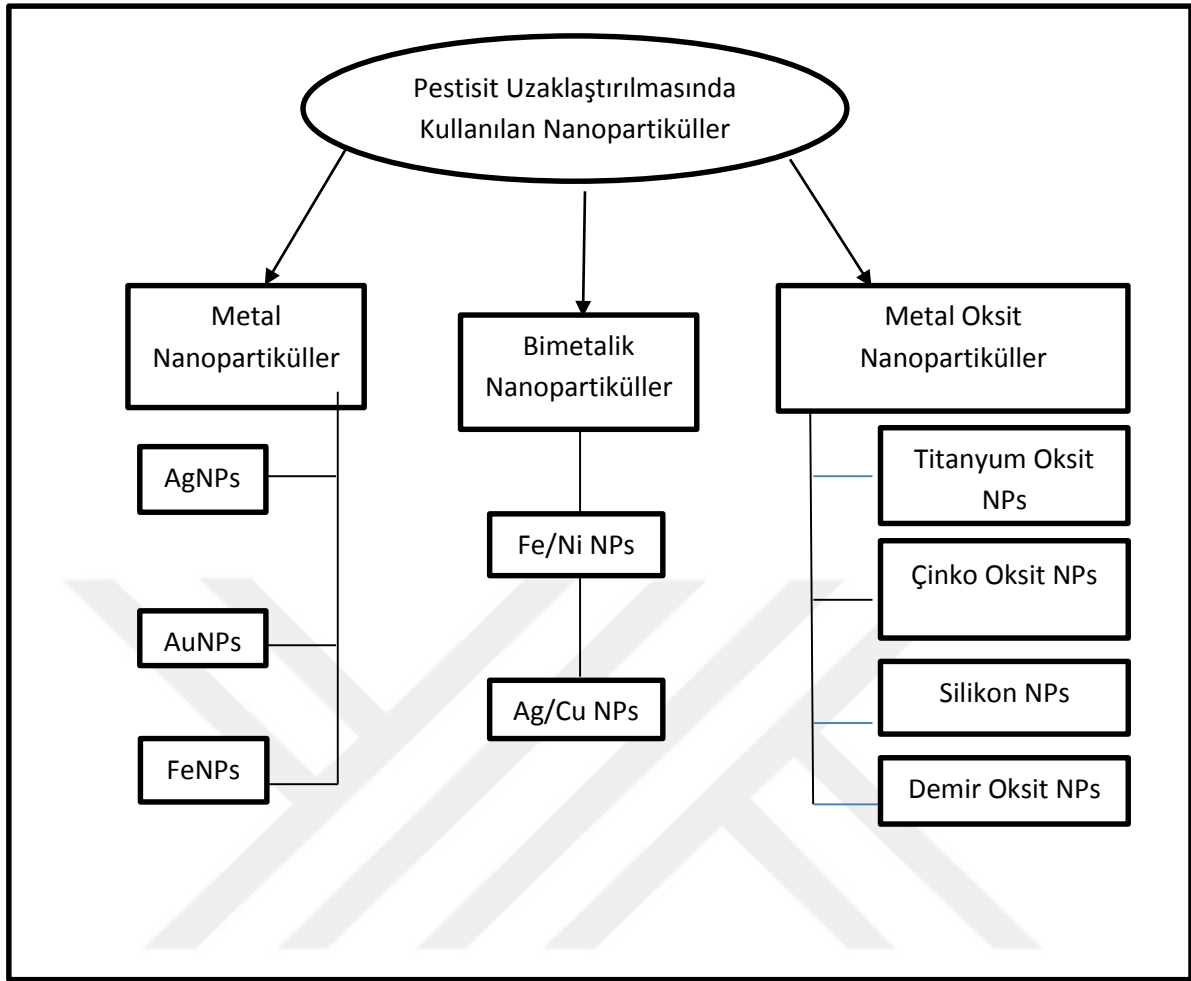
Genel olarak pestisitler tarım ve hayvancılık sektöründe ürünlere zarar veren mikroorganizma ve haşereleri önleyici ve öldürücü kimyasal veya biyolojik maddelerdir. Pestisit kullanımının yaygın olması nedeniyle, pestisit terimi genellikle bitkilerle anılmaktadır. Oysa iftlik hayvanlarının zararlılardan korunması amacıyla da pestisitler kullanılır.

Pestisitlerin tarım ve hayvancılıkta sağladığı yararların yanı sıra gereğinden fazla, bilinçsizce ve hasat zamanına yakın kullanılmasının da zararları vardır. Böcek, mantar, bakteri ve mikroorganizmalar zamanla bağışıklık kazanıp, pestisitlere karşı direnç

göstermeye başlar. Aynı zamanda ürünler üzerinde biriken bu ilaç kalıntıları insan vücuduna ciddi zararlar verir (Delen vd., 2005).

Pestisitlerin dünya genelinde en çok kullanılan türü insektisitler yani böcek öldürücülerdir. Kimyasal içeriklerine göre organofosfatlar, karbamatlar ve organoklorlu pestisitler olarak kendi içlerinde alt dallara ayrılırlar. Organik olarak üretilmelerinin yanında sentetik üretimleri de mevcuttur. Günümüzde piyasada satılan insektisitlerin tümü nörotoksiktir. Yani haşerenin sinir sistemini hedef alır. Böceklerin sinir sistemi ile memelilerin sinir sistemi kısmen benzerdir. Organofosforlu insektisitlerin memeliler üzerindeki etkileri farklı şekillerde görünür. Vücutta düz kasların çalışmasından sorumlu sinir hücrelerine etki ederek; aşırı terleme, salya artışı, ağızdan köpük gelmesi, bulantı, kusma, ıshal ve göz bebeklerinde küçülmeye neden olur. Çizgili kaslarda bulunan sinir hücrelerini etkileyerek kaslarda ve diyaframda zayıflığa, ileri safhada felç ve solunum yetmezliğine neden olur. Merkezi sinir sistemine ulaştığındaysa aşırı terleme, huzursuzluk, psikoz, konuşmada güçlük, bilincin kaybolması ve sonunda ölüme kadar giden bir tablo seyreder (Özsoy, 2010).

Pestisitlerin yüksek kalıcılığı, toksisitesi ve vücutta birikmesi nedeniyle sulardan arıtımı çok zordur. Bu nedenle pestisitlerin sulardan uzaklaştırılmasında nanopartiküllerden yararlanılır. Şekil 3.1.'de sulardan pestisitlerin arıtılmasında kullanılan nanopartikül türleri verilmiştir (Rawtani vd., 2018)



Şekil 3.1. Sulardan pestisitlerin arıtılmasında kullanılan nanopartiküller.

El-Temsah ve arkadaşları dikloro difenil trikloroetanın (DDT) sulardan düşük maliyetli uzaklaştırılması için; sıfır değerlikli demir nanopartiküllerin sentez ve uygulamaları üzerine çalışmışlardır (El-Temsah vd., 2016). Çalışma kapsamında iki tip demir nanopartikül kullanmışlardır. Bunlardan biri borhidrür ile çökeltme kullanılarak yapılan B tipi, diğeri ise H_2 altında demir oksitlerin gaz fazında indirgenmesiyle üretilen T tipidir. B tipi demir nanopartikülün % 92, T tipi demir nanopartikülün ise % 78 oranında DDT bozunması sağladığını gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak bir pestisit türü olan DDT'nin sulardan arıtılmasında nanopartiküllerin kullanılmasının yüksek verimli ve düşük maliyetli bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

4. TEPKİME KİNETİĞİ

Tepkime kinetiği; genel olarak kimyasal tepkimelerin hızını ve tepkimenin oluşum mekanizmasını inceleyen çalışma alanlarından biridir (Li, 2017). Bir tepkimenin kinetiği incelenirken zamanla değişen derişim, sıcaklık, basınç gibi parametreler takip edilip, yorumlanır. Böylece tepkimenin gerçekleşme mekanizması hakkında bilgi sahibi olunur. Bazı kimyasal tepkimelerde bir süre sonra tepkimeye giren reaktanlar ve ürünler denge noktasına gelir. Denge de olan tepkimeler ise termodinamik biliminin çalışma alanına girer. Tepkime kinetiği incelenirken zaman kavramına bağılı hareket edilir. Tepkimede takip edilen hız, derişim, basınç, sıcaklık gibi birimlerin zamana bağılı değişimi kaydedilir.

4.1. Tepkime Hızı

Kimyasal bir tepkimede zamanla girenler tarafında derişim azalırken, ürünler tarafında ise derişim artmaktadır. Tepkimenin hızını ölçmenin en temel ve basit yolu tepkimede yer alan maddelerden birinin zamana bağılı derişiminin değişimini incelemektir. Burada elde edilen sayısal değerlerin birimi derişim / zaman cinsinden elde edilir (Schmitz, 2017).

Bir $A \rightarrow B$ tepkimesinde tepkime başladıktan 30 dk sonra ürünler tarafında 2 mol B maddesi oluştuğı varsayılırsa derişim/ zaman cinsinden tepkime hızı 6×10^{-2} mol/ dk olarak bulunur. Daha yavaş ilerleyen tepkimelerde zaman birimi saat, gün, ay hatta yıl olabilirken, derişim birimi ise mol, mol/L veya miktar yani ağırlık cinsinden yazılabilir. Tepkimeye giren reaktanlar gaz fazında ise derişim yerine daha çok basıncın zamanla değişimi incelenir. Bu durumda tepkime hızının formülü yazıldığında;

$$\text{Tepkime Hızı} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad (4.1)$$

olarak ifade edilir.

Burada elde edilen hız ortalama bir değerdir. Çok daha kısa zaman aralıklarında yani zamandaki değişim sifıra yaklaştıkça, alınan derişim ölçümünün zamana oranı gerçek tepkime hızını yani o andaki anlık hızı verir. Bu şekilde tepkime hızı;

$$\Delta t \rightarrow 0 \quad \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{dt} \quad (4.2)$$

diferansiyel olarak ifade edilir.

Tepkimeye B'nin oluşma hızı pozitif bir değer alırken, A'nın harcanma hızı ise negatif bir değer alır bu nedenle tepkime hızı A'ya bağılı olarak yazılıyorsa formülün başına anlamlı bir sonuç çıkabilmesi için eksi işareti getirilir ve aşağıdaki şekilde gösterilir.

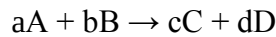
$$TH = - \frac{d[A]}{dt} \quad (4.3)$$

Tepkimeye giren maddelerin harcanma hızı ve tepkime sonucunda elde edilen maddelerin oluşma hızı; bu maddelerin tepkimedeki stokiyometrik katsayısı ile tepkime hızının çarpımına eşittir. Bir $A + 2B \rightarrow 3C$ tepkimesi düşünöldüğünde;

$$TH = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = 3 \frac{d[C]}{dt} \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır.

Burada A'nın tepkimede harcanma hızı tepkime hızının -1 ile çarpımına eşitken, B'nin harcanma hızı tepkime hızının -1/2 katına, C'nin oluşma hızı ise tepkime hızının 3 katına eşittir. Bu durumu genel bir tepkime üzerinden yazmak gerekirse;



$$TH = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (4.5)$$

tepkimede harcanma ve oluşma hızları ile tepkime hızı arasındaki ilişki yukarıdaki gibi gösterilir.

4.2. Tepkime Derecesi

Bir kimyasal tepkimede tepkime hızı sıcaklık sabit kalmak şartıyla tepkimeye giren maddelerin zamanla değişen derişimlerine bağı olarak yazılır.

$$TH = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \dots \quad (4.6)$$

Burada [A] ve [B] tepkimeye giren A ve B maddelerinin t anında belirlenen derişimlerini gösterir. Hız bağıntısında görüldüğü gibi t anındaki A maddesinin derişimi tepkime hızını α kuvveti ile orantılı olarak etkilemektedir, B maddesinin derişimi ise tepkime hızını β kuvveti ile etkilemektedir. Burada α ve β tepkime derecesinin A 'ya ve B'ye bağı değerlerini göstermektedir. Tepkimenin derecesi A'ya göre α iken, B'ye göre ise β 'dır ve bu bize tepkime hızının tepkimeye giren maddelerin t anındaki derişimlerine ne kadar duyarlı gösterir. Toplam tepkime derecesine n denilirse;

$$n = \alpha + \beta \quad (4.7)$$

tepkimenin toplam derecesi tepkimeye giren maddelerin t anındaki derişimlerinin kuvvetlerinin toplamına eşittir. Tepkime derecesi tepkime esnasında çarpışan molekül sayısını gösterir (Acartürk, 2009). Literatürde genellikle toplam tepkime derecesi demek yerine kısaca tepkime derecesi tabiri kullanılır.

4.3. Tepkime Hız Sabiti

Tepkime hızını yazarken eşitlikte kullanılan k tepkime hız sabitini göstermektedir (Tro, 2016). Tepkime hız sabiti her kimyasal tepkime için farklılık gösterir. Bu eşitlikten k hız sabiti çekilirse;

$$k = \frac{TH}{[Derişimler]^n} \quad (4.8)$$

k için yukarıdaki gibi tepkime hızına ve derişimlere bağı bir bağıntı elde edilir. Tepkime hız sabiti k 'nın birimi dolayısıyla tepkimede geçen birimlere bağıdır. Derişim birimi ne olarak alınırsa k'nın birimi de ona göre değişkenlik gösterir, örneğin derişim mol / L ve zaman birimi ise dk cinsinden yazılırsa ;

$$k = \frac{\frac{\text{mol}}{\text{L}} \text{dk}^{-1}}{[\frac{\text{mol}}{\text{L}}]^n} \quad (4.9)$$

olarak yazılır. Eşitlikte tepkime derecesini veren n'nin yerine tepkimenin dereceleri sıfır, bir, iki gibi değerler yazıldığında k'nın birimi de değişecektir. Bir tepkimede tepkimenin hızı ile tepkimede harcanan veya tepkime sonucunda oluşan maddelerin harcanma ve oluşma hızları farklıdır. Aynı şekilde tepkime hız sabiti de tepkimede yer alan maddelerin harcanma ve oluşma hız sabitlerinden farklı olabilir. Bu nedenle farklı gösterilmesi daha doğrudur. $A + 2B \rightarrow 3C$ tepkimesinde;

$$TH = k_A [A] = k_B [B] = k_C [C] \quad (4.10)$$

$$TH = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} \quad (4.11)$$

$$TH = k_A [A] = -\frac{d[A]}{dt} = k_B [B] = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = k_C [C] = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} \quad (4.12)$$

Bu durumda tepkimenin k değeri ve tepkimede harcanan ve oluşan maddelerin k değerleri arasında aşağıdaki oranlar oluşur.

$$k = k_A = \frac{1}{2} k_B = \frac{1}{3} k_C \quad (4.13)$$

$$k_A = k, \quad k_B = 2k, \quad k_C = 3k \text{ olur.} \quad (4.14)$$

Çizelge 4.1. Farklı derecelerdeki tepkimelerin hız yasaları, integral hız yasaları ve yarı ömürleri arasındaki ilişki.

Sıfırıncı, Birinci ve İkinci Dereceden Tepkimeler Arasındaki İlişkiler			
Derece	Hız Yasası	İntegral Hız Yasası	Yarı Ömür
0	$Hız = k$	$[A] = -kt + [A_0]$	$[A]_0 / 2k$
1	$Hız = k [A]$	$\ln \frac{[A]_1}{[A]_0} = -kt$	$0,693 / k$
2	$Hız = k [A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1 / (k [A]_0)$

4.4. Kinetik Verilerin Değerlendirilmesi

Kimyasal bir tepkimenin hızının belirlenmesi için genellikle tepkimedeki maddelerin derişimlerinin ya da tepkime ortamının özelliklerinin zamana bağılı değışimi takip edilir. Zamana bağılı değışimler takip edilirken kullanılan yöntemler genel olarak fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak ikiye ayrılır. Fiziksel yöntemler tepkime süresince tepkime ortamındaki fiziksel özelliklerin takip edilmesine dayanır. Hacim değışimi olan çözelti tepkimelerinde dilatometere kullanılırken, gaz tepkimelerinde ise basınç değışimi takip edilir.

Optik ölçümler ve elektrikselliğın ölçümü de tepkimenin hızının fiziksel yöntemlerle belirlenmesinde başvuru olan metotlardan bazılarıdır. Kimyasal yöntemde ise tepkime ortamından alınan örnek miktarları volumetrik ya da gravimetrik metotlarla ölçülerek zamana bağılı değışim doğrudan belirlenir. Kinetik çalışmaların temelinde k hız sabitinin bulunması vardır.

Tepkimelerin hızlarını kıyaslamak için k hız sabitinin sayısal değışimine bakmak yeterlidir. Hız sabitinin belirlenmesi için diferansiyel ve integral yöntem olmak üzere iki yöntem mevcuttur.

Çizelge 4.2. Tepkimelerin diferansiyel hız denklemlerinden yola çıkarak k hız sabiti elde edilebilir.

Diferansiyel Hız Denkleminin Yola Çıkararak Tepkime Hız Sabitinin Hesaplanması		
Sıfırıncı Dereceden Tepkimeler	Birinci Dereceden Tepkimeler	İkinci Dereceden Tepkimeler
$-\frac{d[A]}{dt} = k$ $-\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = k \int_{t_0}^t dt$ $[A] = [A_0] - kt$ $k = \frac{[A_0] - [A]}{t}$	$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$ $-\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = k \int_{t_0}^t dt$ $\ln [A] = -kt + \ln [A_0]$ $[A] = [A_0] e^{-kt}$ $\log [A] = \log [A_0] - \frac{k}{2,303} t$	$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$ $\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$ $\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_{t_0}^t dt$ $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$ $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right)$

Sıfırıncı dereceden bir $A \rightarrow B$ tepkimesi için diferansiyel hız bağıntısı yazılıp, bu bağıntının integrali alındığında, $[A]$ ile hız sabiti k arasındaki ilişkiyi gösteren bir bağıntı elde edilir (Çizelge 4.2.). $[A]$ 'nın t 'ye karşı grafiği çizildiğinde bir doğru ortaya çıkar. Elde edilen bu doğrunun eğimi hız sabiti k 'yı verir (Saçak, 1993).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Atık sudan bazı organik kirleticileri uzaklaştırmak için kabul edilmiş yöntemlerden biri nanofiltrelerdir (Kujawski vd., 2004). Arıtma işlemi esnasında oluşan kirlilik membran performansını etkiler. Membran kirliliğini etkileyen; biyokütle özellikleri (derişim, tanecik boyutu dağılımı, çözünebilir ürünler vb.), çalışma koşulları (çapraz akım hızı, havalandırma yoğunluğu, besleme akışı, geri yıkama sıklığı, kimyasal temizlik vb.) ve filtrenin fizikokimyasal özellikleri (gözenek boyutu, yüzeyin elektriksel yükü, hidrobik ya da hidrofilik olması) olacak şekilde üç ana faktör vardır (Yigit vd., 2011). Bódalo ve arkadaşları farklı deneysel koşullar (fenol derişimi, basınç ve pH) ve farklı membranları kullanarak nanofiltrasyon ile sulu çözeltilerden fenol uzaklaştırılması üzerine bir çalışma yapmışlardır (Bódalo vd., 2009). Modülü maksimum çalışma basıncına dayanacak şekilde indirgenmiş yüzey alanı ile çapraz akış koşullarında ve düşük besleme hızında çalıştırmışlardır. Yoğunlaştırma ve gözeneklerden geçme için geri dönüşüm yaparak ve besleme derişimlerini hemen hemen sabit tutularak sürekli sisteme benzer bir durum oluşturmuşlardır.

Fenol derişimlerini spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar fenol derişiminin düştüğünü ve nanofiltrelerin atık sulardan organik kirleticilerin uzaklaştırılması işleminde başvurulabilecek bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Gümüş nanopartiküller bir taşıyıcı partikül vasıtasıyla, kimyasal tepkimelerde katalizör olarak kullanılır. Miao Liang ve arkadaşları gümüş nanopartiküller ve destek materyal olarak protein kullanarak biyo-nanokompozit malzeme elde etmişlerdir (Liang vd., 2013). Doğal protein kristallerinin mekanik ve kimyasal dayanıklılıkları düşük olduğundan çapraz bağlı protein kristallerini basit kimyasal indirgeme yöntemiyle üretmişlerdir. Protein olarak lizozim kullanmışlardır. Lizozim kristal içerisinde gümüş nanopartikül nitrofenol indirgenmesinde iyi bir katalitik aktivite göstermiştir.

İdeal bir manyetik destek üzerinde küçük altın nanopartiküller, nitrofenol indirgenmesinde kullanılır. Tao Zeng ve arkadaşları bir çekirdek-kabuk yapısıyla nitrofenol bozunması üzerine çalışma yapmışlardır (Zeng vd., 2013).

Başarılı ve basit bir yöntemle hareketli bir silika çekirdek üzerine çift katmanlı Fe_3O_4 /karbon kabuk sentezlemiş ve çekirdek-kabuk arasında multifonksiyonel boşluklu bir yapı oluşturmuşlardır. Sentezlenen nanokompozit yapı 4-NP bozunmasında başarılı bir katalitik performans göstermiştir. Bu katmanlı yapı partikül içindeki çekirdeği korurken diğer yandan difüzyon ve modifikasyon kolaylığı sağlar. Aynı zamanda oluşan kompozit yapı partiküle süperparamanyetizma gibi bazı yeni özellikler kazandırır. Kabukta oluşan büyük gözenekler yüksek taşıma kapasiteleri sayesinde altın nanopartiküllerin büyük miktarını kompozit yapı üzerinde kolayca sabitler. Altın nanopartikül bağlı, gözenekli yapılar fenol indirgenmesinde başarıyla kullanılan katalizörlerdir.

Bu çekirdek kabuk şeklindeki sistemler son yıllarda işlevselliği, geniş yüzey alanları, üstün taşıma kapasiteleriyle depolama, ilaç taşıma ve katalizör olarak çeşitli uygulamalarda fazlasıyla tercih edilmektedir. Polimer bazlı çekirdek yapının oluşturulmasında farklı polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Bunlardan biri olan süspansiyon polimerizasyonu ilk olarak Hoffman ve Delbrück tarafından 1910'lu yıllarda gerçekleştirilmiştir (van Herk ve Gilbert, 2013). Süspansiyon polimerizasyonunda polimer partiküller; monomerle karışmayan sıvı faz içerisinde monomerin dağıtılıp asılı tutulması esnasında oluşur. Süspansiyon polimerizasyonunda iki farklı faz vardır. Biri monomer fazı, diğeri ise monomerlerin içerisinde dağıldığı dağıtıcı fazdır. Burada monomerlerin dağıtıcı faz içerisinde olabildiğince asılı kalmasını sağlamak gerekir. Bu nedenle monomerin dağıtıcı faz içerisindeki çözünürlüğünün çok düşük olması istenir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için ise dağıtıcı faz olarak su kullanılır. Süspansiyonun kararlı olabilmesi ve oluşan polimer partiküllerin birbirine yapışmaması için reaktörün içerisine stabilizatör eklenir. Stabilizatörler monomerlerin etrafını sarak, monomeri saklar. Aynı zamanda mekanik karıştırma yardımıyla da monomerler damlalarının birbirine yapışması engellenir.

Çekirdek kabuk yapısında, kabuğu oluşturan altın nanopartiküllerin farklı sentez yöntemleri vardır. Sentez yöntemleri genel olarak yukarıdan aşağıya ya da aşağıdan yukarıya şeklinde tabir edilen iki sınıfa ayrılır. Yukarıdan aşağıya sentez yönteminde malzeme daha büyük boyutlardan nano boyutlara aşamalı olarak indirilir. Aşağıdan yukarıya sentez

yönteminde ise atomlar ya da moleküller bir araya gelerek nano boyutta partiküllerin sentezlenmesi sağlanır (Narayanan ve Sakthivel, 2010).

Yukarıdan aşağıya sentez yöntemlerine örnek olarak ball milling yöntemi verilebilir. Bu yöntem altın tuzlarının bir değirmen içerisinde bilyeler kullanılarak öğütülmesi esasına dayanır. Öğütme sonucunda malzeme nano boyutlarda partiküller haline getirilir.

Aşağıdan yukarıya doğru ilerleyen sentez yöntemleri turkevich yöntemi, brust yöntemi, çekirdek büyütme yöntemi ve biyosentez yöntemleridir. Turkevich yöntemi uygulanmaya başlandığı ilk dönemlerde 10 nm ile 20 nm arasında büyüklüğe sahip altın nanopartiküllerin sentezi için kullanılmıştır. Zamanla yöntemin geliştirilmesiyle 16 nm - 147 nm arasında değişen altın nanopartiküller elde edilmeye başlanmıştır. Yöntem Au^{+3} iyonlarının sitrat, amino asitler, askorbik asit, UV ışığı gibi indirgeyiciler kullanılarak altın atomlarına indirgenmesiyle gerçekleşir. Brust yöntemi ise ilk olarak 1994 yılında tanımlanan ve 1,5 nm ile 5,2 nm aralığında altın nanopartiküllerin sentezi için kullanılan bir yöntemdir. Yöntem altın tuzunun organik bir çözücüye bir faz transfer ajanı yardımıyla aktarılmasına dayanır. Altın daha sonra sodyum borhidrür kullanılarak indirgenir ve nanopartiküller elde edilir. Nanopartiküllerden farklı olarak küp, çubuk gibi şekillere sahip nanoyapılar elde edilmesinde ise çekirdek büyütme yöntemi kullanılır.

Bu yöntemde güçlü bir indirgeyici kullanılarak altın tuzlarının indirgenmesinin ardından, elde edilen çekirdek yapıdaki altın nanoyapıların geometrisi indirgeyici ajanlar, yapı yönlendirici ajanlar ve çekirdek derişimi değiştirilerek belirlenebilir. Biyolojik sentez yönteminde ise doğada bulunan karbonhidratlar, lipidler, nükleik asitler veya proteinler kullanılarak altın nanoyapılar farklı boyut ve şekillerde sentezlenir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada polimer mikropartikül tabanlı altın nanopartiküllerden oluşan UV ışığa duyarlı katalizör yapılmış ve bu katalizör eşliğinde NaBH_4 /4-NP reaksiyonu izlenmiştir.

6.1. Mikropartiküllerin Sentezlenmesi

Polimer mikropartiküller süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Süspansiyon polimerizasyonunda mikropartiküller; monomerle karışmayan bir sıvı içerisinde monomerin dağılıp asılı tutulması sırasında oluşur. Bu çalışmada dağıtıcı faz olarak su ve suda çözünmüş polivinil alkol (PVA) kullanılmıştır. Monomer fazında ise; monomer olarak GMA, çapraz bağlayıcı olarak etilen dimetakrilat (EDMA), başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) ve polimer partiküllerde gözenekli yapının oluşabilmesi için inert seyreltici olarak toluen kullanılmıştır.

Polimer mikropartiküller sentezlenirken pek çok farklı reçete uygulandıktan sonra; mikroskop altında partiküller incelenerek en iyi gözenekli mikropartikülün elde edildiği Çizelge 6.1.'in kullanılmasına karar verilmiştir.

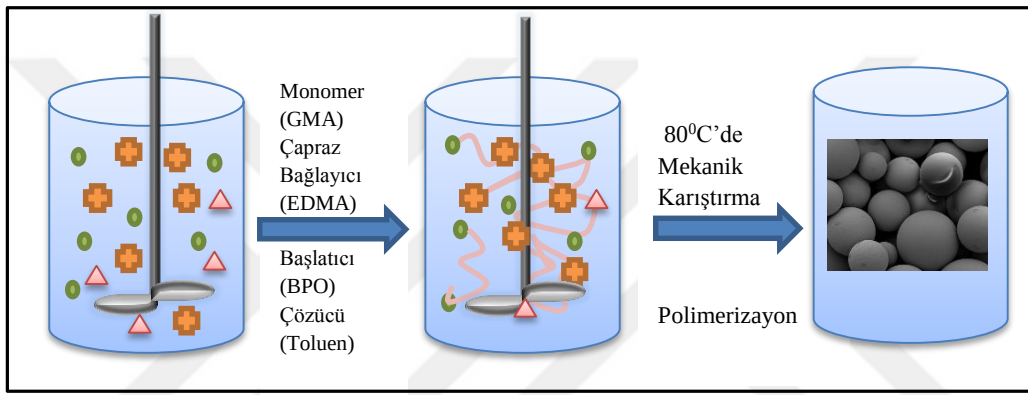
Çizelge 6.1. Polimer partikül sentez reçetesi.

GMA	EDMA	Toluen	BPO	PVA
3 mL	1 mL	4 mL	0,2 gr	0,4 gr PVA + 40 mL su

Polimer mikropartikül sentezlenirken PVA'nın çözünbilmesi için dağıtıcı faz polimerin sentez tepkimesinden bir gün önce hazırlanarak, içine balık atılmış halde cam şişede manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaya bırakılmıştır. Ertesi gün monomer faz Çizelge 6.1.'de yer alan oranlarda ayrı bir yerde küçük bir şişede sonikatörde çözünür ve karıştırılır. Daha sonra dağıtıcı faz ısıtılmalı manyetik karıştırıcı üzerinde, içerisinde balıkla birlikte yağ banyosu içerisinde karıştırılarak 80°C 'ye ısıtılır.

Isınan dağıtıcı faz; içerisindeki balık çıkartıldıktan sonra yağ banyosunda ısıtmaya devam edilerek mekanik karıştırıcı ile 250 rpm’de karıştırılmaya başlanır. Bir beşlik pipet yardımıyla küçük şişede çözünmüş olan monomer fazı dağıtıcı faza ilave edilir. Polimerizasyon tepkimesi 80⁰ C sıcaklıkta, 250 rpm hızda 6 saat boyunca gerçekleştirilir (Şekil 6.1.).

Tepkimenin sona ermesinin ardından sentezlenen mikropartiküller bir süzgeç kâğıdı ve cam huni yardımıyla üç defa tolüen ile ardından üç defa da saf su ile yıkanır. Yıkanan partiküller içerisinde saf su bulunan bir cam şişede, ağzı kapalı olarak muhafaza edilir.



Şekil 6.1. Süspansiyon polimerizasyonu ile (Poli(GMA-co-EDMA)) mikropartikül sentezinin şematik gösterimi.

6.2. Mikropartiküllerin Karakterizasyonu

(Poli(GMA-co-EDMA)) Mikropartiküllerin karakterizasyonu için optik mikroskopla partikülün boyut dağılımı, ZEISS EVO marka LS 10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülemeleri alınmıştır. Mikropartiküllerin SEM görüntülerinden yararlanarak partiküllerin ortalama çapları (Dp), standart sapması (S) ve değişim katsayısı (CV) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sırasında aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

$$CV = \frac{\text{Standart Sapma}}{\text{Ortalama Çap}} \times 100 \quad (6.1.)$$

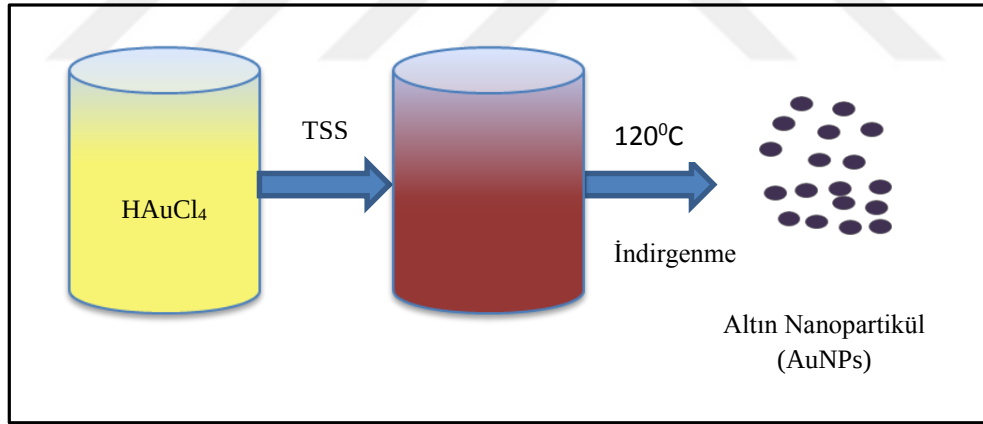
$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (6.2.)$$

Burada; x_i mikropartikül çapını, $\bar{O}$ ortalama partikül çapını ve N 'de ortalaması alınan partikül sayısını göstermektedir.

6.3. Altın Nanopartiküllerin Sentezlenmesi

Altın nanopartiküller turkevich yöntemi ile sentezlenmiştir (Narayanan ve Sakthivel, 2010). Bir cam şişede 24 mL saf su içerisine 0,01 gr kloroaurik asit (HAuCl_4) eklenir ve karıştırılarak manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde yağ banyosu içerisinde 120°C 'de kaynatılır. Bu esnada altın çözeltisi açık sarı renge sahiptir.

Ayrı bir yerde küçük bir şişede 0,035 gr trisodyumsitrat (TSS), 2 mL saf su içerisinde sonikatörde çözündürülür. Kaynama görüldükten sonra TSS çözeltisi kaynayan çözeltiye ilave edilir. Çözelti kısa süre sonra açık sarıdan koyu kırmızı renge dönüşür. 15 dakika boyunca kaynama devam eder. 15 dakikanın sonunda altın çözeltisi yağ banyosundan çıkartılır ve oda sıcaklığına gelinceye kadar manyetik karıştırıcı üzerinde 250 rpm'de soğumaya bırakılır (Şekil 6.2.).

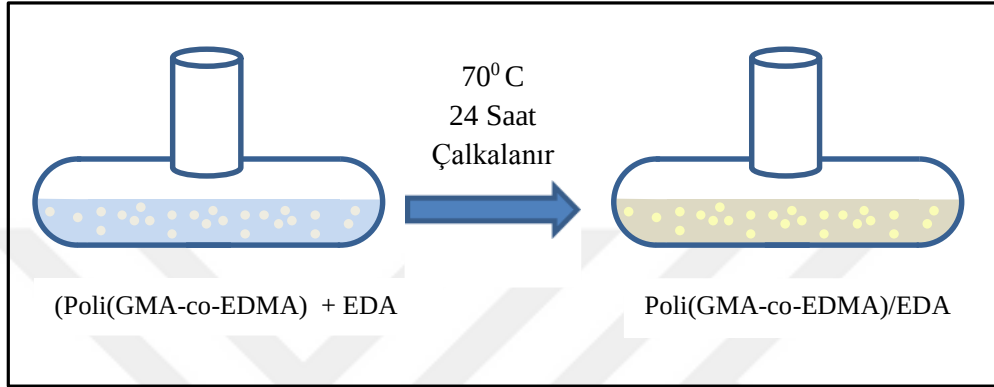


Şekil 6.2. Turkevich yöntemiyle altın nanopartikül sentezinin şematik gösterimi.

6.4. Altın Nanopartiküllerin MikroPartiküller Üzerine Bağlanması

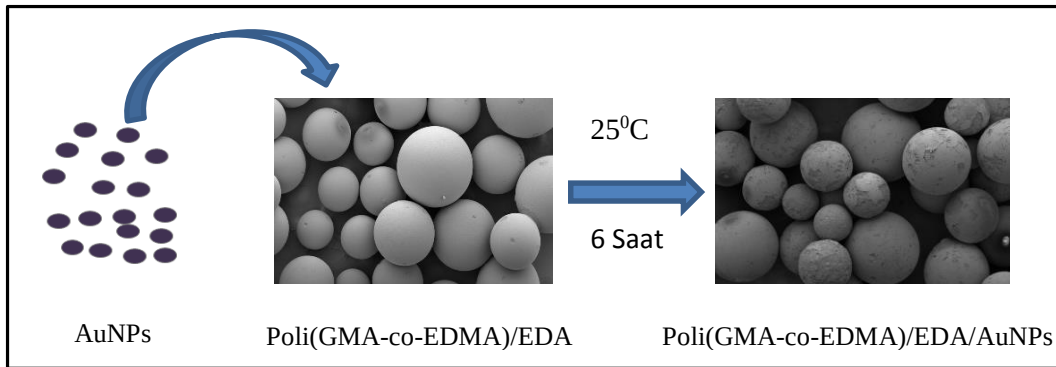
Polimer taban üzerine altın nanopartikülün bağlanabilmesi için arada köprü vazifesi gören fonksiyonel gruba sahip bir molekülün varlığına ihtiyaç vardır. Bu çalışmada bunun için EDA kullanılmıştır.

Aminleme reçetesinde 1 gr partiküle 5 mL EDA eklenir. Aminleme işlemi özel olarak yaptırılmış cam malzemeden üretilmiş T reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Polimer mikropartikül hassas terazide tartıldıktan sonra reaktöre konulur, ardından reaktöre EDA ilave edilir. Tepkime 70°C 'de 24 saat süreyle ısıtmalı çalkalayıcıda orta hızda gerçekleştirilir (Şekil 6.3.). Aminleme işleminden sonra partiküller saf su ile üç kez yıkanır. Aminlenmiş partiküller içerisinde saf su bulunan uygun şişelerde muhafaza edilmek üzere saklanır.



Şekil 6.3. (Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülleri aminlenmesinin şematik gösterimi.

Aminlenmiş mikropartiküllerin üzerine altın nano partikül bağlamak için oda sıcaklığına gelmiş ve manyetik karıştırıcı üzerinde karışmakta olan altın nanopartikül çözeltisinin içerisine 0,2 gr polimer partikül ilave edilir. 6 saat karıştırılır (Şekil 6.4.). Bu süre sonunda altın nanopartikül bağlanmış polimer mikropartiküller saf su kullanılarak üç defa yıkanır.



Şekil 6.4. Altın nanopartiküllerin aminlenmiş (Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller üzerine bağlanmasının şematik gösterimi.

6.5. Altın Nanopartikül Bağlanmış Mikropartiküllerin Karakterizasyonu

Altın nanopartikül bağlanmış mikropartiküllerin karakterizasyon çalışmaları için ZEISS EVO marka LS 10 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak SEM görüntüleri çekilmiş ve EDX ile de numune içerisindeki elementlerin yüzdelere bakılmıştır. Mikropartiküllerin SEM görüntülerinden yararlanarak partiküllerin Dp, S ve CV değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sırasında bölüm 6.2.'de verilen 6.1. ve 6.2. numaralı formüller kullanılmıştır.

6.6. Polimer Destekli Altın Nanokatalizörün NaBH_4 /4-NP Tepkimesinde Kullanımı

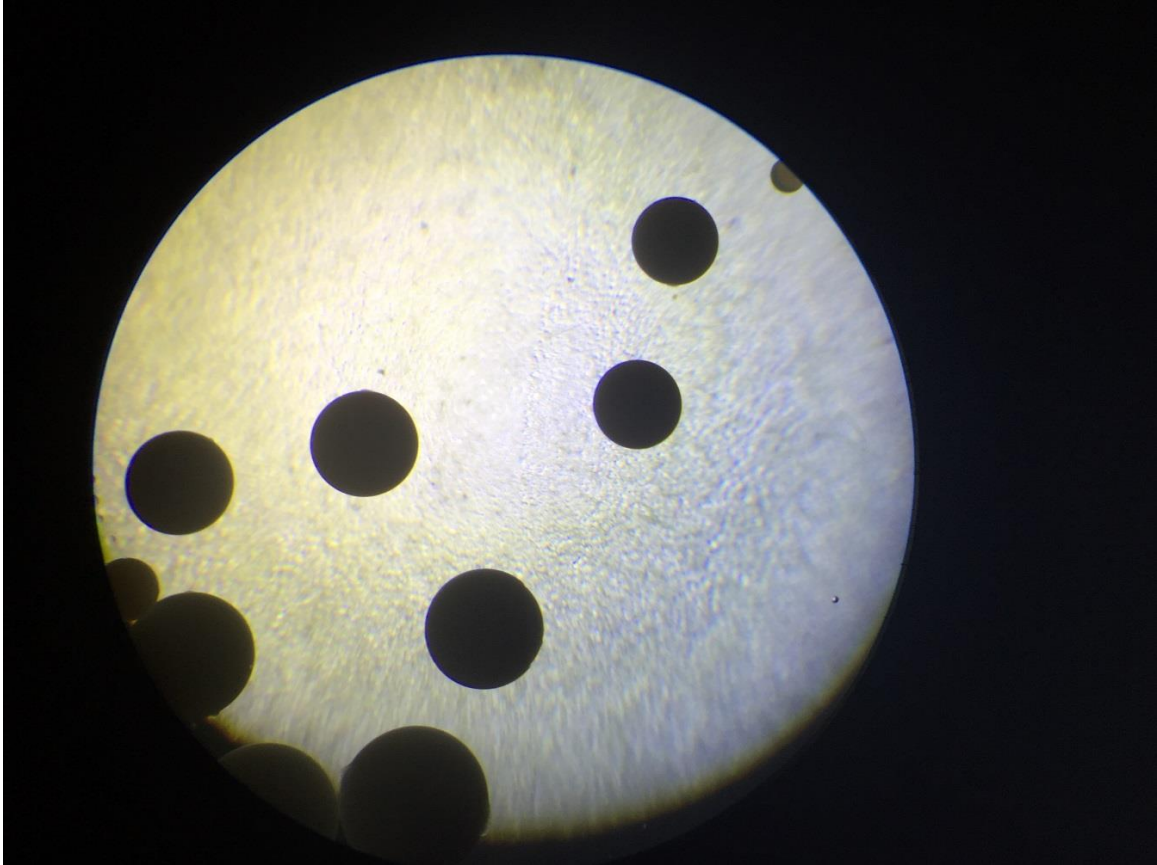
UV ışığa duyarlı polimer tabanlı altın nanokatalizörlerin aktiviteleri 0,4 gr NaBH_4 varlığında fenol bozunumu yapılarak gözlemlenmiştir. Spektrofotometre cihazı kullanılarak bozunma süreci takip edilmiştir.

Spektrofotometre; çözeltinin içinden geçebilen, çözelti tarafından absorplanmayan ışığın yoğunluğunu tespit ederek çözelti içerisindeki aranan maddenin miktarı hakkında kantitatif bilgi verir. Bu çalışmada çözelti içinde bulunan 4-NP'nin absorpladığı ışık miktarı katalizör ilave edilmeden ve edildikten sonra ölçülerek, bozunmanın sağlanıp sağlanmadığı yani katalizörün aktifliği gözlemlenmiş, belirli sürelerde alınan örneklerin 400 nm'de absorbans okumaları yapılmıştır.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Mikropartiküllerin Karakterizasyonu

Bu çalışma sonucunda öncelikle süspansiyon polimerizasyonu yapılarak Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller elde edilmiştir. Şekil 7.1.'de ışık mikroskobu altında sentezlenen mikropartiküller yer almaktadır. Partiküllerin küresel ve dar bir boyut dağılım aralığına sahip olduğu görünmektedir.

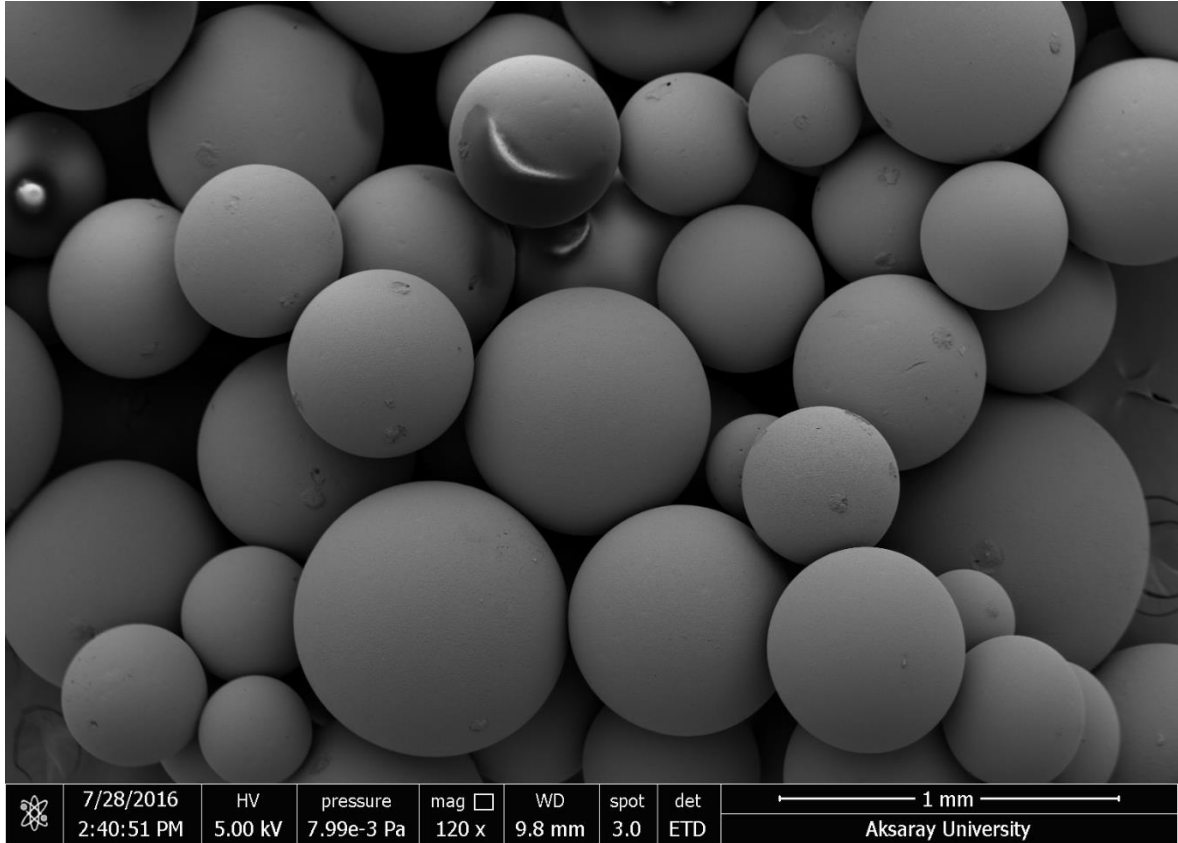


Şekil 7.1. Mikropartiküllerin ışık mikroskobundaki görüntüsü.

Çizelge 7.1. Mikropartiküllerin ortalama çap ve CV değerleri.

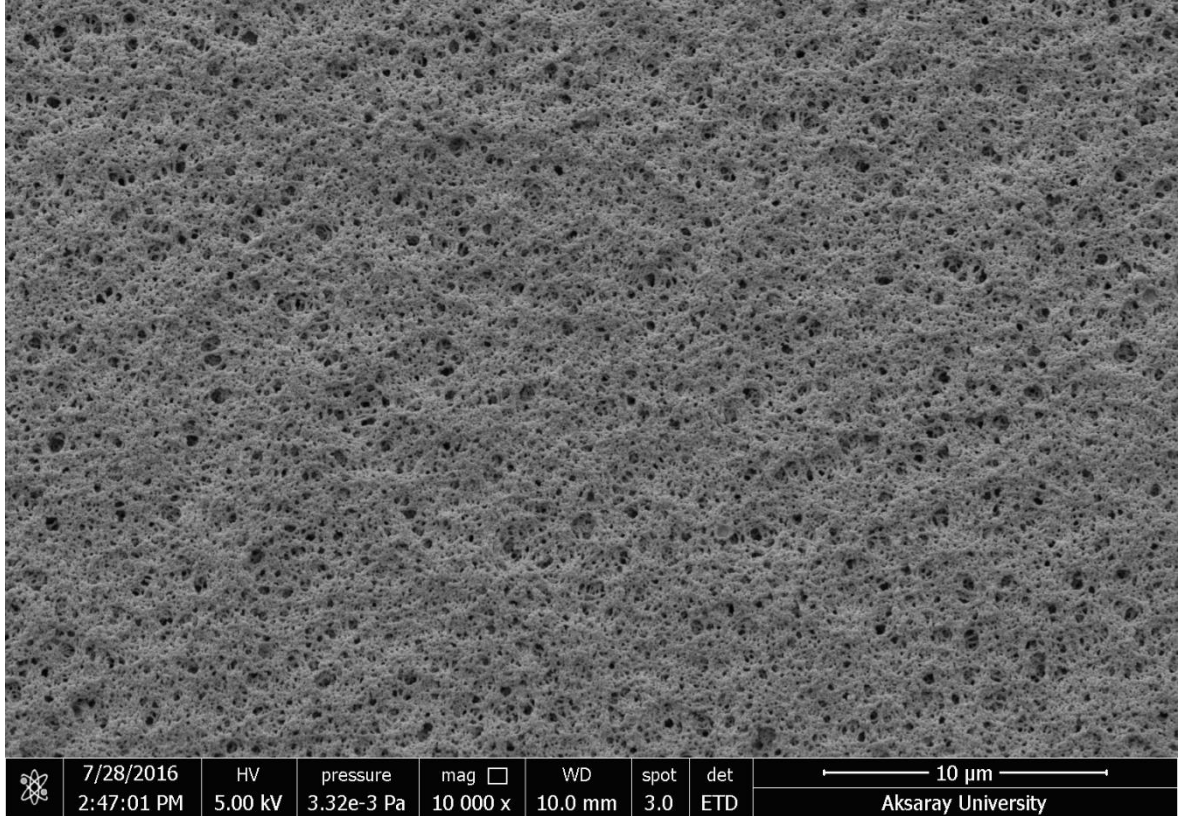
Mikropartikül	Dp (µm)	CV (%)
Poli(GMA-co-EDMA)	528	29,35
Poli(GMA-co-EDMA)/EDA	664	23,19
Poli(GMA-co-EDMA)/EDA/AuNPs	674	23,86
Poli(GMA-co-EDMA)/EDA/x2 AuNPs	682	24,97

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin karakterizasyonu için SEM görüntülemesi yapılmıştır. Görüntüleme 5 kV 'luk elektron demeti kullanılarak ve 120x büyütmede gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.2.). Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM ile elde edilen görüntülemeleri sonucunda partikül çap dağılımlarının $528 \pm 154,98 \mu\text{m}$ olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 7.1.).



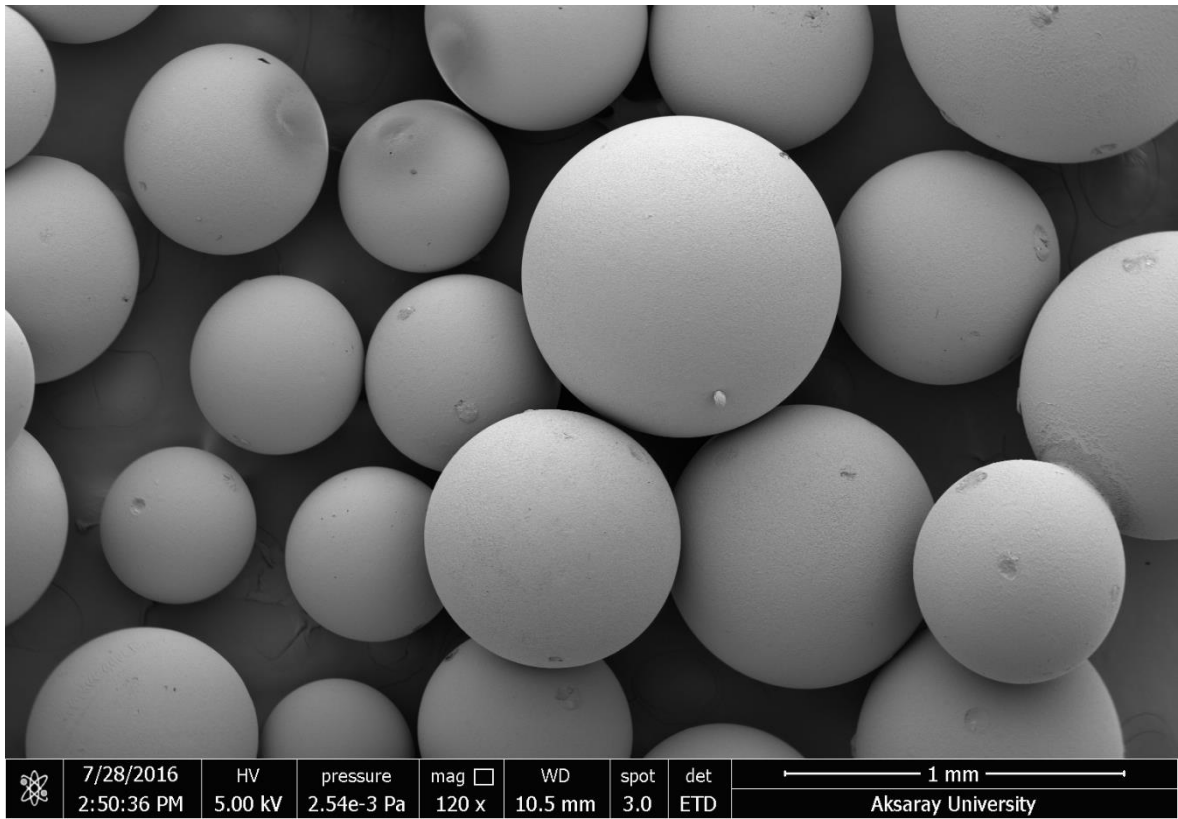
Şekil 7.2. Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.

Şekil 7.2.'de yer alan Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin 120x büyütmede alınan SEM görüntülerinde partikülün yüzeyinde bulunan gözenekli yapı görünmemektedir. Bu nedenle partiküller 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 10.000x büyütmede görüntülenmiştir (Şekil 7.3.). 10.000x büyütmede mikropartiküllerin yüzeylerindeki gözenekli yapı detaylarıyla görünmektedir.



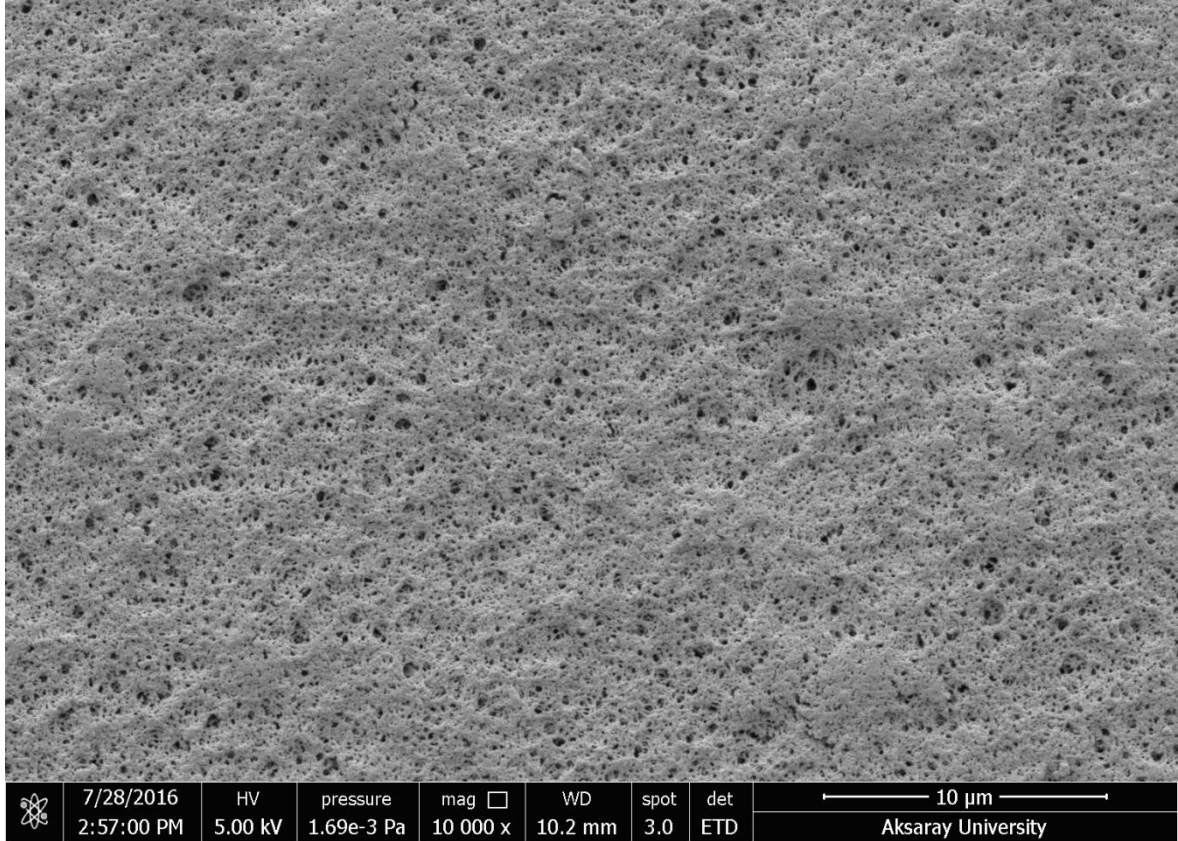
Şekil 7.3. Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin gözenekli yüzey yapısı.

Süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllere EDA kullanılarak aminleme yapılmıştır. Aminlenmiş mikropartiküllerin SEM görüntüleri çekilmiştir (Şekil 7.4.) ve görüntüleme Şekil 7.2.'de olduğu gibi 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 120x büyütmede gerçekleştirilmiştir. Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM ile elde edilen görüntülemeleri sonucunda partikülün ortalama çapının $664 \pm 153,99 \mu\text{m}$ olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 7.1.). Aminlenmiş mikropartiküllerin yüzeyleri ile henüz aminlenmemiş çıplak mikropartiküllerin yüzey yapıları arasında 120x büyütmede bir fark gözlemlenmemiştir.



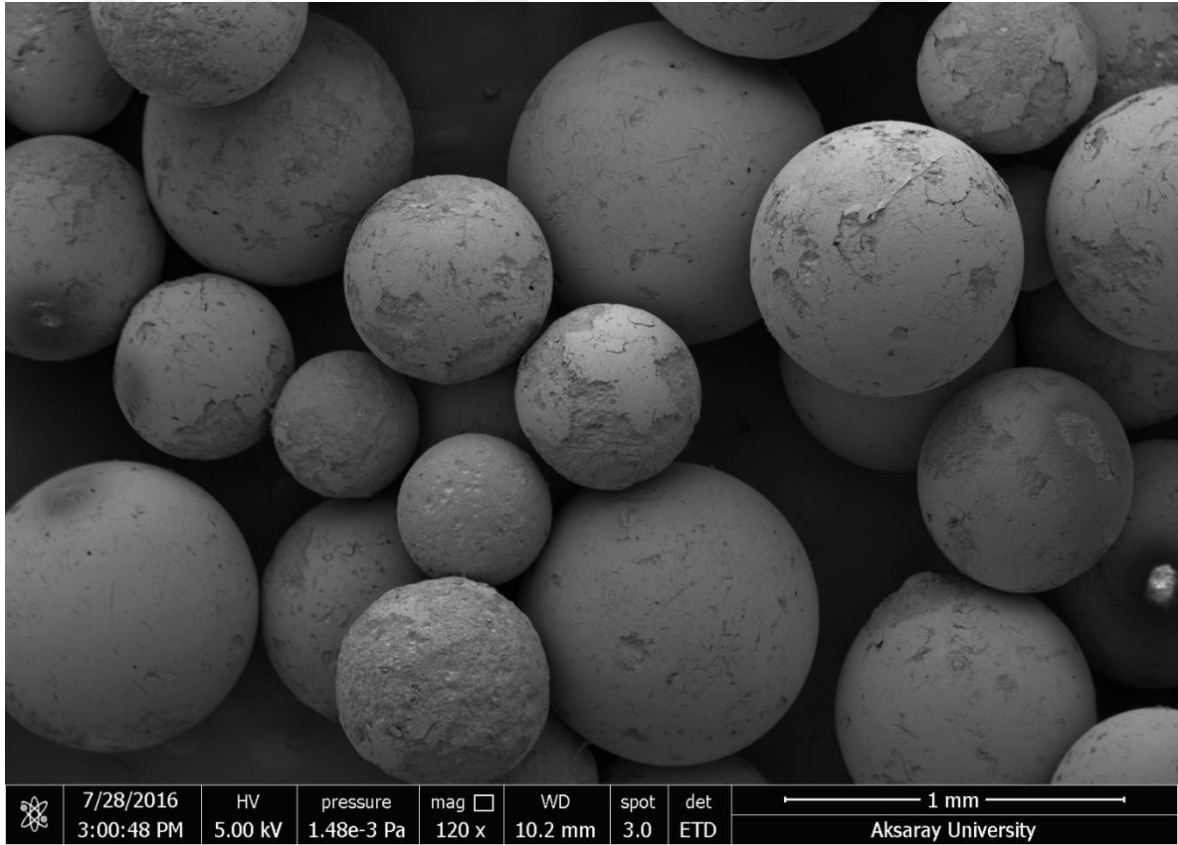
Şekil 7.4. EDA ile aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.

Şekil 7.4.'de yer alan aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM'de 120x büyütmede alınan görüntülerinde partikülün yüzey yapısında aminlenmemiş partiküle kıyasla bir değişim görünmemektedir. Bu nedenle 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 10.000x büyütmede görüntülenmiştir (Şekil 7.5.). 10.000x büyütmede de aminlenmiş mikropartikül yüzeyindeki gözenekli yapının değişmediği gözlemlenmiştir.



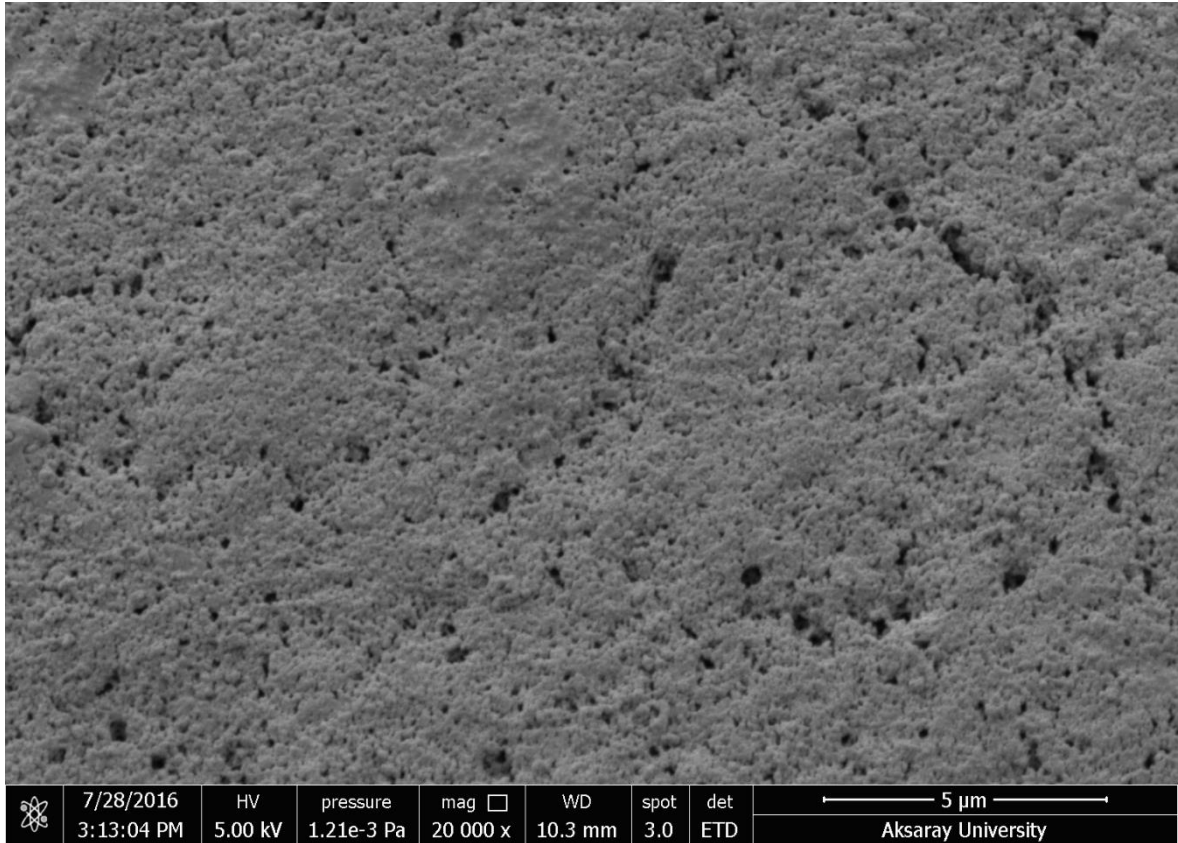
Şekil 7.5. EDA ile aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısı.

Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin aminlenmesinin ardından mikropartikül yüzeyinde EDA ile oluşturulan fonksiyonel gruplara, turkevich yöntemi ile sentezlenen altın nanopartiküller bağlanmıştır. Şekil 7.6.'da altın nanopartikül bağlanmış mikropartiküllerin SEM görüntüsü görülmektedir. Görüntüleme 5 kV 'luk elektron demeti kullanılarak ve 120x büyütmede gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.2.'de yer alan aminlenmemiş çıplak Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün ve Şekil 7.4.'de yer alan aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzey yapısına bakılarak, Şekil 7.6.'da yer alan altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyinde yeni bir katman oluştuğu belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikül ortalama çapının $674 \pm 160,85 \mu\text{m}$ olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 7.1.).



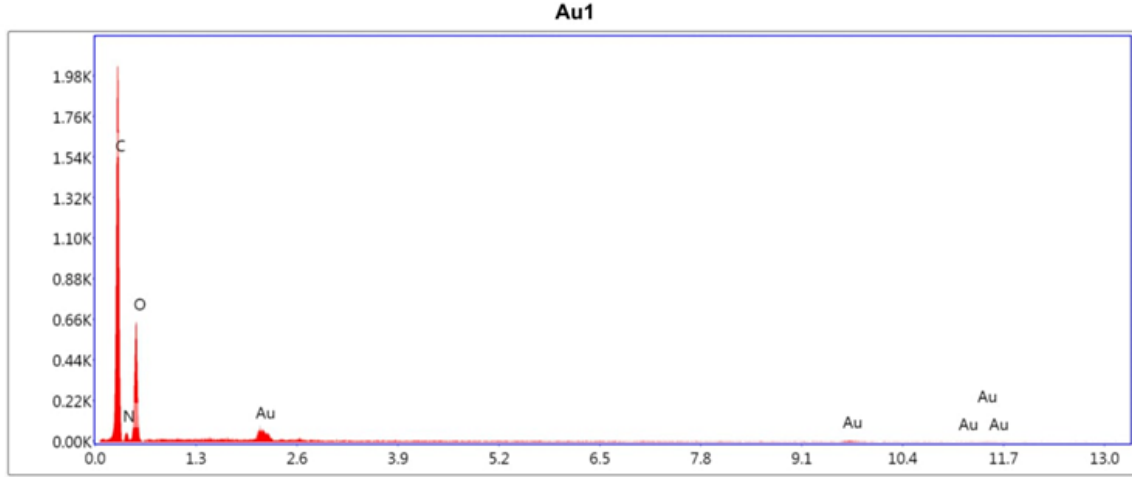
Şekil 7.6. Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.

Altın nanopartikül bağlanmış mikropartiküllerin 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 120x büyütmede alınan SEM görüntüsünde (Şekil 7.6.) Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyinde yeni bir katman oluştuğu belirgin bir şekilde görülürken, mikropartikül yüzeyindeki gözenekli yapıda değişim görülmemektedir. Bu nedenle 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 20.000x büyütmede de görüntüleme yapılmıştır (Şekil 7.7.). Şekil 7.3.'de yer alan aminlenmemiş çıplak Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün ve Şekil 7.5.'de yer alan aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyindeki gözenek yapısına bakılarak, Şekil 7.7.'de yer alan altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyindeki gözeneklerin büyük miktarda kapandığı belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 7.7. Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısı.

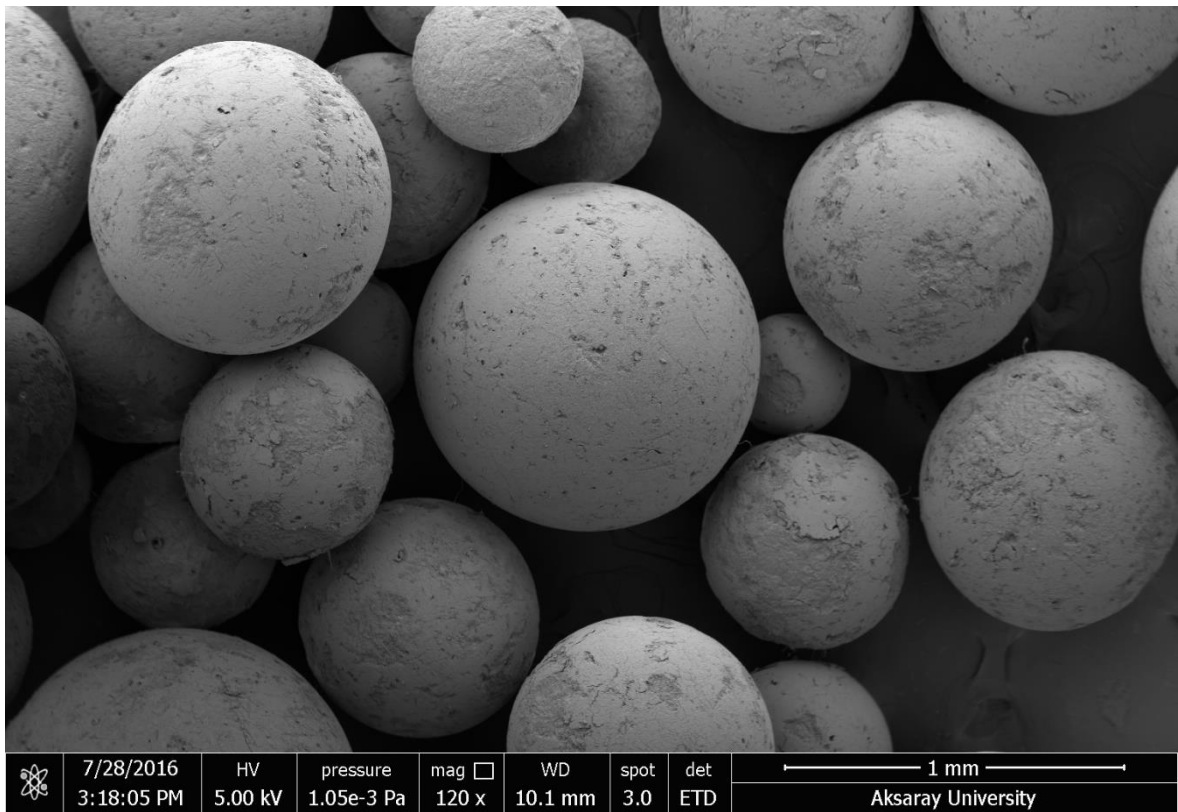
Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyindeki altını görebilmek amacıyla EDX analizi yapılmıştır. Şekil 7.8.'de yer alan grafikte taranan mikropartikül yüzeyinde karbon, amin, oksijen ve altın olduğunu görülmektedir. Atomik olarak yüzde altın miktarı ise 0,26 olarak bulunmuştur.



Element	Ağırlık %	Atomik %	Net İnt.	Hata %
C	53,56	61,66	642,48	5,45
N	9,62	9,5	19,55	14,64
O	33,07	28,58	214,5	10,71
Au	3,76	0,26	10,47	42,16

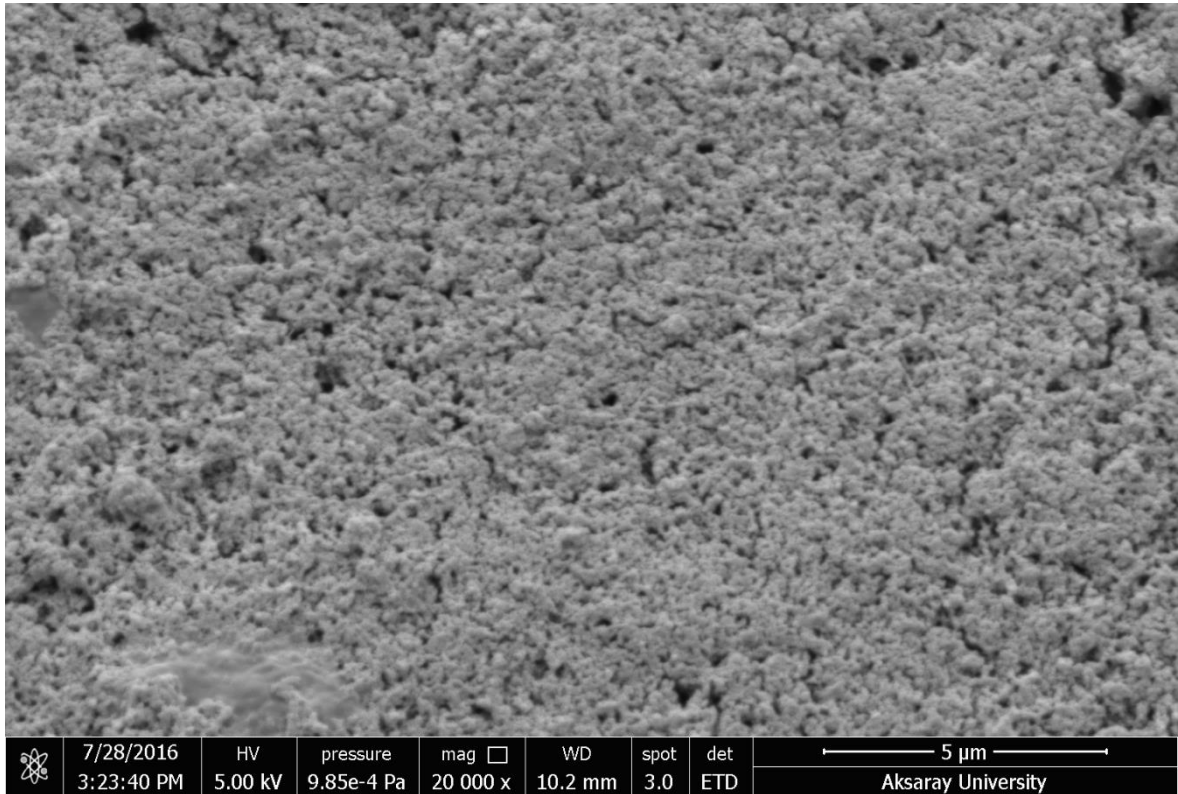
Şekil 7.8. Altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin EDX analizi sonuçları.

Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllere Şekil 7.6.'dakinin iki katı miktarda altın nanopartikülle muamele edilmiştir. Şekil 7.9.'da bu mikropartiküllerin 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 120x büyütmede elde edilen SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 7.6.'ya kıyasla iki kat miktarda altın nanopartikülün bağlanması durumunda Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısında belirgin bir fark görülmemektedir. Ortalama partikül çapı $682 \pm 170,35$ olarak bulunmuştur (Çizelge 7.1.).



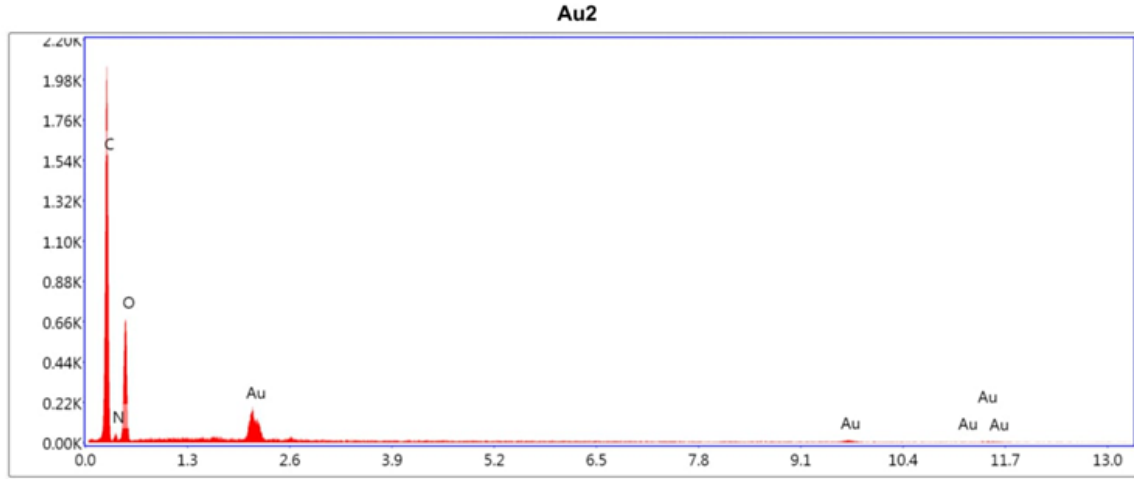
Şekil 7.9. Altın nanopartikül miktarı iki katına çıkarıldığında Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin SEM görüntüsü.

Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllere Şekil 7.7.'dekinin iki katı miktarda altın nanopartikülle muamele edilmiştir. Şekil 7.10.'da bu mikropartiküllerin 5 kV'luk elektron demeti kullanılarak ve 20.000x büyütmede elde edilen SEM görüntüsü yer almaktadır. Şekil 7.7.'ye kıyasla iki kat miktarda altın nanopartikülün bağlanması durumunda Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin gözenek yapısında belirgin bir fark görülmemektedir.



Şekil 7.10. Altın nanopartikül iki katına çıkarıldığında poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin yüzey yapısı.

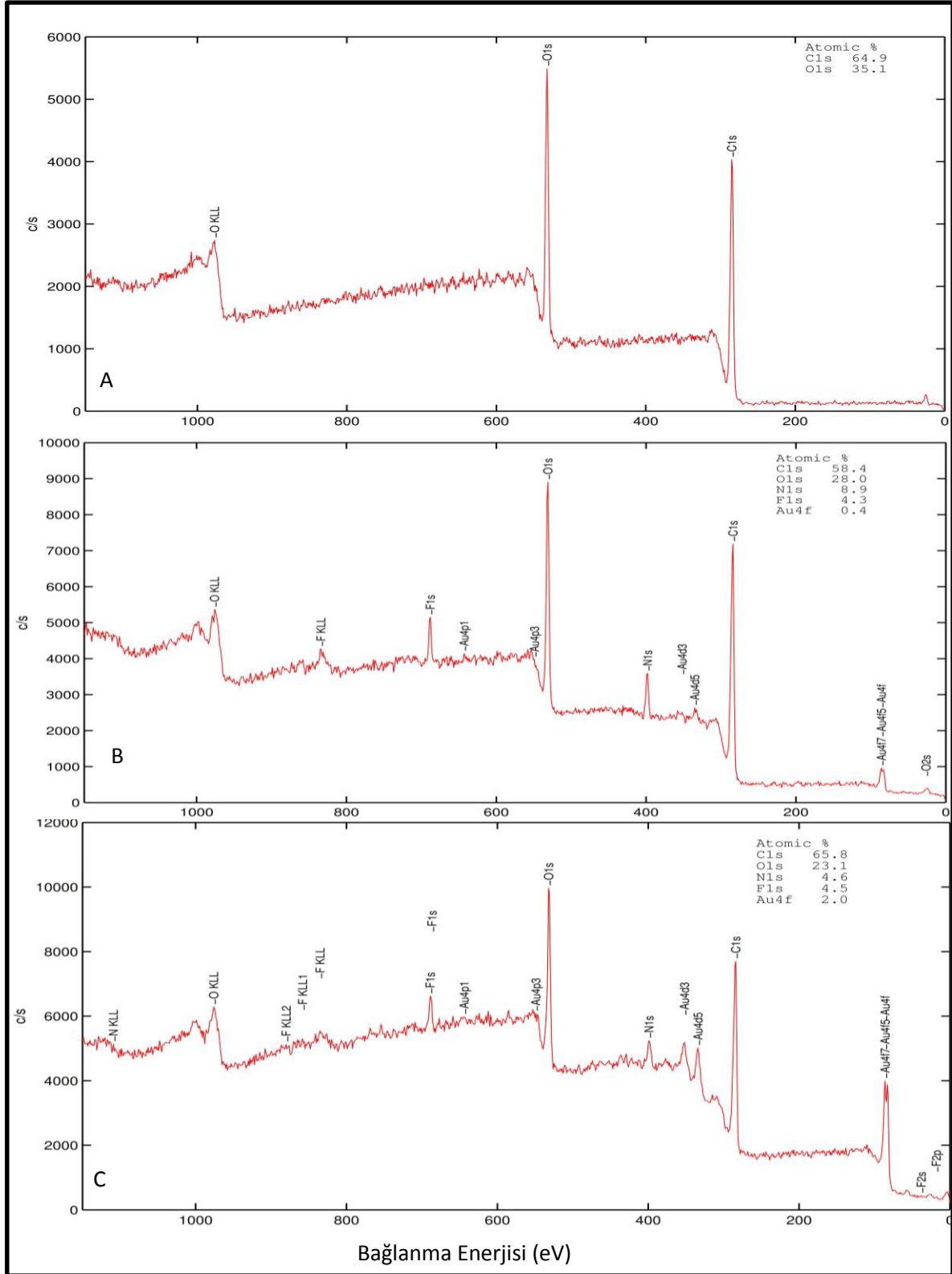
Miktarca iki kat altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyindeki altını görebilmek adına mikropartiküle EDX ile ölçülmüştür. Şekil 7.11.'de yer alan grafikte taranan mikropartikül yüzeyinde karbon, amin, oksijen ve altın olduğunu görülmektedir. Altının atomik olarak yüzdesi 0,4'tür. Bu da yaklaşık olarak Şekil 7.8.'deki ölçümün iki katıdır.



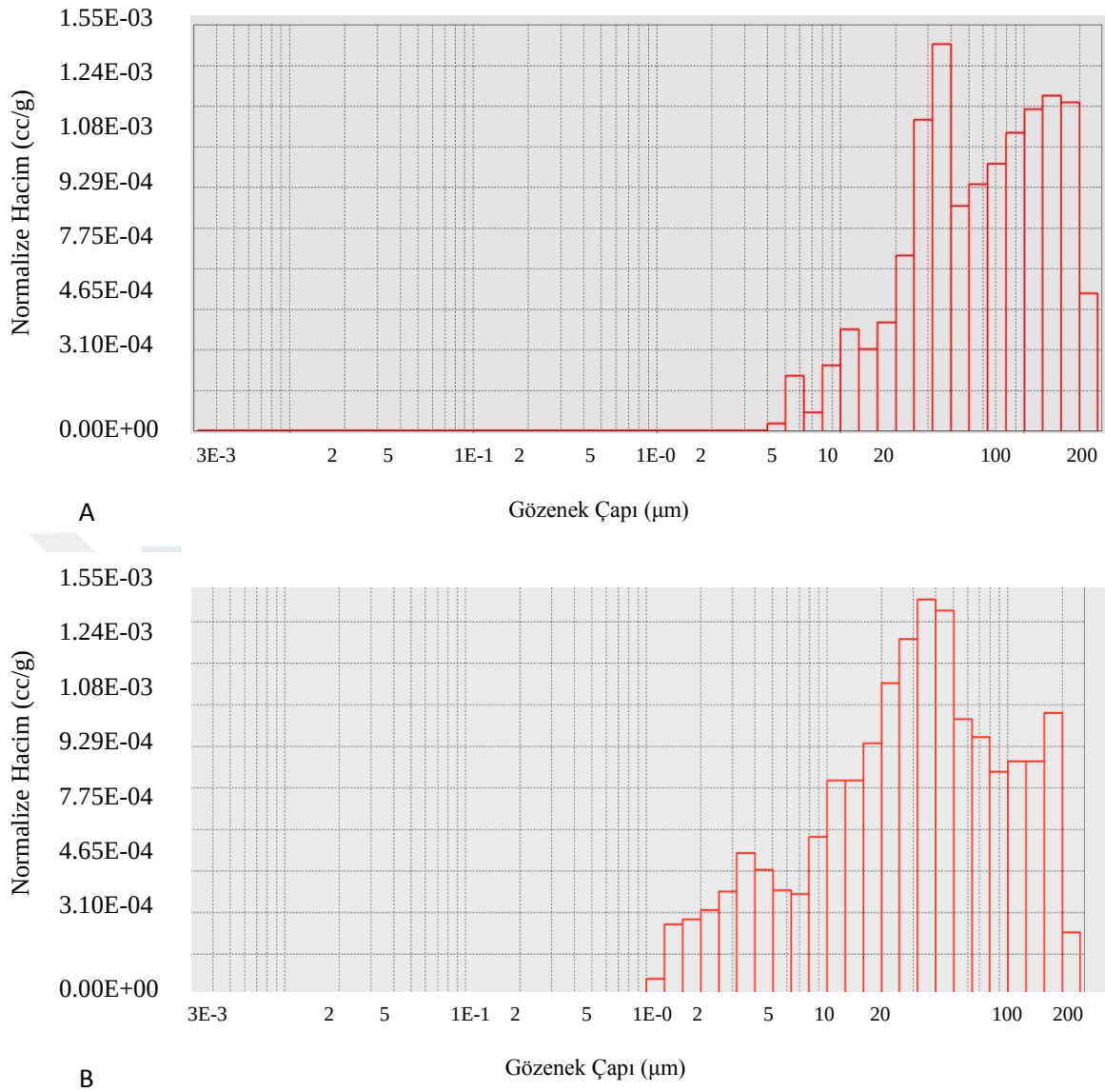
Element	Ağırlık %	Atomik %	Net İnt.	Hata %
C	52,24	61,34	621,09	5,68
N	8,45	8,51	17,9	15,24
O	33,75	29,75	232,23	10,69
Au	5,56	0,4	15,24	36,28

Şekil 7.11. Altın nanopartikül miktarı iki katına çıkarıldığında poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküllerin EDX analizi sonuçları.

Miktarca iki kat altın nanopartikül bağlanmış Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün yüzeyindeki altını miktarını daha net anlamak için PHI marka 5000 VersaProbe modeli X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Şekil 7.12.'de yer alan grafikler kıyaslandığında altın miktarındaki artış EDX'e paralel şekilde gözlemlenmiştir.



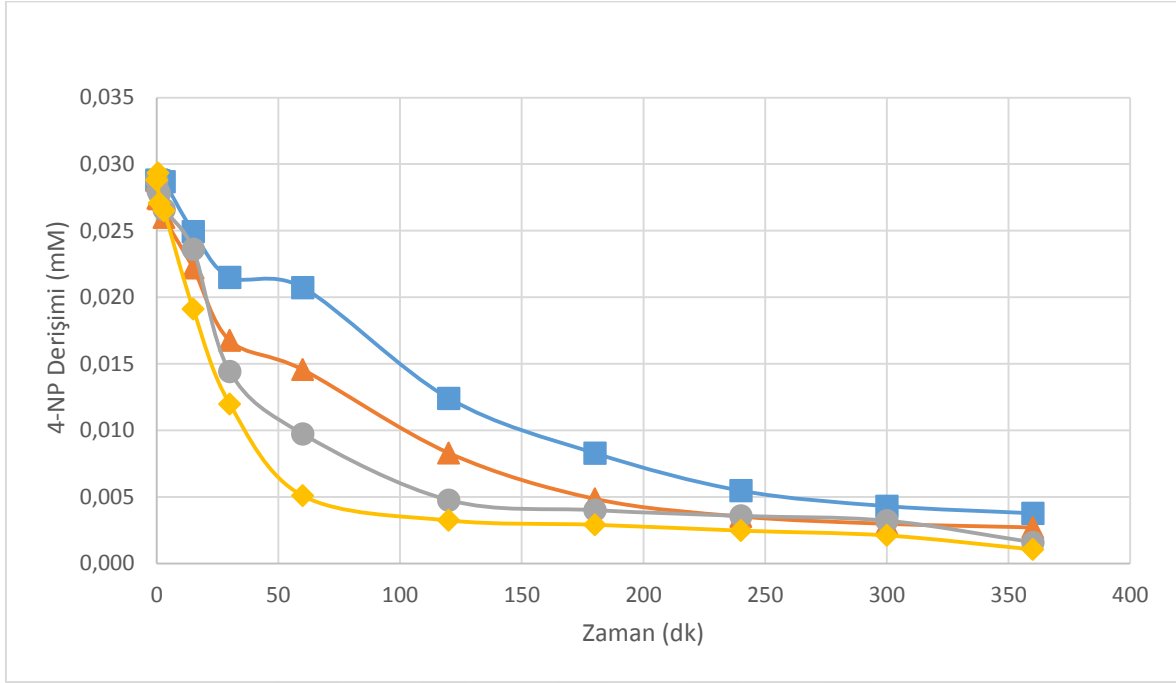
Şekil 7.12. XPS ölçümü sonuçları A-) Çıplak poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller, B-) 1x Altın nanopartikül bağlı poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller C-) 2x Altın nanopartikül bağlı poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller



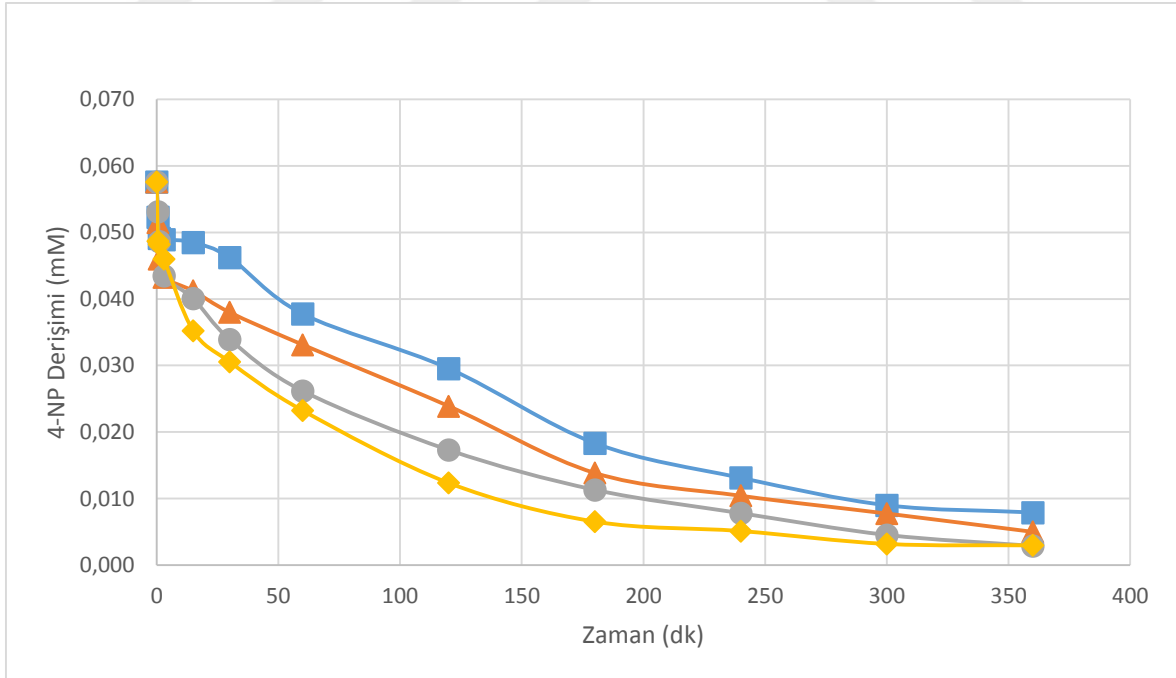
Şekil 7.13. Civa porozimetrisi sonuçları A-) Çıplak poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller, B-) 1x Altın nanopartikül bağlı poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller

Partiküller için Quantachrome Corporation marka Poremaster 60 model civa porozimetre cihazı ile degaz için azot gazı kullanılarak yüksek basınçta gözenek boyutu dağılımı analizi yapılmıştır. Şekil 7.13.'de verilen civa porozimetrisi ölçümleri 0,982 PSI ile 54845,668 PSI basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Partiküllerde 5 μm ile 200 μm arasında değişen gözenek çapları dağılımı gözlemlenirken ağırlıklı olarak 20 ile 50 μm arasındadır. Öte yandan altın nanopartikül bağlı mikropartiküllerde gözenek çapı 1 μm'ye kadar düşmektedir.

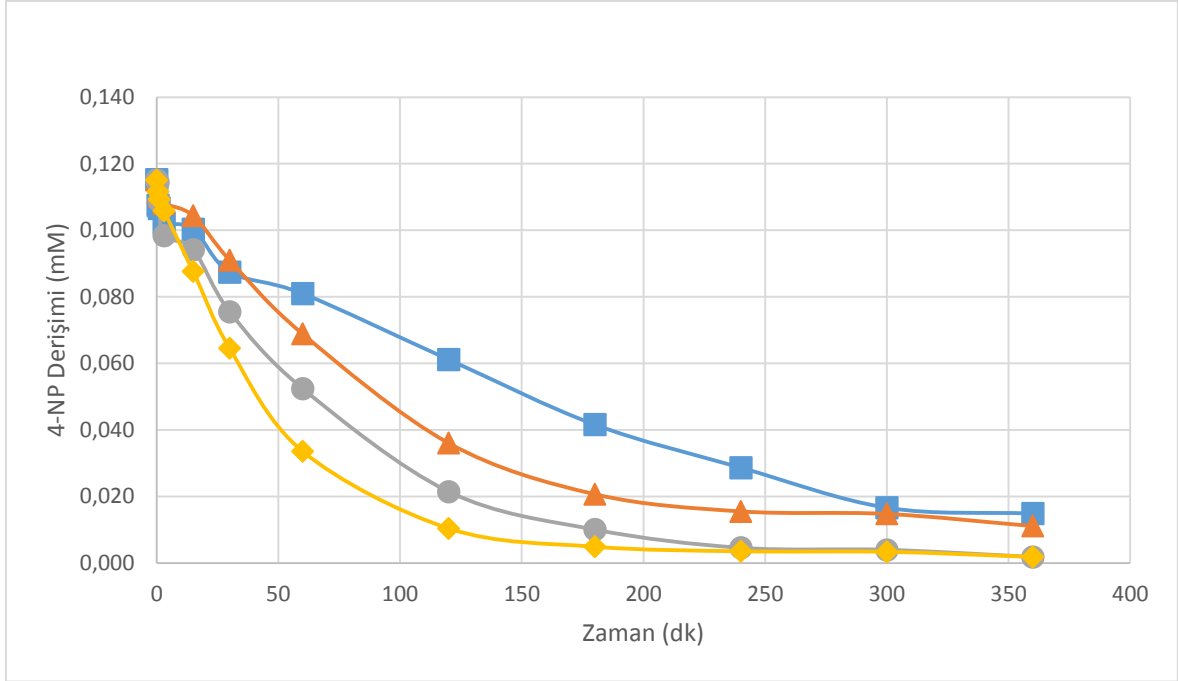
7.2. 4-NP'nin Bozunma Verileri



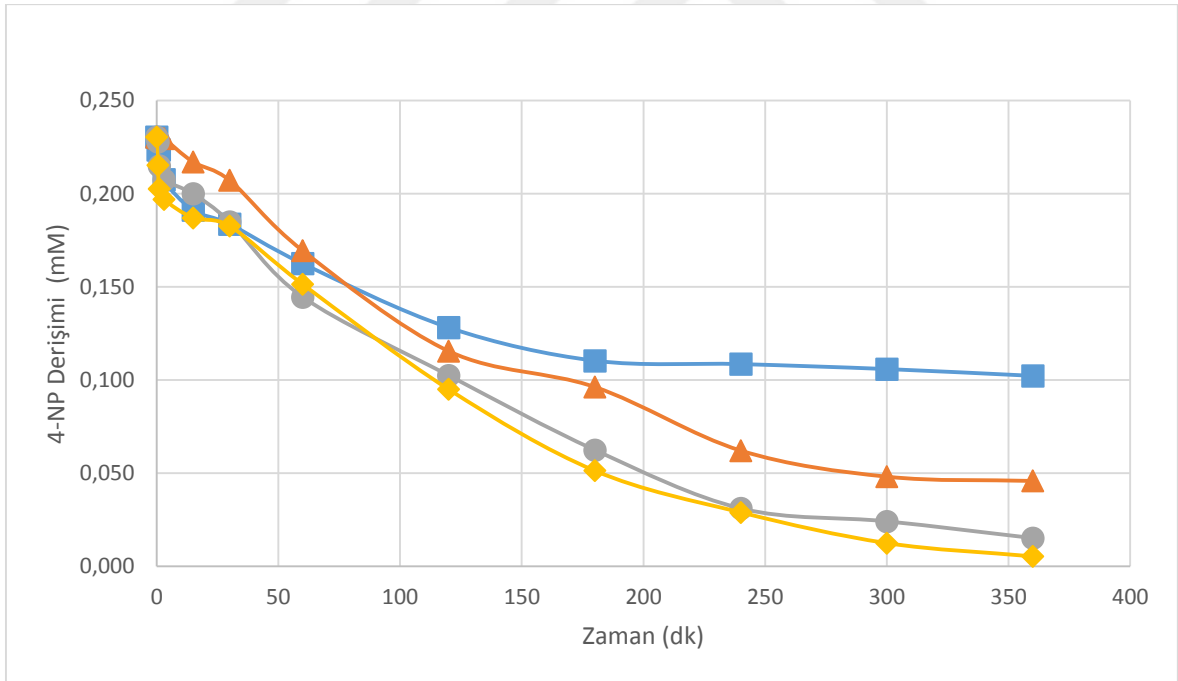
Şekil 7.14. 0,0288 mM başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerindeki zamana bağlı bozunması.



Şekil 7.15. 0,0576 mM başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerindeki zamana bağlı bozunması.



Şekil 7.16. 0,1152 mM başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerdeki zamana bağlı bozunması.



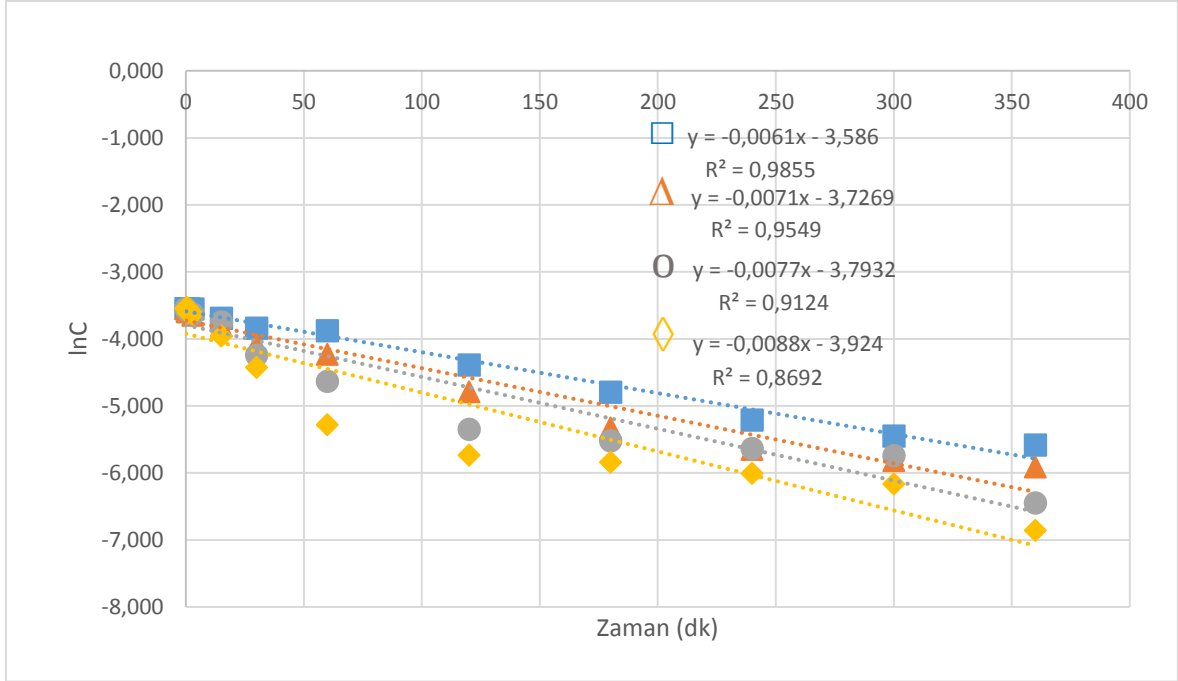
Şekil 7.17. 0,2304 Mm başlangıç derişimine sahip 4-NP çözeltisinin farklı katalizör derişimlerdeki zamana bağlı bozunması

T_0 anı NaBH_4 /4-NP tepkimesine henüz katalizör ilave edilmediği andaki sonucu göstermektedir. Farklı örnekler farklı dalga boylarını absorblamaktadır. 4-NP için bu dalga boyu 400 nm'dir. Okumalar bu değerde yapılmıştır.

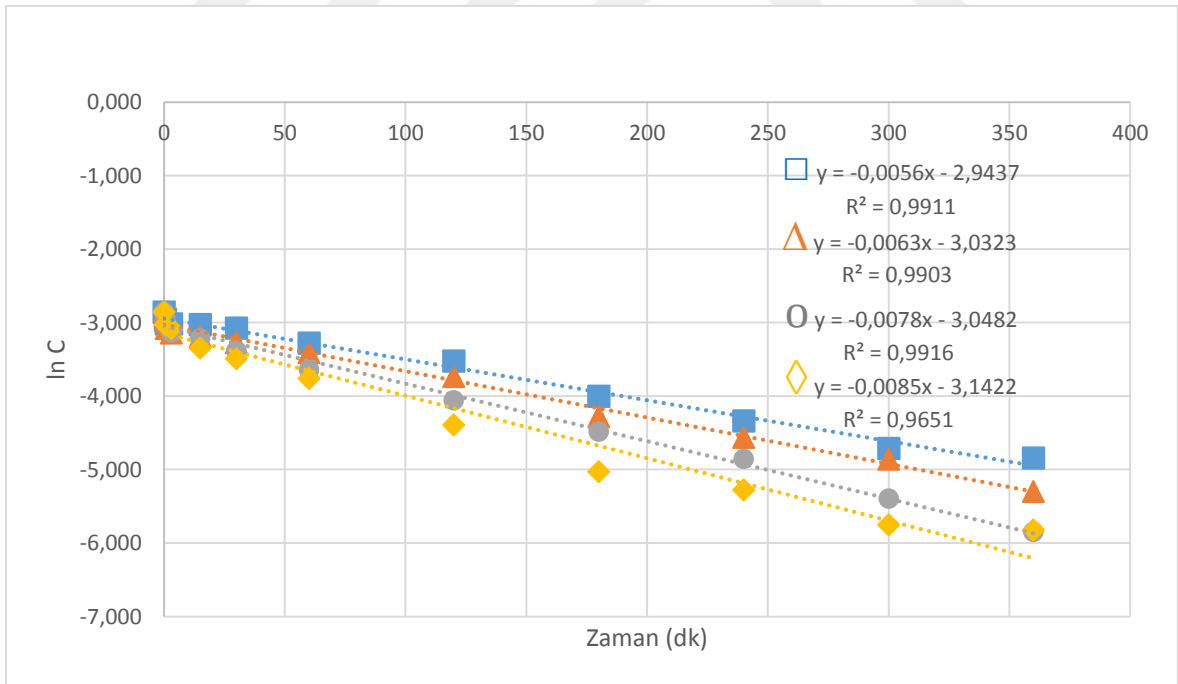
0,0288mM ile en düşük başlangıç derişiminde (Şekil 7.14.) zamana karşı derişimi gösteren eğriler arasındaki mesafe ilk 60 dakikada maksimumdur. Fark zamanla azalarak tüm fenolün bozunması ile birlikte kapanmıştır. Kinetik olarak birinci dereceden ilerleyen bu tepkimede tepkime hızını etkileyen faktörlerden 4-NP'ün başlangıç derişimi düşük olduğunda, tepkimenin hızının katalizör derişimi ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında derişimin etkisi minimize edildiğinde katalizör miktarının etkisi daha açık bir şekilde görülür.

Öte yandan, Şekil 7.15., 7.16. ve 7.17. incelendiğinde zamana karşı 4-NP derişimini gösteren eğrilerin; Şekil 7.14.'deki eğrilerden farklı olduğu görülür. En temelde 4-NP'ün başlangıç derişimi arttığında, bozunma miktarlarını gösteren eğriler arasındaki mesafenin ilk saatlerde Şekil 7.14.'deki durumun tersine azaldığı gözlemlenmiştir. Sonraki saatlerde bozunma miktarlarını gösteren bu eğriler arasındaki mesafe artmıştır. Bu durumda tepkimenin ilk saatlerinde katalizör derişiminin tepkime hızı üzerindeki etkisi belirgin bir şekilde gözlenmezken, ilerleyen saatlerde katalizör derişimi ile tepkime hızının doğru orantılı olduğu görülmüştür.

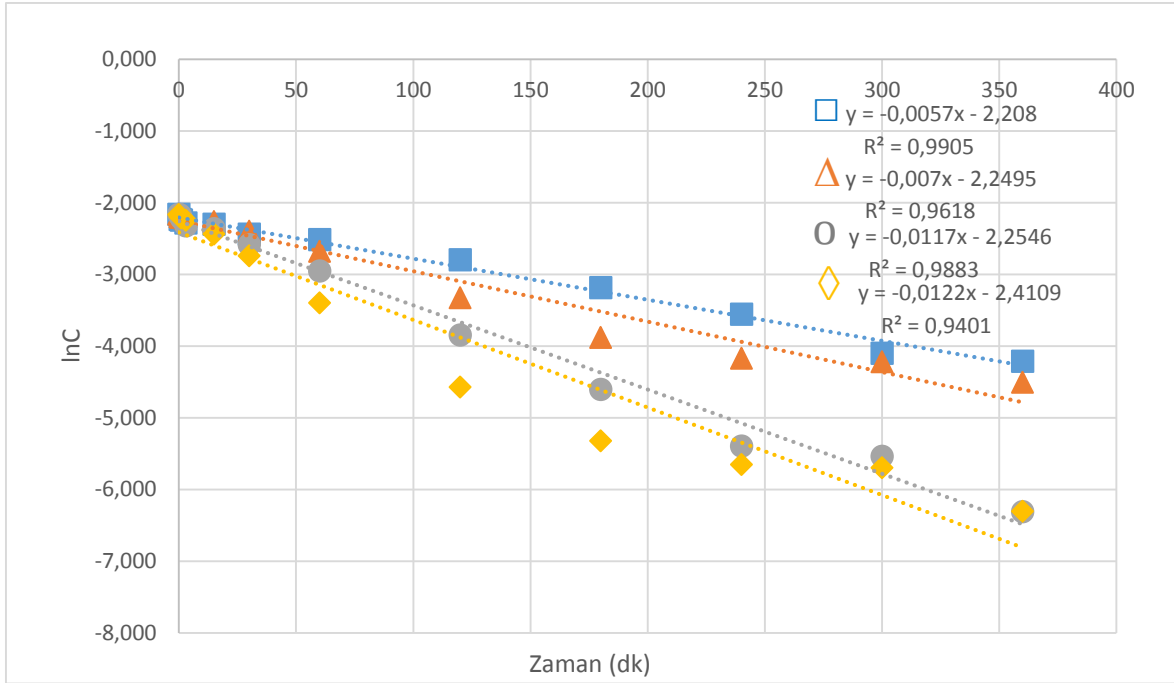
Birinci dereceden tepkime hız ifadesine göre Şekil 7.18. - 7.21. grafikleri çizilmiştir. Şekil 7.18.' da görüldüğü gibi 4-NP derişimi logaritmasının zamana bağlı grafiğinde hesaplanan eğim değerleri katalizör miktarıyla ters orantılıdır ve eğimler sayısal olarak birbirine yakındır. Öte yandan, Şekil 7.19., 7.20. ve 7.21. incelendiğinde yine benzer şekilde katalizör miktarına ters orantılı olan eğim değerleri hesaplanırsa da, bu kez eğimlerin sayısal değerleri arasındaki fark çok daha yüksektir. Bu sonuçlar Şekil 7.14. - 7.16.'de gözlemlenen değişimlerin bir sağlamasını vermektedir.



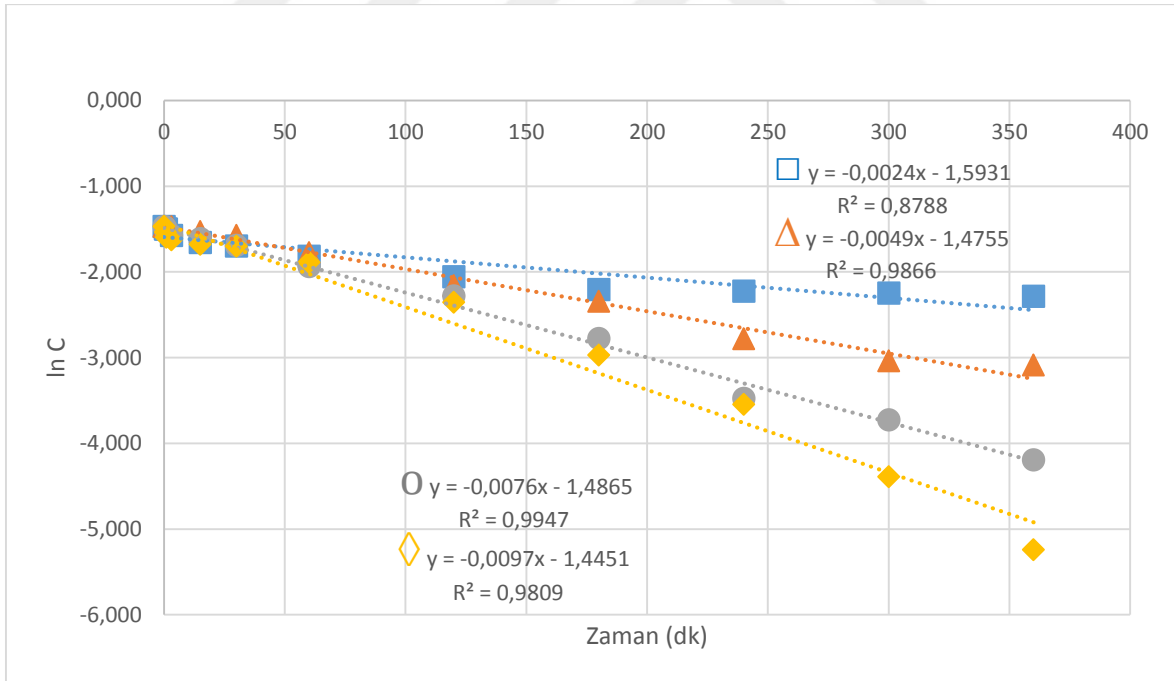
Şekil 7.18. 0,0288 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerindeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağlı grafiğı.



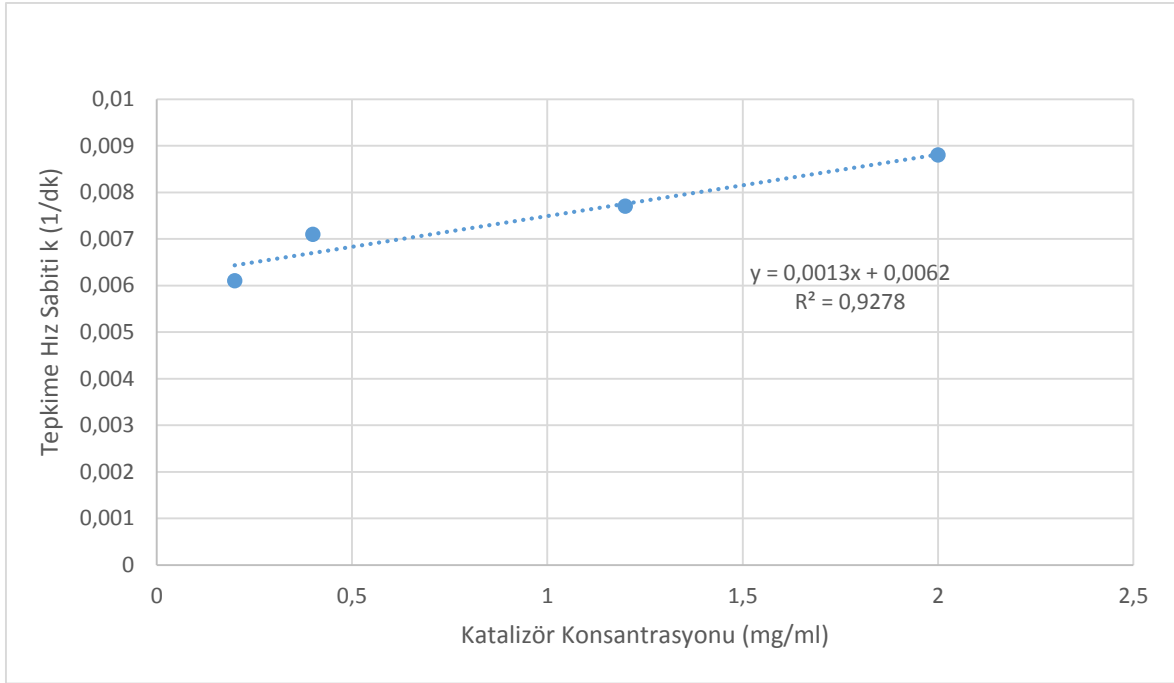
Şekil 7.19. 0,0576 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerindeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağlı grafiğı.



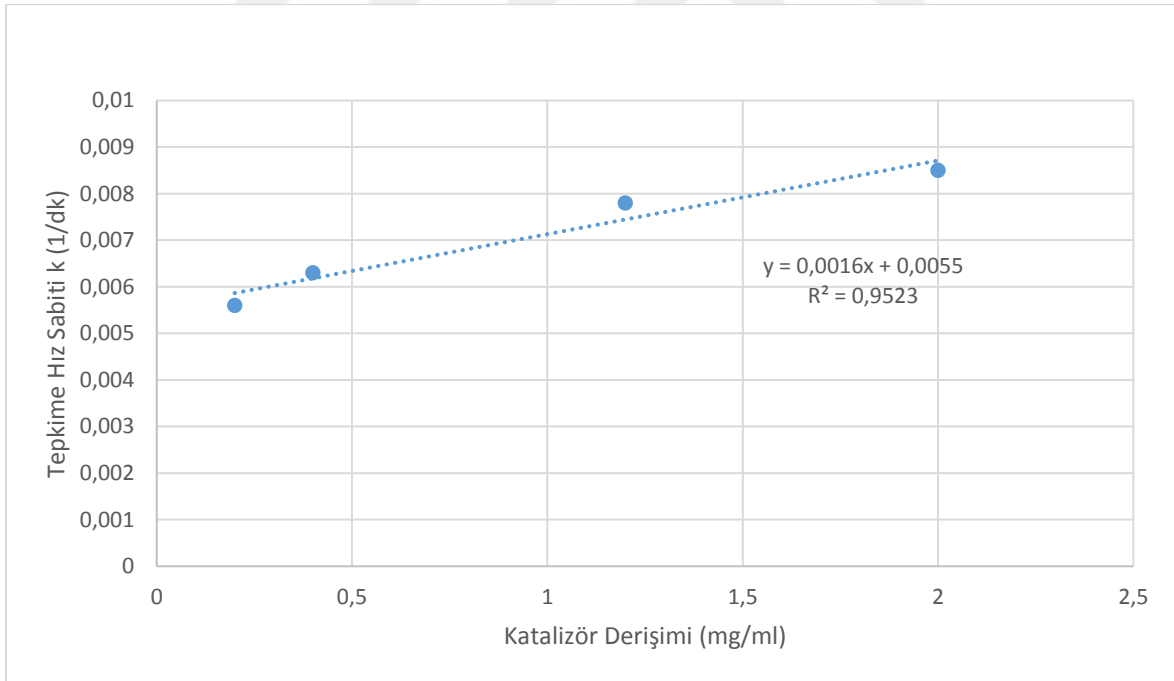
Şekil 7.20. 0,1152 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerindeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağlı grafiğı.



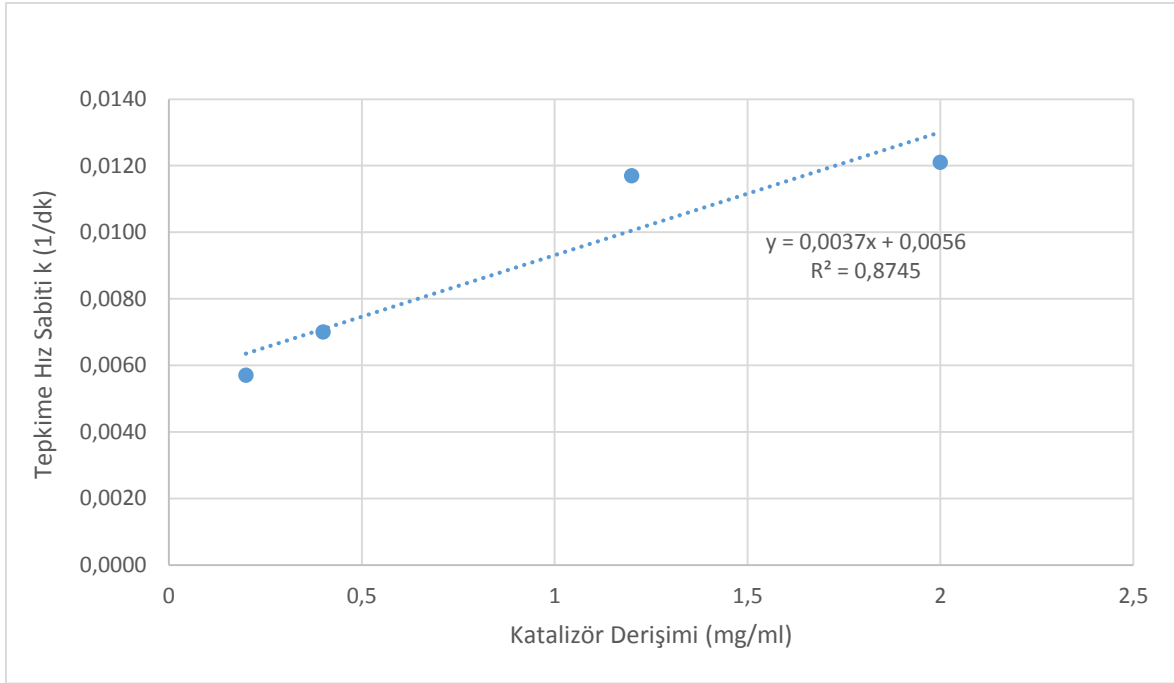
Şekil 7.21. 0,2304 mM 4-NP başlangıç derişimindeki çözelti için farklı katalizör derişimlerindeki 4-NP derişimi logaritmasının, zamana bağlı grafiğı.



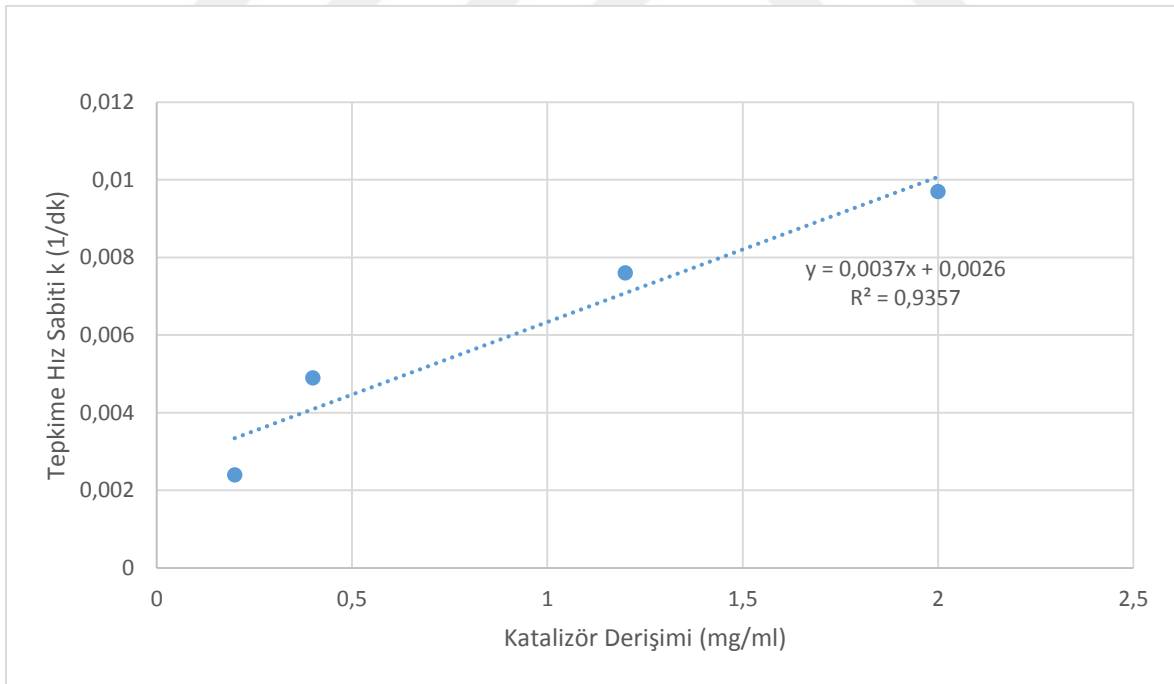
Şekil 7.22. 0,0288 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağlı grafiğı.



Şekil 7.23. 0,0576 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağlı grafiğı.



Şekil 7.24. 0,1152 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağılı grafiğı.



Şekil 7.25. 0,2304 mM başlangıç derişiminde 4-NP'ün bozunma tepkimeleri için hesaplanan hız sabitlerinin, katalizör derişimine bağılı grafiğı.

Çizelge 7.2. Tepkime hız sabiti - 4-NP derişimi arasındaki ilişki.

4-NP Konsantrasyonu (mM)	a (1/dk)	b (ml/mg.dk)
0,0288	0,0062	0,0013
0,0576	0,0055	0,0016
0,1152	0,0056	0,0037
0,2304	0,0026	0,0037

Verileri daha iyi analiz etmek için lineer model uygulanmıştır. Şekil 7.18. - 7.21.'da elde edilen doğruların eğimlerinde tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 7.22. – 25.'de hesaplanan bu hız sabitleri katalizör derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun ($k = a + bx$) eğim ve kesim noktalarından hesaplanan katsayılar ile 4-NP derişimi arasındaki ilişki Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

4-NP derişiminin artmasıyla birlikte a'nın azaldığı görülmektedir. Tepkimede 0,0288 mM ve 0,0576 mM 4-NP kullanıldığında b birbirine yakın değerler alır. Tepkimede 0,1152 mM ve 0,2304 mM 4-NP kullanıldığında ise b'nin aynı değeri verdiği hesaplanmıştır. Genel olarak 4-NP derişimi arttıkça b artar.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma canlılarda toksik etki oluşturan bir kirletici türü olan 4-NP' ün sulardan uzaklaştırılması için yapılmıştır. Var olan klasik arıtma yöntemlerinin uygulamada zaman alıcı, maliyetli ve tekrar kullanıma uygun olmadığı görülmüştür. Son yıllarda hızla gelişme gösteren mikroteknolojiden ve nanoteknolojiden bu alanda da yararlanılabileceği düşünülmüş, yapılan literatür araştırmaları altın nanopartiküllerin suda bulunan 4-NP ün bozunması tepkimesinde etkin bir katalizör olarak işlev gördüğünü göstermiştir. Altın nanopartiküllerin destek bir polimer mikro partikülün üzerine bağlanarak kullanılmasının daha efektif sonuç vereceği düşünülmüştür. Bu amaçla öncelikle altın nanopartikülleri taşıyacak olan Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Gözenekli bir yapıya sahip mikropartiküllere, altın nanopartiküllerin elektrostatik kuvvetle bağlandığı düşünülmektedir. Polimer mikropartikül üzerinde fonksiyonel bir grup oluşturarak daha fazla altın nanopartikül bağlamak amacıyla ligand olarak etilen diamin kullanılmıştır. Altın nanopartiküllerin sentezinde turkevich yöntemi uygulanmıştır. Aminlenmiş Poli(GMA-co-EDMA) mikropartiküller altın nanopartikülle kaplanmıştır. Elde edilen polimer destekli nanokatalizörler farklı derişimlerde 4-NP içeren suların arıtımında kullanılmıştır. Alınan sonuçlar altın nanokatalizör miktarı arttıkça bozunan 4-NP miktarının da arttığını göstermektedir. Şekil 7.14.'de deney sistematığı içerisinde 0,0288mM ile en düşük derişime sahip 4-NP çözeltisinin farklı miktarlardaki katalizörler kullanılarak zamanla bozunması gösterilmiştir. Bu grafik karşılaştırmalı olarak Şekil 7.15. - 7.17. birlikte incelendiğinde zamana karşı 4-NP derişimini gösteren eğrilerin; Şekil 7.14.'deki eğrilerden farklı olduğu görülür. Öncelikle 4-NP'ün başlangıç derişimi arttığında, bozunma miktarlarını gösteren eğriler arasındaki mesafenin ilk saatlerde Şekil 7.14.'deki durumun tersine azaldığı gözlemlenmiştir. Bozunma miktarları arasındaki zamana bağlı bu değişim, diğer bir deyişle tepkime hızı değişimlerini anlamak için birinci dereceden tepkime kinetiğinden yararlanmak gerektiğini göstermektedir. Şekil 7.18.' da görüldüğü gibi 4-NP derişimi logaritmasının zamana bağlı grafiğinde hesaplanan eğim değerleri katalizör miktarıyla ters orantılıdır ve eğimler sayısal olarak birbirine yakındır.

Öte yandan, Şekil 7.19. - 7.21. incelendiğinde yine benzer şekilde katalizör miktarına ters orantılı olan eğim değerleri hesaplanırsa da, bu kez eğimlerin sayısal değerleri arasındaki fark çok daha yüksektir. Bu sonuçlar Şekil 7.14. - 7.16.'de gözlemlenen değişimlerin bir sağlamasını vermektedir.

Sonuç olarak, Poli(GMA-co-EDMA) mikropartikülün sahip olduğu gözenekli yapı sayesinde altın nanopartiküllerin yüzeye iyi yerleştiği ve nanopartikül miktarının arttırılabileceği gözlemlenmiştir. Ayrıca, katalizör miktarının etkisi deney sonuçlarında açıkça görülmektedir. Buna ek olarak 0,2 mM 4-NP derişimine kadar yüksek derişimlerde de giderimin olduğu görülmektedir. Polimer destekli altın nanopartikül bağı katalizörlerin tekrar tekrar kullanılabilmesi, yöntemin ekonomik ve kolay uygulanabilir olması bu çalışmayı literatürde geçen benzer çalışmalardan farklı kılar (Kujawski vd., 2004), (Woodard vd., 2006), (Gupta ve Ali, 2013), (Huck ve Sozański, 2011). Kesikli sistem ile gerçekleştirilen bu deneylerde elde edilen başarılı sonuçlar daha ileri araştırmaların yapılabileceğini göstermiştir. Gelecek çalışmalarda elde edilen polimer destekli altın nanokatalizörlerin sürekli bir sistemle test edilmesiyle daha verimli sonuçlara ulaşılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acartürk, F., 2009, Reaksiyon Kinetiği ve Stabilité. Modern Farmasötik Teknoloji, Türk Eczacıları Birliği Akademi Yayınları. 1.
- Aktan, E., 2018. "Ağır Metaller Ölümcül Olabilir."
- Araújo, R. S., Alves, M. d. G., Condesso de Melo, M. T., Chrispim, Z. M. P., Mendes, M. P. vd., 2015, Water resource management: A comparative evaluation of Brazil, Rio de Janeiro, the European Union, and Portugal. Science of The Total Environment 511(Supplement C): 815-828.
- Avcu, F., 2010, Atık Sulardaki Fenolün Elektrooksidasyon ile Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aytaş, B., 2008, Farklı Adsorbanlar ile Sulu Çözeltilerden Klorofenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bódalo, A., Gómez, E., Hidalgo, A. M., Gómez, M., Murcia, M. D. vd., 2009, Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. Desalination 245(1): 680-686.
- Brambilla, D., Le Droumaguet, B., Nicolas, J., Hashemi, S. H., Wu, L.-P. vd., 2011, Nanotechnologies for Alzheimer's disease: diagnosis, therapy, and safety issues. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 7(5): 521-540.
- Budak, H., 2004, Hollow Fiber Membran Biyoreaktörde Aerobik Şartlarda Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- CDC, 2001, National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Centers for Disease Control.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, J., Niu, J. ve Sun, L., 2013, 5.13 - Water Resources of Mainland China A2 - Pielke, Roger A. Climate Vulnerability. Oxford, Academic Press: 195-211.
- Çaylak, E., 2007, Ucuz Adsorban Kullanımıyla Sulardan Cr (VI), Fenol ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çiçek, H., 2005, Atık Sulardan Fenol Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çiner, F. ve Sağlamtimur, N. D.-. 2017, Pure-H₂O, Niğde Üniversitesi.
- Dean, J. R., 2009, Extraction Techniques in Analytical Sciences, Wiley.p.38-39
- Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C. vd., 2005, Türkiye'de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongre. Ankara.
- Demiray, N., 2006, Sintine Sularından Kaynaklanabilecek Deniz Kirliliğinin Değerlendirilmesi Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Duman, O., 2012, Doğal Nanokiller ile Atıksulardan Zn² ve Pb² Ağır Metallerinin Giderilmesi Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- El-Temsah, Y. S., Sevcu, A., Bobcikova, K., Cernik, M. ve Joner, E. J., 2016, DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil. Chemosphere 144: 2221-2228.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Emmelin, L. ve Cherp, A., 2016, National environmental objectives in Sweden: a critical reflection. *Journal of Cleaner Production* 123(Supplement C): 194-199.
- Ganbold, B., 2005, Aktif Karbon ve İyon Değiştiriciler Kullanılarak Sudan Fenol Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Genç, N., 2007, Atık Su ve Arıtma Çamurlarının Biyolojik Parçalanabilirliğinin Geliştirilmesinde Ön Arıtımın Önemi.
- Gommersall, L., Shergill, I. S., Ahmed, H. U., Hayne, D., Arya, M. vd., 2007, Nanotechnology and Its Relevance to the Urologist. *European Urology* 52(2): 368-375.
- Gross, M., 2001, *Travels to the Nanoworld: Miniature Machinery in Nature and Technology*. Cambridge, Perseus Publishing
- Gupta, V. K. ve Ali, I., 2013, Chapter 7 - Wastewater Treatment by Biological Methods. *Environmental Water*: 179-204.
- Gümüş, D., 2007, Elektrokimyasal Oksidasyon Yöntemi ile Fenol ve 4-Klorofenol Giderimi Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Halkos, G. E., Stern, D. I. ve Tzeremes, N. G., 2016, Population, economic growth and regional environmental inefficiency: evidence from U.S. states. *Journal of Cleaner Production* 112(Part 5): 4288-4295.
- Hanh, T. T., Van Phu, D., Thu, N. T., Quoc, L. A., Duyen, D. N. B. vd., 2014, Gamma irradiation of cotton fabrics in AgNO₃ solution for preparation of antibacterial fabrics. *Carbohydrate Polymers* 101(Supplement C): 1243-1248.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- He, X. ve Hwang, H.-M., 2016, Nanotechnology in food science: Functionality, applicability, and safety assessment. *Journal of Food and Drug Analysis* 24(4): 671-681.
- Hintscho, N., Petrik, L., Nechaev, A., Titinchi, S. ve Ndungu, P., 2014, Photo-catalytic activity of titanium dioxide carbon nanotube nano-composites modified with silver and palladium nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 156-157(Supplement C): 273-283.
- Huck, P. ve Sozański, M., 2011, 3.16 - Chemical Basis for Water Technology A2 - Wilderer, Peter. *Treatise on Water Science*. Oxford: 429-469.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. ve Gönüllü, M. T., 2007, Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. *TÜRKAY 2007, AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Endüstri Müh. Bölümü, .
- Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y. ve Guo, Q.-X., 2003, Studies on the extraction of phenol in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 101(2): 179-190.
- Jin, P., Chang, R., Liu, D., Zhao, K., Zhang, L. vd., 2014, Phenol degradation in an electrochemical system with TiO₂/activated carbon fiber as electrode. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(2): 1040-1047.
- Jordan, W., van Barneveld, H., Gerlich, O., Kleine-Boymann, M. ve Ullrich, J., 2002, Phenol, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*
- Karim, K. ve Gupta, S. K., 2001, Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology* 80(3): 179-186.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karim, K. ve Gupta, S. K., 2003, Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions. *Water Research* 37(12): 2953-2959.
- Kayserili, Z., 2011, Karbon Nanotüpler ile Bazı Fenol Bileşiklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kim, B.-N., Cho, S.-C., Kim, Y., Shin, M.-S., Yoo, H.-J. vd., 2009, Phthalates Exposure and Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder in School-Age Children. *Biological Psychiatry* 66(10): 958-963.
- Kokura, S., Handa, O., Takagi, T., Ishikawa, T., Naito, Y. vd., 2010, Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 6(4): 570-574.
- Kuhn, P., Antonietti, M. ve Thomas, A., 2008, Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*.
- Kujawski, W., Warszawski, A., Ratajczak, W., Porbski, T., Capała, W. vd., 2004, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. *Desalination* 163(1): 287-296.
- Lerner, U., Yacobi, T., Levy, I., Moltchanov, S. A., Cole-Hunter, T. vd., 2015, The effect of ego-motion on environmental monitoring. *Science of The Total Environment* 533(Supplement C): 8-16.
- Leus, K., Folens, K., Nicomel, N. R., Perez, J. P. H., Filippousi, M. vd., 2018, Removal of arsenic and mercury species from water by covalent triazine framework encapsulated γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, S., 2017, Chapter 2 - Fundamentals of Reaction Kinetics. Reaction Engineering. Boston, Butterworth-Heinemann: 25-93.
- Liang, M., Wang, L., Su, R., Qi, W., Wang, M. vd., 2013, Synthesis of silver nanoparticles within cross-linked lysozyme crystals as recyclable catalysts for 4-nitrophenol reduction. *Catalysis Science & Technology* 3(8): 1910-1914.
- Lim, M., Son, Y. ve Khim, J., 2014, The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A. *Ultrasonics Sonochemistry* 21(6): 1976-1981.
- Liu, H., Jia, Z., Ji, S., Zheng, Y., Li, M. vd., 2011, Synthesis of TiO₂/SiO₂@Fe₃O₄ magnetic microspheres and their properties of photocatalytic degradation dyestuff. *Catalysis Today* 175(1): 293-298.
- Madou, M., 2002, Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization. Boca Raton, CRC Press
- Makwana, S., Choudhary, R., Dogra, N., Kohli, P. ve Haddock, J., 2014, Nanoencapsulation and immobilization of cinnamaldehyde for developing antimicrobial food packaging material. *LWT - Food Science and Technology* 57(2): 470-476.
- Martinez, C. J. ve Clark, M. W., 2015, Reclaimed Water and Florida's Water Reuse Program.
- Mei, L., Zhang, Z., Zhao, L., Huang, L., Yang, X.-L. vd., 2013, Pharmaceutical nanotechnology for oral delivery of anticancer drugs. *Advanced Drug Delivery Reviews* 65(6): 880-890.
- Narayanan, K. B. ve Sakthivel, N., 2010, Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in Colloid and Interface Science* 156(1): 1-13.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Niska, K., Zielinska, E., Radomski, M. W. ve Inkielewicz-Stepniak, I., 2017, Metal nanoparticles in dermatology and cosmetology: Interactions with human skin cells. Chemico-Biological Interactions.
- Noor-Evans, F., Peters, S. ve Stingelin, N., 2012, 7 - Nanotechnology innovation for future development in the textile industry A2 - Horne, L. New Product Development in Textiles, Woodhead Publishing: 109-131.
- Özbolat, G. ve Tuli, A., 2016, Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri Arşiv Kaynak Tarama Dergisi Archives Medical Review Journal.
- Özdemir, M. D., 2012. "Su Kirliliği ve Kaynakları | Ekoloji."
- Özsoy, F., 2010, Dichlorvos, Malathion ve Cypermethrinin Karaciğer Dokusunda LC-MS-MS ile Tayini Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, Fen Bilimleri Anabilim Dalı.
- Podeh, M. R. H., Bhattacharya, S. K. ve Qu, M., 1995, Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. Water Research 29(2): 391-399.
- Qu, S., Gong, M. ve Dong, H., 2013, A Water Management Strategy based on Efficient Prediction and Resource Allocation. IERI Procedia 4(Supplement C): 224-230.
- Rawtani, D., Khatri, N., Tyagi, S. ve Pandey, G., 2018, Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. Journal of Environmental Management 206: 749-762.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Reddy, A. V. B., Yusop, Z., Jaafar, J., Reddy, Y. V. M., Aris, A. B. vd., 2016, Recent progress on Fe-based nanoparticles: Synthesis, properties, characterization and environmental applications. Journal of Environmental Chemical Engineering 4(3): 3537-3553.
- Rennie, J., 1996, Key Technologies for the 21st Century, W.H. Freeman & Company
- Roth, C., 2016, Malzeme Güvenlik Bilgi Formu.
- Rubio, M. A., Lissi, E., Herrera, N., Pérez, V. ve Fuentes, N., 2012, Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile. Chemosphere 86(10): 1035-1039.
- Saçak, D. D. M., 1993, Kimyasal Kinetik, A.Ü.F.F.
Döner Sermaye işletmesi Yayınları No:17
- Samsunlu, A., 2011, Atık Suların Arıtılması, Birsen Yayınevi
- Sarıhan, A., 2013. "Metilen Mavisi."
- Schmitz, K. S., 2017, Chapter 15 - Reaction Rates and Mechanisms. Physical Chemistry. Boston, Elsevier: 695-760.
- Subramani, K. ve Ahmed, W., 2012, Chapter 1 - Nanotechnology and the Future of Dentistry. Emerging Nanotechnologies in Dentistry. Boston, William Andrew Publishing: 1-14.
- Surekha, K. ve Sundararajan, S., 2015, 4 - Self-cleaning glass A2 - Aliofkhazraei, Mahmood. Anti-Abrasive Nanocoatings, Woodhead Publishing: 81-103.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thomas, W. J. ve Crittenden, B., 1998, 2 - Adsorbents. Adsorption Technology & Design. Oxford, Butterworth-Heinemann: 8-30.
- TİTCK, T. İ. v. T. C. K., 2015, Kozmetik Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, Resmi Gazete. Sayı : 29417
- Tremblay, A. Y., Peng, H. ve Veinot, D. E., 2002, Design and Performance of an Inorganic MF/Polymeric UF Hybrid System for the Treatment of a Difficult Waste Stream Containing Both Colloidal and Micron Sized Particles. Desalination 149: 151-152.
- Tro, N. J., 2016, Chemistry: A Molecular Approach, Global Edition
- Turan, B., 2009, Bazı Organik Kirliliklerin Yüzey Aktif Madde Modifiye Edilmiş Killerle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- UNESCO, 2014, The United Nations World Water Development Report – N° 5 - 2014: Water and Energy – vol. 1; Facing the challenges – vol. 2.
- van Herk, A. M. ve Gilbert, R. G., 2013, Emulsion Polymerisation. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation.
- Woodard, amp ve Curran, I., 2006, 7 - Methods for Treating Wastewaters from Industry. Industrial Waste Treatment Handbook (Second Edition). Burlington, Butterworth-Heinemann: 149-334.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2012, Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Yener, J. ve Aksu, Z., 1997, Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu. Tr. J. of Engineering and Environmental Science.
- Yigit, N., Civelekoglu, G., Harman, I., Koseoglu, H. ve Kitis, M., 2011, Effects of Various Backwash Scenarios on Membrane Fouling in a Membrane Bioreactor. Survival and Sustainability: Environmental concerns in the 21st Century. H. Gökçekus, U. Türker ve J. W. LaMoreaux. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 917-929.
- Yılmaz, E., Yetkin, M. ve Yıldız, Ş., 2009, Petrol ve Petrol Türevli Gemi Kaynaklı Atıksuların Bertaraf ve Yönetimi: İstanbul Örneği. TÜRKAY 2009, Türkiye'de Katı Atık Sempozyumu. Yıldız Teknik Üniversitesi Oditoryum ve Sergi Salonu, İstanbul.
- Yu, B. ve Meyyappan, M., 2006, Nanotechnology: Role in emerging nanoelectronics. Solid-State Electronics 50(4): 536-544.
- Yuan-Jie, L., Lin, L., Gui-Ling, W., Shuai, S. ve Yan-Ying, S., 2016, In-Situ Remediation of Lead-Zinc Polymetallic Mine Contaminated Soils by MnFe₂O₄ Microparticles. Soil and Sediment Contamination: An International Journal 25(3): 356-364.
- Zeng, T., Zhang, X., Wang, S., Ma, Y., Niu, H. vd., 2013, A double-shelled yolk-like structure as an ideal magnetic support of tiny gold nanoparticles for nitrophenol reduction. Journal of Materials Chemistry A 1(38): 11641-11647.
- Zhu, Y., Jin, R. ve Sun, Y., 2011, Atomically Monodisperse Gold Nanoclusters Catalysts with Precise Core-Shell Structure. Catalysts 1(1): 3-17.