T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO SİLİKA PARÇACIKLARIN KİTOSAN İLE KAPLANMASI VE ADSORBAN OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ

NAZIM ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ELÇİN DEMİRHAN YILMAZ

İSTANBUL, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANO SİLİKA PARÇACIKLARIN KİTOSAN İLE KAPLANMASI VE ADSORBAN OLARAK İNCELENMESİ

Nazım ÇELİK tarafından hazırlanan tez çalışması 19.03.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Kadriye KIZILBEY

İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi _____

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FYL-2018-3306 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisansım boyunca derslerimde, projelerimde, vermem gereken kararlarda en sonunda da tez çalışmamda her zaman beni destekleyen, yanımda olan, verdiği fikirlerle yeni yollar açan değerli hocam ve Tez Danışmanım Sayın Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ'a,

Üniversite eğitimim boyunca her konuda yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Burcu Didem ÇORBACIOĞLU, Doç. Dr. Nil BARAN ACARALI ve Araştırma Görevlisi Sinem ŞİMŞEK KEKEVİ başta olmak üzere saygı değer tüm Öğretim Üyelerine,

Hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen, her zaman doğru yolu gösterip verdiğim kararlara sonsuz güvenen, maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, kazandığım ve edindiğim her şeyde bana en çok katkıyı sağlayan çok değerli aileme,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca iş dahilinde ve haricinde ihtiyacım olan desteği, anlayışı ve yardımlarını esirgemeyen başta Sn. Onur Derici ve Sn. Altuğ Bayram olmak üzere tüm Şişecam ailesine,

Yaptığım tüm çalışmalarda desteğini esirgemeyen, bu çalışmalar boyunca her konuda yanımda olan, bu çalışmalarda değerli fikirlerini esirgemeyip yüksek lisansım boyunca yardımcı olan Ali Perk'e, Sevde Ata'ya ve tüm sevdiklerime,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mart, 2019

Nazım ÇELİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ ix

ŞEKİL LİSTESİ x

ÇİZELGE LİSTESİ xii

ÖZET xiii

ABSTRACT xv

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ VE NANO PARÇACIK ÜRETİMİ 4

2.1 Nanoteknoloji 4
2.1.1 Nano Parçacıklar ve Özellikleri 5
2.1.2 Nano Parçacık Üretimi İçin Genel Yaklaşımlar 7
2.1.2.1 Aşağıdan Yukarı (Bottom Up) Yaklaşımına Göre Nano Parçacık Üretim Yöntemleri 8
2.1.2.2 Yukardan Aşağı (Top Down) Yaklaşımına Göre Nano Parçacık Üretim Yöntemleri 10

BÖLÜM 3

NANO SİLİKA VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ 13

3.1 Silisyum Dioksit 13
3.2 Nano Silika 13

3.3 Nano Silika Üretim Yöntemleri 14
3.3.1 Kimyasal Teknikler 15
3.3.2 Fizikokimyasal Teknikler 17
3.3.3 Elektrokimyasal Teknikler 18
3.3.4 Fiziksel Teknikler 19

BÖLÜM 4

KİTOSAN VE METİL ORANJ 21

4.1 Kitosan 21
4.2 Metil Oranj 27
4.3 Kitosan ve Metil Oranj Etkileşimi 28

BÖLÜM 5

ADSORPSİYON 29

5.1 Adsorpsiyon Kinetiği 31
5.2 Adsorpsiyon İzotermleri 32
5.2.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi 32
5.2.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi 33
5.2.3 BET Adsorpsiyon İzotermi 34

BÖLÜM 6

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 36

BÖLÜM 7

MATERYAL VE METOT 41

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar 41
7.2 Malzeme Sentezi 42
7.2.1 İçi Boş Nano Silika Sentezi 42
7.2.2 İçi Boş Nano Silikanın Kitosan ile Kaplanması 43
7.3 Deney Düzeneği 44
7.4 Çalışmanın Faktörlerinin Planlanması 44
7.5 Yapılan Hesaplamalar 46

BÖLÜM 8

NANOPARÇACIKLARIN KARAKTERİZASYONU VE BULGULAR 48

8.1 Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterizasyonu 48
8.2 Kitosan Kaplanmış Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonu 52
8.2.1 Kitosan Kaplı Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Modelinin İncelemesi 52
8.2.2 Kitosan Kaplı Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Metodu ile Tasarlanması ve Model Denklemin Elde Edilmesi 53

8.2.3 Kitosan Kaplı Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonuna Ait Parametrelerin Adsorpsiyon Verimi ile Etkileşimini Gösteren Box Behnken Modellemesinin 3D Yüzey Grafikleri 55
8.3 Adsorpsiyon İzotermleri 57
8.4 Adsorpsiyon Kinetikleri 58

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER 62

KAYNAKLAR 65

ÖZGEÇMİŞ 70

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrat derece
µm	Mikro metre
θ	Gaz halindeki molekülle kaplı yüzey alanlarının sayısı
σ	Standart sapma
α	Adsorpsiyonun başlangıçtaki hızını gösteren Elovich sabiti (mg g^{-1} dk^{-1}),
β	Adsorbanın kaplanan yüzeyinin boyutunu ifade eden Elovich sabiti (mg g^{-1})
C	Adsorpsiyonun tabaka kalınlığını gösteren sabit
C_0	Başlangıç anında boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_t	Bir t anında sulu çözeltide bulunan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
E_a	Aktivasyon enerjisi
K	Yüzey ve gaz fazı arasındaki adsorbat dağılımı için denge sabiti
k_1	Yalancı 1. mertebe hız sabiti (dk^{-1})
k_2	Yalancı 2. mertebe hız sabiti (g/mg.dk),
k_p	Parçacık içi dağılım hız sabiti (mg g^{-1} $dk^{-0,5}$),
k_B	Boltzmann sabiti
K_F	Freundlich sabiti
K_L	Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)
m	Adsorban kütlesi (g)
M_n	Ortalama molekül ağırlığı
M_w	Molekül ağırlığı
P	Basınç (atm)
R^2	Regresyon (korelasyon) katsayısı
rpm	Dakikadaki dönme hızı
q_e	Denge adsorpsiyonun kapasitesi (mg/g)
Q_m	Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
T	Sıcaklık (°C)
V	Çözelti hacmi (L)

KISALTMA LİSTESİ

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCG	Çapraz Bağlı Kitosan-Glikokal
DDA	Deasetilasyon Derecesi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPTMS	3-Glisidoksipropiltrimetoksisilan
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopu
HPLC	Yüksek Performanslı Likit Kromotgrafisi
MO	Metil Oranj
NP	Nano Parçacık
PVP	Polivinil Pirolodin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopu
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
TNC	$Ti0_2$ Nano-Kompozit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 TiO_2 parçacığının moleküler simülasyonu……6
Şekil 2.2 Aşağıdan Yukarı (Bottom Up) ve Yukardan Aşağı (Top Down) yaklaşımlarıyla nano parçacık sentezi……8
Şekil 2.3 Sol-Jel yönteminde hidroliz, kondensasyon ve hız arasındaki bağlantılar…..9
Şekil 2.4 Kimyasal buhar birikimi ile nano parçacık sentezi… ……..9
Şekil 2.5 Sprey pirolizi ile nano parçacık sentezinin örneği……..10
Şekil 2.6 Mekanik öğütme sistemi (a), (b) ve bilyalı değirmen (c)……11
Şekil 2.7 Gauss hüzmeleriyle aşılan kırılımın nanofabrikasyonda kullanımı……11
Şekil 3.1 Yapının hidrolizi..... 16
Şekil 3.2 Yapının yoğunlaşması..... 16
Şekil 3.3 Bakır kaplı silisyum nano parçacığın sol-jel yöntemiyle hazırlanışı 16
Şekil 3.4 Fototermal yöntemle Ga(NO3)3'den üretilen GaN nano parçacık üretimi……..18
Şekil 3.5 Nano silika prosesi şematik diyagramı (A: mikron damlacık, B: kompozit partikül, C: mezoporöz partikül)……18
Şekil 3.6 Ablasyon ile çözeltide (a) ve vakumlu ortamda (b) nano malzeme sentezi……19
Şekil 4.1 (a) Kitin poli (N-asetil- β-D-glukozamin), (b) Kitosan poli (D-glukozamin)'in tekrarlanan yapıları, (c) Kısmi asetilasyona uğramış kitosan yapısı……23
Şekil 4.2 Kitosanın seçilen kimyasallarla modifikasyonunun gösterimi 24
Şekil 4.3 Kitosan (a) ve protonlanmış kitosanın (b) gösterimi 25
Şekil 4.4 Kitosanın deasetilasyon derecesine göre kütle kaybı grafiği……..26
Şekil 4.5 Metil Oranj……28
Şekil 4.6 Metil oranjın bazik ortamda yapısı……28
Şekil 4.7 Metil oranjın asidik ortamdaki yapısı……28
Şekil 5.1 Fiziksel adsorpsiyonun sıcaklıkla etkileşimi 30
Şekil 5.2 Kimyasal adsorpsiyonun sıcaklıkla etkileşimi..... 31
Şekil 5.3 Freundlich izoterminde adsorbanın adsorpsiyonunun basınçla ilişkisi 33
Şekil 7.1 İçi boş silikanın sentezi ……42
Şekil 7.2 İçi boş silikanın kitosanla kaplanması……43
Şekil 7.3 Metil oranjın UV-Spektrumu……44
Şekil 7.4 Kalibrasyon eğrisi ……46
Şekil 8.1 İçi boş nano silikanın FT-IR analiz sonucu ……..49
Şekil 8.2 Kitosan kaplanmış nano silikanın FT-IR analiz sonucu ……49
Şekil 8.3 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (200 nm)……..50

Şekil 8.4 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (30 nm)……51
Şekil 8.5 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (50 nm)……51
Şekil 8.6 Metil oranjın teorik ve deneysel adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması.54
Şekil 8.7 pH ve sıcaklığın % giderimi etkisini veren 3D grafiği……55
Şekil 8.8 Sıcaklık ve adsorban miktarının % giderimi etkisini veren 3D grafiği……56
Şekil 8.9 Adsorban miktarı ve pH'ın % giderimi etkisini veren 3D grafiği……56
Şekil 8.10 Adsorpsiyonun Freundlich izotermi……57
Şekil 8.11 Adsorpsiyonun Langmuir izotermi……57
Şekil 8.12 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen yalancı 1. dereceden kinetik modellemesi……59
Şekil 8.13 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen yalancı 2. dereceden kinetik modellemesi……59
Şekil 8.14 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen Elovich kinetik modellemesi……60
Şekil 8.15 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen partikül içi difüzyon kinetik modellemesi……60

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 7.1 Çalışmada parametreleri……..45
Çizelge 7.2 Yapılan deneyler……45
Çizelge 7.3 Kalibrasyon verileri……..46
Çizelge 8.1 Box-Behnken tasarım modeline işlenen parametrelerin seviye değerleri……52
Çizelge 8.2 Adsorpsiyon deney parametreler ve boyar madde giderim oranları……53
Çizlege 8.3 Adsorpsiyon sonucu elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılacak maksimum % adsorpsiyon değeri……55
Çizelge 8.4 İzotermlerden elde edilen veriler……58
Çizelge 8.5 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler ile kinetik modelleme parametreleri……61

ÖZET

NANO SİLİKA PARÇACIKLARIN KİTOSAN İLE KAPLANMASI VE ADSORBAN OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ

Nazım ÇELİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

Hayatın temel yapı taşlarından biri olan suyun kullanımı; nüfusun, sanayi ve tarım faaliyetlerinin hızla artmasıyla her geçen gün daha da artmaktadır. Suyun bilinçsizce kullanımı yüzünden temiz su kaynakları her geçen gün azalmaktadır. 2018 yılında yapılan çalışmalara göre, suyun bu şeklilde kullanımının devam etmesi durumunda gelecekte büyük sıkıntılar çekilecek; 2050 yılında su kullanımının, şu ankinin üçte biri oranında artacağı tahmin edilmektedir. Bu duruma farkındalık uyandırmak maksadıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Ayrıca kullanım suyunun temizlenip geri kazanılması üzerine de yoğun araştırmalar devam etmekte olup, bu konuda çeşitli sistemler geliştirilmektedir.

Sanayide kullanılan su, çeşitli yollarla birçok parametreden etkilenerek kirlenmektedir. Bu kirliliklerin oluşturduğu farklılıklar suyun geri kazanılmasını oldukça zorlaştırmaktadır. Bu kirleticilerden bir kısmı da inşaat, tekstil, ilaç, tabaklama, boyama gibi birçok alanda kullanılan boyar maddelerdir. Boyar maddelerin yapıları gereği az miktarda kullanımı bile büyük su kütlelerini etkilemekte ve boyamaktadır. Boyar maddeyle kirlenmiş suyun geri dönüşümünün yapılmadan deşarj edilmesi ise çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu araştırmada, boyar maddelerden biri olan metil oranjın sulu çözeltiden giderimi incelenmiş ve ayrıca çalışmada hem kimyasal hem de biyolojik esaslı malzemeler hibrit olarak kullanılarak esnetilebilir ortam koşullarına göre yüksek verimler elde edilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada malzemenin nano parçacık durumunda kazandığı farklı özelliklerden yararlanılmış, bu amaçla içi boş nano silika parçacıkları üretilmiştir. Bu parçacıklar daha sonra yapısal özelliklerinden dolayı kitosan ile çapraz bağlanmış ve adsorban elde edilmiştir. Üretilen bu hibrit malzeme, metil oranjın sulu çözeltiden gideriminde kullanılmıştır. Yapılan çalışmada, boyarmadde adsorpsiyonu etkileyecek pH, sıcaklık ve adsorban miktarı üzerinde deneyler yapılmış ve adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen verilere göre, kitosan kaplı içi boş nano silikanın metil oranjın sulu çözeltiden giderilmesinde etkin bir adsorban olduğu, optimum ortam koşullarına yakın koşullarda bile yüksek verimle boyar maddeyi giderdiği, sahip olduğu yapı nedeniyle birçok çalışmada da kullanılabileceği gözlemlenmiştir. Yapının sahip olduğu çok yönlülük, üretilen maddenin başka alanlarda da kullanılabileceğinin göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Hibrit adsorban, içi boş nano silika, kitosan kaplı içi boş nano silika, metil oranj, boyar madde giderimi

ABSTRACT

COATING OF NANO SILICA PARTICULES WITH CHITOSAN AND INVESTIGATION OF USING AS ADSORBAN

Nazım ÇELİK

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Elçin DEMİRHAN YILMAZ

One of the basic building blocks of life is water and with the rapid increase in industrial and agricultural activities, the use of water is increasing every day. Due to unconscious use of water, the amount of clean water resources is decreasing day by day. According to the studies carried out in 2018, if water is used in this way, big problems will be seen in the future and it is estimated that in 2050 the use of water will increase by one third of the current use. Today, many studies are carried out to raise awareness of this situation. In addition, intensive research on the cleaning and recovery of domestic water is continuing and various systems are being developed in this area.

The water that is used in industry is contaminated by many ways. The differences caused by these impurities make the recovery of water very difficult. Dyestuffs used in many fields such as construction, textile, medicine, tanning and dyeing is one of these pollutants. Due to the nature of the dyestuffs, even a small amount of use of them can affect and dye a large mass of water and discharge of this water without recycling causes environmental problems. In this study, the removal of one of the dyestuffs, the methyl orange, from the aqueous solution was investigated and, in this study, it was aimed to obtain high yields according to the stretchable ambient conditions by using both chemical and biological based materials as hybrid.

In this study, different properties of Nano particles were used and for this purpose hollow Nano silica particles were produced. Due to their structural properties, these particles were then crosslinked with chitosan and adsorbent was obtained. This produced hybrid material was used to remove the methyl orange from the aqueous solution. In this study; the effect of the pH, temperature, time and adsorbent amount were investigated for this adsorption and adsorption mechanisms were investigated.

As a result, according to the data obtained, it was observed that chitosan coated hollow Nano silica is an effective material for removing the methyl orange from aqueous solution, even in conditions close to the optimum environment, it eliminates the dye with high efficiency and because of its structure, it can be used in many studies. The versatility of the structure has proven that it is possible to work extra on other issues.

Keywords: Hybrid adsorbent, hollow Nano silica, chitosan coated hollow Nano silica, methyl orange, dye removal

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Maddenin varlığından itibaren her şey bir düzene göre kurulmuş ve belirli şekilde bu sistemler kendini döndürmektedir. Yaşam ve madde için en önemli kaynaklardan biri de sudur. Su ya maddelerin yapısını oluşturmakta ya da oluşumunda etki göstermektedir. Kullanımı sonucu kirlenen su, doğanın geri döngü sistemleri ile temizlenmekte ve tekrar kullanılabilmektedir. Ancak; insanlığın nüfus olarak artması, özellikle de 20. yüzyıldan itibaren kaydedilen gelişmeler suyun daha fazla kullanımına neden olmuş, bununla birlikte suyun kirlilik oranı da artmıştır. Artan kirliliğe karşı yeni sistemler geliştirilmeye çalışılmış, her dönemde kirleticinin etkisini daha etkili bir şekilde azaltabilmek adına yeni sistemler düşünülmüştür.

Su kirliliğiyle mücadele etmekteki en önemli çözüm kirletici maddeyi tanımak ve ona uygun olarak bir sistem geliştirmektir. Maddeye, suyun kullanımına ve bulunduğu duruma bakarak fiziksel, kimyasal, biyolojik, termal, mekanik, elektrokimyasal metotlar geliştirebilir.

Su kirliliğinin yoğunluğunun artmasındaki en önemli farktörlerden biri kirleticinin yapısının karmaşık olmasıdır. Bu karmaşık yapıdan dolayı, suyun yapısına karıştığında giderilmesi zordur ayrıca ufak bir miktarı bile suyu önemli bir miktarda kirletmektedir. Kirletici maddelerden bir kısmı çeşitli boyalardır. Yapısal olarak karmaşık olan boyalar neredeyse ilk insanlardan itibaren kullanılmaktadır. Genellikle bitkisel ve hayvansal kaynaklı olarak üretilen boyalar, insanlığın gelişimiyle paralel olarak kimyasal olarak da üretilmeye başlanmıştır. İlk boyanın neandertal adamı tarafından yapıldığına

inanılmaktadır. Zamanla gelişen boya üretimi temel olarak inşaat, tekstil, ilaç, tabaklama, boyama gibi birçok alanda kullanılmıştır.

Kullanılan boyalar suyla karıştıktan sonra büyük miktarda suyu kirlettiğinden, suyun temizlenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Buna uygun olarak absorpsiyon, adsorpsiyon, koagülasyon, sedimentasyon, oksidasyon, reçine sistemleri, iyon değiştiriciler, membran sistemleri ve bunların hibrit kullanımını sağlayan birçok sistem geliştirilmiştir. Bu sistemlerin kurulumu boyanın türü, yapısı, suyun bulunduğu koşullar ve kullanım miktarı gibi birçok durum göz önüne alınarak tasarlanmaktadır. Her sistemin kendine göre artı ve eksileri mevcuttur, kimi az miktarla yüksek boyar madde giderimi sağlarken kimi hızlı, kimi maliyeti düşük, kimi de suyu neredeyse saflaştırıp kullanıma hazırlayacak kadar detaylıdır.

Bu sistemlerin en çok kullanılanlarından biri adsorpsiyon yöntemine dayanmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili pek çok boya ve adsorplayıcı ile çalışılmıştır. Kimi çalışmalarda biyolojik adsorpsiyon sağlanmış, kiminde kimyasal üretilen maddeler ile çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar atık sudaki boyar maddenin adsorpsiyonla gideriminin yüksek verimini açıkça ortaya koymaktadır. Geçmişte yapılan çalışmalar, yeni fikirler oluşumuna destek olmakta bu da konu hakkında yeni çalışmaların yoğun bir şekilde çıkmasına olanak sağlamaktadır. Bu durum konunun sağlam temellere dayandığını ve büyük bir gelişme alanı gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, yoğun olarak kullanılan bir boyar madde olan metil oranjın giderimi üzerine bir inceleme yapılmıştır. Hem kimyasal hem de biyolojik temelli bir malzeme üreterek boyanın adsorpsiyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Bu alanda yapılan önceki çalışmalara da bakılarak bir hibrit sistem oluşturulmuş, bu hibrit sistemle boyar maddenin adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Kullanılan adsorbanın, ortam pH'ının ve sıcaklığının etkisi incelenerek sudaki boyar maddenin giderimi için optimum koşullar bulunmaya çalışılmıştır. Bu koşullarda, adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve modelleme çalışması yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma kapsamında kimyasal ve biyolojik kaynaklar kullanılarak metil oranjın adsorpsiyonu incelenmiştir. İki temelden faydalanarak üretilen malzemenin hibrit yapısı sayesinde hem biyolojik yapıların yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş hem de kimyasal yapıların yüksek yüzey enerjisinden faydalanılmıştır. Kimyasal olarak üretilen temelde yapı nano boyutlara kadar düşürülmüş, bu da adsorbanın kullanım alanının artmasına, etkinliğinin ve veriminin yükselmesine sebep vermiştir. Temelde yapılan içi boş silika ile boşluk yapısının sağladığı yüksek yüzey enerjisi adsorplamayı her zaman belirli bir düzeyin üzerinde kalmasını sağlamıştır. Biyolojik temelde kullanılan kitosan ise boyar madde ile yaptığı karakteristik bağlar nedeniyle yüksek verim elde edilmesini sağlamıştır. Yapılan hibrit sistemin boyar madde üzerinde kullanımı ilk defa denenmiş, adsorpsiyon izotermi ve kinetik model denklemleri çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlar, sentezlenen malzemenin metil oranjın giderilmesinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ VE NANO PARÇACIK ÜRETİMİ

2.1 Nanoteknoloji

Nanoteknolojinin başlangıcı, 1959 yılında Amerikan Fizik Cemiyetinden Richard Feynman'ın "Aşağıda Daha Çok Yer Var" isimli konuşması olarak kabul edilmektedir. Konuşmasında; yapıların küçüldükçe daha farklı özellikler göstereceğini, bilinen kanunların öneminin azalıp atom altı parçacıklarının daha farklı özelliklerle tanımlanabileceğini ifade etmiştir. Tanım, ilk kez 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi'ndeki Norio Taniguchi tarafından "maddenin atom veya molekül bazında işlenme, ayrılma, birleşme, deformasyonu sonucu oluşabilecek bir yapı" olarak ifade edilmiştir [1]. 1981 yılında, atom parçacıklarını 2000 kez büyüme özelliği sağlayan taramalı tünel mikroskopunun ve 1985'de bir nanometre çapına sahip fullerenin keşfiyle nanoteknoloji daha çok gündeme gelmiş; Eric Drexler tarafından "Yaratılışın Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Çağı" isimli bir kitap yazılarak bu teknolojinin daha iyi anlaşılması sağlanmıştır. Yaşanan teknolojik gelişmeler ile nanoteknoljinin önemi gün geçtikçe daha çok anlaşılmıştır.

Günümüzde nanoteknoloji "maddenin 1 ile 100 nanometre boyutlarındaki tasarımı, üretimi, karakterizasyonu ve davranışlarını anlama ve kontrol etme bilimi" olarak ifade edilmektedir [2]. 20. yüzyılda ilk kez ifade edilen bu teknolojinin, Feynman'ın da dediği gibi makro molekül yapısından farklı özellikleri vardır. Nano boyuttaki yapıların, bütün yapılardan farklı davrandığının anlaşılmasıyla, malzemelerin nano yapılarının fiziksel,

kimyasal, termal ve optik davranışları tekrar incelenmiştir. Bu konuyu anlamak için yapılan çalışmalardan biri, dayanımı ile bilinen altın üzerinde olmuştur. Nano boyutlarda sentezlenen altının külçe altından farklı özellikler gösterdiği, farklı maddelerle etkileşiminin oluştuğu görülmüştür. Bu konuda yapılan çalışmalar nano boyut içerisindeki altının bile farklı boyutlarda farklı özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. 2-15 nm ölçekli üretilen altın gümüş ile güçlendirilerek antikor tespitinde kullanılmakta, 20-60 nm ölçeğindeki altın organik malzemelerin oksidasyonunda rol alırken, 80 nm üstü ölçekteki altın ise ipek liflerine destek olacak hale gelmektedir [3]. Altın nanopartiküllerin, katı matrislere kolayca bağlanabilme ve moleküler bazdaki afinitesinin arttırılması amacıyla farklı foksiyonel gruplarla etkileşim yeteneği kullanılmaktadır [4]. Normal boyuttaki altının stabilitesinin tam tersi olan bu davranışlar nano malzemenin özelliklerinin ne kadar değiştiğini açıkça göstermektedir.

Nano malzemelerin gösterdiği farklı özellikler ve bu durumdaki davranışları, malzemenin farklı imkanlarda kullanılabilmesini sağlamaktadır. Bu sayede malzemelerin istenilen özelliklere göre seçilip uygun yapı oluşturması mümkün olabilmektedir. Bu durum sadece malzemenin yapısal olarak gösterdiği özelliklere göre değerlendirilmemelidir. Nano boyuttaki malzemenin boyutundan dolayı gösterdiği avantajlar, bunların ulaşılamayan alanlara müdahalede bulunulmasını sağlamaktadır. Bu avantajlarından dolayı yiyeceklerin korunması [5], kirlenen suyun tekrar kullanılabilmesi [6] gibi hayati konularda, elektronik ve uzay sanayisinde, tıp alanında ve insan hayatına olumlu etki gösterecek her türlü alanda kullanımı gerçekleşmektedir.

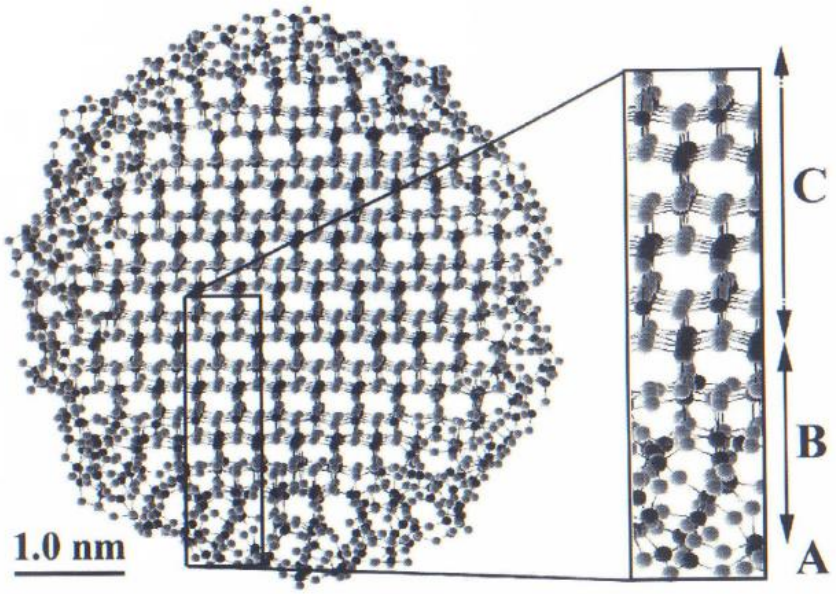
2.1.1 Nano Parçacıklar ve Özellikleri

Daha önceden de bahsedildiği gibi farklı özellikler taşıyan malzeme üretilmesi, gelişen teknoloji açısından önemli bir süreçtir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda nano parçacıkların sahip oldukları boyutları ve bu boyutlarda gösterdikleri normal dışı davranışlar, bunlar üzerine daha fazla çalışılmasını sağlamıştır. Bu konuyu daha fazla açarsak; kuantum parçacık boyutunda olmaları, yüzey atomlarının farklılaşmış davranışları, buna bağlı olarak farklı elektronik yapı göstermesi, yüzey alanını arttırması, farklı kimyasal bağ istekleri gibi özellikler her zaman ilgi çekici olmuştur.

Malzemelerin yapısındaki atom dizilimi incelendiğinde, yüzey alanla iç kısımlar arasında farklı özellikler olduğu gözlenmektedir. Nano boyuttaki malzemenin yüzey atomlarının koordinasyonları normal malzemeye göre farklı iyonlaşma gösterebilmektedir. Yüzey alanının artmasıyla yüzeyde daha az koordine atom bulunmaktadır. Bundan dolayı sistem içerisinde daha fazla enerji toplanması gözlenecek bu da parçacık özelinde bağ oluşum yapılarının değişmesi gibi yapısal değişimlere yol açacaktır. Yüzeyin sahip olduğu enerji, partükül üzerindeki enerjinin büyük kısmını oluşturduğundan çeşitli alanlarda da kullanılmasına şans tanımıştır [7].

Parçacıkların yapıları incelendiğinde, yüzey kısmındaki partiküllerin daha ufak yapılara sahip olduğu ve daha farklı atom dizilimlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu özelliği incelemek için parçacığı 3 farklı katmana bölebiliriz.

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere yüzey katmanı daha sık bir atom ağına sahiptir. Sıkı yapıdan dolayı atomlar arası bağlar diğer bölgelere göre daha farklıdır.



Şekil 2.1 TiO_2 parçacığının moleküler simülasyonu. Yüzey (A), yakın yüzey (B) ve iç katman (C) [8]

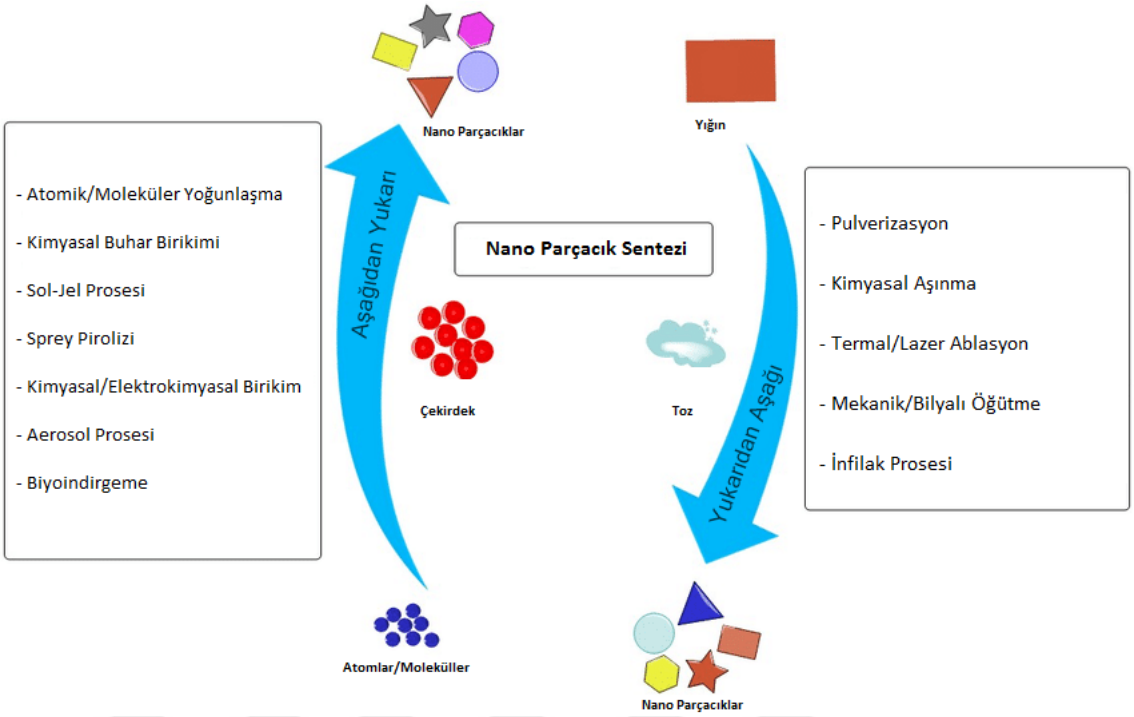
Atomların birbirine yakınlığı ve bağ özellikleri dikkate alındığında yüzey katmanının enerjisinin diğer katmanlara göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Yüzeyden içe doğru gidildikçe katmanlar arasında enerjinin azaldığını da söylemek mümkündür. Parçacığın çapı 2 nanometrenin altına düştüğünde ise iç katmanın artık ihmal edilebilir düzeyde olduğu söylenmektedir [8]. Parçacığın küçülmesinin yapı üzerinde oluşturduğu

değişimler incelendiğinde, küçülmenin malzemenin fiziksel ve kimyasal davranışlarını değiştirdiği açıkça görülmektedir.

2.1.2 Nano Parçacık Üretimi İçin Genel Yaklaşımlar

Nano parçacıkların daha büyük boyutlu malzemelere kıyasla farklı özellikler göstermektedir. Nano boyutun daha kısıtlı alanlarda oluşturduğu kullanım kolaylığının yanı sıra, yüzey atomları ve elekton yapısının karakterinin farklılaşması, yüzey alanının artması gibi özellikleri bu malzemelerin kullanımını çekici hale getirmektedir. Nano teknoloji; yakıt pillerinde, tedavisinde zorlanılan kanser gibi hastalıkların tedavisinde ilacın seçilen hücrelere transferinde; elektronikte sensor, yarı iletken, işlemci yapıları, taşıyıcılar, veri saklama sistemlerinde; uzay sanayinde enerji depolanmasında, roketlere itiş gücü sağlanmasında; çevre sistemlerinde endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin oluşturduğu kirliliğin giderilmesi gibi birçok alanda aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Bu denli farklı alanda kullanılması ve hepsinin kendine has yapıda olması, nano parçacık üretim yöntemlerinin farklılaşmasına yol açmıştır. Bu üretim yöntemleri sonucunda küresel, çubuğumsu, yüzeysel, boşluklu, çok yüzlü, kabuk yapılı, sandviç yapılı gibi morfolojik yapılara sahip nano parçacıklar hazırlanmaktadır.

Şekil 2.2'de de görülebileceği gibi nano parçacık üretiminde "yukardan aşağı (top down)" ve "aşağıdan yukarı (bottom up)" adı verilen iki temel yaklaşım vardır.



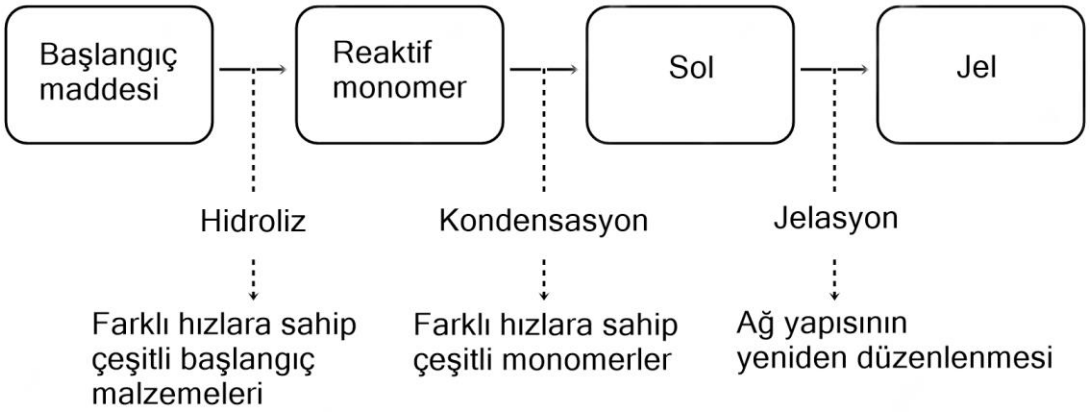
Şekil 2.2 Aşağıdan Yukarı (Bottom Up) ve Yukardan Aşağı (Top Down) yaklaşımlarıyla nano parçacık sentezi [9]

2.1.2.1 Aşağıdan Yukarı (Bottom Up) Yaklaşımına Göre Nano Parçacık Üretim Yöntemleri

Bu yaklaşım genel olarak atom veya molekül yapılarının tepkimeler ile büyüyerek nano parçacık oluşturması yöntemine dayanır.

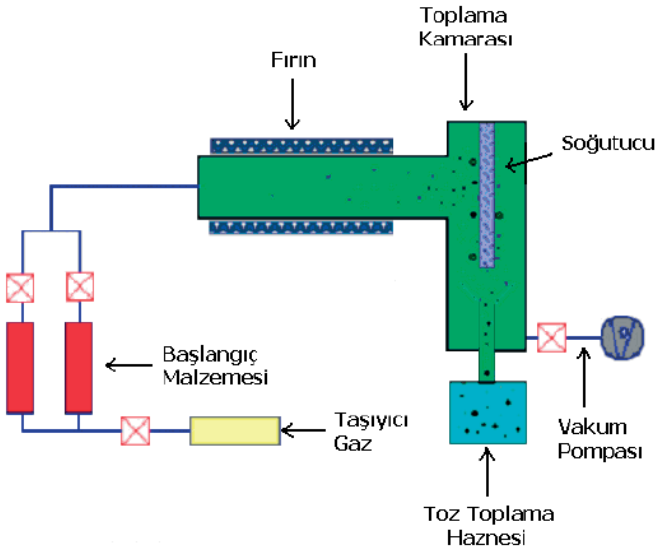
Atomik veya moleküler bazda moleküllerin yoğunlaşarak nano yapı oluşturduğu görülmüştür. Bu proses genel olarak sol-jel prosesinin önceki adımlarından biri olarak kabul edilmektedir.

Sol-Jel prosesinde; sıvı halden katı hale geçiş sağlayacak şekilde, düşük sıcaklıklardaki çözelti ortamında kimyasal reaksiyon yoluyla anorganik yapılar sentezlenmektedir. Sol-jel üretimi sonucu çıkan ürünler filmlerden toz ürünlere kadar geniş bir ürün yelpazesinde karşımıza çıkmaktadır. Hidroliz ile başlayan sol-jel prosesi kondenzasyon tepkimelerinin ardından monomerlerin polimerizasyonu ile oluşan jelleşmeyle devam eder (Şekil 2.3). Sonrasında jel yapı yaşlandırılıp, kurutularak sinterlemeye alınır. Bu aşamaların hepsinde yapılanlar, nano yapının özelliklerinde ve bilfiil davranışlarına önemli rol oynamaktadır [10].



Şekil 2.3 Sol-Jel yönteminde hidroliz, kondensasyon ve hız arasındaki bağlantılar [10]

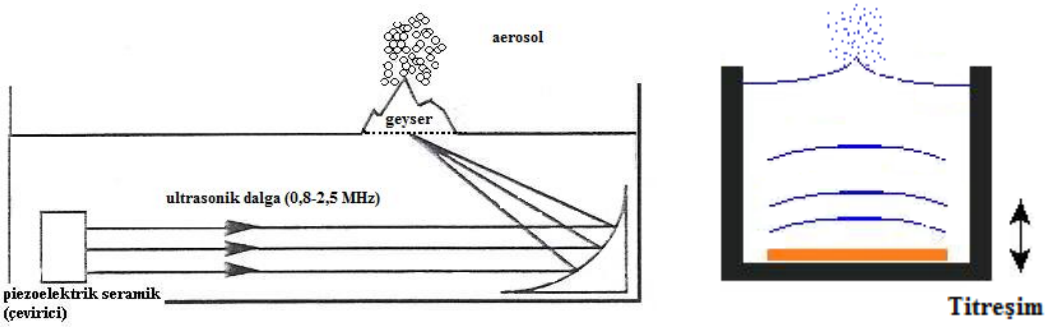
Kimyasal buhar birikimi yönteminde hidrür, karbonil, metal organikler ve klorür gibi buhar fazına kolay erişebilen kimyasallar kullanılmaktadır. Yöntemde basit olarak kullanılabilecek sistemin bir örneği Şekil 2.4'de görülebilir. Bu yöntemde sağlanan en önemli avantaj; farklı ve çeşitli kimyasalların kullanımına olanak sağlamasından dolayı, geniş bir malzeme üretim yelpeazesine sahip olunmasıdır. Bu tür bir partikül üretiminde temel amaç gaz haldeki malzemenin ısı aracılığıyla parçalanmasıdır. Parçalanarak üretilen nano parçacıkların morfolojik özellikleri sistemin kurulumuna ve işlenmesine bağlı olarak değişmektedir [11].



Şekil 2.4 Kimyasal buhar birikimi ile nano parçacık sentezi [11]

Sprey pirolizi yöntemi birbirinden ayrılmış damlaların aerosol halinde çözelti oluşumunu, ısıl parçalanmayla faz değişiminin kontrol edilmesini içerir. Çeşitli

morfolojide nano parçacık üretimine imkân veren bu yöntemde damlacık boyu, sıcaklık, zaman, başlangıç çözeltisinin içeriği ürün yapısını ve boyutunu etkilemektedir [8]. Bu yöntem daha çok ilaç ve membran sanayi alanında kullanılmaktadır.



Şekil 2.5 Sprey pirolizi ile nano parçacık sentezinin örneği [7]

Elektrokimyasal birikim yönteminde elektrokatalitik indirgenme reaksiyonlarından faydalanarak gümüş ve karbon nano parçacıkların altın ve gümüş kaplanmasına olanak sağlamaktadır [12].

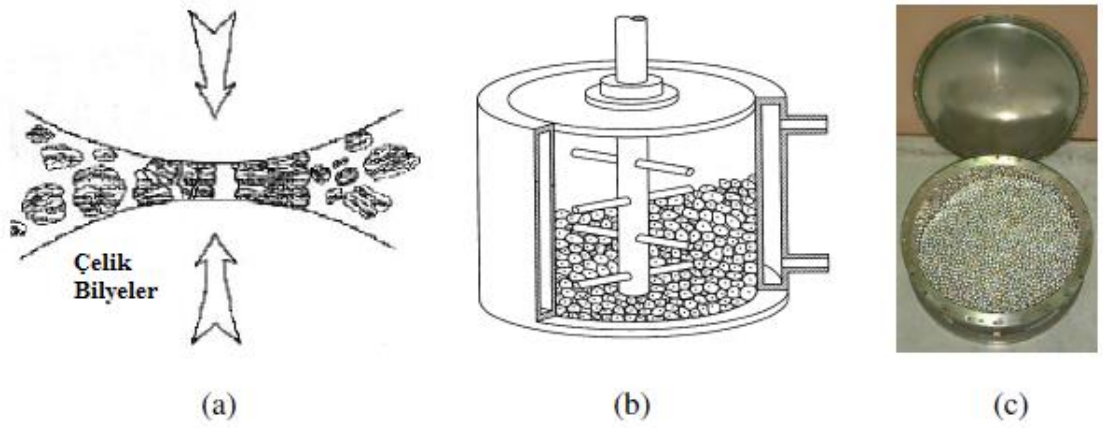
Aerosol prosesinde ise prosesteki reaktiflerin atomize edilmesi temeli vardır. Aerosoller yüksek sıcaklıktaki bir reaktörde buharlaştırılıp, nano boyutta ayrıştırılacak hale getirilerek nano parçacık üretilir. Bu yöntemle alüminyum, titanyum, zirkonyum vanadyum gibi elementlerin oksitlenmiş yapıları işlenmektedir [7]. Biyoindirgeme yöntemi ise yeşil nanoteknoloji olarak bilinen biyolojik kaynaklı malzemelerin nano parçacık oluşununda aktif rol aldığı prosesler olarak tanımlanır [13].

2.1.2.2 Yukardan Aşağı (Top Down) Yaklaşımına Göre Nano Parçacık Üretim Yöntemleri

Bu yaklaşım ile üretilen nano parçacıklar belirli bir büyüklükteki malzemenin mekaniksel veya kimyasal işlemler ile parçalanması esasına dayanmaktadır. En çok kullanlan yöntemler mekanik öğütme ve malzemenin aşındırılmasıdır. Bunun yanında pulverizasyon, ablasyon ve infilak prosesi de kısıtlı bir şekilde kullanılmaktadır.

Mekanik öğütme yönteminde malzemeyi öğütecek belirli bir sistem kullanılmaktadır (Şekil 2.6). Yüksek enerji gerektiren bu sistemde aşındırmalı, gezegen, titreşimli ve yüksek enerjili öğütücüler kullanılmaktadır. Malzemenin nano boyuta kadar indirgenmesi için yüksek frekansa ihtiyaç vardır [10]. Yüksek frekans altında kırılan

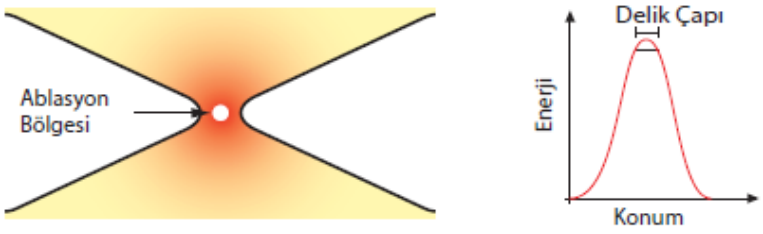
parçacıklara öğütme sırasında safsızlık girme olasılığı yüksek olduğundan saf ürün üretimi oldukça zordur. Ayrıca öğütmenin homojenliğinin sağlanmasında da sıkıntı yaşanabilmektedir.



Şekil 2.6 Mekanik öğütme sistemi (a), (b) ve bilyalı değirmen (c) [11]

Pulverizasyon mekanik öğütmeye benzese de saflığı biraz daha yüksek malzeme üretiminde kullanılmaktadır [14].

Lazer ablasyonu ise şu süreçle açıklanabilir; lazer hüzmesinin parçacık ile buluştuğunda serbest elektron ortaya çıkarmaktadır. Bu serbest elekronların artması belirli bir süre sonra sıcak plazma gibi davranmasına sebebiyet verir. Bu plazmanın oluşturduğu enerji, malzemenin yapısına geçerek bir modifikasyon oluşumunu sağlar. Böylece yapı değişir ve lazer ablasyonu oluşur (Şekil 2.7). Sistem kurulurken lazerin dalga boyunun şiddeti mikro ve nano yapı olışumunu sağlamaktadır. Ancak, odaklanma problemleri bu tarz bir üretimin zorluğunu ve maliyetini arttırmaktadır. Bu yüzden kullanımı oldukça kısıtlıdır [15].



Şekil 2.7 Gauss hüzmeleriyle aşılan kırılımın nanofabrikasyonda kullanımı [15]

Kimyasal aşınma yönteminde ise aynı mekanik aşındırma gibi malzemenin bir etkiyle ufaltılması mantığı vardır. Burada kullanılan kimyasallar yapıya katılıp katılmamasıyla

farklı nano parçacıklar oluşturur. Ürünün saf bir şekilde üretimi veya farklı bir malzemenin sentezine göre farklı kimyasal aşındırma teknikleri kullanılır.

BÖLÜM 3

NANO SİLİKA VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Silisyum Dioksit

Silika ismiyle de bilinen silisyum dioksit, doğada genellikle kum veya kuartzın içeriğinde bulunur. Malzeme bilimi içerisinde pek çok yapıya öncülük eden kompleks bir yapı ailesine sahip olan silisyum dioksitin cam, çimento, silikon, gıda ve ilaç sektöründe oldukça yoğun bir kullanımı vardır.

Silisyum dioksit fiziksel ve kimyasal dayanımı yüksek bir malzemedir. Bu molekül hem kristal hem de amorf olarak yapıda bulunur ve suda ve asitlerde çözünürlüğü zordur. Amorf yapıdaki silisyum dioksitin suda çözünürlüğü kristal yapıdan biraz daha yüksektir. Bu çözünürlük çok ince taneli amorf yapıların silisik aside dönüşümü şeklinde gerçekleşir [16]. 25°C'de ve pH 7'de 1 litre suda 0.12 gram silisyum dioksit çözünür [17]. Amorf yapının çözünme oranı kristal halden 10 kat daha yüksektir. Amorf yapıdaki silisyum dioksit bazik sulu çözeltilerde çözünebilirken, hidroflorik asit karşısında korozyona uğrar.

Bu molekül; erime sıcaklığının yüksek, termal genleşme katsayısının düşük olması nedeniyle ısıya dayanımı yüksektir.

3.2 Nano Silika

Silika nano parçacıkları, silikanın çeşitli yöntemlerle işlenmesi sonucu elde edilmektedir. Nano parçacıkların en önemli özelliklerinden, kuantum hali, buna bağlı olarak yüksek yüzey alanı ve fonksyonelliğinden dolayı birçok malzemenin ana bileşeni

olarak kullanılabilir. Ayrcıa bu parçacıklar; fizikokimyasal, mekanik ve optik kullanımda sağladığı artılar nedeniyle birçok alandaki yüksek teknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde silika nano partiküller; fotonik kristaller, kimyasal sensörler, biyosensörler, gelişmiş kompozit malzemeler için nano-dolgu maddeleri, biyo-görüntüleme için işaretleyiciler, kuantum noktaları ve katalizörler için substratlar, vb. gibi ürünler için yoğun olarak çalışılmaktadır. Optik absorpsiyon ve emisyon özellikleri, silanol gruplarının konsantrasyonu, spesifik yüzey alanı ve yoğunluk, çağdaş araştırma çalışmalarında silika nanopartiküllerinin kullanımını yöneten önemli parametrelerden bazılarıdır.

Nano silikanın sahip olduğu yüksek yüzey alanı, bu yüksek yüzey alanı sayesinde elde edilecek enerji sayesinde adsorpsiyon özellikleri arttırdığı düşünülebilir. Bu konuda yapılan çalışmalar da silika esaslı malzemelerin yüzey alanının ve gözenek büyüklüğünün artmasının ağır metal emiliminde daha etkin olduğunu göstermiştir [18].

Bu moleküller, yapısal olarak edinebileceği silanol grupları (Si-O-H) sayesinde birçok madde ile reaksiyona girebilmekte olup bu reaksiyonlar sonucu yapılara bağlanıp sahip olduğu özelliklerle başka maddelere destek yapı oluşturmaktadırlar. Bu yapılar sayesinde ısıl iletkenliği düşük, bağlanma olasılığı yüksek manyetik özelliklere sahip malzemeler üretilebilir olup; boyut ve kazandırabileceği avantajlardan yararlanılarak birçok alanda kullanılabilirler.

Nano silikaların en yoğun kullanım alanlarından biri de ağır metallerle veya boyar maddelerle kirlenmiş olan kullanım sularının temizlenmesidir. Bu sistemlerde nano silikanın yapısal özellikleri kullanılıp, adsorpsiyon ile kirleticinin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. Bu konuda adsorpsiyon kinetiklerini de ortaya koyan birçok çalışma yapılmış, elde dedilen veriler ile yapılara çeşitli malzemeler ile destek yapılmış ve yüksek verimli adsorbanlar üretilmiştir [19-21].

3.3 Nano Silika Üretim Yöntemleri

Nano silikalar çeşitli şekillerde üretilmektedir. Üretim yöntemleri; bitmiş ürünün saflığına, mekanik ve kimyasal dayanımına, modifikasyonlarına göre farklılık göstermektedir. Ayrıca bu maddeler saf fiziksel üretim prosesleri, fizikokimyasal

metotlar, kimyasal ve elektrokimyasal teknikler ve yüzey modifikasyonları ile üretilebilmektedir. Hangi teknik kullanılırsa kullanılsın; araştırma çalışmaları parçacık boyutları, boyut dağılımı, ölçeklenebilir üretim ve iyi kontrol edilen yüzey kimyasına bağlı olarak farklı şekillerde yapılabilir.

3.3.1 Kimyasal Teknikler

En kapsamlı nano parçacık üretim tekniği kimyasal teknikler ile elde edilebilmektedir. Malzemelerin nano yapılardaki davranışları keşfedildikçe yeni üretim yöntemleri ortaya çıkmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı istenen ürüne göre malzemeye çeşitli modifikasyonlar yapılabilmesidir. Bu konuda yapılmış birçok çalışma mevcuttur.

Bu çalışmalardan birinde, silikonun halojenlerle yaptığı bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Sıvı çözelti fazı tekniği kullanılan bu çalışmada, yüksek sıcaklıklarda (385°C) ve yüksek basınçta (100 atmosferin üzerinde) polar olmayan organik bir çözücü içersinde sodyum metali ile $SiCl_4$ ve $RSiCl_3$ (R=H, oktil) indirgenmiştir. İndirgeme sırasında malzeme oranının nano boyutu etkilediği gözlenmiştir. Oranın değişmesiyle 5-3000 nm arası boyutlu yapılar ortaya çıkmıştır [22].

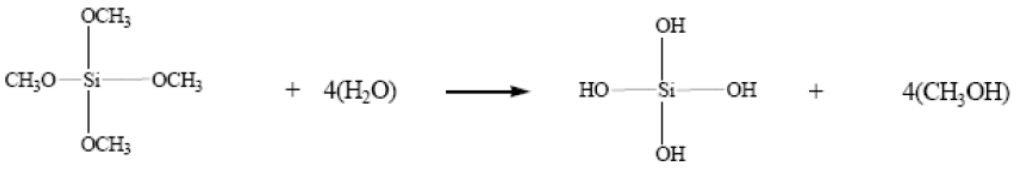
Kimyasal olarak nano silika yapı elde etme tekniklerinden biri de atıklardan nano silika eldesidir. Bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin; pirinç kabukları üzerine yapılan bir çalışmada, kabuklar önce öğütülüp yıkandıktan sonra hidroklorik asit ile ekstrakte edilmiş ve nano silika elde edilmiştir. Sonrasında ise sodyum hidroksit ile karıştırılıp sodyum silikat elde edilmiştir. Elde edilen sodyum silikalar pH 2 olacak şekilde sülfürik asit ile muamele edilmiş, filtre edilen sinterlenerek saf nano silika elde edilmiştir. Çalışmanın sonunda ortalama parçacık boyu 25 nm çıkmıştır [23].

Larazo ve arkadaşları olivin madeninin atıklarından biri olan dünit madenini nano silika haline getirmiştir. Dünit madeni 50-95°C arasında asitte çözünüp amorf silika elde edilmiş, sonrasında yıkama ve filtrasyon uygulanmıştır. Elde edilen nano silikaların boyutları 20-25 nm olarak ölçülmüştür [24].

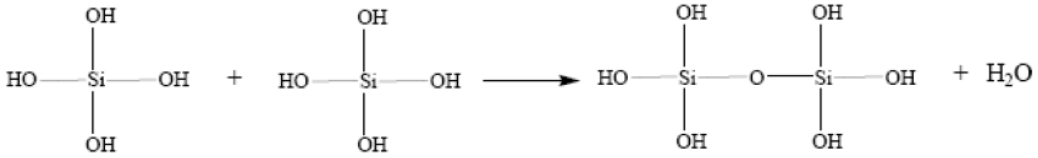
Nano silika üretimi için geniş çapta kullanılan yöntem ise sol-jel yöntemidir. Bu yöntemde, malzemeler çözeltiler ile eritilip sonra tekrar yoğunlaşma esasına göre işlenmektedir. Bu yöntemdeki avantaj sayesinde farklı bileşimli malzemelerin kojenere

edilip nano boyuta ulaşır, bu nano yapıların yüzeyi çeşitli yöntemler ile kaplanabilir ayrıca yapının içi de istendiği gibi boşaltılıp modifiye edilebilir. Nano silika için sol-jel yönteminde genellikle tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılmaktadır. Bu malzeme, üretimin ilk adımını oluşturur. Bu yapı hidroliz edildiğinde (Şekil 3.1) yoğunlaşarak (Şekil 3.2) Si-O-Si bağlarını oluşturur. Madde, ara ürün olarak ise silanol grupları (SiOH) ve etoksi gruplarını vermektedir. Bu yoğunlaşma sonunda metaloksit, organik ve hidroksit gruplarıyla nano ölçeğe sahip yapılanmalar oluşturur. Bu yapılar reaksiyonun tamamlanmamasından dolayı oluşmakta olup, yapının bu aşamadaki çapı, yapısı ve morfolojisini değiştirmektedir. Yoğunlaşma ile ortaya çıkan silika yapısı şöyledir:

$$Si(OC_2H_5) + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_5OH \quad (3.1)$$

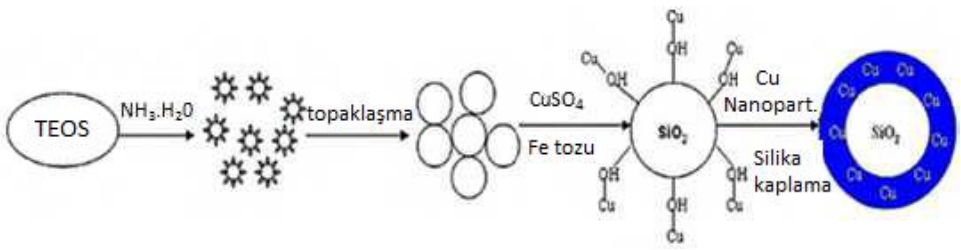


Şekil 3.1 Yapının hidrolizi



Şekil 3.2 Yapının yoğunlaşması

Bir çalışmada çekirdeği silisyum dioksitten, kabuğu ise bakır ile kaplanmış nano parçacık ile çalışılmıştır (Şekil 3.3). Çalışmada sol-jel yöntemi temel alınmış olup çalışmanın temel mantığı Şekil 2.3'de görüldüğü gibidir. Üretilen madde bakırın antibakteriyel özelliklerini taşımakta olup nano boyutlardaki yapısı ve karakteri itibariyle ilaç hazırlamada kullanılabilmektedir.



Şekil 3.3 Bakır kaplı silisyum nano parçacığın sol-jel yöntemiyle hazırlanışı [25]

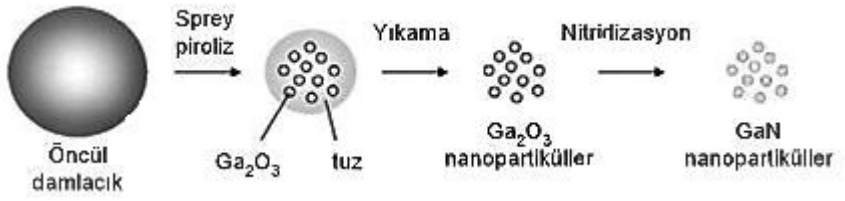
Sol-jel yöntemi ile üretilen nano parçacıkların üretiminde yapılan değişikliklerin farklı yapılarda ürün verdiği gözlenmiştir. Bunu gösteren çalışmalardan biri Avcıata [26] tarafından yapılmış olup çalışmada farklı kompozisyonlarda 4 farklı şekilde titanyum dioksit üretilmiştir. Burada, su ve asitlerin mol oranları değiştirilerek farklı boyutlarda nano yapıların sentezlemesi amaçlanmıştır. Üretilen titanyum dioksitlerin 88-95,2 nm aralığında olduğu görülmüştür. Üretilen ürünler kaplanarak tekstil atıklarının giderilmesinde kullanılmıştır. Üretimde ilk önce $Ti(OC_2H_7)_4$ bileşiği propanol içinde karıştırılarak çözdürüp üzerine hidroklorik asit ilave edilmiştir. Elde edilen açık renkli çözelti 90°C'de karıştırılarak amorf titanyum dioksit solü elde edilmiştir. Bu madde santrifüjlenip 500°C'de ısıl işleme alınmış böylece anataz titanyum dioksit elde edilmiştir [26].

Zhang ve arkadaşları [27] tarafından yapılan bir çalışmada deniz suyunun tuzluluğunun azaltılmasında çeşitli membranlar kullanılmıştır. Bu çalışmada membranların ısıl iletkenliğinin düşük olması amaçlanmış bu da nano silikaların kullanımı ile hedeflenmiştir. Yapılan sistemde poli vinil di florit ve silisyum içerikli membranlar kullanılmıştır. Burada yapıyı kurmak için TEOS kullanılmış, yapının kurumasını kontrol edebilmek adına çeşitli kimyasallar eklenmiş, yüzey gerilimini düşermek için ise N-dimetil formamid yapısı kullanılmıştır. Sol-jel metodu ile üretilen yapıda 152 µm kalınlıkta membran oluşturulmuş, bunda 23.9 nm'lik gözenek yapıları elde edilmiştir [27].

3.3.2 Fizikokimyasal Teknikler

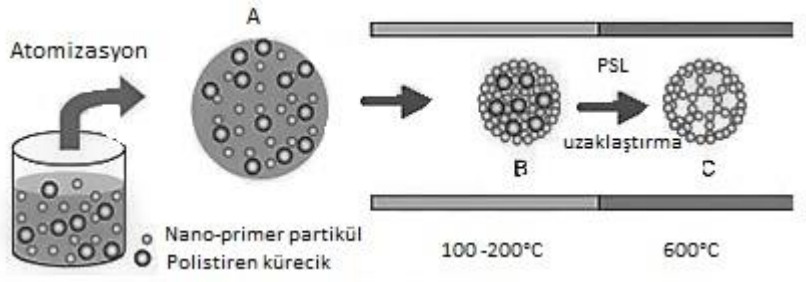
Bu teknikte en yoğun uygulanan yöntem fototermal aerosol sentezi olarak bilinen yöntemdir (Örnek Şekil 3.4). Bu yöntem; lazer enerjinin absorpsiyonu, maddenin ısıtılarak tepkimenin ve homojen nükleasyonun oluşumuna alternatif olarak gösterilmektedir. Yöntemde silisyum öncüllerinin lazer kaynaklı ayrışması yapılır. Ayrışma için ilk olarak silikon tozları hidrojen ve bir foto-hassaslaştırıcı (örneğin sülfür heksaflorid) ile birlikte etkili bir şekilde ayrışabilecek bir sıcaklığa gelecek şekide karbon dioksit lazen uyarımı ile sentezlenmiştir. Elde edilen sentezin boyutu 5-10 nm arasıdır.

Ancak verimi düşük olan bu yapının veriminin arttırılması için ürünün fiziksel olarak aşınmasının gerektiği savunulmuştur [28].



Şekil 3.4 Fototermal yöntemle $Ga(NO_3)_3$'den üretilen GaN nano parçacık üretimi [29]

Sprey piroliz, düzenli gözenekli poröz partiküllerin üretiminde de başarılı bir sentez metodudur (Şekil 3.5). Proseste nano-primer partikül mikrodamlalar (örneğin, koloidal silika nanopartikül karışımları gibi), polimer küreciklerle (polistiren lateks PSL) karıştırılır, kurutulur ve sonra PSL çıkarılır.



Şekil 3.5 Nano silika prosesi şematik diyagramı (A: mikron damlacık, B: kompozit partikül, C: mezoporöz partikül) [29]

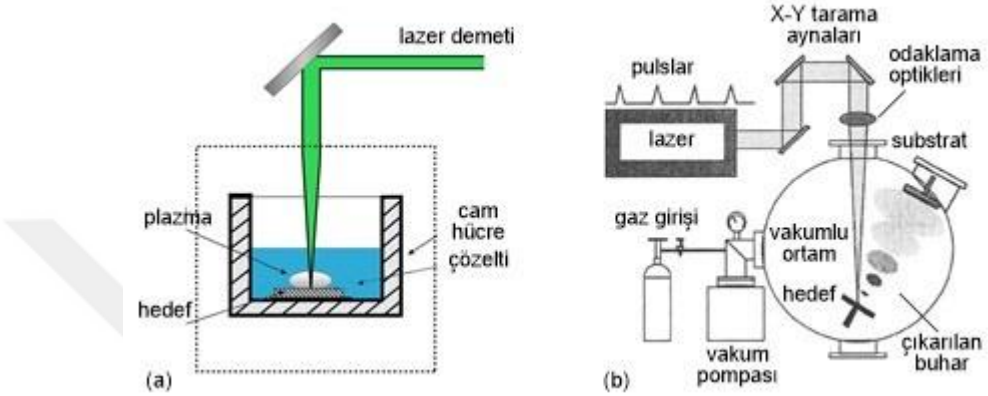
3.3.3 Elektrokimyasal Teknikler

Bu yöntem fotolüminesan silisyum nano parçacıkların ana maddesi olan silikon nano-kristal ince filmlerin oluşturulmasında kullanılan galvanostatik anotlamayı içerir. Bir teflon hücresinin sulu hidroflorik asit ve etonal çözeltisiyle doldurulduktan sonra silikon tabakanın sabit bir akım ile sabitlenmesi ve bunun üzerine bir kırılma işlemi yapılmasıyla oluşur. Bu kırılma işlemi nano yapının büyüklüğüne etki etmektedir [28].

Ayrıca birlikte çökme reaksiyonlarının süper satürasyon koşulları altında çekirdek oluşumu oluşturduğu; bu koşullarda çözünmeyen tanecikler oluştuğu bilinmektedir. Bu yöntem altında metallerin elektrokimyasal indirgenmeyle nano yapı oluşturduğu söylenmektedir [29]. Bu nano yapı maddelerin konsantrasyonuna ve termal özelliklere göre değişmektedir.

3.3.4 Fiziksel Teknikler

Lazer ablasyonu, ısıyla aşındırma ve mekanik aşındırma bu tekniklere girmektedir. Lazer ablasyonunda ışınla belirlenmiş bir maddenin ışını absorplayıp kimyasal ve fiziksel olarak değişime uğraması sağlanır. Zaten ablasyon da ışın veya gaz akımı ile belirlenen maddenin uzaklaştırılması olarak tanımlanmaktadır. Işının akışına göre malzemenin süblimleşmesi veya plazma haline gelmesi gözlenir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Ablasyon ile çözeltide (a) ve vakumlu ortamda (b) nano malzeme sentezi [29]

Yarı iletken nano silika üretmek için lazer ablasyon yöntemi kullanıldığı, literatürde görülmüştür. Hazırlanan silisyum pulları üzerine nanosaniyelik lazer darbeleri atılarak nano silika üretimi sağlanmaktadır. Nano malzemenin üretimi bir Şekil 3.6 (a)'daki gibi çözelti ortamında veya Şekil 3.6 (b)'dekine benzer bir sistemde argon florür lazeri temeli ile ablasyon yapılır. Bu sistemdeki ortamda, helyum gazı ile ortam basıncı ayarlanır. Bu gaz basıncı parçacığın nano boyutunda önemli bir parametredir [30].

Femtosaniye lazer sitemleriyle DNA-biyo moleküler yapıyla eşlenik silisyum nano parçacıkların sentezi de yapılmaktadır. Silisyum yapının içinde bulunduğu deiyonize suya tek zincirli oligonükleotitler yerleştirilerek bunların eşlenik bir yapı oluşması için lazer ablasyon uygulanmıştır olup böylelikle 5–60 nm arasında nano silika üretildiği görülmüştür [31].

Silisyum dioksit parçacıklar katı grafit ie beraber gezegen tipi bilyalı karıştırıcıda 7-10 gün boyunca 150°'de tavlanarak 5 nm civarında nano silika elde edilebilmiştir. Elde edilen parçacıkların boyut ayrımı yapılıp 1 nm boyutunda nano silika elde edilmiştir. Bu

yöntem yapının şeklinin uygun olmaması, kompleks kurmasındaki güçlükler nedeniyle yoğun bir şekilde kullanılmamaktadır [32].

Birçok araştırma grubu, Si NP'leri elde etmek için silan öncüllerinin termal ayrışmasına odaklanmıştır ve iç çekirdeklenme mekanizmasını açıklamaya çalışmıştır. Ho ve arkadaşları silisyum atomlarını bir dönen diskte kimyasal buhar biriktirme reaktörü kullanarak sentezlemeye çalışmıştır ve ayrıca aynı anda birincil Si atomu üretim yolunun iki denklemle gösterilebileceğini göstermiştir [33]. Bundan sonra, Swihart ve Girshick Si atomu sayısını 20'ye çıkarmış ve sistematik olarak silikon hidrit formasyonu için bir dizi kinetik mekanizmayı tarif etmiştir [34]. Bu temel araştırmalara dayanarak, araştırmacılar, son zamanlarda 400 °C ile 500 °C arasında değişen kritik noktalarından daha yüksek bir sıcaklıkta çözücülerde ısıtma ve basınçlandırma koşulları altında çevresel kirlenme özgürlüğüne sahip olan sterik olarak stabilize edilmiş tam olarak, organosilan prekürsörlerini degrade edecek silikon nanoyapıların oluşumunu önermişlerdir. Aksi halde mikrodalga destekli çözeltiler, silanın bazı mikrodalga güçlerinde termal ayrışmaya karşı hassas olduğunu belirtmişlerdir [32]. Bir çalışmada silanın mikrodalga ile uyarılarak ayrışmasıyla 6-10 nm boyutunda saf kristal yapıda nano silika elde edildiği görülmüştür [35].

BÖLÜM 4

KİTOSAN VE METİL ORANJ

4.1 Kitosan

Kitin ve kitosan polisakkarit ailesine aittir. Bunlar kabukluların dış iskeletinde yaygın olarak bulunurlar. Yengeçlerde ve karideslerde kitin, organizmalara güç ve koruma sağlayan yapısal bileşenler olarak işlev görür. İdeal olarak kitin, amin gruplarının tamamen asetile edildiği β-(1-4)-2-asetamido-2-deoksi-d-glukopiranoz tekrarlama ünitelerinden oluşan lineer bir polisakarittir. Kitin birincil türevi olan kitosanın ideal yapısı, kitin makromolekül zincirindeki N-asetilglukosamin kalıntılarının tamamen deasetile edildiği lineer β-(1-4)-2-amino-2-deoksi-d-glukopiranoz birimlerinden oluşur. N-glukosamin kalıntıları haline gelir. Genel olarak, kitosan, N-asetilglukosamin ve N-glukozamin birimlerinin bir kopolimeri olarak rastgele olarak veya biyopolimer zinciri boyunca dağıtılmış olarak kopar. N-glukozamin birimlerinin yüzdesi, kitosanın deasetilasyon derecesi (DDA) olarak da tanımlanmaktadır [36]. 1800'lü yılların başında kitin bulunmasına rağmen, yapısal olarak benzer biyopolimer selüloza kıyasla -kısmen kitin katı bir yapıya sahip olduğu ve yaygın çözücülere uygulanamayacağı için çok fazla araştırma ilgisi elde edememiştir. Kitosanın keşfi, 1859 yılında Fransız fizyolog Charles Rouget tarafından yapılmıştır [37].

Ana polimer kitine kıyasla, kitosan, seyreltik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü nedeniyle çok daha hafif koşullarda farklı formlarda işlenebilir ve kitosan çeşitli uygulamalar için daha çekici bir biyopolimerdir. Örneğin kitosan, amin gruplarının protonlanmasından ve negatif yüklü boya moleküllerine bağlanma afinitesinden dolayı tekstil değirmeni

atıklarından renk çıkarmada özellikle yararlıdır [38]. Önemli uygulamalarında kitosanın şelatlama kabiliyeti, çözünürlüğü, antimikrobiyal ve antifungal özelliklerinden faydalanılır [39] [40]. Biyoparçalanabilir özellikte olması nedeniyle alerjik ve toksik olmayan bu maddenin medikal ve farmasötik açıdan önemli kullanım alanları mevcuttur.

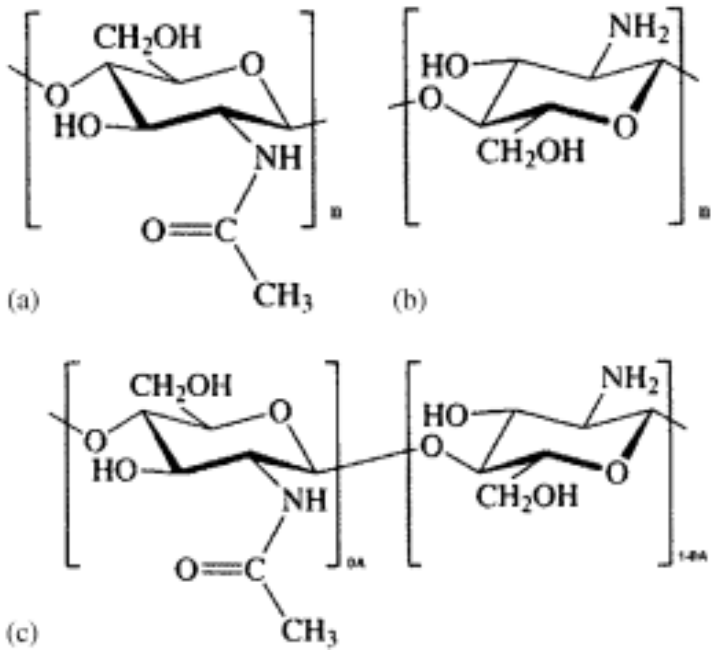
Kitosan biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Oftalmolojide kitosan, film oluşturma yeteneği, optik berraklığı ve mekanik stabilitesi nedeniyle kontakt lensler yapmak için bir materyal olarak araştırılmıştır. Yara iyileşmesinde, hayvansal modellerde cilt yaralarının kapatılması için farklı kitosan formülasyonlarının kullanımını büyük miktarda araştırmıştır. Kitosan, bir dizi yara giydirme ürününün aktif bileşenidir. 1980'lerin sonunda, doku mühendisliği, mühendislik işlevlerini ve yaşam bilimlerini doku işlevini geri yükleyen, sürdüren ya da iyileştiren biyolojik ikamelerin gelişimine uygulayan yeni bir disiplinlerarası alan olarak ortaya çıkmıştır. O zamandan itibaren dokuları yeniden oluşturma amacıyla çok çeşitli polimerik, seramik ve metalik biyomalzeme araştırılmıştır. Kitinin deasetillenmesi ile oluşan kitosan biyo-uyumluluk, biyo-bozunabilirlik, antimikrobiyal özellikleri ve işlevselliği nedeniyle doku mühendisliği uygulamalarında çok fazla ilgi çekmiştir. Ayrıca, kitosan moleküllerinin ve moleküler zincir üzerindeki bol miktarda fonksiyonel amin ve hidroksil gruplarının katyonik yapısı nedeniyle kitosan, proteinleri ve diğer aktif molekülleri fiziksel veya kimyasal yollarla taşımak için biyomateryal olarak mükemmel bir aday olmuştur. Bu kitosan tabanlı sistemler, biyofarmasötiklerin sağlanması için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [36].

Kitosan, kitin deasetilasyonu ile sentezlenir (Şekil 4.1). Deasetilasyon işlemi nispeten daha zordur ve tamamlanmış amin gruplarını (NH_2) geride bırakarak uzun bir süre boyunca konsantre NaOH ile işlenerek kitin moleküler zincirinden asetil gruplarının çıkarılmasını içerir. Depolimerizasyon ve reaktif türlerin üretimi gibi istenmeyen yan reaksiyonlardan kaçınmak için, kitin deasetilasyonu genellikle nitrojenin koruması altında veya NaOH çözeltisine sodyum borohidrit ilavesiyle gerçekleştirilir. Kitosanın çok yönlülüğü, büyük ölçüde kimyasal olarak reaktif amin grubunun yüksek derecesine bağlıdır [41]. Kitin alkali deasetilasyonu için çeşitli teknikler bildirilmiştir. Deasetilasyon derecesi (DDA), reaksiyon sıcaklığı (70-150 °C), NaOH konsantrasyonu (%10-60) ve kitin oranına (%10-20) bağlı olarak artar [42]. Kitin / NaOH'nin katı / sıvı oranını (hacmin

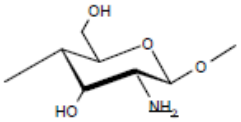
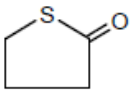
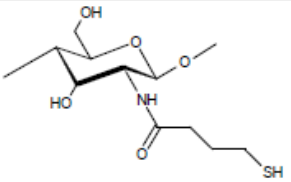
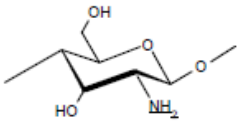
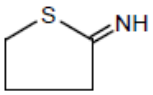
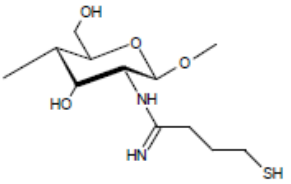
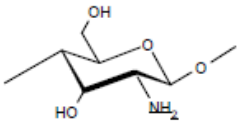
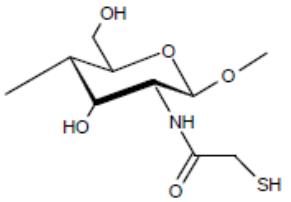
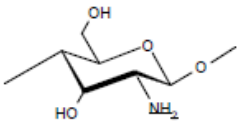
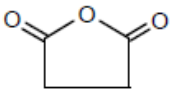
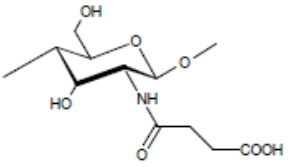
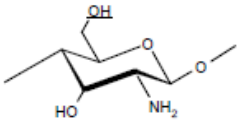
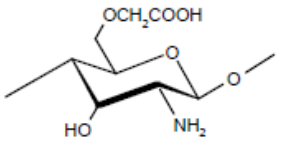
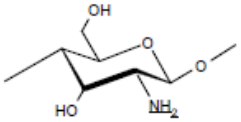
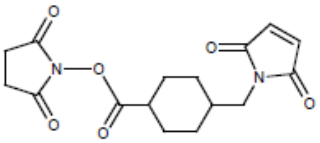
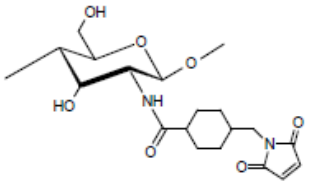
oranına 1:25) sabitleyerek, Laurencin ve arkadaşları, kitosanın DDA'sının, reaksiyon basıncını ve NaOH konsantrasyonunu değiştirerek kontrol edilebildiğini göstermişlerdir [43]. %60'lık NaOH konsantrasyonunda, 50psi'lik yüksek bir reaksiyon basıncı, 25 psi'lik daha düşük bir basınca kıyasla kitosan DDA'sını arttırmıştır. 50psi'de sabitlenen reaksiyon basıncı ile, daha yüksek bir NaOH konsantrasyonu (%70), kitosan moleküler zincirlerinin omurgası üzerindeki yüksek alkali konsantrasyonunun zararlı etkisine bağlı olabilen DDA'yı azaltmıştır.

Kitosanın en ilgi çekici özelliklerinden biri, yapısında bol reaktif amin ve hidroksil gruplarını bulundurmasıdır. İki hidroksil grubu (C_3 ve C_6 pozisyonları) ve bunları tekrar eden bir amin grubu (C_2 pozisyonu) nedeniyle, biyopolimerin işlevselliği ve kimyasal modifikasyon için kitosan çok yönlü hale getirir (Şekil 4.2). Kimyasal modifikasyonlarla çeşitli kitosan türevlerinin hazırlanması, literatürde ayrıntılı olarak incelenmiştir [44].

Kitosanın özelliklerini etkileyen en önemli iki yapısal parametre DDA ve moleküler ağırlıktır. Bu iki faktör birlikte biyopolimerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini belirler.



Şekil 4.1 (a) Kitin poli (N-asetil- *β*-D-glukozamin), (b) Kitosan poli (D-glukozamin)'in tekrarlanan yapıları, (c) Kısmi asetilasyona uğramış kitosan yapısı [45]

Substrat Fonksiyonu*	Bağlayıcı	Aktif Ara Ürün	Peptit veya Proteinde Reaksiyona Giren Grup
			– SH
			– SH
	HS-CH_2COOH		– SH
			– NH_2
	Cl-CH_2COOH		– NH_2
			– SH

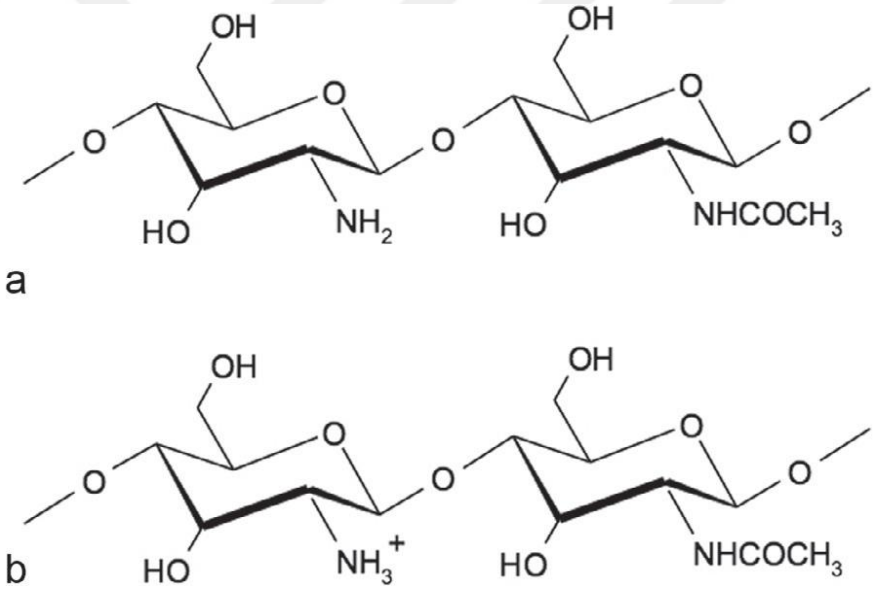
* Altı çizili grup reaksiyona giren gruptur.

Şekil 4.2 Kitosanın seçilen kimyasallarla modifikasyonunun gösterimi [36]

Kitosanın molekül ağırlığı, diğer herhangi bir polimerinki gibi, polimerin birçok fiziksel özelliğini belirleyen önemli bir özelliktir. Polimer molekül ağırlıklarını, yani ortalama molekül ağırlığı (M_w), ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve viskoziteyi ortalama olarak Mw / Mn oranını hesaplamak için en yaygın üç yöntem vardır. Kitosanın molekül ağırlığını belirleme yöntemleri birçok araştırmacı tarafından uzun süre boyunca araştırılmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi, yüksek performanslı likit kromotgrafisi (HPLC) ve boyut dışlama kromatografisi, kitosanın molekül ağırlığını ölçmek için uygulanan

yöntemlerdir. Bir dizi kitosanın mutlak M_w değerini belirlemek için lazer ışığı saçılımı kullanılabilmektedir [46].

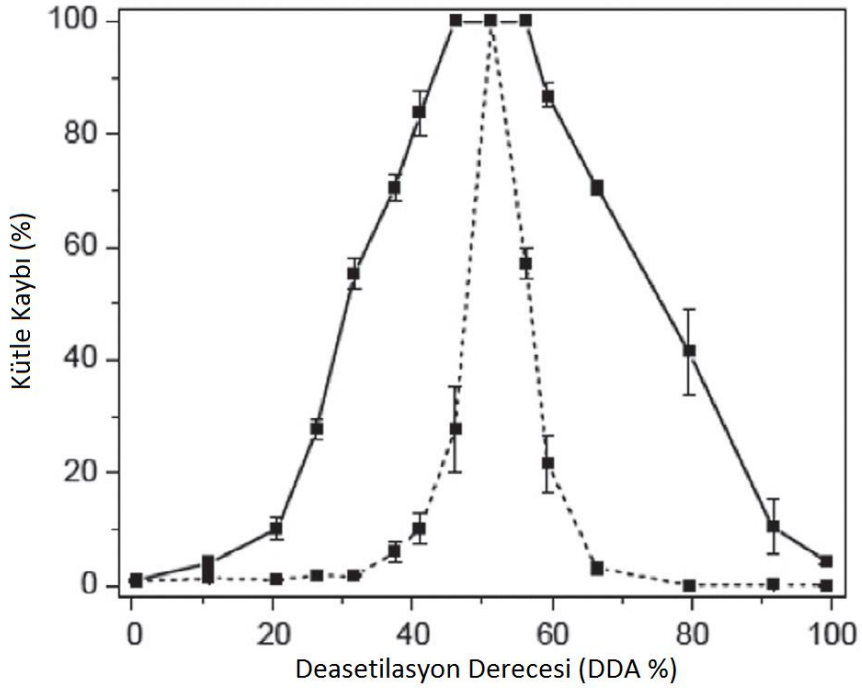
Çözünürlük, bir biyomateryalin uygulamasında kritik bir rol oynar. Kitosan, güçlü moleküllerarası ve moleküliçi hidrojen bağlarından oluşan yarı kristalli bir biyopolimerdir. Kitosan, pH <6'da seyreltik asidik çözeltiler içinde kolayca çözünür, ancak organik çözücüler içinde çözünmez. Asetik, formik ve laktik asit gibi organik asitler ve hidroklorik asit gibi inorganik asitler kitosanı çözülebilir. Kitosanın primer amin gruplarının pKa değeri yaklaşık 6.3'dür; bu nedenle, 6'nın altındaki pH koşullarında, amin grupları, su moleküllerinin polimerin içine girmesine ve çözülmesine izin verir, pozitif yüklü makromolekül zincirler arasındaki itmeye yol açacak şekilde proton kazanır (Şekil 4.3) [36].



Şekil 4.3 Kitosan (a) ve protonlanmış kitosanın (b) gösterimi [36]

Kitosanın fiziksel ve biyolojik özellikleri, büyük ölçüde molekül ağırlığı (M_w) ve DDA'ya bağlıdır. Kaynakların ve sentez tekniklerinin malzeme özellikleri üzerinde de büyük etkileri olduğu göz önüne alındığında, çeşitli DDA ve M_w ile kitosanlar, özelliklerinin daha belirginleşmesi için N-asetilasyonu ile hazırlanmaktadır. Açıktır ki; kitin / kitosanın çözünürlüğü, DDA, M_w ve kristallik tarafından belirlenir. Kristalinite kendisi de bu malzemelerin, yani kitin (yani, %0 deasetillenmiş) ve tamamen deasetile kitosan (yani, %100 deasetile) DDA'sına bağlıdır. Kitosanlar için (DDA > %50 olduğunda), daha yüksek kimyasal düzenlilik ve daha esnek polimer zincirler görülür ve bu nedenle polimerin

kristalliliği DDA'daki artışla artar. Kombinasyon halindeki DDA, M_w ve kristallik ayrıca kitosanın biyo-degrade olmasını kontrol eder. Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, kitosan için yaklaşık %50'lik bir DDA ile bozunma oranı, tüm kitosanlar arasında en hızlı bozulma oranıdır. DDA'nın %0 ve %50 aralığındaki artışı bozulmanın artmasına, %50 ile %100 arasındaki artışı ise kütle kaybının geri azalmasına sebep olur.



Şekil 4.4 Kitosanın deasetilasyon derecesine göre kütle kaybı grafiği [36]

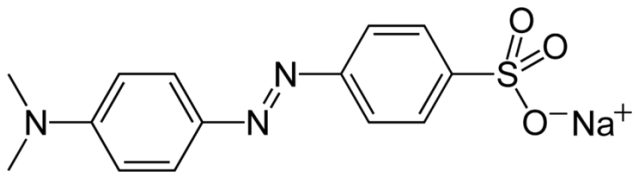
Kitosanın biyolojik özellikleri; biyolojik bozulma, uyumluluk ve antimikrobiyal aktiviteleridir. Biyolojik bozunma normal olarak bir biyomateryalin, biyolojik sisteme yerleştirildiğinde enzimler ve diğer biyo-bazlı reaksiyonlar tarafından bozunabilme yeteneğini ifade eder. Doğada kitin ve kitosan sırasıyla kitinaz ve kitosanaz, önce oligosakkarit ve sonunda N-asetil-glukozamin ve N-glükosamin olarak ayrışır. İnsan vücudunda kitosan, lizozim ve kolonik bakteriyel enzim tarafından biyolojik olarak parçalanabilir. Ek olarak, çeşitli insan kitinazları, glukosidaz ve proteazların enzimatik aktiviteleri olduğu ve kitosanı değişken derecelere indirgeyebileceği araştırmacılarca tespit edilmiştir. Biyouyumluluk, biyomateryallerin performansı ile ilgilidir ve biyomateryal bilim alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kitosanın biyouyumluluğu son yıllarda incelenerek rapor edilmiştir. Fibroblastlar, osteoblastlar, kondrositler, endotel hücreleri, nöral hücreler ve hepatositler gibi çeşitli hücre tiplerini kullanarak kitosan ve kitosan bazlı sistemlerin biyo uyumluluğunu değerlendirmek için çok sayıda

çalışma yapılmıştır [36]. Sonuçlar, kitosanın toksik olmadığını ve bu tip hücrelerin yapışmasını ve çoğalmasını destekleyebileceğini göstermiştir ki bu da kitosanın bu hücre tipleri ile uyumlu olduğunu düşündürmektedir. Kitosanın ilgi çekici diğer bir özelliği de antimikrobiyal aktivitesidir. Geçtiğimiz otuz yılda, çok sayıda çalışma, kitosanın Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere, mantarlara ve mayalara karşı geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivitelerini göstermiştir. Kitosan ve türevlerinin antimikrobiyal aktivitelerinin, moleküler yapı, DDA ve moleküler ağırlık gibi çeşitli içsel faktörlere ve mikroorganizma türleri ve çevresel pH gibi ekstrinsik faktörlere bağlı olduğu öne sürülmüştür [47].

4.2 Metil Oranj

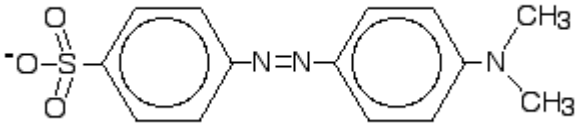
Metil oranj (MO) asit-baz titrasyonlarında kullanılan bir asidik/anyonik boyadır (Şekil 4.5). Madde; tekstil, baskı, kâğıt, gıda ve ilaç endüstrileri ve araştırma laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı pH değerlerinde farklı renk varyasyonları verdiği için titrasyonda sıklıkla kullanılmaktadır. Metil oranj, asidik ortamda kırmızı renk ve bazik ortamda sarı renk gösterir (Şekil 4.6 ve 4.7). Orta kuvvetli bir asitin pH'ında rengi değiştirdiği için, genellikle asitlerin titrasyonunda kullanılır. Evrensel bir göstergenin aksine, metil oranj renk değişiminin tam bir spektrumuna sahip değildir, ancak keskin bir son noktaya sahiptir.

Metil oranj, azo grubu boyaların içinde geçen anyonik bir boyadır. Boyaların azo grubu molekülünde azot vardır. Metil oranj üzerindeki azo grubu (N = N) varlığı ve düşük biyobozunurluğu, çevre bilimi için bunu bir sorun haline getirmektedir.



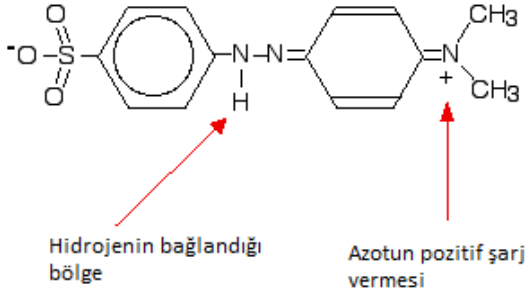
Şekil 4.5 Metil Oranj [48]

Bazik bir ortamda metil oranjın yapısı Şekil 4.6’daki gibi olur:



Şekil 4.6 Metil oranjın bazik ortamda yapısı [48]

Asidik ortamda ise Şekil 4.7'deki yapıya dönüşür:



Şekil 4.7 Metil oranjın asidik ortamdaki yapısı [48]

Aslında, hidrojen iyonu azot-azot çift bağındaki azotlardan birine bağlanır ve şekil 4.7'deki gibi bir yapı oluşturur.

4.3 Kitosan ve Metil Oranj Etkileşimi

Kitosan, kitinin asetoamid gruplarının güçlü bir alkali çözeltisi ile deasetilasyonu yoluyla hazırlanır. Bu, selülozdan sonra doğadaki en bol bulunan biyopolimerdir. Kitosanda yüksek oranda bulunan amino gruplarının, metal iyonları ve organik boyaların adsorpsiyonunda kullanılacağı düşünülebilir. Kitosandaki deasetilatlı amino gruplarının yapısına proton kazandırılabilir ve polimerin polikatyonik özelliklerinin, bir anyonik azo boya olan metil oranj ile yüklü etkileşimlere girmesi düşünülebilir [49].

BÖLÜM 5

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, maddelerin yüzeylerinin temas ettikleri gaz veya solüsyon moleküllerini çekme kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır [50]. Gazları veya çözünmüş maddeleri adsorbe etmek için kullanılan katılara adsorban denir; adsorbe edilen moleküller genellikle adsorbat olarak adlandırılır. Adsorpsiyon işlemi, sıvı veya katı fazın yüzeyinde dengesiz veya kalıntı kuvvetlerin varlığına bağlı olarak ortaya çıkar. Bu dengesiz kuvvetler, yüzeyle temas halindeki molekülleri çekme ve tutma eğilimindedir. Adsorpsiyon aslında yüzeyde oluşan bir etkileşimdir.

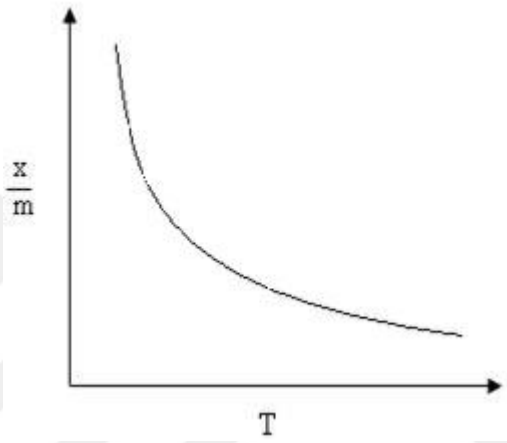
Adsorpsiyon, absorpsiyondan tamamen farklı bir terimdir. Absorpsiyon, maddenin kütle boyunca muntazam dağılımı anlamına gelir, adsorpsiyon ise esasen maddenin yüzeyinde gerçekleşir. Hem Adsorpsiyon hem absorpsiyon süreçleri eş zamanlı olarak gerçekleştiğinde, işlem sorpsiyon olarak adlandırılır.

İki tür adsorpsiyon mevcuttur; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.

Fiziksel adsorpsiyon esas olarak adsorbat moleküller ile adsorban yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki van der Waals kuvveti ve elektrostatik kuvvet tarafından oluşur. Böylece adsorbanlar, önce yüzey alanı ve polarite gibi yüzey özellikleri ile etkileşime girerler. Büyük bir yüzey alanı, büyük bir adsorpsiyon kapasitesi sağlamak için tercih edilir. Ancak sınırlı bir hacimde büyük bir iç yüzey alanının elde edilmesi amacıyla yüzeyler arasında çok sayıda küçük boyutlu gözenekler oluşturulabilir. Mikroporun boyutu, adsorpsiyon moleküllerinin adsorpsiyon yüzeyine erişilebilirliğini belirler,

böylece mikro-gözeneklerin gözenek boyutu dağılımı, adsorbanların adsorbsivitesini karakterize eder. Bazı adsorbanlarda, ince tozların veya ince kristallerin topak haline getirilmesinden veya hammaddelerin yapısından kaynaklanan mikro gözeneklere ek olarak daha büyük gözenekler de vardır. Makro gözenekler olarak adlandırılan bu gözenekler, boyut olarak birkaç mikrometredir. Makro gözenekler, adsorbat moleküllerin difüzyon yollarını oluşturur [51].

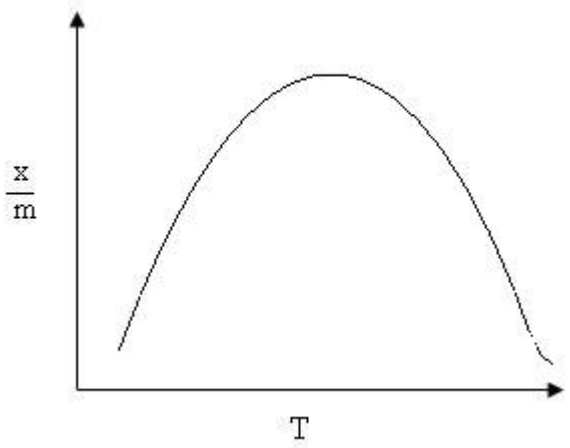
Bu adsorpsiyon türü kaynama noktasının altında etkilidir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça, fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır.



Şekil 5.1 Fiziksel adsorpsiyonun sıcaklıkla etkileşimi (x / m elde edilen adsorbanın gram başına adsorpsiyonu, T sıcaklık) [51]

Adsorbat ile adsorban arasında kimyasal olarak bir etkileşim meydana geliyorsa kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) oluşmaktadır. Bu tür adsorpsiyon kovalent bağ gibi güçlü bağ yapıları içerir ve yüksek adsorpsiyon entalpisine sahiptir. Kemisorpsiyon sürecinde; gazlar, adsorpsiyon bölgesi ile kimyasal bir bağ oluşturan atomlara, radikallere veya iyonlara ayrılır. Bu etkileşim, gaz ve katı yüzey arasındaki elektronların ortak kullanımını tetikler ve bir yüzey bileşiğinin oluşumu gözlenir [51].

Kemisorpsiyon her sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Ancak bu etkileşim, sıcaklığın artışıyla belirli bir süre artar sonra azalmaya başlar (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Kimyasal adsorpsiyonun sıcaklıkla etkileşimi (x / m elde edilen adsorbanın gram başına adsorpsiyonu, T sıcaklık) [51]

5.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbe edici bir gaza maruz kalan bir katı yüzeyin adsorpsiyon kinetiği düşünüldüğünde, gazların kinetik teorisine göre, gaz fazının yüzeyine karışan gaz moleküllerinin (I) akısı şöyle bulunur:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{5.1}$$

Burada p, adsorbe edilen gazın kısmi basıncı, m gaz molekülünün kütlesi, k_B Boltzmann sabiti, T ise sıcaklıktır.

Yüzeye çarpan moleküllerin hepsi yüzeye adsorbe edilmez, ancak bu durum adsorpsiyon hızına katkıda bulunur. Adsorpsiyon oranının çarpma hızına oranı, yapışma katsayısı (veya yapışma olasılığı) olarak tanımlanır. Böylece, adsorpsiyon oranı r_a:

$$r_a = s.I \tag{5.2}$$

olarak bulunabilir.

Aktif adsorpsiyon durumunda yapıştırma katsayısı için genel ifade şöyle yazılmıştır:

$$s = \sigma f(\vartheta) \exp(-E_{act}/k_B T) \tag{5.3}$$

Bu denklem şunları içermektedir:

Yoğuşma katsayısı olarak adlandırılan σ, oryantasyon (sterik faktör) ve adsorbe edilen moleküllerin enerji uyumunun etkilerinden sorumludur.

f(θ), bir adsorpsiyon bölgesi bulunma olasılığını açıklayan kapsama bağımlı bir faktördür. Adsorpsiyon reaksiyonunun türü (yani, dissosiyatif veya dissosiyatif olmayan), yüzeye bağlanma durumu ve moleküllerin bir öncü adsorpsiyon durumundaki (varsa) hareketliliği, f(θ) süresini etkiler.

Sıcaklığa bağlı Boltzmann katsayısı, $exp(-E_{act}/k_BT)$, aktifleştirilmiş adsorpsiyonun enerjisiyle ilişkilidir.

Adsorpsiyon kinetiğine göre 4 model belirlenebilir. Bunlar: Yalancı birinci mertebe modeli, yalancı ikinci mertebe modeli, parçacık içi difüzyon modeli, elovich modelidir.

Yalancı birinci mertebe modeli genellikle adsorpsiyonun hızlıca olduğu zamanlarda kullanılır. Yalancı ikinci mertebe modeli ise Ho ve McKay tarafından ifade edilmiştir. Asidik özellikli boyar maddelerin bu modele göre işlendiği görülmüştür [52]. Parçacık içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir. Bu modelde adsorpsiyon adsorbatların çözeltiden adsorban yüzeyine ve porların iç taraflarına doğru aşamalı olarak geçişi incelenmektedir. Porlardaki adsorpsiyon zor olacağından buradaki hız belirleyici faktör olarak görülmektedir [53]. Elovich modeli ise Zeldowitch tarafından kimyasal adsorpsiyonun modellenmesi için önerilmiştir.

5.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri belirli bir sıcaklık ve pH'da maddelerin adsorpsiyon ortamındaki hareketlerini, yüzeye tutunmasını veya çözelti içerisine salınımını gösteren grafiklerdir. Adsorpsiyonun koşullarına, adsorban ve adsorbatın durumuna göre birçok izoterm vardır bunlardan en önemlileri aşağıda açıklanmıştır.

5.2.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1909'da Freundlich, katı adsorbanın birim kütlesince, belirli bir basınç altında adsorplanan bir miktar gazın adsorpsiyonunun izotermal varyasyonunu ifade eden bir denklem oluşturmuştur. Bu denklem Freundlich adsorpsiyon izotermi veya Freundlich

adsorpsiyon denklemi veya sadece Freundlich izotermi olarak bilinir. Bu denklem tersinebilir, ideal olmayan ve sadece tek tabakada adsorpsiyonun gerçekleşmediğini ifade eden bir denklemdir ve şu şekilde ifade edilir:

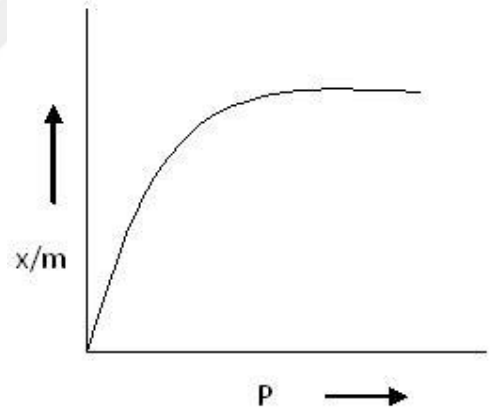
$$x/m = kP^{1/n} \quad (5.4)$$

Burada,

Elde edilen adsorbanın gram başına adsorpsiyonu x / m, adsorbat miktarının (x) adsorbanın (m) ağırlığı ile bölünmesidir.

P basınç, k ve n değerleri ise belirli bir sıcaklıkta adsorban ve gaza bağlı olan sabitlerdir.

Freundlich izotermi, düşük basınç değerlerinde basınç ile adsorpsiyon arasındaki ilişkiyi doğru bir şekilde oluştursa da yüksek basınçta adsorpsiyonun değerini tahmin etmede başarısız olmuştur. Şekil 5.3'e bakıldığında x / m değeri, basınçtaki artışla artmaktadır, ancak n> 1 olduğu durumda ani bir artış yaşanmamaktadır. Bu eğri aynı zamanda Freundlich izoterm eğrisi olarak da adlandırılır.



Şekil 5.3 Freundlich izoterminde adsorbanın adsorpsiyonunun basınçla ilişkisi [50]

5.2.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1916'da Irving Langmuir, katılara adsorbe olan gazlar için yeni bir model izoterm geliştirmiştir. Önerilen izoterm, kinetik bir mekanizmadan türetilen yarı deneysel bir izotermdir. Bu izoterm, biri adsorbe edilmiş gaz molekülleri ve serbest gaz molekülleri arasında dinamik dengenin mevcut olduğunu öne sürer. Yapılan çalışma dört varsayıma dayanmaktadır:

- Adsorbentin yüzeyi üniformdur, yani tüm adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir.
- Adsorbe moleküller birbirleriyle etkileşime girmezler.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- Maksimum adsorpsiyonda, sadece bir tek tabakalı oluşur: adsorbat molekülleri, adsorbe edilmiş diğer moleküller üzerinde, sadece adsorbanın serbest yüzeyinde birikmez.

Langmuir bu teoriye dayanarak, adsorpsiyon ve basınç uygulanan yüzeyin aktif bölgelerinin sayısı arasındaki ilişkiyi açıklayan bir denklem çıkarmıştır. Bu denklem Langmuir Denklemi olarak adlandırılır ve şöyle gösterilir:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \tag{5.5}$$

Burada,

θ = Gaz halindeki molekülle kaplı yüzey alanlarının sayısı, P = basınç ise K = yüzey ve gaz fazı arasındaki adsorbat dağılımı için denge sabitidir.

Langmuir adsorpsiyon denkleminin temel sınırlaması, sadece düşük basınçta geçerli olmasıdır.

Düşük basınçta, KP o kadar küçüktür ki, paydadaki faktör (1 + KP) neredeyse göz ardı edilebilir. Bu da denklemi:

$$\Theta = KP \tag{5.6}$$

haline getirir. Yüksek basınçta ise KP çok büyüktür, paydadaki (1 + KP) faktörü neredeyse KP'ye eşittir. Yani bu durumda denklem şöyle olur:

$$\Theta = KP/KP = 1 \tag{5.7}$$

5.2.3 BET Adsorpsiyon İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından ortaya atılan BET Teorisi, çok katmanlı oluşumun fiziksel adsorpsiyonun nasıl olacağını açıklamıştır.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel varsayımlarından biri, adsorpsiyonun doğada tek tabaka olmasıdır. Langmuir adsorpsiyon denklemi, düşük basınç koşulları altında uygulanabilmektedir. Bu koşullar altında, gaz molekülleri yüksek termal enerjiye ve yüksek kaçış hızına sahip olacaktır. Bunun bir sonucu olarak, daha az sayıda gaz molekülü, adsorban yüzeyinin yakınında mevcut olacaktır.

Yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşulları altında, gaz moleküllerinin termal enerjisi azalır ve birim yüzey alanı başına daha fazla gaz molekülü kullanılabilir. Bu çok katmanlı oluşumdan dolayı tabaklarda adsorpsiyon meydana gelebilmektedir. Çok katmanlı adsorpsiyon BET teorisi ile açıklanmış ve şu şekilde ifade edilmiştir:

$$V_{total} = \frac{V_{mono}\, C(\frac{P}{P_0})}{(1-\frac{P}{P_0})(1+C\left(\frac{P}{P_0}\right)-\frac{P}{P_0})} \tag{5.8}$$

BÖLÜM 6

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Yapılacak olan çalışma farklı temellere dayandığından dolayı konu hakkında birçok literatür araştırması yapılmıştır. Son yıllarda nano teknoloji, içi boş nano silikalar, nanoteknolojinin atık suyun geri kazanımında kullanılması ve bunun kimyasal ve bitkisel bazlı malzemeler ile yapılmasına ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır. Çalışmada temel alınan literatür bilgileri aşağıda özetlenmiştir:

Mohammad ve arkadaşlarının 2019'da yaptığı çalışmada, çapraz bağlanmış bir kitosan-glikokal / $Ti0_2$ nano-kompoziti (CCG / TNC), metil oranjın sulu çözeltinden giderimi için farklı oranlarda sentezlenmiştir. Çalışmada çeşitli işlem parametreleri optimize etmek için yanıt yüzey metodolojisi ve Box-Behnken model tasarımı uygulanmıştır. $Ti0_2$ nanoparçacıklarının CCG polimerik matrisine yüklenmesi (A:% 0 -% 50), adsorban dozu (B: 0,04– 0,14g / 50mL), çözelti pH'ı (C: 4-10) ve sıcaklık (D: 30-50 °C) gibi parametreler çalışmada kullanılmıştır. AB, AC ve BC arasındaki eşzamanlı etkileşimler sonucunda metil oranjın sulu çözeltiden en yüksek oranda giderimi % 75,9 olarak bulunmuştur. Optimum $Ti0_2$ yüklemesi, adsorban dozajı, çözelti pH'ı ve sıcaklığı (CCG / TNC-50 olarak etiketlenmiş% 50 Ti02:% 50 kitosan), 0,09g / 50mL, 4,0 ve 40 ° C olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun kinetiği göz önüne alınarak CCG / TNC-50 kullanılıp MO'nun sulu çözeltiden adsorpsiyonu değerlendirilmiştir. Kinetik sonuçlar, yalancı birinci dereceden kinetiğine, denge verileri maksimum 416,1 mg / g adsorpsiyon kapasitesine sahip Langmuir izoterm modeliyle uyumlu olarak çıkmıştır [54].

Huang ve arkadaşlarının 2017'de yaptığı çalışmada, proton kazandırılıp çapraz bağlanmış kitosanın sulu çözeltisinin, metil oranj adsorpsiyonu, batch sistemde incelenmiştir. Sonuçlar, MO'nın, proton kazandırılmış çapraz bağlı kitosan üzerine adsorpsiyonunun, başlangıçtaki MO konsantrasyonu, adsorban miktarı, adsorpsiyon sıcaklığı ve temas süresi ile önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Çözeltinin pH değeri, -1,0-9,1 pH aralığında- MO'nın adsorpsiyonu üzerinde az bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (293, 303 ve 313 K) ve pH değerlerinde (4,5; 6,7 ve 9,1) denge izotermleri araştırıldığında; Langmuir modelinin sistem için en uygun izoterm olduğu görülmüştür. Langmuir modelinden elde edilen maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 293, 303 ve 313 K'de 89,29; 130,9 ve 180,2 mg / g olmuştur. Farklı konsantrasyonlarda (100, 200 ve 300 mg / L) ve pH değerlerinde (4,5; 6,7 ve 9,1) adsorpsiyon kinetikleri çalışılmış, yalancı ikinci dereceden model ile iyi korelasyon göstermiş olduğu ifade edilmiştir [55].

Zhao ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptığı çalışmada kitosan kaplı kuvars kumu (CCS), metil oranjın adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon davranışı, başlangıç çözeltisi pH'sı, tuz konsantrasyonu, temas süresi, MO konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak çalışılmıştır. MO adsorpsiyon miktarı, pH değeri 4, CCS dozajı 1 g L^{-1} ve temas süresi 720 dakika şartlarında 293 K'de 45,5 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Çözeltideki yüksek sıcaklık ve ortak tuzların varlığı, MO adsorpsiyonuna negatif etki etmiştir. Denge verileri Langmuir ve Temkin izoterm modellerine iyi uyum gösterdiği ifade edilmiştir. Kinetik deneysel verilere uymak için birinci derece yalancı kinetik model, ikinci dereceden yalancı kinetik model, Elovich denklemi ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılmış olup elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, Elovich denkleminin kinetik süreci tahmin etmenin en iyi yolu olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon, termodinamik parametrelere göre kendiliğinden oluşmakta ve ekzotermiktir. İyon değişiminin esas olarak adsorpsiyon sürecinde meydana geldiği sonucuna varılmıştır. Boya yüklü adsorban, sıcak su ile rejenerasyon ile yeniden kullanılabildiği ifade edilmiştir [56].

Umpuch ve Sakaew'in 2013 yılında yaptığı çalışmada, kitosan ile modifiye edilmiş bir montmorillonit kullanılarak metil oranjın adsorpsiyonu araştırılmıştır. Montmorillonit ve kitosan interkalasyonlu montmorillonit (KTS / MMT) özellikleri SEM ve BET analizi ile incelenmiştir. Ayrıca, temas süresi, başlangıç çözeltisi pH, başlangıç boya

konsantrasyonu ve sıcaklığın MO adsorpsiyonu üzerindeki çalışma parametrelerinin etkileri de incelenmiştir. Sonuçlar, MO'nın adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı olduğunu ve 1 saat sonra ise denge süresine ulaşıldığını ortaya koymuştur. Adsorpsiyon kinetikleri en iyi ikinci mertebeden modelle tanımlanmıştır. Adsorpsiyon için pH'ı 2 olan sulu çözelti uygun olmuştur. Denge verileri, Freundlich izotermine kıyasla Langmuir izotermiyle daha iyi uyuşmuştur. MO adsorpsiyonu, endotermik bir süreci gösteren çalışma sıcaklıkları ile artmıştır. Biyo-kompozitin yeniden kullanım çalışmaları yapılmış ve başarıya ulaştığı ifade edilmiştir. Bu sonuçlar, CTS / MMT'nin sulu çözeltilerden MO'nın uzaklaştırılması için bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir [57].

Deng ve arkadaşlarının 2011'de yaptığı çalışmada, içi boş nano silikalar kitosan ile kaplanmış, bunlar pH'a duyarlı olarak kanserli hücrelere ilaç taşınımında kullanılmıştır. Bu çalışmada da stiren polimerizasyonu sonucu elde edilen polistirenler PVP ile işleme alınıp katyonik PS nano parçacıklar elde edilmiş, sonrasında sol-jel reaksiyonu ile TEOS kaplanıp içi boş nano silika elde edilmiştir. Elde edilen içi boş nano silikalar bir çapraz bağlayıcı yardımıyla uygun pH'da kitosan ile kaplanmıştır.

Elde edilen maddeler, periküler ve interstisyel ortamlarda yüklü ilaçların kontrollü salınımını sağlamıştır. Özel olarak, antikor molekülü (ErbB2), CS-SiO_2 HNP'lerinin yüzeyi üzerine konjuge edilebilir, böylece içi boş parçacıkların, göğüs kanseri hücrelerine hedeflenmiş bir dağıtım maddesi olarak kullanımını sağlamaktadır. TNF-a, kanserli hücrelerin büyümesini baskılamak ve hatta yüksek terapötik etkinlik ile öldürmek için MCF-7 göğüs kanseri hücrelerine verilmiştir. İçi boş iç boşlukları ve gözenekli yapıları sayesinde CS-SiO_2 HNP'lerin pH'a duyarlı olarak istenilen hücrelere uygun şekilde ilaç taşınımı yaptığı görülmüştür [58].

Saha ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada kitosan, metil oranjın sulu çözeltiden ayrılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada pH, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve sıcaklığın etkilerini incelemek için seri deneyler yapılmıştır. Farklı batch deneylerinden elde edilen kinetik veriler hem birinci derece yalancı hem de ikinci derece yalancı denklemler kullanılarak analiz edilmiştir. Denge adsorpsiyon verileri, Freundlich ve Langmuir modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. En iyi sonuçlar ise yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izoterm denge modeli ile elde

edilmiştir. Denge adsorpsiyonun kapasitesi (q_e), ilk boya konsantrasyonu ve azalan pH ile arttığı gözlenmiştir. Artan çözelti sıcaklıklarıyla q_e değerlerinin hafifçe arttığı ayrıca belirtilmiştir. Sorpsiyon kinetiğinin aktivasyon enerjisi (E_a) 10,41 kJ/mol olarak bulunmuştur [59].

Wu ve Sailor'un 2009'da yaptığı çalışmada, gözenekli bir $Si0_2$ tabakasının gözeneklerini kaplamak için pH'ye duyarlı, kitosan bazlı bir hidrojel film kullanılmıştır. Gözenekli $Si0_2$ katmanı, bir elektrokimyasal olarak kazınmış silisyumun termal oksidasyonuyla hazırlanır. Hidrojel filmi; kitosanın, bir çapraz bağlayıcı (GPTMS) ile reaksiyona sokulmasıyla oluşturulur. Taramalı elektron mikroskobu, biyo-polimerin, gözenekli SiO_2 filmini kısmen adsorpladığını doğrulamaktadır. Malzemenin şişme oranı ve tepki süresi, hidrojeldeki bulunan çapraz bağlayıcı miktarı tarafından kontrol edilir. pH'a bağımlı hacim-faz geçişinin, hidrojel filmin altındaki gözenekli $Si0_2$ tabakasında sıkışmış olan insülinin serbest bırakılması için kullanılabileceği belirtilmiştir. pH 7,4'te, üst tabakadaki jel, insülin salımını etkili bir şekilde bloke ederken, pH 6,0'da insülin şişmiş hidrojel tabakasına nüfuz ederek çözeltiye sürekli bir salınım sağladığı ayrıca belirtilmiştir [60].

Zou ve arkadaşlarının 2008'de yaptığı çalışmada, aynı boyutta ve karakterde içi boş nano silikalar elde edilmiştir. Bu çalışmada polivinil pirolodin (PVP) bazlı polimerizasyon sonrasında sol-jel porosesi uygulanmıştır. PVP ilk olarak polimerizasyon reaksiyonnunda bir surfaktan veya dengeleyici olarak kullanılmış, daha sonra da polimerizsyon ve kafes yapısında etkili bir ara madde olarak görev almıştır. Polistren (PS) parçacıklar sol-jel metodu sırasında çözünmüş ve daha sonra boş nano silika oluşturmuştur. PVP miktarı, NH_4OH miktarı ve TEOS miktarı bu yapının oluşumunda etili parametreler olduğu çalışmada belirtilmiştir. Bu parametrelerin küre boyutu ve özellikleri hakkında verdiği davranışlar çalışmada ayrıca incelenmiştir.

Üretilen maddeler morfolojik bakımdan incelenmiş ve içi boş nano silika parçacıkların aynı boyutta ve benzer morfolojik özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Çalışmada PVP'nin PS/SiO_2 yapısını oluşumunda en önemli faktör olduğunu göstermiştir. PS parçacıkları PVP'nin varlığı ile fonksiyonellik kazanmış, yüzeyinde hidrofilik PS ile bağ oluşturmuştur. PVP'nin mikrarı bu bağın yoğunluğuna etki etmiş ve bu da nano boyut

üzerinde etkili olmuştur. Artan PVP miktarının daha küçük çaplı nano parçacık oluşturduğu TEM resimleri ile görülmüştür. NH_4OH miktarının belirli bir seviyenin altına düşmesi ile boş nano silika yapısının oluşmadığı belirtilmiştir. Boş nano silika oluşumunda TEOS miktarı da NH_4OH kadar etkili bir parametredir. Belirli bir miktarın altına düşüldüğünde nano yapının oluşmadığı gözlenmiştir ancak artan TEOS miktarının çeper duvar kalınlığını arttırdığı gözlenmiştir. İçi boş nano silikanın oluşumunda en önemli faktörün ise sıcaklık olduğu vurgulanmıştır. 70°C sıcaklıkta oluşan yapıların içi boş iken 30°C oluşan yapıların bazılarının içi boş olmadığı gözlenmiştir [61].

Liu ve arkadaşlarının 2004'de yaptığı bir çalışmada, kitosan-silika hibrid membranların oluşumu, kitosanın silika üzerine g-glisidoksipropiltrimetoksisilan ile çapraz bağlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan silika yapı ^{29}Si NMR ile gözlenmiştir. Yapılan analizlerde; kitosanın, silikan üzerinde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Oluşan kitosan-silika hibrid materyalleri, suda daha iyi termal stabilite ve düşük bir şişme derecesi göstermiştir. Kitosan yapısal özelliği olan hidrofillik durumunun, çapraz bağlama reaksiyonu sonrasında da muhafaza edildiği gözlenmiştir. Bu yaklaşım, çapraz bağlanmış kitosan ve kitosan-silika melez malzemeleri hazırlamak için uygun bir yol olduğunu göstermiştir [62].

BÖLÜM 7

MATERYAL VE METOT

7.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Çalışmada boyar maddenin sudan giderimi çalışılacaktır. Boyar madde olarak metil oranj seçilmiştir. Kullanılacak olan metil oranj Karaca Kimyasallardan temin edilmiştir. Deneyde kullanılmış olan kimyasalların hepsi (metil oranj hariç) Sigma Kimya Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. İçi boş nano silikanın üretiminde kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir:

a) Tetraetil ortosilikat (TEOS) (M_w =208,33 g mol^{-1})

b) Stiren (M_w = 104,15 g mol^{-1})

c) Polivinil pirolidon (PVP) K30 (M_w = 40000 -80000 g mol^{-1})

d) Potasyum persülfat (KPS) (M_w = 270,322 g mol^{-1})

e) Amonyum hidroksit (M_w = 35,04 g mol^{-1})

f) Etanol (M_w = 46,07 g mol^{-1})

g) Kitosan (M_w = 40000 g mol^{-1})

h) (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPTMS) (M_w = 236,34 g mol^{-1})

i) Asetik Asit (M_w = 60,05 g mol^{-1})

Çalışmada malzeme sentezi ve adsorpsiyon deneylerinde şu cihazlar kullanılmıştır:

- Radwag markasının AS220.R2 model numaralı hassas terazisi,

- IKA markasının RCT basic modeli ısıtıcılı manyetik karıştırıcısı,

- Protherm PLF 140-160 model numaralı yüksek sıcaklık laboratuvar fırını,

- Elma markasının Transsonic Ti-H-5 model numaralı ultrasonik banyosu,

- Arçelik markasının MD 594 model numaralı mikrodalga fırını,

- Hanna markasının HI2211 model numaralı pH/ORP metresi,

- IKA markasının KS 3000 i model numaralı orbital çalkalıyıcısı

- Shimadzu markasının UV-1800 model numaralı UV-Vis spektrofotometresi,

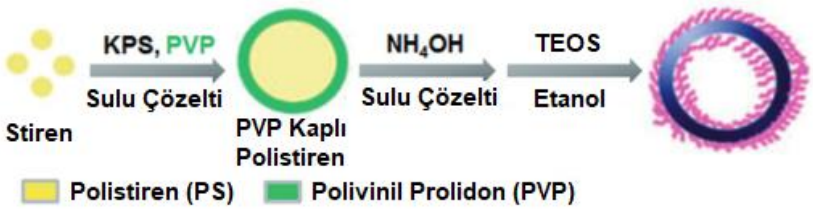
- HETTICH markasının MICRO 20 model numaralı santrifüjü kullanılmıştır.

7.2 Malzeme Sentezi

Bu kısımda içi boş nano silikanın üretimi (Şekil 7.1) ve bunu kitosan ile kaplanmasında kullanılan yöntemler (Şekil 7.2) anlatılacaktır.

7.2.1 İçi Boş Nano Silika Sentezi

Adsorbanı sentezlemek için öncelikle içi boş silika üretilmiştir. İçi boş silika sentezinde; polistiren ve tetraetil ortosilikat kullanılmıştır. Polistiren nano boyutu etkileyen bir faktör olduğundan, monomer halde alınıp sentez esnasında polimerize edilmiştir. Polistiren sentezinde, 1,5 gram polyvinyl pyrrolidone ve 10 gram stiren ve 90 gram saf su 500 rpm'de 30 dakika karıştırılıp üzerine 0,1 gram potasyum persülfat ve 10 gram su eklenerek 70˚C'de 24 saatliğine polimerizasyona bırakılmıştır. Hazırlanan polistiren emülsiyonunun 5,5 gramı 0,85 gram 0,1 mol/L'lik amonyum hidroksit ve 95 mL etanol ile 500 rpm'de karıştırılmıştır. Hacimce %50 TEOS-etanol karışımı yavaşça eklenmiştir. Bu karışım zaman da hesaba katılarak, 10 ile 24 saat arası bekletilmiş, daha sonra fırında 500˚C'de 3 saat bekletilerek içi boş silika elde edilmiştir.

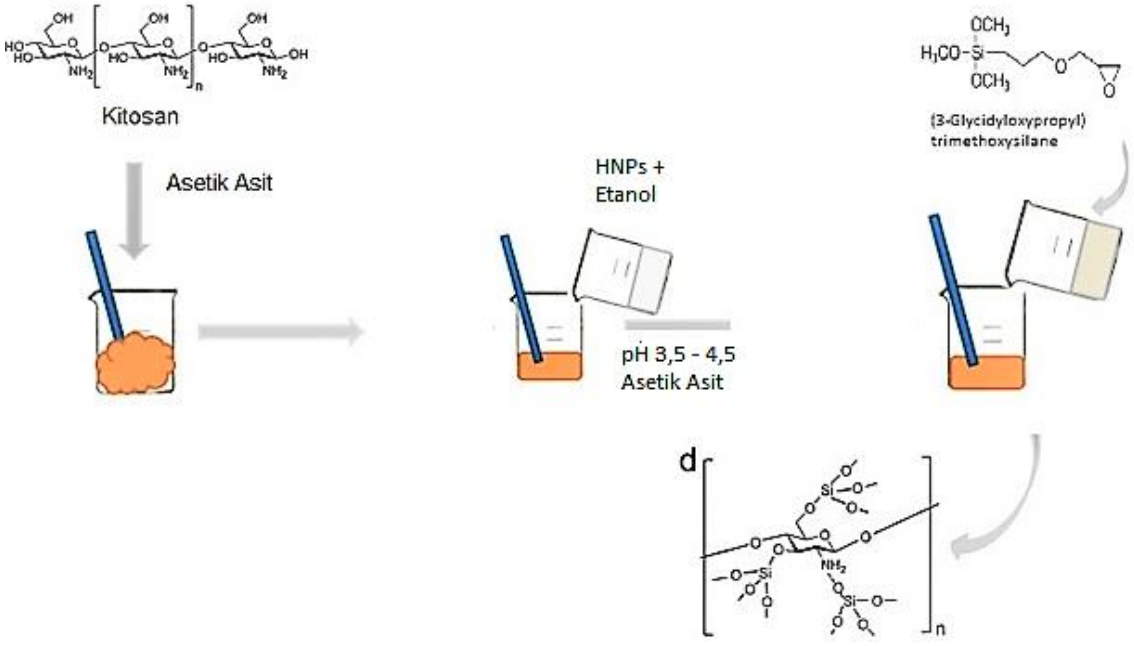


Şekil 7.1 İçi boş silikanın sentezi

7.2.2 İçi Boş Nano Silikanın Kitosan ile Kaplanması

İçi boş nano silikalar sentezlendikten sonra kitosan ile kaplanması gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi için kitosan, bir çapraz bağlayıcı olan (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane, asetik asit ve etanol kullanılmıştır.

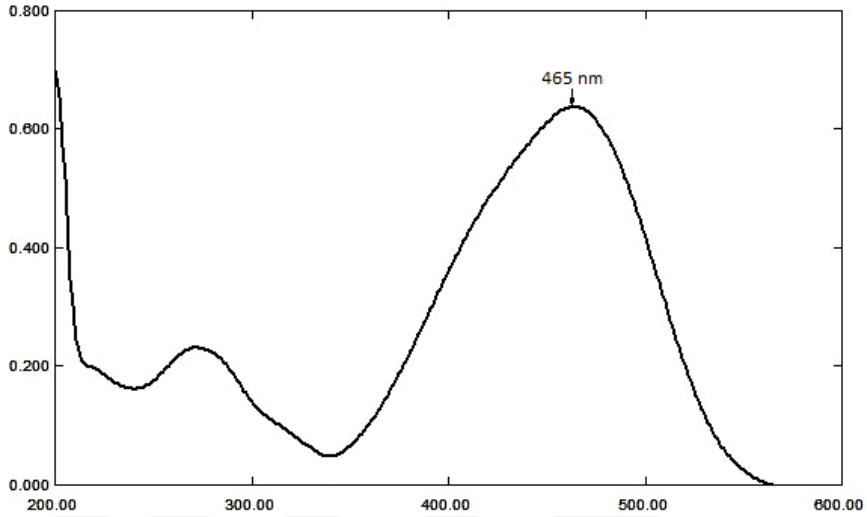
Kitosan ve içi boş nano silikaların birbirine bağlanması için GPTMS kullanılmıştır. Ancak bağlanma için öncül koşulu oluşturmak için, öncelikle 1 gram kitosan 200 mL %3'lük asetik asit çözeltisinde çözülmüştür. 24 saat boyunca manyetik karıştırıca karıştırılan çözelti homojen ve şeffaf bir görüntü almıştır. Diğer taraftan 0,5 gram içi boş nano silika da 10 mL etanol içerisine alınıp ultrasonik banyoda 15 dakika tutulmuştur. Daha sonrasında asetik asit ile bunun pH'ı 3,5 – 4,5 arasına getirilmiştir. Hazırlanan kitosan ve içi boş nano silika çözeltileri aynı kaba alınıp içerisine 3 gram GPTMS eklenmiş ve bu çözelti de 24 saat karıştırılmış olup 24 saat sonunda çözeltinin homojen olduğu görülmüştür. Bu çözelti petri kaplarına konup mikrodalgaya alınarak 180 W'da 10 dakika tutularak kurutulmuştur. Katı madde petri kaplarından alınarak öğütülmüştür ve beyaz toz halindeki kitosan kaplanmış içi boş nano silika elde edilmiştir (Şekil 7.2).



Şekil 7.2 İçi boş silikanın kitosanla kaplanması

7.3 Deney Düzeneği

Metil oranjın adsorpsiyon spektrumu taramasıyla elde edilen maksimum dalga boyu 465 nm (r=0.999) olarak ölçülmüştür. Bu değer literatürde de görülmüştür [55,59] (Şekil 7.3).



Şekil 7.3 Metil oranjın UV-Spektrumu [63]

Deneyde ilk olarak 1 litre 1000 ppm'lik metil oranj stok çözeltisi hazırlanmıştır. Böylece yapılacak tüm deneyler bu stok çözeltisinden yapılacak dolayısıyla hata payı en aza indirilmeye çalışılacaktır. Deney düzeneğinde 3 ayrı faktör var olup bunlar; adsorban miktarı (mg), pH ve sıcaklıktır (°C). Bu parametrelere göre hazırlanan çözeltiler uygun ortamda deneye tabi tutulmuştur. Uygun miktardaki adsorban 5 mL metil oranj stok çözeltisi ve 45 mL saf su ile bir erlene konulup orbital karıştırıcıda işleme alınmıştır. 5., 10., 15., 20., 30., 45., 60., 90. ve 120. dakikalarda her deneyden 0,5 mL örnek numune alınıp ependorf tüplere konulmuş, sonrasıda ise santrifüjde 14000 rpm'de 4 dakika süreyle döndürülmüştür. Santrifüj sonrasında her bir çözelti küvete alınıp spektrofotometrede absorbans değerleri elde edilmiştir.

7.4 Çalışmanın Faktörlerinin Planlanması

Literatürde yapılan araştırmalara göre metil oranjın sulu çözeltiden giderilmesinde etkili olan faktörler araştırılmış, pH, adsorban miktarı, sıcaklık ve temas süresinin en etkili parametreler olduğu görülmüştür. Bu parametrelerin en uygun olduğu değerler belirlenip malzemelerin yapısına uygun olan aralıklarda çalışma yapılması

planlanmıştır. Bu planlama Dizayn Expert 11.0 programına uygun olarak tasarlanmıştır. Deneyde kullanılan parametreler Çizelge 7.1'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 7.1 Çalışma parametreleri

Adsorban miktarı (mg/100mL)	200	400	600
Sıcaklık (°C)	25	35	45
pH	4	5	6

Dizayn Expert'te deneyin tasarımının yapılması için 17 tane farklı kombinasyonda adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Bu deneylerin koşulları Çizelge 7.2'deki gibidir.

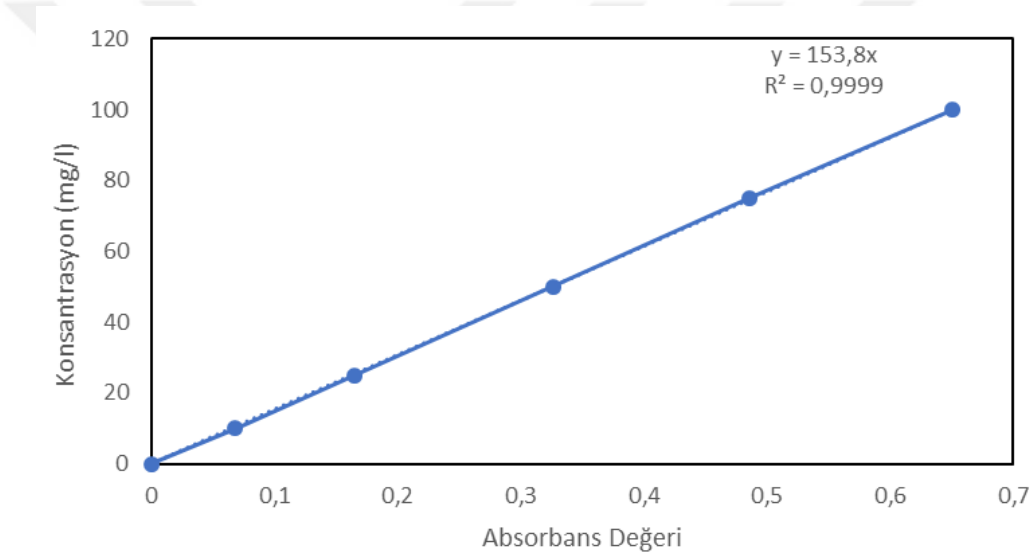
Çizelge 7.2 Yapılan deneyler

Deney Numarası	**Adsorban miktarı (mg/100mL)**	**Sıcaklık (°C)**	**pH**
1	600	25	5
2	400	25	6
3	400	25	4
4	200	25	5
5	600	35	6
6	600	35	4
7	400	35	5
8	400	35	5
9	400	35	5
10	400	35	5
11	400	35	5
12	200	35	6
13	200	35	4
14	600	45	5
15	400	45	6
16	400	45	4
17	200	45	5

Çizelge 7.3'de ise adsorblanan metil oranjın kalibrasyon eğrisini oluşturmak için çözelti konsantrasyonu ve ortalama absorbans değerleri gösterilmiştir. Bu değerlerden elde edilen kalibrasyon eğrisi ise Şekil 7.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 Kalibrasyon verileri

Absorbans	Konsantrasyon (mg/l)
0	0
0,068	10
0,165	25
0,326	50
0,486	75
0,650	100



Şekil 7.4 Kalibrasyon eğrisi

7.5 Yapılan Hesaplamalar

Alınan örneklerde yapılan analizlerinin sonuçlarında boyar madde konsantrasyonları saptanmış ve seyreltme faktörü etkisi de eklenerek metil oranjın yüzdece adsorpsiyon miktarı Eşitlik (7.1) ile bulunmuştur.

$$Adsorplanan\ metil\ oranj\ \% = \left(\frac{C_0 - C_{t'}}{C_0}\right) * 100 \qquad (7.1)$$

C_0: Başlangıç anında boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

C_t: Bir t anında sulu çözeltide bulunan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)'dir.

Bir t anında adsorplanan metil oranjın miktarıysa Eşitlik (7.2)'de gösterildiği gibi bulunur.

$$Adsorbanın\ birim\ kütle\ başına\ adsorpladığı\ MO\ (mg/g) = \frac{(C_0 - C_t) * V}{M} \quad (7.2)$$

Burada V; çözeltinin hacmi (L), M; kullanılan MO'nun kütlesini (g) göstermektedir.

BÖLÜM 8

NANOPARÇACIKLARIN KARAKTERİZASYONU VE BULGULAR

8.1 Sentezlenen Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında sentezlenen nanoparçacıkların öncelikle yapısal incelemesi yapılmıştır. Elde edilen parçacıkların istenen yapıya ulaşıp ulaşmadıkları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile öğrenilmiştir. Bu analizler, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak yapılmıştır. İçi boş nano silikanın yapısının oluştuğunu anlamak için öncelikle içerdiği bağların FT-IR'de verdiği dalga boyları literatürden taranmış, daha sonra yapılan analizler sonucu yapının doğru oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Bir sonraki aşamada ise, içi boş nano silikalar kitosan ile kaplanmış ve bu yapının da uygun bir şekilde oluştuğunu göstermek için tekrar FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş, alınan sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır.

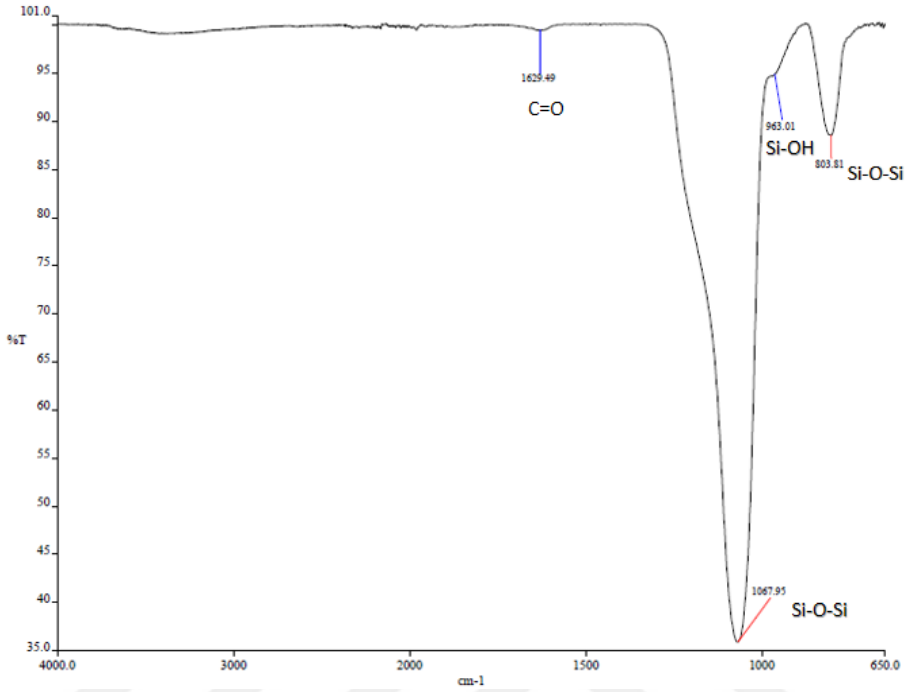
Venkatathri 2012'de yaptığı çalışmada içi boş nano silika yapısının Si-O-Si, Si-OH ve C=O bağları verdiği görmüştür [64]. Bu bağların verdiği dalga boyları şöyledir:

Si-O-Si 1130 – 1000 cm^{-1}, 800 cm^{-1},

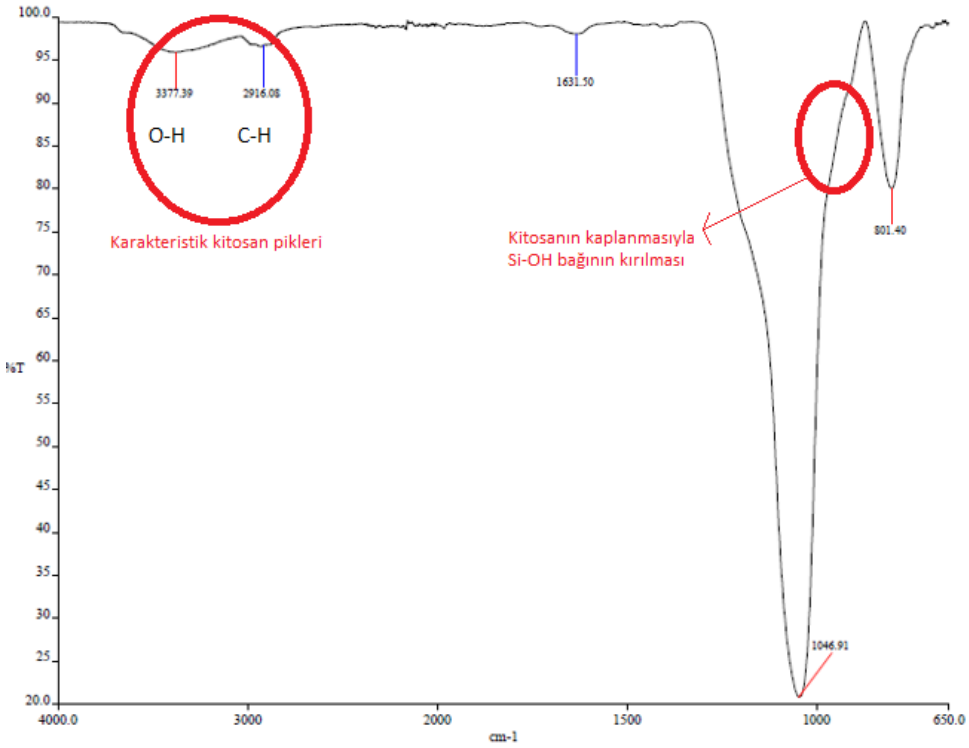
Si-OH 950 – 810 cm^{-1},

C=O 1660 – 1380 cm^{-1} [64,65]. Bu dalga boyları içi boş nano silikanın uygun kimyasal bağlar yaptığını göstermektedir (Şekil 8.1). Bu yapı, kitosanla bağlandığında simetrik O-H gerilmesi vibrasyonundan dolayı 3370 cm^{-1} ve C-H gerilimi varlığıyla 2920 cm^{-1} dalga boyları verdiği görülmüştür (Şekil 8.2). Lai ve arkadaşlarının 2007'de yaptığı çalışma referans alındığında, kitosanın bu dalga boylarını kazandırdığını göstermiştir [66].

Ayrıca 1650 cm^{-1} civarında C=O bağı verdiği görülmüş bunun kitosanın yapısındaki "amid I" bandından geldiği belirtilmiştir [67]. Bunlar yapının oluştuğunu göstermektedir.

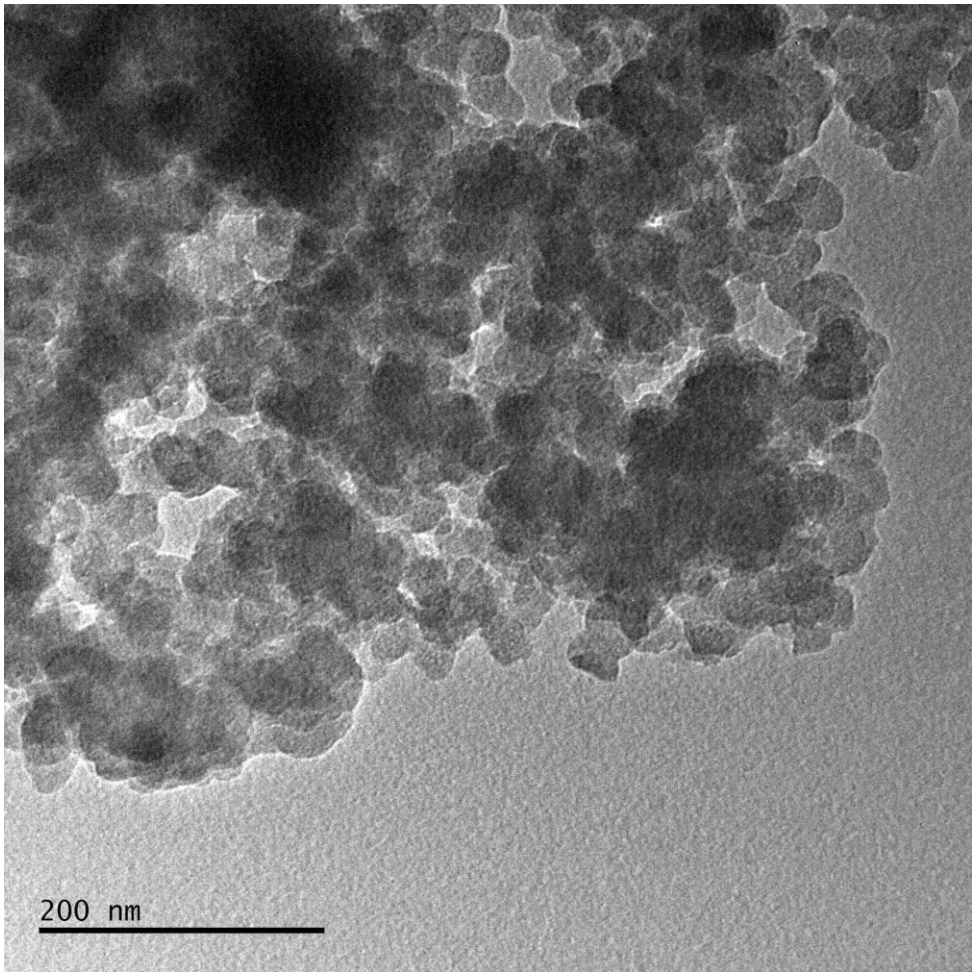


Şekil 8.1 İçi boş nano silikanın FT-IR analiz sonucu



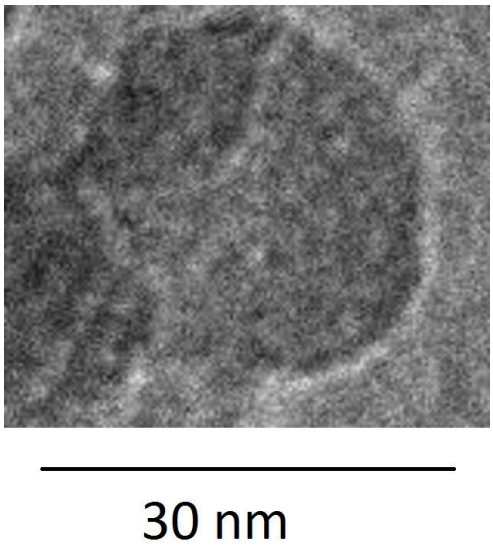
Şekil 8.2 Kitosan kaplanmış nano silikanın FT-IR analiz sonucu

Oluşturulan nano silikanın içinin boş ve nano yapıda olup olmadığının öğrenilmesi amacıyla Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopu (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) ile analiz yaptırılmıştır. Bu analizler Tübitak Marmara Araştırma Merkezinde JEOL 2100 JEM HRTEM cihazı ile uygulanmış ve sonuçları incelenmiştir (Şekil 8.3-5).

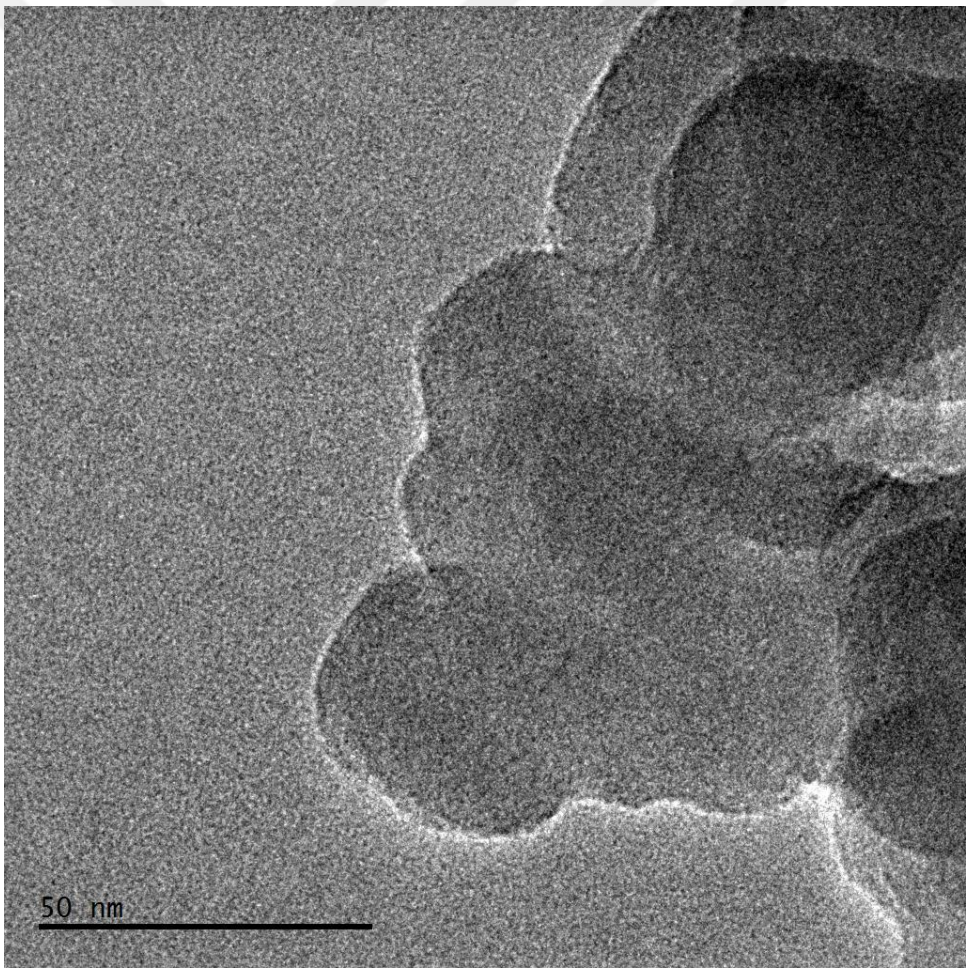


Şekil 8.3 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (200 nm)

İçi boş nano parçacıklara yakından bakıldığında ince bir çeper sahibi olduğu görülmektedir.



Şekil 8.4 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (30 nm)



Şekil 8.5 İçi boş nano silikanın HRTEM görüntüsü (50 nm)

Üretilen malzemelerin TEM görüntüleri incelendiğinde yapının 2nm'lik bir çepere sahip olduğu görülmektedir. İçi boş nano silika üretiminde 5 mL TEOS kullanılmıştır. Bu üretim sürecinde çeper kalınlığını etkileyen faktör, çözeltide kullanılan TEOS miktarıdır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu miktarda kullanılan TEOS'un bu boyutlarda 1-3 nm arası kabuk kalınlığı verebileceği görülmüştür [54].

8.2 Kitosan Kaplanmış Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonu

Kitosan kaplanmış nano silikanın metil oranj adsorpsiyonu için önceden belirlenen pH, sıcaklık ve adsorban miktarı parametrelerinin eş zamanlı incelenmesi gerekmektedir. Bunun için deneyler aynı anda başlatılmış ve alınan sonuçlar Desing Expert 11.0 programına aktarılmıştır. Programın yönlendirmesiyle yapılan 17 deney sonucu Box-Behnken tasarım modeline girilmiş ve veriler istatistiksel açıdan incelenerek yorumlanmıştır.

Çizelge 8.1 Box-Behnken tasarım modeline işlenen parametrelerin seviye değerleri

Seviye	pH	Sıcaklık (°C)	Adsorban miktarı (mg/100mL)
-1	4	25	200
0	5	35	400
1	6	45	600

8.2.1 Kitosan Kaplı Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Modelinin İncelemesi

Desing Expert aracılığıyla yapılan deneylerin sonuçları istatistiksel olarak incelenmiş ve deneylerin % giderim verileri Çizelge 8.2'de incelenmiştir. Çizelge incelenirse en yüksek giderim %98,61 ile pH 4'de 600 mg adsorbanın 35°C'de metil oranj sulu çözeltisine verilmesiyle elde edilmiştir. En düşük giderim ise %83,08 ile pH 6'da 200 mg adsorbanın 35°C'de verilmesiyle görülmüştür. Bu sonuç bile normalde yüksek bir adsorpsiyon oranı sayılabilmektedir.

Çizelge 8.2 Adsorpsiyon deney parametreler ve boyar madde giderim oranları

Deney Sırası	Sıcaklık (°C)	pH	Adsorban Miktarı (mg)	Giderim (%)
1	45	6	400	93,85
2	35	6	200	83,08
3	25	5	200	85,08
4	35	6	600	94,61
5	35	5	400	94,61
6	35	4	600	98,61
7	35	5	400	95,08
8	35	5	400	94,81
9	25	5	600	97,08
10	35	5	400	95,01
11	25	6	400	91,85
12	25	4	400	97,85
13	45	4	400	97,85
14	35	5	400	94,98
15	45	5	600	97,85
16	35	4	200	89,69
17	45	5	200	87,69

8.2.2 Kitosan Kaplı Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonuna Ait Box-Behnken Metodu ile Tasarlanması ve Model Denklemin Elde Edilmesi

Metil oranj adsorpsiyonuna ait model denklemler elde etmek için pH, sıcaklık ve adsorban miktarı değerleri değiştirilerek deneyler yapılmış, bu deney sonuçları Box-Behnken metodu kullarak Desing Expert 11.0'a işlenmiştir. Program üzerinde varyans (ANOVA) analizleri yapılmış ve bu analizler, ikinci dereceden modelleme ile geliştirilmiştir.

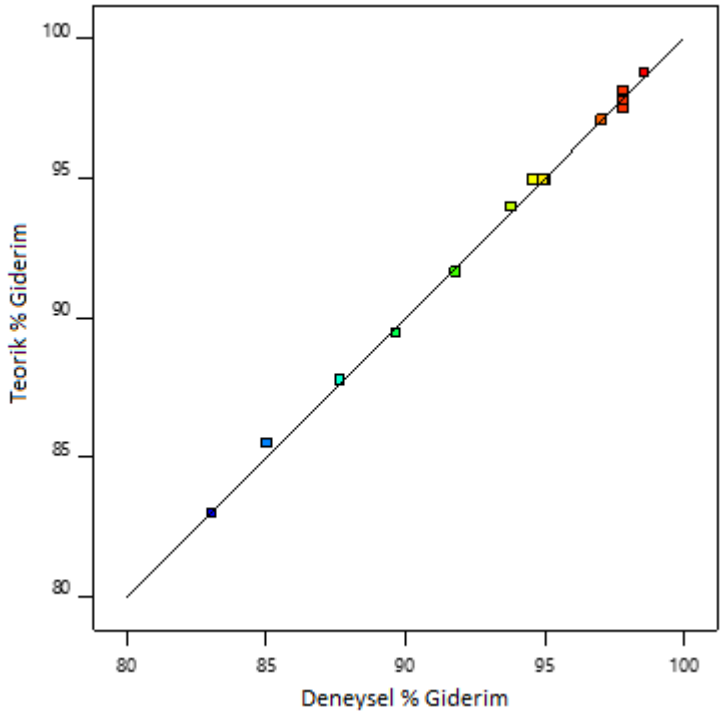
$$Y_{metil\ oranj} = 98.8001 - 0.3963 * X_1 - 5.7409 * X_2 + 86.6191 * X_3 + 0.05 * X_1X_2 - 0.2308 * X_1X_3 + 3.2663 * X_2X_3 + 0.0044 * {X_1}^2 + 0.0108 * {X_2}^2 - 85.3059 * {X_3}^2 \quad (8.1)$$

Eşitlikte X_1 sıcaklığı (°C), X_2 pH'ı, X_3 ise adsorban miktarını (g) ifade etmektedir. Eşitlik 8.1 incelendiğinde sıcaklık ve pH'ın azalmasının, adsorban miktarının artmasının

adsorpsiyon verimini arttırdığı görülmektedir. Ayrıca eşitlikteki denklemin katsayıları incelendiğinde (sıcaklık*pH), (ph*adsorban miktarı), (sıcaklık*sıcaklık) ve (pH*pH) verilerinin de veriminin arttırıldığı görülmektedir. Sıcaklığın katsayısı incelendiğinde etkisinin çok az olduğu gözlenmektedir.

Desing Expert programı sonucu elde edilen modelin güvenilirliği incelenmiş ve ANOVA analiz sonucunun %99,9'in üzerinde görülmüştür. F değerinin 6,05 çıkması ve korelasyon katsayısının da 0,9686 çıkması denklemin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Box-Behnken metoduna göre gerçekleşen deneylerin verilerinin (x ekseni), ve model denklem ile hesaplanan % adsorpsiyon verimleri (y ekseni) grafik üzerinde karşılaştırılmıştır (Şekil 8.6). Aynı şekilde Desing Expert tarafından hesaplanan optimum koşullar ve maksimum adsorpsiyon verimleri Çizelge 8.3'de verilmiştir.



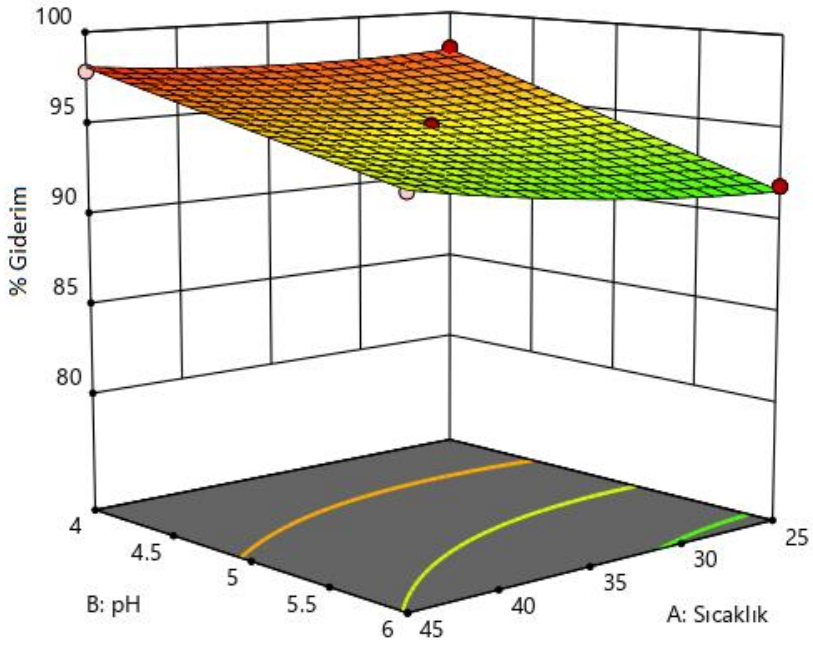
Şekil 8.6 Metil oranjın teorik ve deneysel adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

Çizlege 8.3 Adsorpsiyon sonucu elde edilen optimum koşullar ve bu koşullarda ulaşılacak maksimum % adsorpsiyon değeri

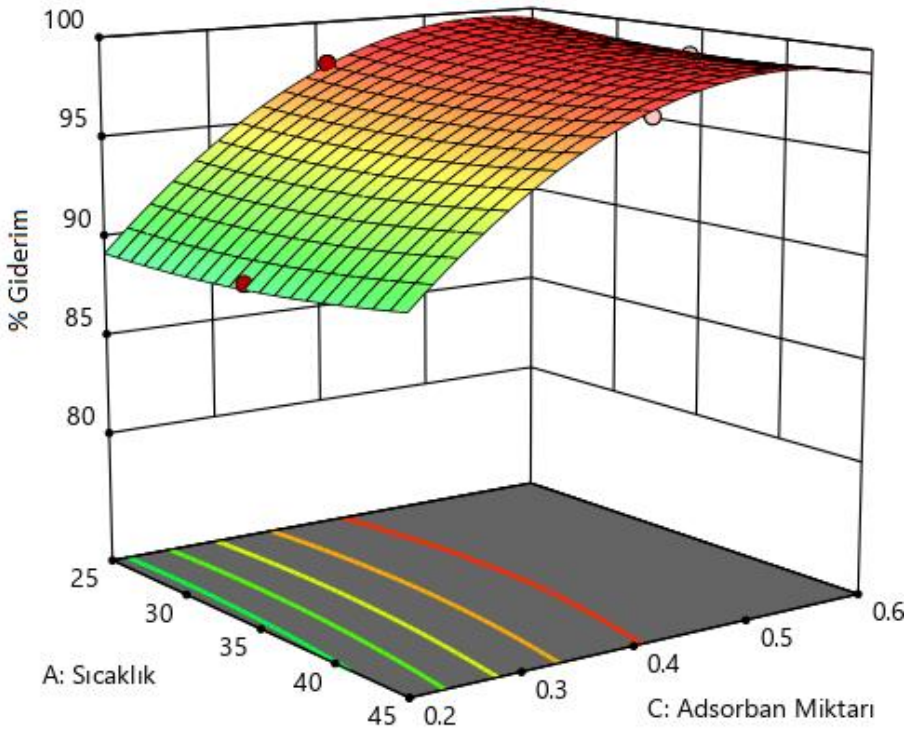
Parametre	Parametre Değeri	% Adsorpsiyon
pH	4	97,85
Sıcaklık (°C)	25	
Adsorban Miktarı (g)	0.4	

8.2.3 Kitosan Kaplı Nano Silikanın Metil Oranj Adsorpsiyonuna Ait Parametrelerin Adsorpsiyon Verimi ile Etkileşimini Gösteren Box Behnken Modellemesinin 3D Yüzey Grafikleri

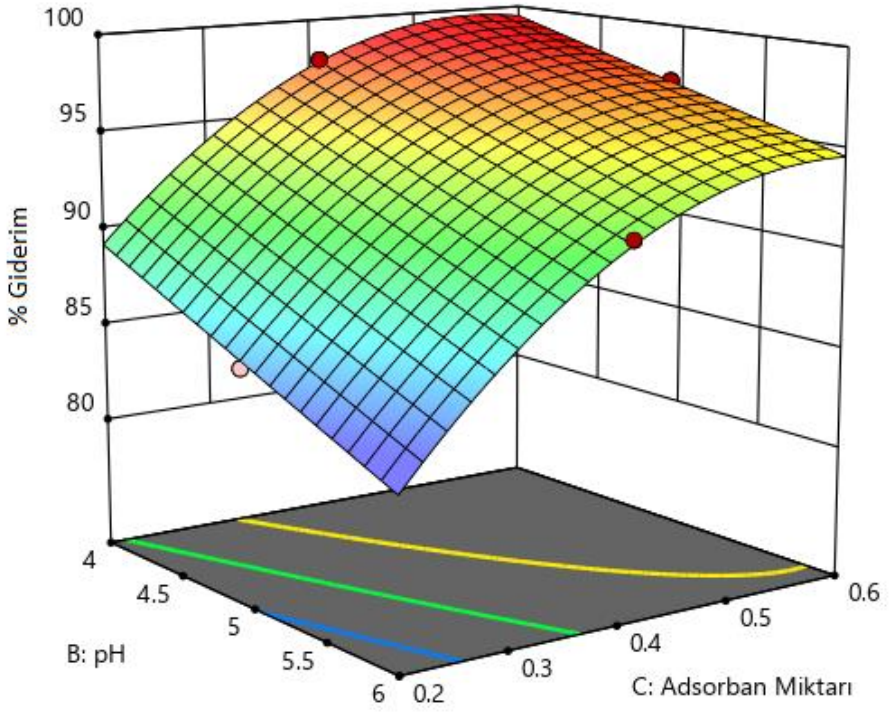
Deneyler yapıldıktan sonra elde edilen veriler Desing Expert 11.0 programına girilmiş; burada, Box Behnken tasarımına göre işlenen verilerin yorumlanması için 3D yüzey grafikleri çıkarılmıştır. Optimum koşullardaki parametreler ile oluşturulmuş grafikler Şekil 8.7-8.9'da gösterilmiştir.



Şekil 8.7 pH ve sıcaklığın % giderim etkisini veren 3D cevap yüzey grafiği



Şekil 8.8 Sıcaklık ve adsorban miktarının % giderim etkisini veren 3D cevap yüzey grafiği

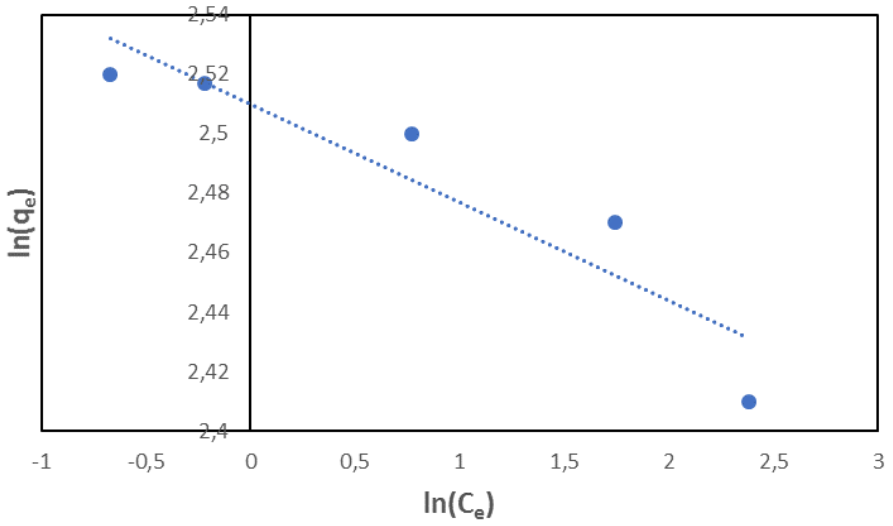


Şekil 8.9 Adsorban miktarı ve pH'ın % giderim etkisini veren 3D cevap yüzey grafiği

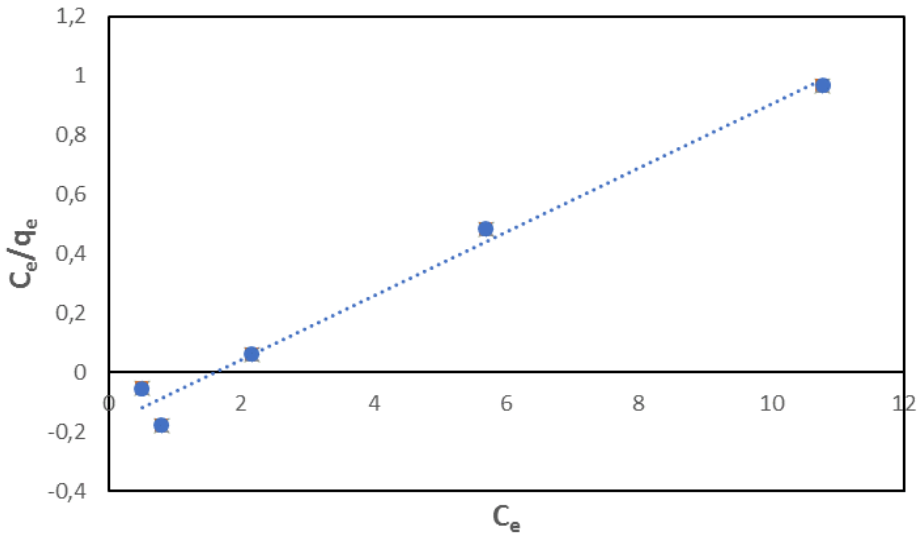
Elde edilen veriler incelendiğinde metil oranjın sulu çözeltiden gideriminin optimum parametrelerde %90'ın üzerinde olduğu görülmüştür.

8.3 Adsorpsiyon İzotermleri

Bu kısımda metil oranjın adsorpsiyon deneyleri sonrası bulunan veriler ile adsorpsiyon izotermleri elde edilmiş ve bu modellerin karşılaştırması yapılarak hangi izotermin en uygun olduğu gözlenmiştir. Elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm modelleri sonrası bulunan değerler ve R^2 katsayıları Çizelge 8.4'de verilmiştir.



Şekil 8.10 Adsorpsiyonun Freundlich izotermi



Şekil 8.11 Adsorpsiyonun Langmuir izotermi

Çizelge 8.4 İzotermlerden elde edilen veriler

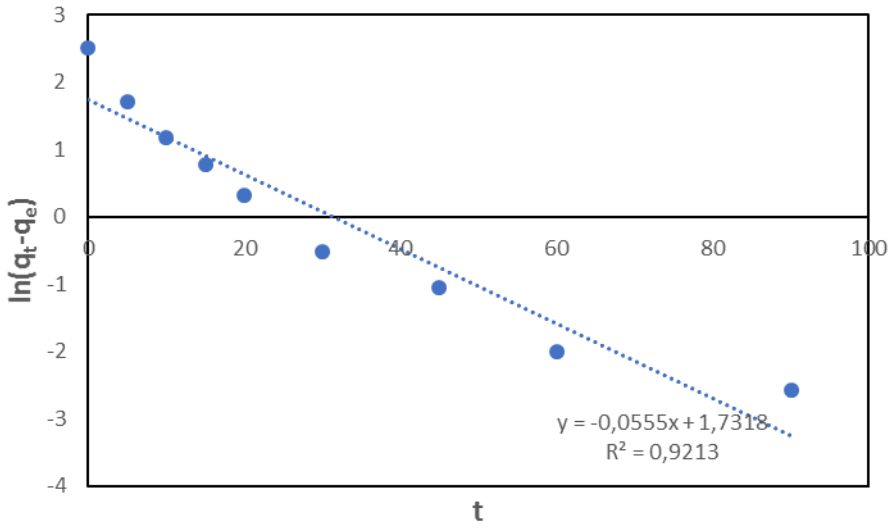
Freundlich İzotermi			
K_F	**1/n**	**R^2**	**σ**
12,30	-0,033	0,862	0,0195
Langmuir İzotermi			
Q_m	**K_L**	**R^2**	**σ**
9,302	1,883	0,9834	0,0697

Burada K_F değeri Freundlich sabiti, n adsorpsiyon yoğunluğu, K_L adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g), Q_m adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g), σ standart sapmadır.

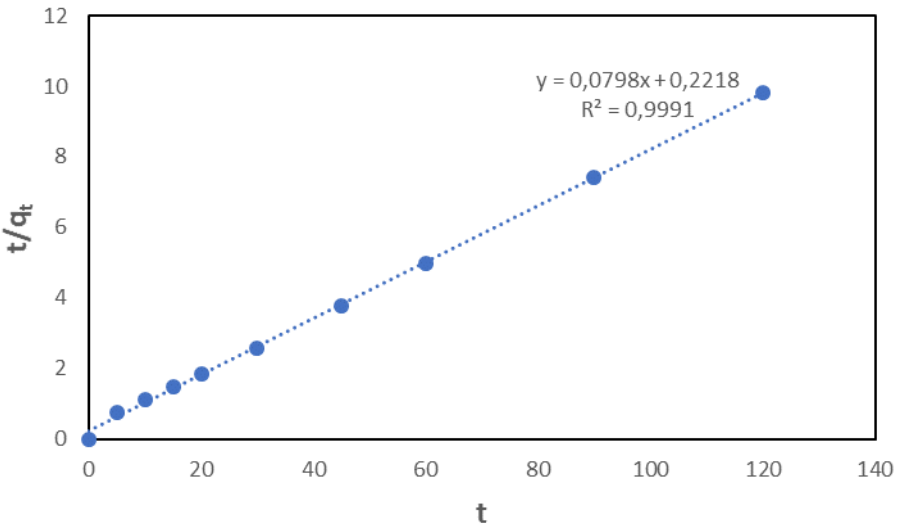
Elde edilen veriler incelendiğinde Langmuir izoterminin regresyon katsayısının (R^2) 1'e oldukça yakın olduğu gözlenmiştir, bu da Langmuir izoterminin kitosan kaplı nano silika ile metil oranj adsorpsiyonuna en uygun model olduğunu göstermektedir.

8.4 Adsorpsiyon Kinetikleri

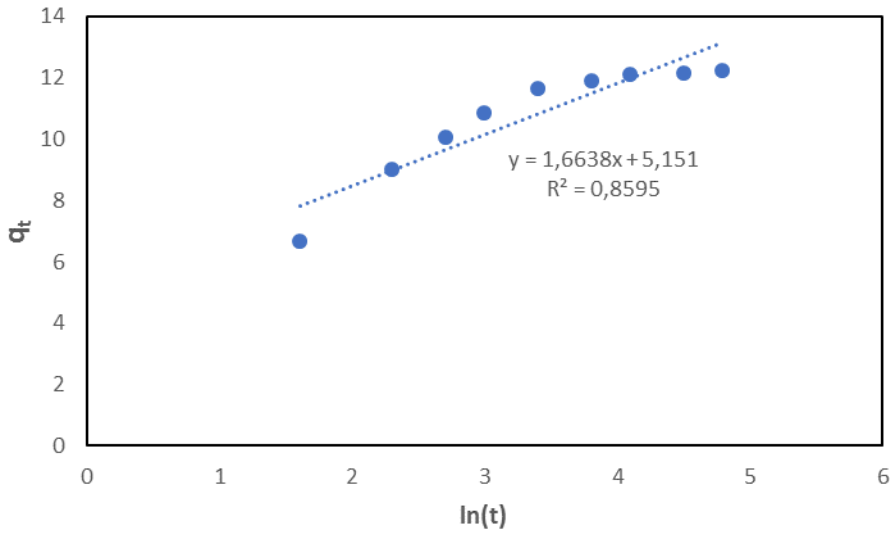
Metil oranj ile yapılacak olan kinetik çalışmaları için birinci ve ikinci dereceden yalancı, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılacaktır. Bu aşamada elde edilen kinetik model grafikleri Şekil 8.12-15 arasıda görülebilir. Uygulanan modellere ilişkin veriler ise Çizelge 8.5'de görülebilir. Elde edilen kinetik veriler incelendiğinde, en yüksek korelasyon sayısı (R^2)'ye sahip olan yalancı 2. derece kinetik modelinin bu proses için en uygun model olduğu görülmüştür.



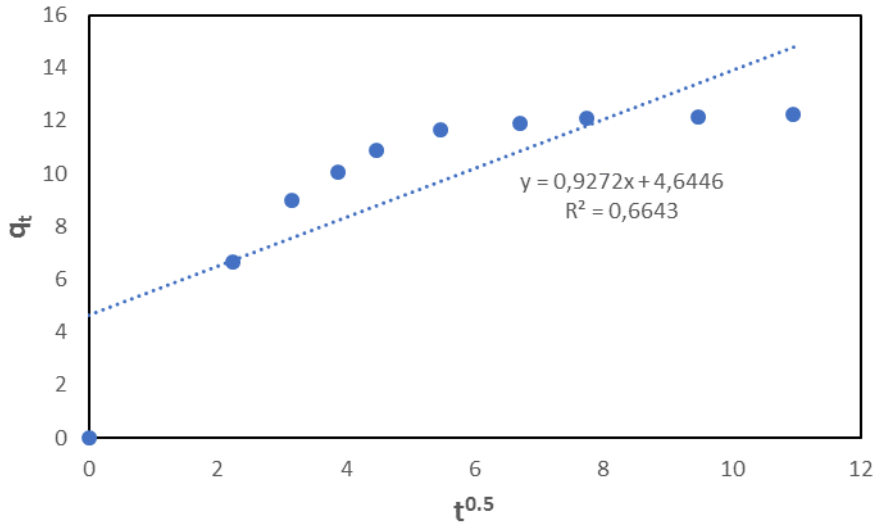
Şekil 8.12 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen yalancı 1. dereceden kinetik modellemesi



Şekil 8.13 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen yalancı 2. dereceden kinetik modellemesi



Şekil 8.14 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen Elovich kinetik modellemesi



Şekil 8.15 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu ile elde edilen partikül içi difüzyon kinetik modellemesi

Çizelge 8.5 Metil oranjın kitosan kaplı nano silika ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler ile kinetik modelleme parametreleri

Yalancı 1. Derece Kinetik Model			
k_1 (1/dk)	**q_e (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0,0555	1,7318	0,9213	0,5112
Yalancı 2. Derece Kinetik Model			
k_2 (g/mg.dk)	**q_e (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0,2218	0,0798	0,9991	0,1029
Elovich Kinetik Modeli			
α (mg g^{-1}dk)	**β (g mg^{-1})**	**R^2**	**σ**
5,151	1,6638	0,8595	0,7547
Partikül İçi Difüzyon Kinetik Model			
k_p (mg g^{-1} $dk^{-0.5}$)	**C_i (mg g^{-1})**	**R^2**	**σ**
0,9272	4,6446	0,6643	2,3542

q_e: Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}),

σ: Standart sapma,

k_1: Yalancı 1. mertebe hız sabiti (dk^{-1}),

k_2: Yalancı 2. mertebe hız sabiti (g mg^{-1} dk^{-1}),

k_p: Parçacık içi dağılım hız sabiti (mg g^{-1} $dk^{-0,5}$),

C: Adsorpsiyondaki tabaka kalınlığını gösteren sabit,

α: Adsorpsiyonun başlangıçtaki hızını gösteren Elovich sabiti (mg g^{-1} dk^{-1}),

β: Adsorbanın kaplanan yüzeyinin boyutunu ifade eden Elovich sabiti (mg g^{-1})'dir.

BÖLÜM 9

SONUÇ VE ÖNERİLER

Öncelikle hem kimyasal hem de biyolojik temelli malzemelerin hibrit kullanımına örnek bir malzeme üretimi amaçlanmıştır. Öncelikle içi boş nano silika üretilmiş, bu üretim polistirenden başlamayıp direkt stirenin polimerizasyonu ile başlamış ve minimum boyut elde edilmeye çalışılmıştır. Çeper kalınlığı ince, 20 nm civarında içi boş nano silikalar elde edilmiştir. Sağlanan büyüklüğün yanı sıra çeperinin de belirtilen incelikte oluşması, elde edilen ürünün daha sonrasında kullanımı için yüksek yüzey enerjisine ve yüksek yüzey temas alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Bunun için TEOS, PVP, sıcaklık ve NH_4OH miktarı oldukça etkili olup boyut düzenlemesi bunlara göre yapılmıştır. Ayrıca, ürünün çeper kalınlığı 2 nm civarında kalmıştır. Bu kalınlığın biraz daha arttırılması istenirse TEOS miktarını biraz daha arttırımı yeterli olacaktır.

Daha sonrasında bu içi boş nano silikalar bir çapraz bağlayıcı yardımı ile kitosanla bağlanmış ve oluşan yapı sulu çözeltideki metil oranjın giderilmesinde kullanılmıştır. Böylesine kompleks bir yapının metil oranjın atık suda giderilmesinde kullanılmasının sebebi, metil oranjın pH değişimine göre spektrofotometreyi yanıltacak şekilde renginin değişmesinden ve çevre koşullarından (sıcaklık gibi) etkilenmeden yüksek verimli bir adsorban eldesidir. Deney boyunca yapılan çalışmalarda, deneyde uygulanan parametrelere göre en düşük verim %83'den yüksek çıkmıştır. Bu da istenen özelliklere ulaşıldığını açıkça göstermektedir.

Deneylerin gerçekleştirilmesi için Box-Behnken tasarımı kullanılmış ve bu doğrultuda 17 deney yapılmıştır. Deney boyunca tasarlanan metot her açıdan incelenmiş ve proses hakkında %95'in üzerinde güvenilirlik seviyesi ve yüksek korelasyon değerlerine erişilmiştir. Ayrıca uygulanan tasarım ile yapılacak deney sayısı azaltılmış böylece

zaman ve maliyetten tasarruf edilmiştir. Deneylerde pH (4, 5 ve 6), sıcaklık (25°C, 35°C, 45°C) ve adsorban miktarı (200 mg, 400 mg, 600 mg) parametrelerinin metil oranjın adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile istenen pH, sıcaklık ve adsorban değeri ile % giderimin elde edilebileceği ikinci derece quadratik model denklem elde edilmiştir.

Elde edilen verilere göre sulu çözeltiden metil oranjın adsorpsiyonu için en iyi koşullara; pH 4'de 25°C sıcaklıkta ve 0,6 gram adsorban miktarıyla erişilebileceği görülmüştür. Bu koşullar altında %99,49 oranında metil oranj adsorplanmıştır. Ancak proses için en uygun koşullar pH 4'de 25°C sıcaklıkta ve 0,4 gram adsorban miktarı olarak düşünülmüştür. Bu koşullar altında ise metil oranjın %97,84'ü giderilmektedir. Bu orana en iyi koşulların yarısı kadar adsorban kullanılarak erişilebilmekte olması maliyet açısından önemli bir durumdur.

Metil oranjın adsorpsiyonu için yürütülen çalışmalar sonucu elde edilen verilerden izoterm incelemesi yapılmış ve en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu gözlenmiştir. Elde edilen kinetik verilerden ise proses için en uygun adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı 2. derece kinetik modellemesi tarafından sağlandığı anlaşılmıştır.

Elde edilen veriler gözlendiğinde kitosan kaplı nano silikanın metil oranjın giderilmesinde kullanılması gayet verimli olarak görülmektedir.

Öneriler;

Bundan sonraki çalışmalarda:

- ✓ İçi boş nano silikanın kabuk kalınlığı arttırılarak yeni denemeler yapılabilir ve bunun adsorplama kapasitesini arttırıp arttırmayacağı gözlenebilir.
- ✓ Sentezlenen adsorban ile yapılan adsorplamanın çevre üzerine olan etkileri incelenebilir.
- ✓ Sentezlenen adsorbanın diğer boyaların gideriminde kullanılabilirliği araştırılabilir.
- ✓ Sentezlenen adsorbanın fonksyonel yapısı nedeniyle çeşitli endüstri alanlarında kullanımı araştırılabilir.

- ✓ Sentezlenen içi boş nano silikanın üzerine farklı maddeler bağlayarak adsorpsiyon ve çeşitli çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Gököz, B.S., (2006). Design and Implementation of a Nanoscience & Nanotechnology Workshop: Investigating 11th Grade Students' Awareness and Conceptual Understanding of Nanoscience & Nanotechnology, Yüksek Lisans Tezi, BÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] Kaplan, Ş., Karanfil, T., ve Kitiş, M., (2007). "Nano-Materyallerin Potansiyel Çevre Etkileri", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim 2007, İzmir.

[3] Usta, M., (2012). Biokütle Destekli Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] Shankar, S., S., Rai, A., Ahmad, A., ve Sastry, M., (2005). "Controlling the Optical Properties of Lemon Grass Extract Synthasized Gold Nanotriangles and Potential Application in Infrared- Absorbing Coatinngs", Chem Mater., 17:562-572.

[5] Krishna V.D., Wu K., Su D., Cheeran M.C.J., Wang J. ve Perez A., (2018). "Nanotechnology: Review of Concepts and Potential Application of Sensing Platforms in Food Safety", Food Microbiology, 75:47-54.

[6] Larbi L., Fertikh N. ve Toubal A., (2014). "Study of Material Used in Nanotechnology for the Recycling of Industrial Waste Water", Physics Procedia, 55:317-323.

[7] Ebin B., (2008). Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] Banfield, J. F. ve Navrotsky, A., (2001). "Nanoparticles and the Environment", Rev.Miner. Geochem., 44(2):1-58.

[9] Ovais M., Raza A., Naz S., Islam N., Khalik A.T., Ali S., Khan M.A. ve Shinwari Z.K., (2017). "Current State and Prospects of the Phytosynthesized Colloidal Gold Nanoparticles and Their Applications in Cancer Theranostics", Applied Microbiology and Biotechnology, 101(9):3551-3565.

[10] Schmidt H., (1988). "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process", Journal of Non-Crystalline Solids, 100:51-64.

[11] Gürmen, S., Ebin B., (2008). "Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1", TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi, 150:31-38.

[12] Ada Ç., (2007). Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesi için Katalitik Elektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

[13] Beykaya M., Çağlar A., (2015). "Bitkisel Özütler Kullanılarak Gümüş-Nanopartikül (AgNP) Sentezlenmesi ve Antimikrobiyal Etkinlikleri Üzerine Bir Araştırma", AKU J. Sci. Eng., 16:631-641.

[14] Dhillon G.S., (2012). "Valorisation de Déchets Agro-Industriels par Bioproduction Fongique D'un Important Produit de Plate Forme (L'acide Cıtrique) Avec Extraction Simultanée De Chitosane", Doktora Tezi, Québec Üniversitesi Ulusal Araştırma Bilimleri Enstitüsü, Québec, Kanada.

[15] Şahin R., (2014). "Femtosaniye Lazer Ablasyonu ile İnce Filmler Üzerinde Nano-Yapılandırma ve Karakterizasyon", Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] IARC, (1997). "Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans", Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 48.

[17] Amjad Z., (1998). "Water soluble polymers: solution properties and applications", Kluwer Academic Publishers, New York.

[18] Xia K.S., Fergusona R.Z., Losier M., Tchoukanova N., Brüning R., ve Djaoued Y., (2010). "Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water", J. Hazard. Mater., 183:554-564.

[19] Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M. ve Allen S., (2009). "Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study", J. Hazard. Mater., 65:589-598.

[20] Giles C., Mac Ewan T., Nakhwa S., ve Smith D., (1960). "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", J. Chem. Soc., 3:3973–3993.

[21] Mansur A. A. P., Nascimento O. L. D., Vasconcelos W. L. ve Mansur H. S., (2008). "Chemical Functionalisation of Ceramic Tile Surfaces by Silane Coupling Agents: Polymer Modified Mortar Adhesion Mechanism Implications", J. Mater. Res., 11:293-302.

[22] Hearth JR., (1992). "A liquid-solution-phase synthesis of crystalline silicon", Science, 258:1131-1133.

[23] Yuvakkumar R., Elango V., Rajendran V. Ve Kannan N., (2012). "High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method", Journal of Experimental Nanoscience, 9:272-281.

[24] Larazo A., Quercia G., Brouwers H. J. H., Geus W., (2013). "Synthesis of a Green Nano-Silica Material Using Beneficiated Waste Dunites and Its Application in Concrete", World Journal of Nano Science and Engineering, 3: 41-51.

[25] Zhang, N., Gao, Y., Zhang, H., Feng, X., Cai, H., Liu, Y., (2010). “Preparation and characterization of core-shell structure of SiO2@Cu antibacterial agent”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 81:537-543.

[26] Avcıata O., (2009). Nano Tozların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[27] Zhang, L.-Z., Su, Q.-W. (2018). “Performance manipulations of a composite membrane of low thermal conductivity for seawater desalination”, Chemical Engineering Science,192:61–73.

[28] Huan C., Shu-Qing S., (2014). “Silicon nanoparticles: Preparation, properties, and applications”, Chin. Phys. B., 23:8.

[29] Beşergil, B., (2016). “Nanoyapı sentez metotları”, Ders Notu, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

[30] Wang, Y. L., Xu, W., Zhou, Y., Chu, L. Z. ve Fu, G. S., (2007). “Influence of pulse repetition rate on the average size of silicon nanoparticles deposited by laser ablation”, Laser and Particle Beams, 25:9-13.

[31] Petersen, S. ve Barcikowski, S., (2009). “In Situ Bioconjugation: Single Step Approach to Tailored Nanoparticle-Bioconjugates by Ultrashort Pulsed Laser Ablation”, Advanced Functional Materials, 19:8.

[32] Lam, C., Zhang, Y. F., Tang, Y. H., Lee, C. S., Bello, I. ve Lee, S. T., (2000). “Large-scale synthesis of ultra"ne Si nanoparticles by ball milling” J. Cryst. Growth, 220:466-470.

[33] Ho, P., Coltrin, M. E. ve Breiland, W. G., (1994). “Laser-Induced Fluorescence Measurements and Kinetic Analysis of Si Atom Formation in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor”, J. Phys. Chem., 98(40):10138-10147.

[34] Swihart, M. T. ve Girshick, S. L. (1999). “Thermochemistry and Kinetics of Silicon Hydride Cluster Formation during Thermal Decomposition of Silane” J. Phys. Chem. B., 103:64-76.

[35] Knipping, J., Wiggers, H., Rellinghaus, B., Roth, P., Konjhodzic, D. ve Meier, C. (2004) “Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor”, J. Nanosci. Nanotech., 4(8):1039-1044.

[36] Kumbar, S., Laurencin, C. ve Deng M., (2014). Natural and Synthetic Biomedical Polymers, First Edition, Elsevier, USA.

[37] Rouget, C., (1859). “Des substances amylacées dans les tissus des animaux, spécialement des Articulés (chitine)”, C. R. Hebd. Séa. Acad. Sci., 48:792–795.

[38] Crini, G., Badot, P.-M., (2008). “Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent litrature”, Prog. Polym. Sci., 33:399–447.

[39] Wan Ngah, W., Teong, L., Hanafiah, M., (2011). “Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review”, Carbohydr. Polym., 83:1446–1456.

[40] Vanlerberghe G., (1975). “Chitosan derivative, method of making the same and cosmetic composition containing the same”, US Patent 3,879,376.

[41] Alsarra, I.A., Betigeri S.S., Zhang, H., Evans, B.A., Neau, S.H., (2002). “Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics”, Biomaterials, 23:3637–3644.

[42] Chang, K.L.B., Tsai, G., Lee J., Fu, W.-R., (1997). “Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution”, Carbohydr. Res., 303:327–332.

[43] Abdel-Fattah, W.I., Jiang, T., El-Bassyouni, G.E.-T., Laurencin, C.T, (2007). “Synthesis, characterization of chitosans and fabrication of sintered chitosan microsphere matrices for bone tissue engineering”, Acta Bio., 3:503–514.

[44] Aranaz, I., Harris, R., Heras, A., (2010). “Chitosan amphiphilic derivatives. Chemistry and applications”, Curr. Org. Chem., 14:308.

[45] Marguerite M., (2006). “Chitin and Chitosan: Properties and applications”, Progress in Polymer Science, 31:603-632.

[46] Muzzarelli, R.A., Lough, C., Emanuelli, M., (1987). “The molecular weight of chitosans studied by laser light-scattering”, Carbohydr. Res., 164:433–442.

[47] M. Ignatova, M., Manolova, N., Rashkov, I., (2007). “Novel antibacterial fibers of quaternized chitosan and poly (vinyl pyrrolidone) prepared by electrospinning”, Eur. Polym. J., 43,:1112–1122.

[48] Clark J., Acid-Base Indicators, https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Equilibria/Acid-Base_Equilibria/6._Acid-Base_Indicators, 10 Ekim 2018.

[49] Chiou, M.-S. ve Li, H.-Y., (2002). “Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-Linked Chitosan Beads,” Journal of Hazardous Materials, 93(2):233-248.

[50] Gawande, S.M., Belwalkar, N.S., Mane, A.A., (2017). “Adsorptşon and its Isotherm – Theory”, International Journal of Engineering Research, 6(6):312-316.

[51] Chemistry Learning, http://www.chemistrylearning.com/adsorption/, 10 Ekim 2018.

[52] Aksu, Z. ve Tezer, S., (2005). “Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris”, Process Biochem,. 40:1347–1361.

[53] Tang, H. Zhou, W. ve Zhang, L., (2012). "Adsorption Isotherms and Kinetics Studies of Malachite Green on Chitin Hydrogels", J Hazard Mater., 209: 218-225.

[54] Mohammad A.T., Abdulhameed A.S., Jawad, A.H., (2019). “Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO2 nanocomposite: Methyl orange adsorption and mechanism studies”,

International Journal of Biological Macromolecules, In Press, PII:S0141-8130(19)30303-4.

[55] Huang, R., Liu, Q., Huo, J., Yang, B., (2017). "Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan", Arabian Journal of Chemistry, 10(1):24-32.

[56] Zhao, B., Zhang, X., Dou, C., Han, R., (2014). "Adsorption property of methyl orange by chitosan coated on quartz sand in batch mode", Desalination and Water Treatment, 55-6:1598-1608.

[57] Umpuch C. ve Sakaew, S., (2013). "Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite", Songklanakarin Journal of Science and Technology, 35 (4):451-459.

[58] Deng, Z., Zhen, Z., Hu, X., Wu, S., Xu, Z., Chu, P., (2011). "Hollow chitosanesilica nanospheres as pH-sensitive targeted delivery carriers in breast cancer therapy", Biomaterials, 32: 4976-4986.

[59] Saha T.K., Bhoumik, N.C., Karmaker, S., Ahmed, M.G., Ichikawa, H., Fukumori, Y., (2010). "Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution", J. Water Resource and Protection, 2:898-906.

[60] Wu., J., ve Sailor, M.J., (2009). "Chitosan Hydrogel-Capped Porous SiO_2 as a pH Responsive Nano-Valve for Triggered Release of Insulin", Adv. Funct. Mater., 19:733–741.

[61] Zou, H., Wu, S., Ran, Q., Shen, J., (2008). "A Simple and Low-Cost Method for the Preparation of Monodisperse Hollow Silica Spheres", J. Phys. Chem. C., 112:11623–11629.

[62] Liu, Y-L., Su, Y-H., Lai, J-Y., (2004). "In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan–silica hybrid membranes with using g-GPTMS as a crosslinking agent", Polymer 45:6831–6837.

[63] Hadi H. ve Wahab H.S., (2015). "Visible Light Photocatalytic Decolourization of Methyl Orange Using N-Doped TiO_2 Nanoparticles", Journal of Al-Nahrain University, 18 (3):1-9.

[64] Venkatathri, N. (2012), Smart Nanoparticles Technology, InTech, Croatia.

[65] Launer, P.J., (2013). Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations, Silicon Compounds: Silanes & Silicones, Gelest, Morrisville, USA.

[66] Lai, S.M., Arthur, J., Yang, M., Chen, W.C., Hsiao, J.F., (2007). "The Properties and Preparation of Chitosan/Silica Hybrids Using Sol-Gel Process", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 45 (9):997-1003.

[67] Yasmeen, S., Kabiraz, M.K., Saha, B., Qadir, R., Gafur, A., Masum, S., (2016). "Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan-Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent", International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 10 (4):1-14.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nazım ÇELİK

Doğum Tarihi ve Yeri : 27.06.1992 – Mersin

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : celiknazim@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Yusuf Kalkavan And. Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2017 - Halen	Şişecam A.Ş.	Geliştirme Uzman Yard.

YAYINLAR

1. Çelik, N., Demirhan Yilmaz, E. (2018). "Removal of Methyl Orange from aqueous solution with chitosan/hollow nano silica particles", International Conference on Recent Advances in Science, Technology Engineering, 20-21 October 2018, İstanbul, Turkey, 36.