T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİLLERDEN ÜRETİLEN SPİNEL YAPILARIN FARKLI BOYAR MADDELERİN GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Elif SENCAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Emek DERUN

Eş Danışman

Doç. Dr. Fatma Tuğçe DUMANLI

Ağustos, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİLLERDEN ÜRETİLEN SPİNEL YAPILARIN FARKLI BOYAR MADDELERİN GİDERİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Elif SENCAR tarafından hazırlanan tez çalışması 13.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman	Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI Nişantaşı Üniversitesi Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Killerden Üretilen Spinel Yapıların Farklı Boyar Maddelerin Gideriminde Değerlendirilmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Elif SENCAR

İmza

Anneme, Babama, Ablalarıma

Arkadaşlarıma

ve

Tüm Aileme

TEŞEKKÜR

Hazırlanan bu çalışma, 2023-2024 Bahar Dönemi Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Bitirme Tezi için hazırlanmış olup, "Killerden Üretilen Spinel Yapıların Farklı Boyar Maddelerin Gideriminde Değerlendirilmesi" konusunu kapsamaktadır.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca birlikte çalışma onuruna sahip olduğum, anlayışını, hoşgörüsünü ve akademik desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve bu tezi tamamlamamı sağlayan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a,

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, rehberliğini hiçbir zaman eksik etmeyen çok değerli eş danışman hocam Sayın Doç.Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI'ya,

Yapılan çalışmalarda deneylerin yürütülmesine ve deneysel verilerin elde edilmesine yardımcı olan Sayın Arş.Gör. Enis Muhammet GÜL'e,

Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde bana yardımcı olan sevgili arkadaşım Işılay GÜNEŞ'e

Sevgi ve desteklerini hayatım boyunca hissettiğim, her daim yanımda olan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif SENCAR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **viii**
KISALTMA LİSTESİ **ix**
ŞEKİL LİSTESİ **x**
TABLO LİSTESİ **xii**
ÖZET **xiii**
ABSTRACT **xv**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 SPİNEL YAPILAR **6**
3 KOBALT ALÜMİNAT **8**
4 KOBALT ALÜMİNAT ÜRETİM YÖNTEMLERİ **10**
4.1 Katı Hal Sentez 11
4.2 Hidrotermal Sentez 13
4.3 Sol-jel Sentez 15
4.4 Yanma Sentezi 19
4.5 Birlikte Çöktürme Sentezi 21
4.6 Pechini Yöntemi 24
4.7 Yeşil Sentez 25
5 ATIK SULARDA BULUNAN BOYALAR **26**
6 FOTOBOZUNMA **31**
7 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **33**
7.1 Hammaddeler 33
7.2 Sentez Yöntemi 33
7.3 Karakterizasyon 39
7.3.1 Renk Analizi……...…….. 39
7.3.2 X-Işını Difraktometresi (XRD) ...…… 39
7.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)…….. 41
7.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)...…….. 42

7.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..…….. 43
7.3.6 Fotobozunma Analizi…….. 44
8 DENEYSEL SONUÇLAR **48**
8.1 Renk Analiz Sonuçları 48
8.2 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analiz Sonuçları 51
8.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları ..55
8.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları (TG-DTA).... 57
8.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları 58
8.6 Fotobozunma Analiz Sonuçları 60
9 SONUÇ **65**
KAYNAKÇA **67**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **73**

SİMGE LİSTESİ

L*	CIELAB Renk Sisteminde Parlaklık Koordinatı
a*	CIELAB Renk Sisteminde Kırmızı/Yeşil Eksen Koordinatı
b*	CIELAB Renk Sisteminde Sarı/Mavi Eksen Koordinatı
c*	Kroma (Renk Doygunluğu)
%	Yüzde
ºC	Santigrat Derece
>	Büyüktür
γ	Gama
α	Alfa
e^-	Elektron

KISALTMA LİSTESİ

XRD	X-Işını Difraktometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG-DTA	Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Spektroskopi
CTAB	N-setil-n, n,n Trimetilamonyum Bromür
PVP	2-pirolidinon
TEA	Trietilamin
OA	Oleik asit
PVA	Polivinil alkol
MB	Metilen Mavisi
CR	Kongo Kırmızısı
RhB	Rodamin B
MO	Metil Turuncusu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
VB	Valens Bandı
İB	İletkenlik Bandı
Eg	Bant Boşluğu Enerjisi
CIELAB	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
G	Gram
Ml	Mililitre
R^2	Regrasyonda Determinasyon Katsayısı
pH	Pondus Hidrogenyum
ppm	Parts Per Million
nm	Nanometre
GHz	Gigahertz
MHz	Megahertz
TG	Termogravimetrik Analiz
DTG	Differansiyel Termal Termogravimetrik
PDF	Powder Diffraction File Number

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kübik hücre hatları çizilmiş spinel yapı temsili gösterimi **7**

Şekil 3.1 Kobalt mavisi pigment örneği **8**

Şekil 4.1 Kobalt alüminat üretim yöntemlerinin sınıflandırılması **10**

Şekil 4.2 Farklı alüminyum kaynaklarından üretilen kobalt alüminatların renk tonu (a) Al(OH)3, (b) γ-Al2O3 , (c) α-Al2O3 (S), (d) α-Al2O3 (L) **12**

Şekil 4.3 (a) optimum koşulda üretilen kobalt alüminat spinel formu, (b) CTAB, (c) PVP, (d) TEA, (e) OA katkılı kobalt alüminatlar **15**

Şekil 4.4 Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak üretilen kobalt alüminat tozları (a) 8 dakika, (b) 12 dakika, (c) 20 dakika **17**

Şekil 4.5 Poliakrilik asit jelleştirici madde kullanılarak hazırlanan tozların kolorimetrik değerleri **18**

Şekil 4.6 Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hibrit pigmentler **22**

Şekil 5.1 Kongo kırmızısı moleküler yapı gösterimi **27**

Şekil 5.2 Metil turuncusu moleküler yapı gösterimi **27**

Şekil 5.3 Metilen mavisi moleküler yapısı gösterimi **28**

Şekil 5.4 Atık sulardan boyaların giderim yöntemleri **30**

Şekil 6.1 Fotobozunma işleminin temel mekanizması **32**

Şekil 7.1 Hassas terazi (a), Saf su cihazı (b) **34**

Şekil 7.2 Isıtıcılı manteyik karıştırıcı cihazı **34**

Şekil 7.3 Ultrasonik homojenizatör **35**

Şekil 7.4 Vakum pompası **36**

Şekil 7.5 Etüv **36**

Şekil 7.6 Kül fırını **36**

Şekil 7.7 Kobalt alüminat üretim akış diagramı **37**

Şekil 7.8 Kolorimetre cihazı **39**

Şekil 7.9 XRD çalışma prensibi **40**

Şekil 7.10 XRD cihazı **41**

Şekil 7.11 FT-IR cihazı **42**

Şekil 7.12 Termal analiz cihazı **43**

Şekil 7.13 SEM analizi çalışma prensibi **44**

Şekil 7.14 SEM cihazı **44**

Şekil 7.15 Standart Kongo kırmızısı çözeltileri **45**

Şekil 7.16 (a) UV reaktör, (b) UV reaktörün iç kısmı **45**

Şekil 7.17 (a)Kongo kırmızısına süspanse edilen kobalt alüminatlar, (b) Fotobozunma sonrasında UV reaktörden çıkan numuneler..... **46**

Şekil 7.18 UV-vis spektrofotometri cihazının çalışma prensibi..... **47**

Şekil 8.1 Üretilen kobalt alüminat numunelerinin renk analiz sonuçları **48**

Şekil 8.2 Üretilen kobalt alüminat tozları..... **49**

Şekil 8.3 K-6 kodlu numunenin XRD paterni **53**

Şekil 8.4 K-8 kodlu numunenin XRD paterni **53**

Şekil 8.5 K-13 kodlu numunenin XRD paterni **54**

Şekil 8.6 K-14 kodlu numunenin XRD paterni **54**

Şekil 8.7 K-6 Kodlu numunenin FT-IR sonuçları **55**

Şekil 8.8 K-8 kodlu numunenin FT-IR sonuçları **56**

Şekil 8.9 K-13 kodlu numunenin FT-IR sonuçları **56**

Şekil 8.10 K-14 kodlu numunenin FT-IR sonuçları **57**

Şekil 8.11 K-13 kodlu numunenin TG-DTA analizi sonucu..... **57**

Şekil 8.12 Kobalt alüminat numunesine ait SEM görüntüleri a)1.000x büyütme, b)10.000x büyütme **58**

Şekil 8.13 Kobalt alüminat numunesine ait SEM görüntüleri a)25.000x büyütme b)300.000x büyütme **59**

Şekil 8.14 Kongo kırmızısı standart kalibrasyon eğrisi..... **60**

Şekil 8.15 Zamana bağlı Kongo kırmızısı giderim grafiği..... **60**

Şekil 8.16 Metilen mavisi standart kalibrasyon eğrisi..... **61**

Şekil 8.17 Zamana bağlı Metilen mavisi giderim grafiği..... **61**

Şekil 8.18 Metil turuncusu standart kalibrasyon eğrisi **62**

Şekil 8.19 Zamana bağlı Metil turuncusu giderim grafiği **62**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Oksit spinelleri **7**

Tablo 5.1 Boyar maddelerin fizikokimyasal özellikleri **28**

Tablo 7.1 Kil hammaddesinin içerisindeki bileşenler **33**

Tablo 7.2 Deneylerde kullanılan reaksiyon parametreleri ve sentezlenen ürünlerin kodlanması **38**

Tablo 8.1 Literaütürde elde edilen kobalt alüminat numunelerinin b* değerleri .. **50**

Tablo 8.2 Sentezlenen kobalt alüminatın kristalografik parametreleri **52**

Tablo 8.3 Literatürdeki kobalt alüminatın fotokatalizör olarak boyar maddelerin gideriminde kullanılması ile ilgili yapılan araştırma sonuçları **63**

ÖZET

Killerden Üretilen Spinel Yapıların Farklı Boyar Maddelerin Gideriminde Değerlendirilmesi

Elif SENCAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI

Son zamanlarda ilgi çekici optik, elektriksel, manyetik özellikleri ve yapıları sebebi ile spinel grubu bileşikler bilim ve mühendislikte büyük ilgi gören çok yönlü malzemelerdir. Kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$) spinel grubu bileşiklerinin önemli bir üyesidir. Kobalt alüminatın karakteristik özelliği "Parlak mavi" veya "Thenard mavisi" olarak adlandırılan bir renge sahip olmasıdır. Yüksek mekanik direnç, kimyasal ve termal stabilite, mükemmel renk performansı gibi benzersiz özellikleri ile kobalt alüminat, çeşitli malzemelerin renklendirilmesinde, nem sensörlerinde, organik kirleticilerin fotodegradasyonunda ve yanma reaksiyonlarının katalizörleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Literatürde sol-jel, hidrotermal, katı hal, yanma, birlikte çöktürme, nitrat, poliakrilamid jel, mikrodalga destekli koloidal teknik gibi çeşitli yöntemlerle üretilen kobalt alüminat, bu çalışmada ultrasonik destekli birlikte çöktürme yöntemi ile başarı bir şekilde sentezlenmiştir. Ancak literatürden farklı şekilde, alüminyum kaynağı olarak kimyasal kullanmak yerine doğal bir kaynak olan kil hammaddesi

alüminyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Kobalt alüminat üretimi için optimum koşulların belirlenmesi amacı ile değişen sentez parametrelerinde (Co/Al oranı, pH, karıştırma süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi gibi) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda optimum parametreler Co/Al oranı için 0,5 (mol/mol), karıştırma süresi için 10 dakika, pH için 5, kalsinasyon sıcaklığı için 1100 ºC ve kalsinasyon süresi için 1 saat olarak belirlenmiştir.

Kolorimetrik renk analizi ölçümlerinde en düşük b* değeri -25,77 ile optimum numune olarak belirlenen K-13 kodlu örnekte gözlenmiştir. Seçilen K-6, K-8, K-13 ve K-14 kodlu numunelerin karakterizasyon çalışmaları X-Işını Difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin XRD desenleri '01-082-2250' numaralı toz kırınım dosyası ile eşleştirilerek spinel olarak tanımlanmıştır. FT-IR analiz sonuçları ilgili dört numune için yaklaşık 1091, 790, 689 cm^{-1} karakteristik bant değerleri ile $CoAl_2O_4$ spinel faz oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

Optimum olarak seçilen K-13 kodlu numunenin Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA), Taralamalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve fotobozunma karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal analiz sonuçları numune yapısının 1100 °C'ye kadar stabilitesini kanıtlamıştır. SEM sonuçlarına bakıldığında parçacık boyutu dağılımları 100–400 nm arasında bulunmuştur. Fotobozunma çalışmaları UV reaktörde gerçekleştirilen optimum numunenin, 150. dakikada %74'lük bir giderim ile Kongo kırmızısı boyar maddesini giderdiğini göstermiştir. Diğer boyar maddelerden olan Metilen mavisi ve Metil turuncusunu ise 360.dakikada sırasıyla %81 ve %55 oranında giderdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Spinel yapılar, kobalt alüminat, birlikte çöktürme, kil.

ABSTRACT

Evaluation of Spinels Synthesized from Clays in the Removal of Different Dyes

Elif SENCAR

Department of Chemical Engineering

Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI

Recently, spinel group compounds are versatile materials that have attracted great attention in science and engineering due to their interesting optical, electrical and magnetic properties and structures. Cobalt aluminate ($CoAl_2O_4$) is an important member of the spinel group compounds. The characteristic feature of cobalt aluminate is that it has a color called "Bright blue" or "Thenard blue". With its unique properties such as high mechanical resistance, chemical and thermal stability, excellent color performance, cobalt aluminate is widely used in coloring various materials, humidity sensors, photodegradation of organic pollutants and as catalysts of combustion reactions.

Cobalt aluminate, which is produced by various methods in the literature such as sol-gel, hydrothermal, solid state, combustion, co-precipitation, nitrate, polyacrylamide gel, microwave-assisted colloidal technique, was successfully synthesized by ultrasonic-assisted co-precipitation method in this study. However, unlike the literature, instead of using chemicals as the source of aluminum, clay raw material, which is a natural source, was used as the source of aluminum. In order to determine the optimum conditions for cobalt aluminate production, experiments were carried out with varying synthesis parameters (such as Co/Al ratio, pH, mixing

time, calcination temperature and calcination time). As a result of experimental studies, the optimum parameters were determined as 0.5 (mol/mol) for Co/Al ratio, 10 minutes for mixing time, 5 for pH, 1100 ºC for calcination temperature and 1 hour for calcination time.

In colorimetric color analysis measurements, the lowest b* value was observed in the sample coded K-13, which was determined as the optimum sample with -25.77. Characterization studies of the selected K-6, K-8, K-13 and K-14 coded samples were carried out using X-Ray Diffractometry (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) methods. The XRD patterns of the synthesized samples were identified as spinel by matching them with the powder diffraction file numbered '01-082-2250'. FT-IR analysis results were associated with the formation of $CoAl_2O_4$ spinel phase with characteristic band values of approximately 1091, 790, 689 cm^{-1} for the four relevant samples.

Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA), Scanning Electron Microscope (SEM) and photodegradation characterization analyses were performed on the K-13 sample coded sample, which was selected as the optimum. Thermal analysis results proved the stability of the sample structure up to 1100°C. Looking at the SEM results, particle size distributions were found to be between 100–400 nm. Photodegradation studies showed that the optimum sample performed in the UV reactor removed the Congo red dye with a removal of 74% in the 150th minute. It was observed that other dyes, Methylene blue and Methyl orange, were removed by 81% and 55%, respectively, in 360 minutes.

Keywords: Spinel structures, cobalt aluminate, coprecipitation, clay.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Son zamanlarda dikkate değer elektriksel, optik, manyetik özellikleri sebebiyle spinel yapılara olan ilgi artmaktadır. Spinellerin sahip oldukları birçok ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri yapılarındaki katyonları mevcut oktahedral ve tetrahedral bölgeler arasında dağıtma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Genel kimyasal formülü AB_2O_4 şeklinde temsil edilen bileşikler spinel olarak tanımlanır. Kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$) spinel yapı ailesinin önemli bir üyesidir [1]. Bu spinel, yüksek mekanik direnç, termal ve kimyasal stabilite ve mükemmel renk performansı ile ön plana çıkmaktadır. Benzersiz özelliklerinden dolayı kobalt alüminat spinel yapısı çeşitli malzemelerin renklendirilmesinde, nem sensörlerinde, organik kirleticilerin fotodegradasyonunda, yanma reaksiyonlarının katalizörleri olarak birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Kobalt alüminat spinelinin karakteristik özelliği Thenard mavisi olarak da bilinen parlak mavi bir renge sahip olmasıdır. Spineldeki kobalt iyonu renklendirici iyondur. Pigmentin rengi ve renklendirme yoğunluğu önemli ölçüde sentezlenme metodolojisine bağlıdır. $CoAl_2O_4$ yapısındaki Co^{+2} iyonu oktahedral yapıda yeşil renk tonu gösterirken; tetrahedral yapıda mavi renk tonu göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile oktahedral CoO_6 bölgeleri, tetrahedral CoO_4 bölgelerine dönüştüğünde mavi renk tonu oluşur. Mavi renk elde edildiğinde, spinel form oluşumu gerçekleşir [3].

Kobalt alüminat nanomalzemelerini sentezlemek için literatürde katı hal, sol-jel, hidrotermal, yanma reaksiyonu, birlikte çöktürme, nitrat yolu, poliakrilamid jel, mikrodalga destekli kolloidal teknik gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [2]. Mevcut üretim yöntemlerinden katı hal sentezinde kobalt alüminat spineli yüksek sıcaklıkta kalsinasyon ile üretilmektedir. Bu yöntemde yüksek sıcaklık dereceleri kullanılması, son ürünün düşük kristallikte olması, homojen olmaması ve büyük parçacıklı olması gibi ciddi bir dezavantaj yaratmaktadır. Gelişen teknoloji ile

birlikte mikro boyuttaki malzemeler yerini nano boyutta sentezlenen malzemelere bırakmaktadır ve bu nano boyuttaki malzemeler önemli bir pazar potansiyeline sahip hale gelmiştir. Oluşan son ürünün nano boyutta üretilmesi malzemenin var olan özelliklerinden daha tatmin edici performans sağlanmasına yol açmaktadır. Geleneksel yöntemlere kıyasla, sıvı hal üretim yöntemleri ile sentezlenen son üründen daha düşük parçaçık boyutları ve homojen bir morfoloji elde edilmektedir. Bu gibi sebeplerden ötürü hidrotermal, sol-jel, birlikte çökeltme, nitrat yolu gibi sıvı hal yöntemleri kobalt alüminat spineli üretmek için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Mevcut sıvı hal yöntemleri arasında birlikte çöktürme yöntemi uygun sıcaklıkta sulu anyon/katyon tuzu çözeltilerinden kobalt spineli hazırlamak için basit, düşük maaliyetli ve başarılı bir tekniktir [4].

Bu çalışmada ultrasonik ışınlama yardımı ile birlikte çöktürme metodu kullanılarak kobalt alüminat spinel yapısı sentezlenmiştir. Ultrasonik ışınlama, sıvılar üzerinde kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için ultrason dalgalarının kullanıldığı sonokimyasal bir işlemdir. Bu işlem ile hmmaddeler arasındaki etkileşim artar ve reaksiyon daha kısa sürede gerçekleştirilir [5].

Çalışmada, spinelin parlak mavi rengini elde etmek amacı ile alüminyum kaynağı olarak doğal bir malzeme olan kilin kullanılması literatürde yeni bir yöntemdir. Kil mineralleri, düşük maliyetli olmaları, dünyanın birçok kıtasında bol miktarda bulunmaları, toksik olmamaları nedeniyle çeşitli alanlarda kullanım açısından umut vaat eden adaylardır.

Dünyada su kirliliği ile ilgili endişeler giderek artmaktadır. Tekstil, kağıt, gıda işleme, boya ve kozmetik gibi çeşitli endüstriler, boyayla kirlenmiş atık sularını çevreye salarak su kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık bir milyon ton boya üretildiği tahmin edilmektedir. Bu boyaların %15'ten fazlası endüstriyel atık sularda kirletici olarak çevreye salınarak ekosistemi ve canlı organizmaları kötü etkilemektedir. Tüm bu nedenlerden ötürü atık sularda bulunan zararlı boyaların giderimi büyük önem taşımaktadır [6]. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılması için adsorpsiyon, oksidasyon prosesi, fotodegradasyon, biyolojik renk giderme ve membran ayırma teknolojisi gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır [7]. Bu yöntemler arasında fotodegradasyon ışıkla indüklenen

fotokatalitik bir reaksiyondur ve çok daha basit redoks reaksiyonları yoluyla organik kirleticileri etkili bir şekilde azaltabilir [8].

Bu çalışmada ultrasonik destekli-birlikte çöktürme metodu ile doğal alüminyum kaynağı olarak kil kullanarak kobalt alüminat spinel yapıları üretilmiştir. Elde edilen ürünlerin renk analizi, X-Işını Difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen $CoAl_2O_4$ tozları atık sulardaki Kongo kırmızısı, Metil turuncusu ve Metilen mavisi boyalarının fotobozunma yöntemi ile uzaklaştırılmasında fotokatalizör olarak kullanılmıştır. $CoAl_2O_4$ tozlarının boyar maddeler üzerindeki giderim performansları değerlendirilmiştir. Bu araştırma ile kilin doğal alüminyum kaynağı olarak kullanımının incelenmesi ve sentezlenen kobalt alüminatın farklı boyar maddeler üzerinde fotokatalizör olarak değerlendirilmesi literatürde bir ilk olacaktır. Bu çalışma, $CoAl_2O_4$ tozlarının kirli sularda bulunan zararlı boyaların giderilmesinde büyük bir potansiyele sahip olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında amaç, alüminyum kaynağı olarak doğal bir malzeme olan kil kullanılarak ultrasonik destekli birlikte çöktürme yöntemi ile kobalt alüminat spinel formunun sentezini gerçekleştirmektir. Ayrıca, kilin doğal alüminyum kaynağı olarak kobalt alüminat üretiminde kullanım uygunluğunun değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Co/Al oranı, pH, karıştırma süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi gibi reaksiyon koşullarının kobalt alüminatın renk performansı ve mofolojisi üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacı ile çalışmada değişen sentez parametrelerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin renk analizleri CIELAB (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu) sisteminde kolorimetrik olarak ölçülerek en iyi renk performansına sahip numunelerin belirlenmesi hedeflemiştir. En iyi renk performanslarına sahip numuneler optimum olarak seçilerek, karakterizasyon çalışmalarının XRD, FT-IR, SEM, TG-DTA yöntemleri ile yapılması hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmanın diğer amacı, optimum olarak seçilen kobalt alüminat numunesinin atık sularda bulunan boyar maddelerden olan Kongo kırmızısı, Metilen mavisi ve Metil turuncusu üzerinde giderim performansının değerlendirilmesidir. Bu amaç ile kobalt alüminatın boyar maddeler üzerinde UV-fotodegradasyon analizi gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması ile elde edilecek sonuçlar; hem ülkemizde bol miktarda bulunan kilin doğal bir kaynak olarak kullanımının sağlanması hem de kobalt alüminatın farklı bir yüzey morfolojisinde sentezlenmesine olanak sağlayacaktır. Kimyasal bir kaynak kullanmak yerine doğal bir kaynak kullanılarak üretimin gerçekleştirilmesi çevresel yan etkileri azaltarak daha çevre dostu bir üretimin gerçekleştirilmesini sağlayacaktır. Ek olarak ultrasonik destekli birlikte çöktürme metotu ile sentezlediğimiz kobalt alüminatın Kongo kırmızısı, Metilen mavisi ve Metil turuncusu boyar maddelerinin gideriminde kullanılması ile bu boyaların ekosisteme verdikleri zararın indirgenmesi ve ortadan kaldırılması mümkün olacaktır. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçların literatüre katkı sağlanması açısından önem arz edeceği düşünülmektedir.

1.3 Hipotez

Sahip olduğu teknik özellikler sayesinde gün geçtikçe spinel yapılara olan ilgi artmakta ve bu yapıların geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmaktadır. Spinel yapılı malzemelerden biri olan kobalt alüminat, benzersiz özelliklerinden ötürü literatürde çeşitli metotlar ile üretilmiş bir yapıdır. Bu üretim tekniklerinden birlikte çöktürme yöntemi hazırlanması basit, enerji tüketimi düşük ve çözelti içerisinde meydana gelen reaksiyon parametrelerinin değiştirilmesi ile istenilen yapıda son ürün eldesinin sağlanabildiği çevre dostu bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Birlikte çöktürme metoduna yapılan ultrasonik müdahalenin son ürünün karakteristik özelliklerini olumlu etkilediği görülmüştür. Ultrasonik etkinin kobalt alüminatın parlak mavi rengini elde edebilmede, sentezi daha verimli hale getireceği düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında literatürde bulunan diğer çalışmalardan farklı şekilde alüminyum kaynağı olarak doğal bir kaynak olan kilin kullanılmasının kobalt alüminat üretimine uygunluğu değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında ultrasonik çöktürme ile kilden kobalt alüminat sentezi için optimum üretim koşullarının

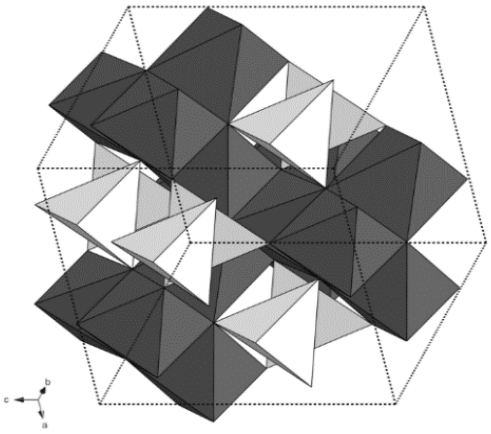
belirlenmesi amacı ile 5 parametrenin (Co/Al oranı, pH, karıştırma süresi, kalsinasyon sıcaklığı ve kalsinasyon süresi) incelenmesi düşünülmüştür. Bu parametrelerin kobalt alüminatın renk performansı üzerine etkisinin araştırılabilmesi için 14 farklı deney setinin hazırlanması öngörülmüştür. Kil kullanılarak üretilen 14 adet numunenin renk performansları değerlendirilerek seçilen optimum numunelerin karakterizasyon çalışmaları XRD, FT-IR, SEM, TG-DTA ile gerçekleştirilmiştir. Ekosistemde kirlilik yaratan atık sulardaki boyar maddelerin gideriminde kobalt alüminatın fotokatalizör olarak kullanımının incelenmesi fotobozunma analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, kobalt alüminat üretiminde alüminyum kaynağı olarak doğal bir kaynak olan kilin ilk kez kullanılmasının literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2
SPİNEL YAPILAR

Spineller AB_2X_4 genel formülüne sahip kübik (izometrik) kristal sisteminde kristalleşebilen mineral sınıfından yapılardır. Bu yapıda A ve B katyonları, X anyonu temsil etmektedir. A kobalt (Co^{+2}), magnezyum (Mg^{+2}), çinko (Zn^{+2}), manganez (Mn^{+2}) gibi iki değerlikli metal iyonlarını temsil ederken; B alüminyum (Al^{+3}), demir (Fe^{+3}), krom (Cr^{+3}) gibi üç değerlikli metal iyonlarını temsil etmektedir. X anyonu ise genelde oksijendir. Oksit spinelleri AB_2O_4 kimyasal formülüne sahiptir. Bu grubun ana bileşiği olan mineral spinel ($MgAl_2O_4$) ile aynı atomik yapıda kristalleşebilen pek çok spinel bulunmaktadır ve birçoğu olağanüstü elektriksel, manyetik ve diğer fiziksel özellikler sergilemektedir [9]. Spineller B katyonuna göre gruplanır. Tablo 2.1'de spinel türlerinden bazıları ve kimyasal yapıları verilmektedir [10]. AB_2O_4 spinel yapısına sahip kompleks oksitler, çeşitli uygulamalarda manyetik malzemeler, katalizörler, katot malzemeleri ve ısıya dayanıklı pigmentler olarak kullanılabilen kimyasal ve termal olarak kararlı bir malzeme sınıfıdır [11]. Spinel yapıların sahip olduğu birçok fiziksel ve kimyasal özelliği katyonları mevcut oktahedral ve tetrahedral bölgeler arasında dağıtma özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Spinel oksitler, yapılarındaki katyon dağılımlarının geniş olması nedeniyle ilgi çekici malzemeler arasında yer almaktadır. AB_2O_4 genel kimyasal formülünün $(A_{1-\lambda}\ B_{\lambda})_{tet}[A_{\lambda}B_{2-\lambda}]_{oct}O_4$ şeklinde açılımı sırasıyla tetrahedral ve oktahedral konumları ifade eder [12]. Spinel yapısı, 64 tetrahedral bölge ve 32 oktahedral bölge gösterir; bunlardan yalnızca 8 tetrahedral bölge ve 16 oktahedral bölge, sırasıyla A^{+2} ve B^{+3} katyonları tarafından işgal edilir. A ve B katyonlarının bu iki bölgedeki dağılımı, iki katyonun birleşiminden ve doğasından etkilenir ve büyük ölçüde hazırlama ve işleme koşullarına bağlıdır [13]. Şekil 2.1'de, kübik hücre hatları çizilmiş spinel yapının temsili gösteriminde, oktahedral bölgeler koyu gri ile tetrahedral bölgeler açık gri ile gösterilmektedir. Spinel tipi yapıya sahip kompleks oksitler, yalnızca bilimde değil, mühendislik teknolojisinde de kimyasal sensörler, heterojen katalizörler ve iyon iletkenleri gibi çeşitli teknik uygulamalarda büyük ilgi gören çok yönlü malzemelerdir [14].

Tablo 2.1 Oksit spinelleri [10]

B	Mineral Türleri	Kimyasal Formülleri
Al^{+3}	Gahnit	$ZnAl_2O_4$
Al^{+3}	Galaksit	$MnAl_2O_4$
Al^{+3}	Hersinit	$FeAl_2O_4$
Al^{+3}	Spinel	$MgAl_2O_4$
Cr^{+3}	Kromit	$FeCr_2O_4$
Cr^{+3}	Magnezyokromit	$MgCr_2O_4$
Cr^{+3}	Çinkokromit	$ZnCr_2O_4$
Fe^{+3}	Magnezyoferrit	$MgFe_2O_4$
Fe^{+2} ve Fe^{+3}	Manyetit	$FeFe_2O_4$



Şekil 2. 1 Kübik hücre hatları çizilmiş spinel yapı temsili gösterimi [10]

Spinel oksit yapısından olan XAl_2O_4 formülüne sahip geçiş metali elementi bulunduran alüminat yapısı son zamanlarda yaygın kullanılan bir spinel yapıdır. Alüminat yapısında konakçı olarak genelde Co^{+3} iyonu kullanılmaktadır. $CoAl_2O_4$ kimyasal formülü ile, kobalt alüminat, spinellerin en bilinen üyesidir.

3
KOBALT ALÜMİNAT

Kobalt alüminat, $CoAl_2O_4$ kimyasal formülüne sahip, oktahedral bölgelerde Al^{+3} ve tetrahedral bölgelerde Co^{+2} iyonlarını bulunduran bir geçiş metali spinel yapısıdır. Kobalt alüminatlar, toksik olmaması, yüksek mekanik dirence sahip olması, kimyasal ve termal stabilitesi ve mükemmel renk performansı özelliklerinden dolayı mavi inorganik pigmentler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kobalt alüminatın sergilediği bu özellikler potansiyel olarak çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasına yol açar [15].

Kobalt mavisi, yoğun mavi bir renge (Şekil 3.1) sahiptir ve esas olarak kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$) spinelinden oluşur. Mavi $CoAl_2O_4$ pigmentlerinden seramiklerde, sırlarda, emayelerde, boyada, camda, kağıtta, plastikte, elyaf ve kauçukta renklendirici ajan olarak yararlanılmaktadır [15].



Şekil 3. 1 Kobalt mavisi pigment örneği [16]

Antik çağlardan itibaren kobalt içeren cevherler porselen ve cama renk vermek amacı ile kullanılmaktadır. 1739 yılında İsveçli kimyager Georg Brandt, mavi rengin daha önce tanımlanmayan bir metal olan kobalttan kaynaklandığını göstermiştir. Gahn ve Wenzel, bağımsız olarak 1777 yılında kobalt bileşikleri üzerine yapılan araştırmalar sırasında kobalt alüminatı keşfetmişlerdir. Ancak sonraki yıllarda kobalt alüminat, Louis Jacques Thénard tarafından yüksek sıcaklıkta alümina ve arsenat/kobalt fosfat reaksiyonu ile saf alümina bazlı mavi bir

pigment olarak keşfedilmiştir [17]. Bu sebeple kobalt alüminatın yoğun mavi renginden Thénard mavisi olarak da bahsedilmektedir.

$CoAl_2O_4$ yapısındaki kobalt renklendirici iyondur. Optik açıdan bakıldığında, kobalt alüminat oluşumu oktahedral CoO_6 bölgelerinin, tetrahedral CoO_4 bölgelerine dönüşmesi ile gerçekleşir. Bu dönüşüm ile yeşil olan renk tonu, mavi olduğunda spinel fazı elde edilmiş olur. Pigmentin renklendirme performansı sadece tetrahedral bölgelerdeki Co^{+2} iyonlarının termal stabilitelerine, sır bileşenlerine karşı kimyasal reaktivitelerine ve konakçı iyonların koordinasyonuna bağlı değildir, aynı zamanda önemli ölçüde sentezlenme yöntemine de bağlıdır. Rengin parlaklığı ve yoğunluğu ise kristal yapıya, tane boyutuna ve morfolojiye bağlı olarak değişmektedir [18].

Kobalt alüminat spinelinin kristal boyutu malzemeye belirli özellikler kazandırmada büyük öneme sahiptir. Katı hal reaksiyonları ile üretilen kobalt alüminat spinelinin tozu mikron boyutundadır ve opaktır. Malzemeye iyi bir gizleme gücü sunar. Sıvı hal reaksiyonları ile üretilen kobalt alüminat spineli nano boyuttadır ve inert bir inorganik renklendirme malzemesi olarak iyi bir şeffaflık sunar. Nano boyutlu pigmentin en çekici özelliği, bir matris içinde dağıldığında renk üretiminin yanı sıra gösterdiği şeffaflık etkisidir. Şeffaflık etkisi ve gizleme gücü birbirine zıt iki özelliktir. Şeffaf $CoAl_2O_4$ spinelin gizleme gücü, geleneksel olarak üretilen spinelin 1/2-1/3'ü kadardır. Şeffaflık etkisi plastiklerde, boyalarda kullanım açısından popüler bir özelliktir. Ayrıca nano boyutlu üretilen malzeme daha yüksek renk doygunluğu ile iyi bir renklendirme performansı sunmaktadır. İstenilen renklendirme efektinin ve şeffaflığın elde edilmesi için nano boyutta pigmentin sentezlenmesi çok önemlidir [19]. Bu gibi optik özelliklerinden dolayı kobalt alüminat, otomotiv lambaları için renk filtresi olarak ve ışıldayan malzemeler üzerinde kontrast arttırıcı parlak pigment olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır [19].

Olumlu optik, katalitik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra son zamanlarda kobalt alüminat spinelleri etkili bir sensör olma potensiyelleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Aynı zamanda suyun fotokatalitik oksidasyonu için yardımcı katalizör olarak, metil turuncusu ve Kongo kırmızısı boyanın bozunması için fotokatalizör olarak kullanılabilir [18].

4
KOBALT ALÜMİNAT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Kobalt alüminat spineli sentezlemek için literatürde çeşitli üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında hidrotermal sentez, katı hal, sol-jel, yanma, birlikte çöktürme, Pechini, poliakrilamid jel, mikrodalga destekli koloidal teknik, nitrat yolu, yeşil sentez gibi farklı yöntemler yer almaktadır [2]. Tüm yöntemleri sentez koşullarına göre (çözelti ortamında üretim gerçekleştiriliyor ise sıvı yöntem) katı ve sıvı yöntemler olmak üzere 2 gruba ayırmak mümkündür. Şekil 4.1'de bu üretim yöntemlerinin sınıflandırması verilmiştir.



Şekil 4.1 Kobalt alüminat üretim yöntemlerinin sınıflandırılması

Kobalt az bulunan pahallı bir element olduğundan kobalt bazlı seramik pigmentlerinin üretim maliyetleri yüksektir. Kobalt alüminat üretiminde birçok araştırmacının ve işletmenin asıl amacı maaliyeti düşürmek, enerji tasarrufu sağlamak ve emisyon azaltımıdır. Bu gibi sebeplerden ötürü $CoAl_2O_4$ pigmentinin sentez sıcaklığı düşürülmeye çalışılmıştır [3]. Üretim yöntemlerinde kobalt alüminatın parlak mavi fazını elde etmek ve son ürünün karakteristik özelliklerini iyileştirmek amacı ile ultrasonik müdahele, mikrodalga enerjisi ve kapatma ajanlarının kullanımı gibi birkaç yeni yol denenmiştir [4]. Ayrıca, parçacık boyutu, tozların özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Parçacık boyutu nano

boyutlu olduğunda malzeme, yığın malzemelerden oldukça farklı fizikokimyasal özellikler sergiler. Bu sebeple üretilen son ürünün nano boyutlu elde edilmesi tercih edilmektedir [20].

4.1 Katı Hal Sentez

Katı hal reaksiyonu sentezleri, ölçeklenebilirlikleri ve basitliklerinin yanı sıra uygulanabilir yüksek sıcaklıklar ve solvent içermeyen koşullar altında çok elementli fazlar için esneklikleri nedeniyle ilgi çekici bir üretim yöntemidir [21].

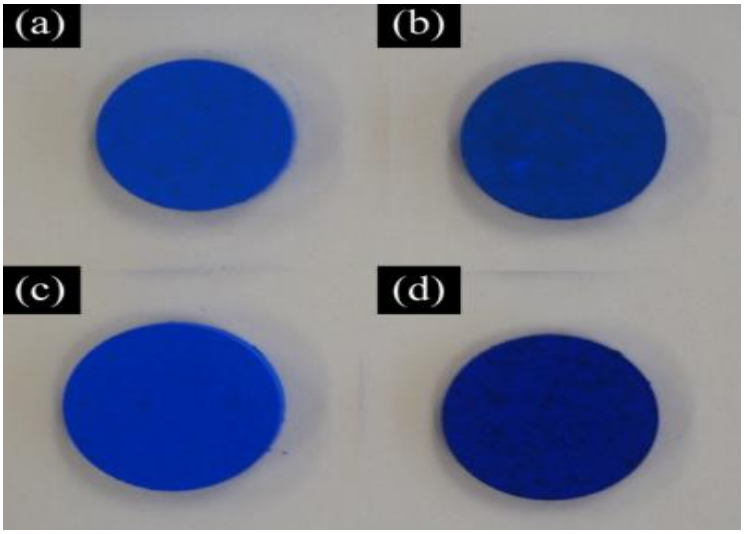
Genellikle kobalt alüminat spineli geleneksel katı faz reaksiyonu (sinterleme) yöntemi ile üretilmektedir. $CoAl_2O_4$'ü sentezlemek için genellikle başlangıç malzelemeleri için kobalt kaynağı olarak CoO (veya Co_3O_4) ve alüminyum kaynağı olarak a-Al_2O_3'ün ikili oksitleri kullanılır. Ancak bu işlem 1000 °C'den yüksek reaksiyon sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi gerektirmektedir. Katı hal sentezi ile kobalt alüminat tipik bir süreçte 3 aşamada üretilmektedir. İlk olarak katı formdaki kobalt ve alüminat kaynaklarından oluşan toz karışımı hazırlanır. Ardından hazırlanan toz karışımının fırınlarda yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi gerçekleştirilir. Son olarak kalsinasyon sonrası elde edilen ürünün öğütme işlemi ile nihai ürün elde edilmiş olur. Bu metot, klasik, basit ve hala yaygın olarak kullanılan sentetik yöntemlerdendir ancak yüksek sıcaklıklarda uzun termal işlemler uygulanmasını gerektirmektedir. Bu nedenle oluşan tozlar çoğunlukla heterojen morfolojide, düşük spesifik yüzey alanı sergiler. Yötemde, kristalizasyon için uzun süre gerekmesi, oluşan nihai üründe homojensizlik, büyük parçacık boyutu ve istenmeyen yan ürün oluşumu gibi dezavantajlar mevcut olmasına rağmen literatürde araştırmacılar tarafından sıklıkla çalışılmaktadır [22,24,26].

Melo vd. 2003 yılında, kobalt oksalat ve alümina kullanarak çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında kobalt mavisini sentezlediler. Mevcut çalışmada, seramik karo boyamada kullanışlı, uygun maliyetli ve termal açıdan stabil bir $CoAl_2O_4$ tozu elde etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda kalsinasyon gerçekleştirmişlerdir. En iyi sonuçların, 1000 veya 1200 °C'de kalsinasyon ile elde edildiğini raporlamışlardır [22].

Srisawad vd. 2012 yılında yaptıkları çalışmada kobalt alüminatı, Co kaynağı olarak kobalt klorür hekzahidrat ($CoCl_2.6H_2O$) ve Al kaynağı olarak farklı parçacık

boyutuna sahip iki jipsit ($Al(OH)_3$) kullanarak katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezlediler. Başlangıçta kullanılan $Al(OH)_3$ tanecik boyutları 0,6 ve 13 μm şeklindeydi. Kobalt alüminat nanokristalini, 0,6 μm boyutlu jipsit ve kobalt klorür hekzahidrat arasında 450–650°C aralığında değişen düşük sıcaklıklarda kalsinasyon ile başarıyla sentezlediler. Jipsit parçacık boyutunun yanısıra kalsinasyon sıcaklığının kobalt alüminat oluşumu ve özelliklerine etkisi de incelenmiştir. Çalışmalarının sonucu olarak, başlangıç malzemesi parçacık boyutunun azaltılmasının $CoAl_2O_4$ oluşumunun kristalleşme sıcaklığının düşmesine yol açtığını raporladılar. Ek olarak 450, 550 ve 650 °C şeklinde artan sıcaklıklarda tetrahedral bölgelerdeki Co^{2+} iyonlarının bağıl miktarının artmasıyla daha parlak mavi parçacıklar üretildiğini gözlemlemişlerdir [23].

Yoneda vd. 2016 yılında yaptıkları çalışmada, kobalt mavisi pigmentleri katı hal reaksiyon yöntemiyle sentezleyerek alüminyum oksit kaynağının kobalt mavisinin renk tonuna etkisini araştırmışlardır. $Al(OH)_3$, γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 (L) ve α-Al_2O_3 (S) olmak üzere dört alüminyum kaynağı seçmişlerdir. Al'ın Co'ya molar oranı 1:2'de sabit tutulmuştur. Sentez reaksiyonları 1200 °C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Kobalt mavisinin renk analizi L*, a*, b*, c* renk koordinatlarına göre L (Lightness) ve c* (Chroma) değerleri ile değerlendirilmiştir. Yoneda vd. çalışmalarında, Şekil 4.2'de resmedildiği üzere α-Al_2O_3 (S) alüminyum kaynağı ile üretilen kobalt alüminatın diğer örnekler arasında en canlı renge sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [24].



Şekil 4.2 Farklı alüminyum kaynaklarından üretilen kobalt alüminatların renk tonu (a) $Al(OH)_3$, (b) γ-Al_2O_3 , (c) α-Al_2O_3 (S), (d) α-Al_2O_3 (L) [22]

Çalışmanın sonucu olarak, L* değerinin başlangıç malzemesinin türünden veya kristalit boyutundan etkilenmediğini, c* değerinin ise alüminyum kaynağının kristalliğinden etkilendiğini ileri sürmüşlerdir [24].

Yoneda vd. yaptıkları başka bir çalışmada ise başlangıç malzemeleri olarak belirli oranlarda kobalt hidroksit ($Co(OH)_2$) ve alümina (α-Al_2O_3) parçacıklarını kullanarak 1200 °C'de 2 saat kalsine etmişlerdir. Kobalt bazlı seramik pigmentlerinin üretim maliyetleri kobaltın az bulunan ve pahallı bir element olması sebebi ile yüksektir. Bu sebeple çalışmalarında kobaltın molar fraksiyonunun sentezlenen kobalt alüminat üzerindeki etkilerine odaklanmışlardır. Çalışmaları sonucunda ürettikleri kobalt alüminatın renk tonu, ticari olarak temin edilebilen örneklerle hemen hemen aynı bulunmuştur, ancak kobalt molar fraksiyonu, stokiyometrik orandan ($Co/(Co + Al) = 0,33$, $Co/Al = 0,5$) daha düşüktür [25].

Veronesi vd. 2017 yılında mavi $CoAl_2O_4$ pigmentinin katı hal sentezi ile hazırlanmasında mikrodalga reaktörünün kullanımındaki avantajları incelemişlerdir. Kobalt alüminat uygun şekilde tasarlanmış mikrodalga aplikatörü yardımı ile 2,45 ve 5,8 GHz frekanslarda başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla mikrodalga desteği kullanıldığında, enerji tüketiminin önemli ölçüde düşüreceğini göstermiştir [26].

4.2 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal yöntem, nanomalzemelerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan ve temeli çözeltilerin reaksiyonuna dayanan bir yaklaşımdır. Oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında sentez gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemde pH, reaktif stokiyometrisi, sentez sıcaklığı ve süresi gibi reaksiyon koşullarının değiştirilmesi ile oluşacak nihai ürünün morfolojisi ve bileşimi iyi bir şekilde kontrol edilebilir [27]. Deney kurulumunun basit olması sebebiyle tercih edilen bir yöntem olan hidrotermal sentez ile kobalt alüminatlar orta sıcaklıkta, kalsinasyon olmadan sentezlenebilir. Bu gibi özelliklerden dolayı hidrotermal yöntem ile kobalt alüminat tozlarının üretimi araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir.

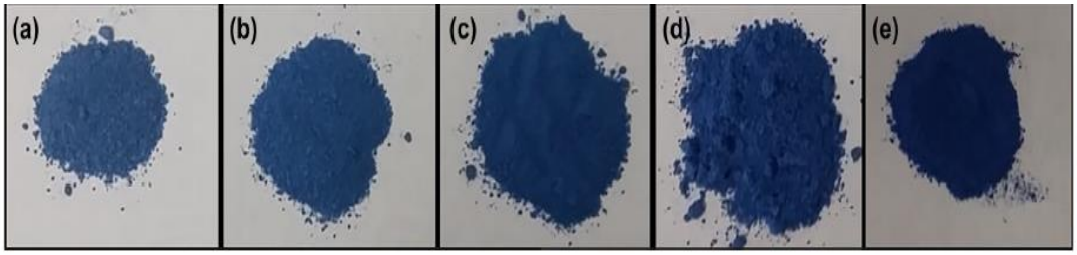
Chen vd. 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, Co-Al karşık solüsyonu 245 °C'de 20 saat boyunca reaksiyona sokup 65-75 nm boyutlu kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$) spinel tozlarını hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir [28, 29].

Kim vd. 2012 yılında kobalt alüminat pigmentini ultrasonik destekli hidrotermal yöntem ile 250 °C sıcaklıkta sentezlemişlerdir. Kim ve arkadaşları bu çalışma ile geleneksel mekanik karıştırma yerine ultrasonik ışınlama uygulamanın, kobalt alüminat nano pigmentlerinin karakteristik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarının sonucunda, ultrasonik destekli yaklaşım kullanılarak üretilen kobalt alüminatın daha güçlü bir mavi renk tonuna ve gelişmiş kristal yapı özelliklerine sahip olduğunu raporlamışlardır [30].

Chang vd. 2018 yılında hidrotermal işlem destekli Pickering emülsiyonunda küresel şekilli mavi $CoAl_2O_4$ tozunu yüksek sıcaklıkta kalsinasyon olmadan sentezlemeyi başarmışlardır. Başlangıçta 280 ºC'de, 8 ile 13 arasındaki çeşitli pH değerlerinde sentezler gerçekleştirmişlerdir. Bu durumda ideal pH'ı belirlemek için yazarlar tarafından üretilen kobalt alüminatın mavi tonu ve kristalliği dikkate alınmıştır. Bunu takiben sıcaklığın malzemenin şekli üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla kobalt alüminat, 200-300 ºC arasındaki çeşitli sıcaklıklarda, ideal pH seviyesinde sentezlediler. Sonuçların, 280 °C'de pH 8-11 aralığında gerçekleştirilen sentezlerde pH değeri arttıkça kobalt alüminatın mavi tonunun azaldığını gösterdi. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda (250-300 °C) üretim yapmanın üstün morfolojik sonuçlar sağladığını raporlamışlardır [31].

Dumanlı vd. 2021 yılında yaptıkları çalışmada hidrotermal yöntem ile orta şartlar altında kobalt kaynağı olarak kobalt klorür hekzahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), alüminyum kaynağı olarak alüminyum klorür hekzahidrat ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) kullanarak kobalt alüminat spinel formunu başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Çalışmada aynı zamanda hidrotermal reaksiyon koşullarının (pH, reaksiyon sıcaklığı, Co/Al oranı, karıştırma süresi kapatma maddesi ilavesi,reaksiyon süresi gibi) oluşan nihai ürünün renk performansı ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kapatma maddeleri olarak n-setil-n, n,n trimetilamonyum bromür (CTAB), 2-pirolidinon (PVP), trietilamin (TEA) ve oleik asit (OA) kullanılmıştır. Hidrotermal reaksiyon ile muhtemel kobalt alüminat üretim mekanizmasını sırasıyla Co–Al–O kompleksi oluşumu ve Co-spinel formu oluşumu şeklinde tanımlamışlardır. Farklı parametreler ile gerçekleştirilen üretimlerden optimum üretim koşulları

belirlenmiştir. Herhangi bir kapatma maddesi ilavesi olmadan üretilen kobalt alüminat örneklerinden seçilen optimum numunenin en düşük b* değeri -26,01 olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda hazırlanan numunelere kapatma maddeleri ilavesinin oluşan kobalt alüminat komplekslerinin spinel forma dönüşümünü geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Kapatma maddesi ilavesi ile b* değeri -37,4'e düşürülmüştür. Şekil 4.3'te üretilen kobalt alüminat spinellerinin mavi renk tonları gösterilmektedir [32]



Şekil 4.3 (a) Optimum koşulda üretilen kobalt alüminat spinel formu, (b) CTAB, (c) PVP, (d) TEA, (e) OA katkılı kobalt alüminatlar [32]

4.3 Sol-jel Sentez

Son zamanlarda nanomalzeme üretiminde yüksek popülerliğe sahip olan sol-jel yönteminin temeli, öncülerden homojen bir solüsyon elde edilmesi ve bunun jele dönüştürülmesidir. Genellikle metal alkoksit olan moleküler öncüler, su veya alkol içinde eritilir. Daha sonra hidroliz/alkoliz yoluyla ısıtılıp jele dönüştürülür. Bu işlemlerden elde edilen jel ıslak veya nemlidir. Jelden çözücünün uzaklaştırılması jelin istenilen özelliklerine veya kullanılacağı uygulamaya bağlı olarak seçilerek, kurutma işlemi gerçekleştirilir. Kurutma aşamasından sonra jel, toz haline getirilerek kalsine edilir. Bu yöntem endüstiyel olarak aynı boyutta yüksek kalitede nanopartikül üretme kapasitesine sahiptir. Geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda nanomalzeme üretimini mümkün kılmaktadır. Sol-jel yönteminin başlıca avantajları yüksek saflıkta ürün eldesi, dar parçacık boyutu dağılımı ve düşük sıcaklıklarda homojen bir nanoyapı elde edilmesidir. Sol-jel prosesi süresince geri dönüşü olmayan bir dizi kimyasal rekasiyonlar gerçekleştirilerek nihai ürünler oluşturulur. Sol-jel yöntemi çok yönlülüğü ve başlangıç parametreleri üzerine yapılan ayarlamalar ile elde edilen ürünlerin özelliklerinin uyarlanmasına olanak tanır [33]. Kobalt alüminat spinel yapıların hazırlanması için çeşitli sol-jel prosedürleri uygulanmıştır. Oksit spinel tozlarının hazırlanması için sol-jel prosedürleri genellikle bir alkoksidin hidrolizi,

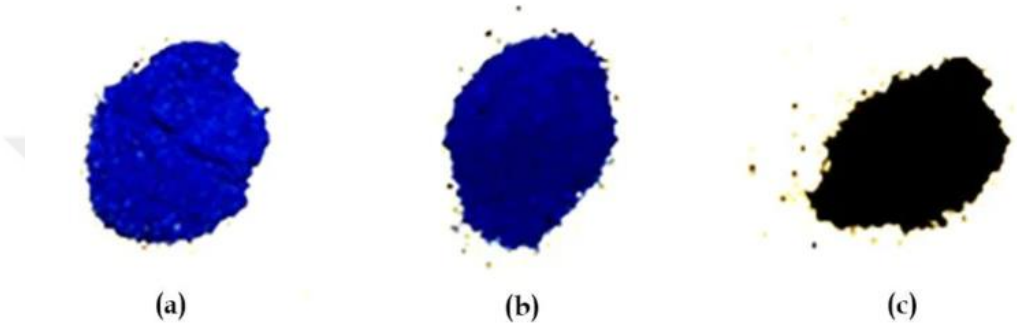
jelleştirilme ve uygun şartlar altında ısıl işlemi içermektedir. Diğer yöntemlere kıyasla saf ve ultra ince alüminat spinellerinin hazırlanmasında kullanışlı ve ilgi çekici bir tekniktir [33]. Birçok araştırmacı $CoAl_2O_4$ nano tozlarını üretmek için sol-jel yöntemini kullanmıştır.

Bayal and Jeevanandam 2012 yılında $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$ ve $CuAl_2O_4$ gibi metal alüminat nanopartiküllerini sol-jel yöntemi ile uygun öncüller kullanarak 500-900°C sıcaklık aralığında kalsinasyona tabi tutarak elde etmişlerdir. $CoAl_2O_4$ nanopartikülleri katı hal sentezine göre çok daha düşük bir sıcaklık olan 700 °C'de elde edilmiştir. Bayal and Jeevanandam çalışmalarında herhangi bir jelleştirici madde ilavesi kullanmadan basit bir sol-jel tekniği ile nanopartikülleri sentezlediler. Karakterizasyon çalışmaları 500 °C'de kalsine edilen numunenin, 700 °C'de kalsine edilen numuneye göre daha amorf bir yapı sergilediğini göstermiştir. Çalışmalarının sonucu olarak kalsinasyon sıcaklığının malzeme boyutunu etkilediğini raporlamışlardır [34].

2015 yılında Rahnamaeiyan vd. ilk kez herhangi bir kapatma maddesi ya da indirgeyici ajan eklemeden, jelatin varlığında sol-jel yöntemi ile kobalt alüminat nanopartiküllerinin hazırlanmasına yönelik çevre dostu bir yaklaşım sunmuşlardır. Üretilen kobalt alüminat nanopartiküllerinin Metil turuncusunda fotokatalitik özelliklerini değerlendirmişlerdir. Kobalt alüminat sentezlemek için kobalt nitrat heksahidrat ($Co(NO_3)_2.6H_2O$), alüminyum nitrat nonahidrat ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) başlangıç malzemeleri olarak kullanılmıştır ve ayrı ayrı çözeltileri oluşturulmuştur. Jelatin kobalt içeren çözeltiye ilave edilerek karıştırılmıştır. Oluşturulan bu çözelti, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ çözeltisine eklenmiştir. Daha sonra elde edilen çözelti sırasıyla 100 ve 120 °C'de solventin uzaklaştırılması ve jel oluşumu için karıştırılmıştır. Son olarak elde edilen karışım 800 °C'de 135 dakika boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmanın sonucunda Rahnamaeiyan vd. $CoAl_2O_4$ tozlarını çevre dostu ve basit bir metot olan yeni sol-jel yaklaşımı ile başarıyla sentezlemişlerdir. Ek olarak üretilen kobalt alüminatın Metil turuncusunda %90 bozunma sağlayarak yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiğini raporlamışlardır [35].

2019 yılında Rajabi vd. mavi kobalt alüminat tozunu sol-jel ve mikrodalga destekli ısıtma yolunun bir kombinasyonunu kullanarak sentezlemişlerdir. Aynı zamanda 8-15 dakika zaman aralığında değişen mikrodalga enerjisine maruz kalma sürelerinin kobalt alüminatın renk tonu üzerine etkisini araştırmışlardır. Sol-jel metodunda

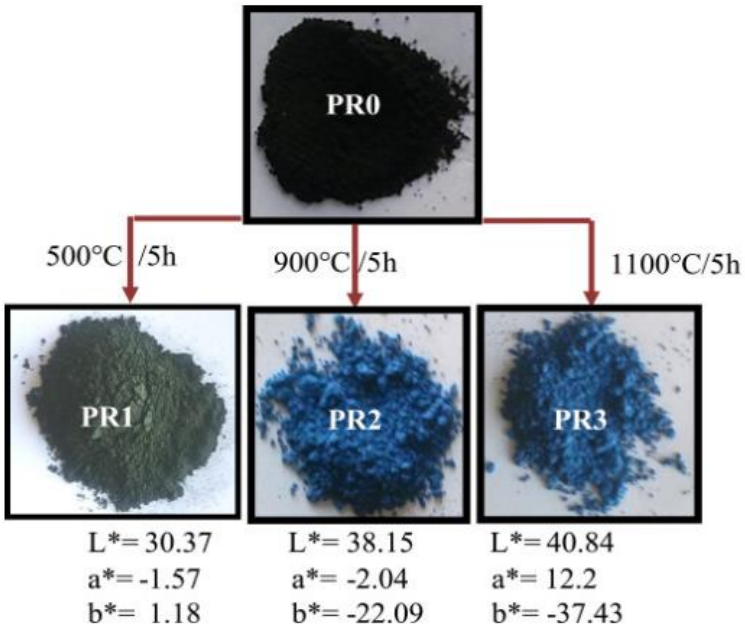
kobalt ve alüminyum tuzlarına jelleştirici ajan olarak susuz sitrik asit ilave ederek viskoz pembe bir jel elde edilmiştir. Üretilen jel 80 °C'de 10 saat boyunca vakumlu fırında kurutulmuştur. Ardından numuneler 2450 MHz frekansta 900 W'de 8, 15 ve 20 dakikada farklı mikrodalga ısıtmalarına maruz bırakılarak kobalt alüminat tozlarını (Şekil 4.4) üretmişlerdir. Renk analizi sonuçları, mikrodalgada 15 dakika bekletilen kobalt alüminatın en iyi mavi renge ve parlaklığa sahip olduğunu göstermiştir. Isıl işlem süresinin artırılması ile tozun renginin siyaha döndüğünü gözlemlemişlerdir [36].



Şekil 4.4 Farklı sürelerde mikrodalga enerjisine maruz bırakılarak üretilen kobalt alüminat tozları (a) 8 dakika, (b) 12 dakika, (c) 20 dakika [36]

El Cabbar vd. 2020 yılında poliakrilik asit, sitrik asit ve glisin gibi farklı kompleks oluşturucu ve jelleştirici ajanları kullanarak sol-jel yöntemi ile nanoboyutta $CoAl_2O_4$ tozlarını sentezlemişlerdir. Çalışmalarının amacı farklı kalsinasyon sıcaklığının ve farklı kompleks oluştucu ajan kullanımının, üretilen kobalt alüminat tozlarının yapısal, morfolojik, optik ve manyetik özellikleri üzerine etkilerini incelemektir. Ayrıca kobalt alüminat tozunun mavi bir pigment olarak kullanımı da araştırılmıştır [37].

El Cabbar vd. çalışmalarında poliakrilik asit jelleştirici made kullanılarak 12 saat boyunca 300°C'de kalsinasyon ile sentezledikleri PR0 numunesinde siyah renk oluşumu gözlemlemişlerdir. Daha sonra, 500°C'de 5 saatte PR1 numunesinde yeşil renk gözlemlenirken, 900°C ve 1100°C sıcaklıklarda 5 saat kalsinasyon ile mavi renk tonları elde edilmiştir. Şekil 4.5'de elde edilen numunelerin görselleri ve renk analizi sonuçları verilmektedir. 500°C sıcaklıkta elde edilen yeşil renkli numenin a* ve b* parametreleri zayıftır. Sıcaklığın artırılması ile -b* değeri güçlü bir şekilde artarak mavileşme göstermiştir ve $CoAl_2O_4$ spinel formu elde edilmiştir [37].



Şekil 4.5 Poliakrilik asit jelleştirici madde kullanılarak hazırlanan tozların kolorimetrik değerleri [37]

Podder vd. 2023 yılında yaptıkları başka bir çalışmada çeşitli metal iyonu konsantrasyonlarının (0.05 M, 0.075 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M, 0.75 M) $CoAl_2O_4$ kobalt alüminatın yapısal, morfolojik ve renk özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kobalt alüminatı değişen konsantrasyonlarda 4 saat boyunca 1200 ºC kalsinasyon sıcaklığında sol-jel yöntemi kullanarak başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Metal iyonu konsantrasyonunun artmasıyla birlikte b* parametresi değerinin -19,56'dan -15,95'e giderek azaldığı görülmüştür. Deneysel çalışmaları sonucunda 0,05 mol/L'deki üretilen numunenin −19,55 b* değeri ile daha çok mavi renge karşılık geldiğini ve metal iyonu konsantrasyonunun kobalt alüminatın renk özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu raporlamışlardır [38].

Podder vd. 2024 yılında mavi renkli $CoAl_2O_4$ nanopartiküllerini 1000, 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C arasındaki sıcaklıklarda 4 saat boyunca kalsinasyona tabi tutarak sol-jel yöntemi ile sentezlemişlerdir. Çalışmada çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak değişen sinterleme sıcaklığının kobalt alüminatın yapısal, morfolojik, ve optik özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde 1000–1400 °C sinterleme sıcaklığında yüksek saflıkta, spinel kübik yapıda alüminyum kobalt oluşumu kanıtlanmıştır. Elde edilen numunelerin yüzey morfolojileri incelendiğinde kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile parçacık boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Renk performansı L*, a*, b* parametreleriyle temsil edilen kolorimetrik veriler kullanılarak değerlendirilmiştir. Kalsinasyon

sıcaklığının artırılması ile b* değeri -13,74'ten -27.36'ya yükselmiştir. Kobalt alüminatın parlak mavi renginin bir belirleyicisi olan b* değerinin daha negatif değeri sıcaklığın artması ile elde edilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda Podder vd. sinterleme sıcaklığının nanopartiküllerin renk özellikleri üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [39].

4.4 Yanma Sentezi

Yanma sentezi nanomalzemeleri sentezlemenin uygulanabilir yolu olan, basit, ekonomik ve hızlı bir yaklaşımdır. Bu sentez metotu metaller, kompleks oksitler, alaşımlar, seramikler ve yüksek saflık ve homojenliğe sahip kompozitler gibi çok çeşitli nanomalzemelerin sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Son zamanlarda yanma metotunda, ısıtma kaynağı olarak mikrodalga enerjisinden yararlanılmaya başlanılmıştır. Enerji ve zaman maaliyetini azaltması nedeniyle mikrodalga enerjisi ekonomik olarak verimli bir yöntem olduğu için tercih edilmektedir [40].

Deraz 2012 yılında yaptığı çalışmada glisin destekli yanma yolu ile sentezlenen kobalt alüminatların spinel yapılı, iyi kristalli ve tek fazlı oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Yöntemde kullanılan glisin içeriğindeki artışın kobalt alüminatın oluşumu ve kristalliği üzerinde etkili olduğunu gözlemlemiştir. Bu metodun, yüksek saflıkta, homojen ve iyi kristalli ürünlerle spinel malzemelerinin kısa sürede hazırlanması için iyi bir yöntem olduğunu raporlamıştır. Bu yöntemin geniş parçacık boyutu aralığına sahip, nano boyutlu kobalt alüminat tozlarının üretilmesinde kullanılabileceği görülmüştür. Bu araştırmanın bir diğer amacı, glisin miktarının hazırlanan kobalt alüminatların yapısal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesidir [41].

Ragupathi vd. 2014 yılında yaptıkları çalışmada aleo vera bitki özünü kullanarak geleneksel ve mikrodalga yoluyla yanma metotları ile başarılı bir şekilde nanokristalin kobal alüminatları sentezlemişlerdir. Ayrıca, geleneksel ve mikrodalga koşullarıyla sentez metodu üzerinde karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Başlangıç malzemeleri olarak kobalt nitrat ve alüminyum nitrat kullanılmıştır. Sentezde aleo vera ekstraktından, kompleks oluşturucu ve jelleştirici madde olarak yararlanılmıştır. Geleneksel yanma yönteminde, fırında yüksek sıcaklıkta ısıtma ile çözelti önce jele dönüştürülür. Daha sonra kül fırında sinterlenerek ürüne dönüştürülmektedir. Mikrodalga yakma işleminde ise,

mikrodalgadan enerji alınır ve çözeltinin yüksek sıcaklığa ısıtılması sağlanmaktadır. Bu çalışma ile Ragupathi vd. ucuz, kolay bulunabilen, yenilebilir bir malzeme kaynağı olan bitki ekstratını kullanarak, iyi kristal yapıya sahip, yüksek verimli nano kobalt alüminat sentezlenebileceğini göstermişlerdir [42].

Tatarchuk vd. 2020 yılında üç farklı yakıt kullanarak (glisin, poli(vinil alkol) ve üre) çözelti yakma yöntemiyle $CoAl_2O_4$ nanopigmentini sentezlemişlerdir. Çalışmanın temel amacı çeşitli yakıt kaynaklarının kobalt alüminatın karakteristk özelliklerini nasıl etkilediğini incelemektir. Kobalt alüminat, PVA ile sentezlendiğinde en düşük kristalit boyutlara sahip olduğu görülmüştür. Glisin kullanılarak sentezlenen kobalt alüminatın -28,80 b* değeri ile en parlak mavi renge sahip olduğu raporlanmıştır. Sonuçlar, yakıt tipinin elde edilen pigmentlerin yapısı, morfolojisi ve renk tonu üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir [43].

Gingasu vd. 2021 yılında, yakıt olarak Mentha piperita (nane) yaprakları ekstraktı kullanarak çözelti yakma yöntemi ile $CoAl_2O_4$ nanopartiküllerini çevre dostu bir yaklaşım ile sentezlemişlerdir. Mentha piperitanın yaprak ekstratında bulunan aktif bileşenler hem şelatlayıcı hem indirgeyici ajan olarak görev yapmıştır. Aynı zamanda Gigansu ve arkadaşları çalışmalarında kobalt alüminatın Metilen mavisi (MB) üzerinde fotokatalitik aktivitesini araştırmışlardır. Kobalt alüminat, alüminyum ve kobalt kaynağı çözeltilerine Mentha ekstratının ilave edilmesi ve elde edilen çözeltinin buharlaştırılıp 1000 °C'de 2 saat kalsinasyonu ile üretilmiştir. Kobalt alüminat nanopigmentlerinin üretimi için yakıt olarak bitki ekstratının kullanılması, geleneksel yakma metoduna kıyasla yeşil ve sürdürebilir bir sentez yolu sağlamıştır. Ek olarak Gingasu ve arkadaşları üretilen kobalt alüminatın, Metilen mavisi boyasını 6 saatte %76 oranında gidererek iyi bir fotokatalitik aktivite sergilediğini raporlamışlardır [44].

Chavarriaga vd. (2024) yaptıkları çalışmada üre ve sitrülin yakıtlarınının yanı sıra oksitleyici ajan olarak amonyun nitrat (NH_4NO_3) kullanarak $CoAl_2O_4$ tozunu yanma metodu ile sentezlemişlerdir. Oksitleyici ajan ilavesinin, yanma reaksiyonları sırasında üretilen yüksek sıcaklıkların sonraki kalsinasyon aşamasına gerek kalmadan kobalt alüminatın sentezlenmesine yol açtığını raporlamışlardır. Deneysel çalışmalarını amonyum nitrat içermeyen, 1 g ve 2 g amonyum nitrat içeren numuneler şeklinde 3 üretim ile gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, amonyum nitrat ilavesinin hem kristal faz oluşumunda hem de yanma sıcaklığında gözle

görülebilir bir artışa neden olduğunu göstermiştir. Renk analizi sonuçlarında, indirgeyici maddeler karışımına 2 g amonyum nitrat ilave edilerek üretilen pigmentte CIEL*a*b* değerlerine göre b* değeri -30,25 bulunmuştur [45].

4.5 Birlikte Çöktürme Sentezi

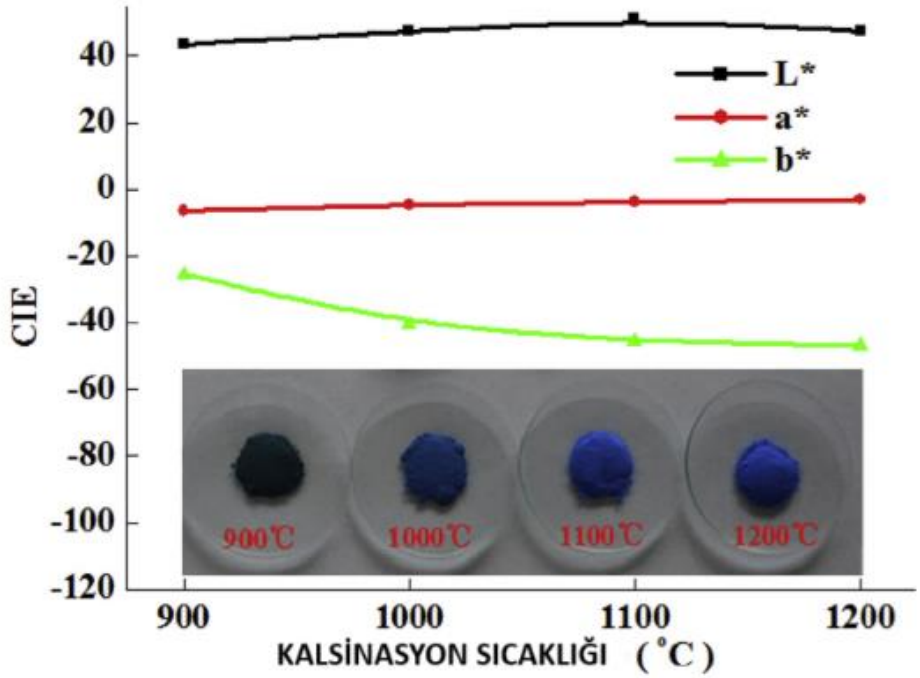
Birlikte çöktürme reaksiyonları, tuzların sudaki farklı çözünürlük özelliklerinden yararlanılarak gerçekleştirilen kimyasal çözelti yöntemlerinden biridir. Birlikte çöktürme yöntemi ile nanomalzemelerin üretilmesi tipik olarak farklı iki kimyasal bileşene sahip maddelerin çözelti halinde karıştırılmasını, karıştırılan çözeltiye çökeltici ilave edilmesini ve oluşan karışımın kurutulup kalsine edilmesi süreçlerini içerir. Homojen ve ultra ince yapıda metal içeren tozların üretilmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir [46]. Birlikte çöktürme reaksiyonları sırasıyla çekirdeklenme, büyüme ve topaklaşma şeklinde ifade edilen evrelerde gerçekleşir. Çok sayıda küçük parçacığın oluştuğu süreç çekirdeklenme evresidir. Çekirdeklenme sonrasındaki süreç, oluşacak ürünün morfolojisini, şeklini, boyutunu önemli ölçüde etkileyen topaklaşmaya yol açan büyüme evresidir [47]. Sentezde gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$XAY + (aq) + YBX - (aq) \leftrightarrow AXBY\ (s) \qquad (4.1)$$

Birlikte çöktürme yöntemi ilgi çekici avantajlara sahiptir. Büyük ölçekli endüstriyel uygulamalara kolaylıkla aktarılabilir, hazırlama yöntemi basittir, enerji tüketimi düşük olduğundan uygun maliyetlidir. Çözelti içerisindeki reaksiyonlarla doğrudan homojen yapıya sahip nano malzemeler elde edilebilir. Reaksiyon parametrelerinin düzenlenmesiyle istenilen mofolojide son ürün eldesi sağlanabilir. Aynı zamanda birlikte çöktürme sentezinde tehlikeli solvent kullanımı, yüksek sıcaklık veya basınç koşulları gerekmediğinden çevre dostu bir yöntemdir [46]. Bahsedilen avantajlarından dolayı kobalt alüminat nanomalzemesinin birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilmesi üzerine literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. $CoAl_2O_4$ tozlarının üretimi genel olarak inorganik öncüllerin (Co ve Al nitratlar) veya iki alkoksit öncüllerin birlikte çökeltilmesiyle olur. Ardından spinel formu elde etmek için kalsinasyon yapılır [48].

Zhang vd. 2017 yılında yaptıkları çalışmada parlak mavi renkli $CoAl_2O_4$ / halloysit hibrit pigmentini birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Halloysit bir kil

mineralidir. Bu mineralin eklenmesinin $CoAl_2O_4$ oluşumu ve pigmentin renk performansı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında Co/Al molar oranı, pH, kalsinasyon sıcaklığı olmak üzere optimum hazırlama koşullarını sistematik olarak araştırmışlardır. Şekil 4.6'da kalsinasyon sıcaklığının 900, 1000, 1100 ºC'lere artırılması ile mavi renkteki parlaklığın arttığı görülmektedir. 1200 ºC kalsinasyon sıcaklığında renk parametrelerinde bir farklılık oluşmadığı görülmüştür. Zhang vd. tüm bu çalışmalar ışığında $CoAl_2O_4$/halloysit hibrit pigmentlerinin −50,4 b* değeri ile mükemmel renk performansı sergilediğini ortaya koymuşlardır [48].



Şekil 4.6 Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında hibrit pigmentler [48]

Çalışmalarının sonucu olarak, halloysit eklenmesinin kalsinasyon sıcaklığının düşürmesini sağladığını ve kobalt alüminat pigmentinin renk performansını artırdığını raporlamışlardır [48].

Tang vd. (2018), kobalt alüminat spinel yapısını üretmek için birlikte çöktürme yaklaşımını kullanmışlardır. Bu araştırmanın amacı, 1300 ºC'de kalsinasyona bağlı olarak kobalt alüminatın renginin nasıl değiştiğini araştırmaktır. Analiz, Co konsantrasyonu yüksek olduğunda kalsinasyon işlemi öncesinde rengin maviden yeşile döndüğünü ortaya koymaktadır. Ancak 1300 derecede kalsinasyon sonrasında numunenin renginde yeşilden maviye doğru gözle görülür bir değişim

meydana gelmiştir. Bu bulgular, kalsinasyon sıcaklığının kobalt alüminatın renk özelliklerini etkileyebileceğini göstermektedir [49].

Zhao vd. 2018 yılında parlak mavi renkli kobalt alüminat nanopartiküllerini treonin kullanarak birlikte çöktürme yoluyla üretmişlerdir. Treonin bir aminoasittir ve aminoasitler nanopartiküllerin büyümesini hızlı ve doğru şekilde kontrol ederek sınırlandırmaktadır. Çalışmalarında farklı oranlarda treonin içeren ve içermeyen $CoAl_2O_4$ nanopigmentlerini birlikte çöktürme metotu ile sentezleyerek, numunelerin renk performanslarını ve baskı mürekkebi olarak kullanım potansiyellerini kıyaslamışlardır. Çalışmalarının sonucunda, treonin içeren kobalt alüminat nanopigmentlerinin içermeyen pigmentlere göre daha küçük parçacık boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Daha küçük boyutlu nanopigmentler baskı mürekkebinde eşit şekilde dağılıp daha kuvvetli boyama özelliği sunmaktadır [50].

Senberber ve Özdemir 2020 yılında birlikte çöktürme tekniğini kullanarak mavi seramik $CoAl_2O_4$ nano pigmentini sentezlemişlerdir. Ek olarak oleik asit, trietilamin, N-setil-N,N,N-trimetilamonyum bromür ve pirrolidinon gibi farklı kapatma ajanlarının kobalt alüminatın renk performansı üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar, kapatma ajanlarının eklenmesinin b* değerini azalttığını, trietilamin ilavesi yapılan numunenin en düşük b* değerini gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda kapatma ajanlarının eklenmesinin parçacık boyutunda bir azalmaya yol açtığını raporlamışlardır [51].

Dumanlı vd. (2023), narenciye familyası türlerinin (limon, portakal, mandalina) kabuk ekstraktlarını kapatma ajanı olarak kullanarak birlikte çöktürme tekniğiyle kobalt alüminat spineli üretmişlerdir. Bu amaçla narenciye kabukları su, etanol ve metanol çözücülerinde ekstrakte ederek ekstraksiyon tipinin kobalt alüminat üretiminde etkisini araştırmışlardır. Karakterizasyon çalışmaları sonrasında ekstraksiyon çözücüsü su olan portakal kabuğu kullanılarak üretilen kobalt alüminat numunesinin en az b* değerine (-14,23) sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır [52].

Yuksel vd. 2024 yılında çeşitli kapatma ajanları kullanılarak üretilen $CoAl_2O_4$' ün elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Kobalt alüminat, hem saf formda hem de yapısına farklı kapatma ajanlarının eklenmesiyle ultrasonik destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Kullanılan kapatma ajanları trietilamin

(TEA), 2-pirolidinon (P), n-setil-n, n, n trimetilamonyum bromür (CTAB) ve oleik asittir (OA). Analizler ve bulgular, kullanılan kapatma maddelerinin, son ürünün özellikleri üzerinde gözle görülebilir bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir [53].

4.6 Pechini Yöntemi

Pechini, metalik iyonlarla kimyasal kompleks oluşturan şelatlayıcı ajanları içeren, temeli sol-jel kimyası prensiplerine dayanan bir yöntemdir. Sol-jel yönteminde metal alkoksitler katyon kaynağı olarak kullanılırken, Pechini yönteminde metal tuzları katyon kaynağı olarak kullanılmaktadır [54]. Pechini yönteminde metal katyonlar polimer yapılı bir jel içerisinde tutulur. Pechini yöntemi metal/sitrat kompleksinin oluşturulması ile başlar. Bir metal tuzu, sitrik asit ve etilen glikol ile suda eritilirek çözelti oluşturulur ve oluşan çözeltinin 100 ºC'nin üstündeki sıcaklıklarda ısıtılması ile polimerleşme başlatılır. Polimerleşme reaksiyonu ile polimer sitrat jel oluşturulur. Isıtma sıcaklığı 350 °C'yi aştığında amorf oksit ya da karbonat öncül oluşur. Sıcaklığın daha fazla yükseltilmesi ile ise yüksek homojeniteye sahip son ürün elde edilir. Özetleyecek olursak, Pechini yöntemi sırasıyla çözeltideki pozitif iyonların harmanlanması, çözeltinin kontrollü bir şekilde polimer jeline dönüştürülmesi ve polimer matrisinin uzaklaştırılarak son ürün elde edilmesi basamaklarını içerir [55].

Yöntemin temel avantajı işlem sırasında sıcaklık kontrolünün sağanabilmesi ve nispeten düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesidir. Ek olarak Pechini yönteminin diğer önemli avantajı, metalin ağ boyunca homojen bir şekilde dağılabileceği bir polimerik öncü oluşturulabilmesidir [55].

İrşad vd. 2022 yılında yaptıkları çalışmada pechini yöntemi kullanarak kobalt alüminatı başarıyla sentezlemişlerdir. Sentez prosedüründe, alüminyum nitrat ve kobalt nitrat çözeltilerine uygun miktarda sitrik asit ilave ederek karışım hazırlamışlardır. Hazırlanan çözeltiyi 80 °C'de ısıtarak jelimsi yapıyı elde etmişlerdir. Elde edilen çözeltiyi 110 ºC sıcaklıkta kurutmuşlardır. Ardından 800 ºC sıcaklıkta son ürün olarak kobalt alüminatı elde etmişlerdir [54].

4.7 Yeşil Sentez

Kobalt alüminat, literatürde geliştirilen birlikte çöktürme, hidrotermal, sol-jel, pechini gibi çok sayıda kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak sentezlenmektedir. Ancak bu sentez yöntemleri çevre kirliliği yaratarak istenmeyen etkilere sebebp olabilmektedir. Bu sebepten bitki, bakteri, mantar, alg gibi farklı kaynaklar kullanılarak nanopartiküllerin sentezi için daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Yeşil sentez olarak bahsedilen bu yöntem çevreye ve ekonomiye fayda sağlamaktadır. Yeşil sentez daha az maaliyetlidir, kirliliği azaltır, çevre ve insan sağlığına olan güvenliği artırır [56]. Günümüzde yeşil sentez kullanılarak kobalt alüminatın üretilmesine yönelik birkaç araştırma yapılmıştır.

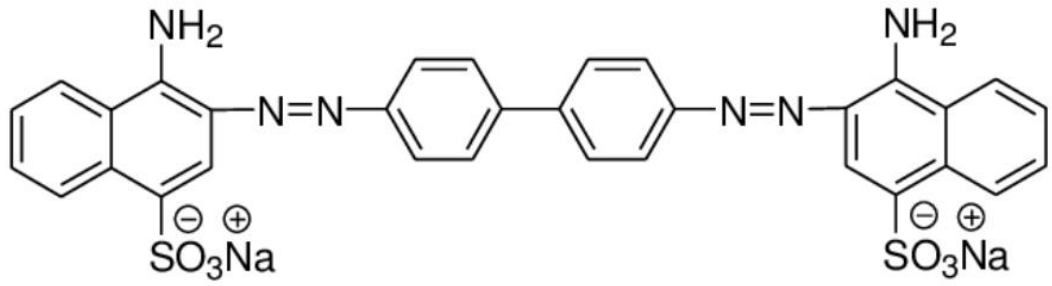
Mindru vd. 2019 yılında demirhindi meyvesi sulu ekstraktı kullanarak yeni bir öncü yöntem yaklaşımı yoluyla kobalt alüminat spinelini sentezlemişlerdir. Alüminyum(III) nitrat ve kobalt(II) nitrat çözeltilerine demirhindi ekstraktını ilave ederek 80 °C'de fırında kurutmuşlardır. Elde edilen pembe-şeftali rengi karışımı 1000 °C'de 2 saat kalsinasyona tabi tutarak kobalt alüminat tozunu elde etmişlerdir. Demirhindi meyve ekstraktında bulunan tartarik asit, malik asit ve aminoasit içerikleri ligand görevi görerek polinükleer kompleks bileşiği oluşturmuştur. XRD sonuçları tek fazlı $CoAl_2O_4$ oluşumunu kanıtlamıştır [2].

5
ATIK SULARDA BULUNAN BOYALAR

Su, canlıların yaşamının devamlılığı için gerekli temel unsurdur. Su kirliliği, dünya çapında giderek artarak kritik bir sorun haline gelmektedir. Artan sanayileşme ile birlikte çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atıklar, suları kirleterek canlı organizmalarda kansorejenik, mutajenik ve toksik etkilere neden olmaktadır. Tekstil, kağıt, gıda işleme, boya ve kozmetik gibi endüstrilerden kaynaklanan atık sularda bulunan boyalar su kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturur. Bu endüstriler tarafından üretilen boya içeren atık suların yaklaşık %85'i çoğu zaman artırılmadan çevreye salınarak insan sağlığı ve ekosistem üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadır. Su ekosistemine arıtılmamış boyarmaddelerin doğrudan salınımı, sudaki organizmalar üzerinde mutajenik etki yaratıp, ekosistem içerisindeki fotosentetik aktiviteyi olumsuz etkilemektedir [57]. Yapılan araştırmalara göre su kirliliğinin %70'inin tekstil ve boyama endüstrilerinden kaynaklandığı ve çevreye bırakılan kimyasalların yaklaşık %35'inin giderilemeyeceği bildirilmiştir. Kongo kırmızısı (CR), Rodamin B (RhB), Metilen mavisi (MB), Disperse Violet 26, Metil kırmızısı, Metil turuncusu (MO) ve kristal mor gibi boyalar endüstrilerde kullanımı giderek artan en önemli kirletici kaynaklardır. Bu boyalar su yüzeyinde çok düşük konsantrasyonlarda (<1 ppm) bile açıkca fark edilebilmektedir. Biyolojik olarak parçalanmayan, toksik, zehirli etkiye sahip renk pigmentlerini içeren atık sulardaki boyaların giderimi insan ve çevre sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır [58].

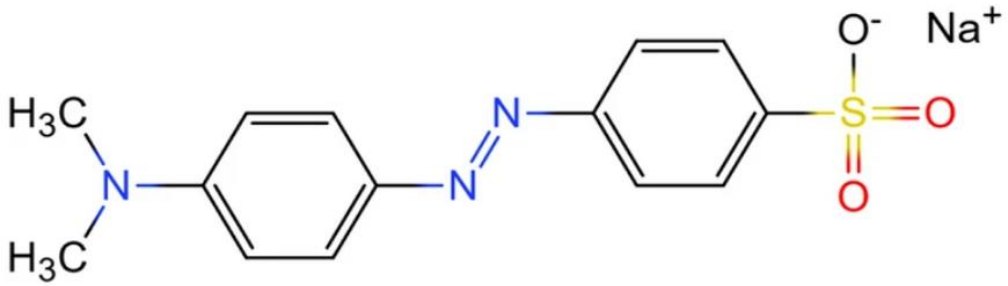
Kimyasal ya da fiziksel yollarla uygulandığı alt tabakaya rengini verebilen maddeler boya olarak tanımlanır. Karmaşık yapıları sebebiyle boyaları tek bir parametreye göre sınıflandırmak mümkün değildir. Sahip oldukları kimyasal yapıları boyaların renk ve özelliklerini tanımlamaktadır. Azo boyalar, boya sıınıflandırmaları arasında en büyük grubu temsil eder ve endüstilerde kullanılan boyaların %55'inden fazlası bu yapıdaki boyalardır. Boyalar, kimyasal yapılarına göre katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılabilirler. Metilen mavisi, Safranin, Rodamin B, Malakit yeşili ve Kristal menekşe gibi boyalar katyonik boyalara örnek

olarak verilebilir. Bu yapıdaki boyalar sulu çözelti içerisinde pozitif yüklü iyonlarına ayrışabilen, katyonik fonksiyonel gruplara sahip boyalardır. Metil turuncusu, Kongo kırmızısı, Bengal gülü, Alizarin kırmızısı gibi sülfonik ya da karboksilik asit fonksiyonel gruplarını içeren boyalar anyonik boyalardandır [58]. Bu çalışmada, kobalt alüminatın boyar madde gideriminde fotokatalizör olarak değerlendirilmesinde, boyar maddeler olarak Kongo kırmızısı, Metilen mavisi ve Metil turuncusu seçilmiştir. Bu boyar maddelere ait fizikokimyasal özellikler Tablo 5.1'de sıralanmaktadır.



Şekil 5.1 Kongo kırmızısı moleküler yapı gösterimi [59]

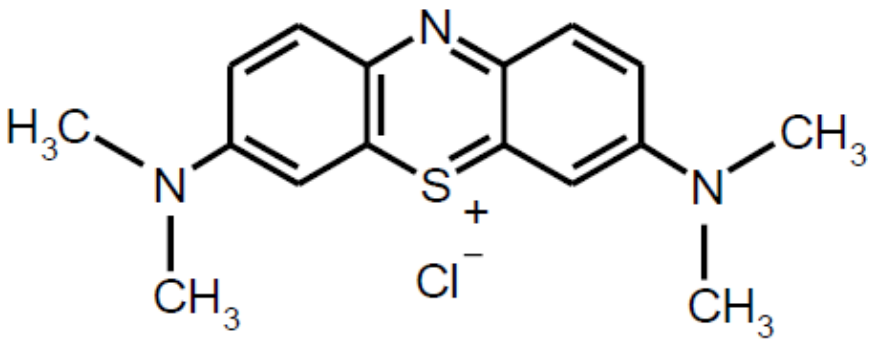
Kongo kırmızısı çeşitli diazo aromatik gruplara sahiptir ve anyonik boya olarak tekstil endüstirisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 5.1'de Kongo kırmızısının moleküler yapı gösterimi verilmektedir. Suda 1g/35 ml'lik bir yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. Suda çözündüğünde kırmızı koloidal bir çözelti oluşturur. Çevreye boşaltığında kalıcı etkiler oluşturur ve yapısında aromatik amin içermesi sebebi ile insanlar için kansorejen bir maddedir. Cilt, göz ile temasında tahriş edici etki bırakır ve insan vucüdunda pıhtılaşma gibi kan faktörlerini etkileyebilir. Bu gibi toksik etkileri sebebiyle birçok ülkede yasaklanmış olmasına rağmen bazı ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır [60].



Şekil 5.2 Metil turuncusu moleküler yapısı gösterimi [61]

Metil turuncusu, çevreye ve ekosisteme zararlı olmasına rağmen yaygın kulllanılan azo anyonik grubundan bir boyadır. Şekil 5.2'de Metil turuncusuna ait moleküler

yapı gösterimi verilmektedir. Bu boya yüksek renklendiriciliğe sahiptir ve suda çözündüğünde parlak turuncu bir renk oluşturur. Azo boyalar yapılarında aromatik amin grubu içerdiğinden toksik, kansorejen ve çevreye olumsuz etkilere neden olmaktadırlar [61].



Şekil 5.3 Metilen mavisi moleküler yapı gösterimi [62]

Azo katyonik boya olan Metilen mavisi, insanlar ve sudaki canlı organizmalar için toksik etkileri ile bilinen kansorejen bir kirleticidir. Şekil 5.3'de Metilen mavisine ait moleküler yapı gösterimi verilmektedir. Bu boyar madde pamuk, yün kumaşların boyanması, kağıdın renklendirilmesi, saç boyama maddesi olarak farklı amaçlarla yaygın şekilde kullanılmaktadır. İnsan tarafından yutulması durumunda sinir sistemi ve gözde hasara neden olduğu bilinmektedir. Oldukça zararlı olan bu maddenin kontrolsüz şekilde giderimi yapılmadan çevreye salınmaması gerekmektedir [62].

Table 5. 1 Boyar maddelerin fizikokimyasal özellikleri [60,61,62]

Boya İsmi	**Kongo Kırmızısı**	**Metil Turuncusu**	**Metilen Mavisi**
Boya sınıfı	**Azo boyası Anyonik**	**Azo boyası Anyonik**	**Katyonik**
CAS Numarası	**573-58-0**	**547-58-0**	**61-73-4**
IUPAC İsmi	**Disodyum4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sülfonato-naftalen-2-il)diazenilfenil]fenil]diazenil-naftalin-1-sülfonat**	**Sodyum4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzen sülfonat**	**[7-(dimetilamino)fenotiyazin-3-iliden]-dimetilazanyum;klorür**

Tablo 5.1 Boyar maddelerin fizikokimyasal özellikleri (devamı)

Boya İsmi	**Kongo Kırmızısı**	**Metil Turuncusu**	**Metilen Mavisi**
Moleküler formülü	**$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$**	**$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$**	**$C_{16}H_{18}ClN_3S$**
Molekül Ağırlığı	**696,662 g/mol**	**327,335 g/mol**	**319,879 g/mol**
Erime Noktası	**>365 ºC**	**301 ºC**	**100-110 °C**
Çözünürlük	**Su ve etanolde yüksek çözünür; asetonda çok az çözünür; etilen ve ksilende çözünmez**	**Etanolde çözünür. Sıcak suda kısmen çözünür. Soğuk suda az çözünür. Eter ve alkolde çözünmez.**	**Suda çözünebilir. Etanol, kloroformda çözünür. Etil eterde çözünmez.**

Atık sulardaki boyar maddelerin giderimi üzerine adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, membran filtrasyonu, elektro-fenton, fotokataliz, ozonlama, enzimler, biyosorpsiyon şeklinde çeşitli stratejiler benimsenmiştir [63]. Bu tekniklerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak sınıflandırılması Şekil 5.4'de verilmektedir.

Adsorpsiyon boyar maddelerin gideriminde kullanılan oldukça etkili yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon iki benzer ya da farklı faz arasında gerçekleşen kütle transferi işlemidir. Bu teknik, kullanım kolaylığı sebebiyle tercih edilen bir yöntem olsa da uzun işlem süresi gerektirmesi ve kullanılacak adsorbanların pahallı olması gibi dezavantajlara sahip olabilmektedir. Koagülasyon-flokülasyon yönteminde boyar maddenin pıhtılaşma ve topaklaşmasını indükleyen maddeler eklenerek yüksek ağırlıklı boyalar bu işlemle uzaklaştırılabilir. Membran filtrasyonunda atık sudaki boya parçalarını temiz sudan ayıran bir membrandan geçirilmesine dayanan çevre dostu bir tekniktir. Elektro-fenton işlemi katalizör ve hidrojen peroksit karışımından oluşan Fenton reaktifi kullanılarak gerçekleştirilen bir dizi kimyasal reaksiyonları içeren bir arıtma yöntemidir [63].



Şekil 5.4 Atık sulardan boyaların giderim yöntemleri [63]

Bahsedilen boya giderme yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak çok sayıda araştırmacı tarafından denenmiş ve test edilmiş yöntemlerdir. Mevcut yöntemler arasında fotokataliz yöntemi, çevre dostu, düşük maaliyetli, ikincil bir kirlilik yaratmayan bir atık su arıtma teknolojisidir [57]. Çağımızda, çevre bilincinin giderek artması ile birlikte, atık sulardaki boyar maddelerin uzaklaştırılması için daha çevre dostu teknolojiler ön plana çıkarılmıştır. Fotobozunma son birkaç yılda giderek popülerlik kazanan bir arıtma işlemidir. Mevcut yöntemlere kıyasla fotobozunma ile kirleticilerin tamamen parçalanması oda sıcaklığında birkaç saat içerisinde gerçekleşebilmektedir. Toksik yan ürün oluşumu yaratmadan kirleticiler tehlikesiz yan ürünlere (H_2O ve CO_2 gibi) dönüştürülebilir. Başlangıç boya konsantrasyonu, çözelti pH'ı, reaksiyon sıcaklığı ve ışınlama yoğunluğu gibi parametreler tüm fotodegradasyon prosedürünü etkiler. Geleneksel yöntemlere kıyasla fotobozunma işleminin basitlik, kirleticilerin tam arındırılması, zararlı yan ürün oluşmaması, ekonomik açıdan düşük maaliyetli olması ve enerji tasarrufu sağlaması gibi önemli avantajlara sahiptir [63].

6
FOTOBOZUNMA

Son zamanlarda atıkların güneş enerjisi kullanılan teknolojiler yoluyla uzaklaştırılması ilgi görmektedir. Fotobozunma (fotodegradasyon), ultraviyole (UV) veya güneş ışığının etkisi altında karmaşık molekülleri, daha küçük ve toksik olmayan yapılara kimyasal olarak parçalama işlemidir [64]. Bu işlem, ışık enerjisini doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek organik kirleticileri etkili şekilde azaltabilen fotokatalitik reaksiyonları içermektedir. Fotobozunma prosesi kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için katalizör kullanımından yararlanır. Katalizörler, aktivasyon enerjisini en aza indirerek reaksiyonu hızlandıran ajanlardır. Kısaca fotodegradasyon işlemi ışık ve katalizör kullanımı ile gerçekleştirilen bir teknik olarak tanımlanabilir. Kullanılan katalizörler homojen veya heterojen olabilir. Heterojen katalizör kullanımı ile fotodegradasyon prosedürleri bir dizi kimyasal reaksiyonları içerir. Homojen fotokatalizörler olarak birçok malzeme kullanılabilir ancak son zamanlarda çinko oksit (ZnO), zirkonyum oksit (ZrO_2), titanyum oksit (TiO_2), kalay oksit (SnO_2), manganez oksit (MnO_2) gibi metal oksitler sahip oldukları özelliklerinden ötürü tercih edilmektedir. Bu metal oksitler, düşük maliyetli olmaları, kolay bulunabilmeleri, geniş pH aralıklarında yüksek stabiliteleri, toksik olmama ve çevre dostu olmalarından dolayı ilgi çekici fotokatalizörlerdir. Fotodegradasyon işleminde ilk olarak fotokatalizör UV ışığını emerek yüksek enerjili bir hale dönüştürür, daha sonra bu enerjiyi etrafındaki reaktif maddelere ileterek kimyasal tepkimeyi başlatır. Sıvı fazda asılı duran yarı iletken partiküller, elektronlarla dolu valens bandına (VB) ve iletkenlik bandına (İB) sahiptir. Bant boşluğu enerjisi (Eg), valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkıdır. Kullanılan ışığın enerjisi (h), katalizörün bant boşluğu enerjisinden yüksek olduğunda, valens bandında bulunan bir elektron, iletkenlik bandını uyarır ve geride pozitif bir boşluk bırakır. Elektronlar çevredeki O_2 ile reaksiyona girdiğinde süperoksit radikallerini (O_2) oluşturur ve h^+ boşlukları, çözeltideki suyla reaksiyona girdiğinde hidroksil radikallerini (OH) oluşturur. Bu şekilde yarı iletken partikülleri yüzeyinde redoks reaksiyonları gerçekleşir. Oksidasyon sırasında bu radikaller, son ürünler olarak H_2O ve CO_2 elde etmek için organik boyalarla

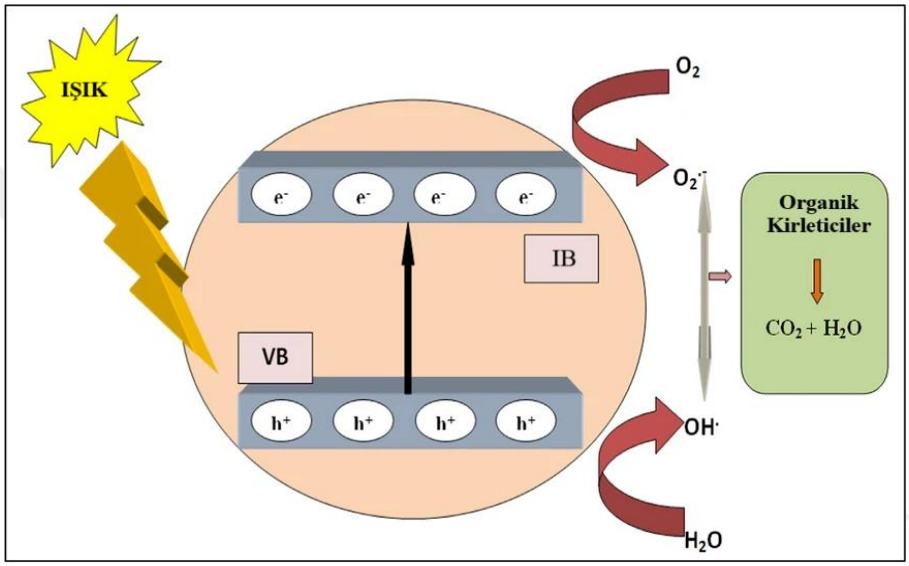
reaksiyona girerek bozunmalarını sağlar [60]. Şekil 6.1'de temel olarak fotodegradasyon mekanizması resmedilmiştir ve işlem sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

$$H_2O + h^+ \rightarrow OH^- + H^+ \quad (6.1)$$

$$e^-_{İB} + O_2 \rightarrow O^-_2 \quad (6.2)$$

$$h^+_{VB} + OH^- \rightarrow OH^{\cdot -} \quad (6.3)$$

$$\text{Boya} + O^-_2 + OH \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (6.4)$$



Şekil 6.1 Fotobozunma işleminin temel mekanizması [64]

7
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Hammaddeler

Bu çalışmada kobalt alüminat üretiminde kobalt kaynağı olarak kullanılan kobalt klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, minimum %98 saflıkta) hammaddesi Sigma-Aldrich kimyasallarından temin edilmiştir. Limak Kurtalan Çimento Fabrikası'ndan satın alınan kil numunesi alüminyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Kil numunesinin içerisindeki bileşenler Tablo 7.1'de verilmektedir. Buna göre kil hammadesi içerisinde %13,55 oranında Al_2O_3 içeriği barındırmaktadır.

Tablo 7.1 Kil hammaddesinin içerisindeki bileşenler (%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	SM	ALM
35,3	**13,55**	**7,90**	**18,0**	**3,13**	**0,13**	**0,18**	**0,66**	**1,6**	**1,72**

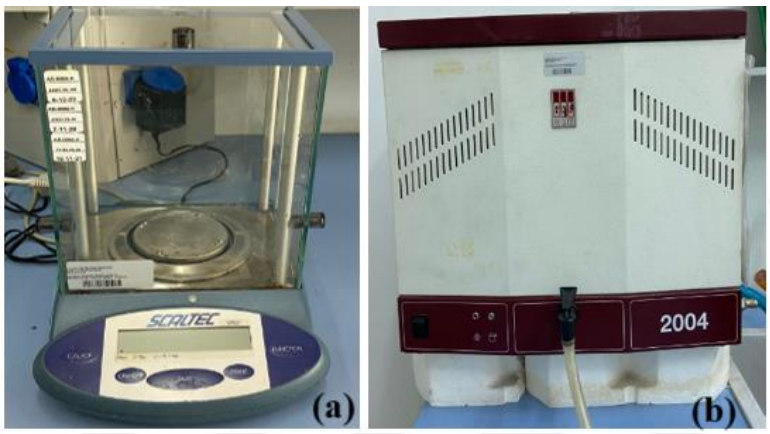
Temin edilen kil hammaddeleri havanda öğütülerek ince taneli toz haline getirilmiştir. Havanda öğütülen killer etüvde 105 ºC'de 1 gece boyunca kurutulmuştur. Bu çalışmada pH ayarlaması için kullanılan sodyum hidroksit (NaOH, en az %98 saflıkta) Merck kimyasalları tarafından sağlanmıştır. Kobalt kaynağı ve alüminyum kaynağı olan kilin çözünmesi amacı ile deneylerde distile su kullanılmıştır.

7.2 Sentez Yöntemi

Çalışmada kobalt alüminat spinel yapıları geleneksel birlikte çöktürme metodunda ultrason enerjisi kullanılarak üretilmiştir. Deneysel çalışmalar (i) kobalt ve alüminyum kaynaklarından çözelti ortamında kobalt-alüminat komplekslerinin oluşturulması, (ii) hazırlanan komplekslerin çökeltilmesi ve filtrasyonu, (iii) oluşan süzüntünün kalsinasyon işlemi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneylerde pH eşitleyici olarak kullanılmak üzere 30 g NaOH maddesinin 250 ml

distile su içerisinde çözünmesiyle 3 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan solüsyon ağzı kapatılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur.

Deneysel çalışmanın başlangıç aşamasında belirlenen miktarlarda $CoCl_2.6H_2O$ ve kil malzemeleri SCALTEC marka hassas terazi (Şekil 7.1 (a)) kullanılarak cam beherlere tartılmıştır. Tartımı gerçekleştirilen bu numunelerin 50 ml saf su ortamında çözeltileri hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan distile su GFL Technology marka cihazdan (Şekil 7.1 (b)) sağlanmıştır.



Şekil 7.1 Hassas terazi (a), Saf su cihazı (b)

Herhangi bir ısıl işlem uygulanmadan WiseStir marka manyetik karıştırıcı cihazında (Şekil 7.2) kobalt ve kil çözeltileri 10-15 dakika sürede, istenilen karıştırma hızında dökülmeden homojen bir şekilde karıştırılması sağlanmıştır.



Şekil 7.2 Isıtıcılı manteyik karıştırıcı cihazı

Karıştırma sonrasında kobalt ve kil çözeltileri tek bir beherde birleştirilmiştir. Elde edilen karışımın homojen bir şekilde dağılmasının sağlanması amacı ile Bandelin marka ultrasonik homojenizatör cihazında (Şekil 7.3) 20 dakika boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Cihaz 7 döngüde %94 güçte çalıştırılmıştır. Ultrasonik

homojenizasyon, sıvı çözelti içerisindeki partiküllerin homojen şekilde dağılıp, karışmalarını sağlamak amacı ile ultrason dalgalarının kullanıldığı mekanik bir işlemdir. Bu cihaz, ultrasonik prob olarak adlandırılan bir uç içerir. Ultrasonik prob sıvı çözelti içerisine, çözeltide titreşim ve kabarcıkların oluşmasına neden olan ses dalgaları göndermektedir. Bu sayede karışım hızlı bir şekilde titreştirilerek homojen bir çözelti elde edilmesi sağlanmaktadır.



Şekil 7.3 Ultrasonik homojenizatör

Ultrasonik karıştırma tamamlandıktan sonra pembe-mor renkli Co-Al-O kompleksi hazırlanmış olur. Bu aşamada hazırlanan çözelti pH'ı seçilen değerlere 3 M NaOH çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. Hazırlanan pembe-mor renkteki çözelti süzülmesi için Micro-Tec model bir vakum pompası (Şekil 7.4) kullanılarak vakumlu süzme sistemine alınmıştır.

Vakum pompası, katı-sıvı çözeltilerin filtrasyon işlemi ile ayrılması adımında kullanılmıştır. Vakum pompasının ucuna bağlanan cam düzenek içerisine yerleştirilen çözeltiden katıyı ayırmak için gerekli basınç vakum pompası tarafından sağlanmaktadır. Numune filtre kağıdına döküldüğünde, vakum pompası çözeltiyi içerisindeki sıvı kağıdın içine çekerek uzaklaştırmaktadır. Süzme işlemi üç kere distile su ile yıkanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.4 Vakum pompası

Filtrasyon sonrası filtre kağıdının üzerinde kalan katı numune Ecocell marka etüve (Şekil 7.5) alınarak 105 ºC'de 24 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan tozlar alüminyum kroze içerisine aktarılmıştır.

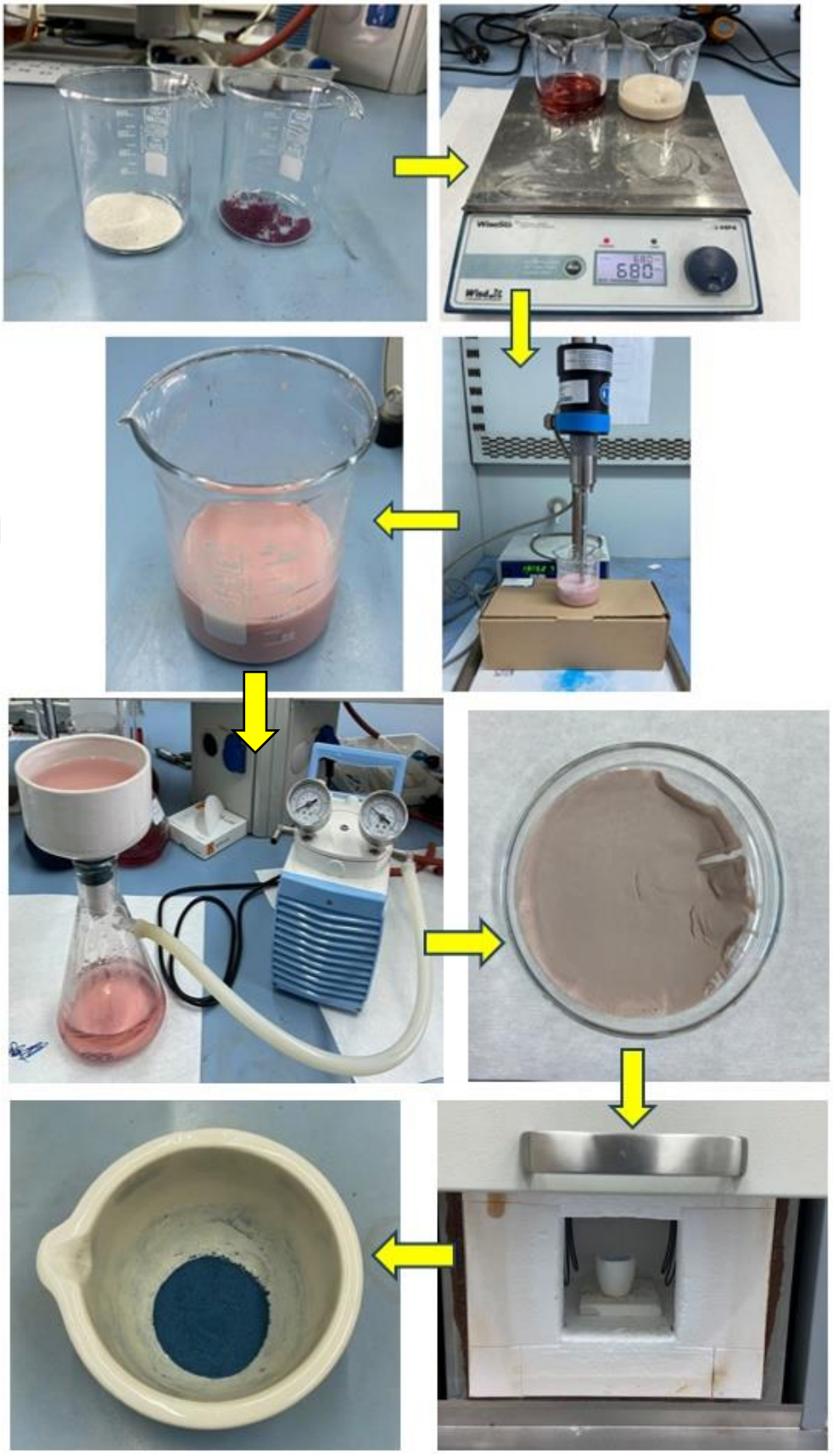


Şekil 7.5 Etüv

Ardından Şekil 7.6'da verilen Protherm marka yüksek sıcaklık kül fırınında belirlenen kalsinasyon sıcaklıkları ve sürelerinde kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sonrası elde edilen numune karakterizasyon analizleri için havan yardımı ile öğütülerek ince toz haline getirilmiştir.



Şekil 7.6 Kül fırını



Şekil 7.7 Kobalt alüminat üretim akış diagramı

Kil kullanılarak ultrasonik destekli birlikte çöktürme metodu ile kobalt alüminat sentezinde bahsedilen deneysel çalışmalara ait üretim akış diyagramı Şekil 7.7'de sunulmaktadır. Farklı deneysel koşullar altında üretilen kobalt alüminat numuneleri K-1, K-2, K-3, K-4, K-5, K-6, K-7, K-8, K-9, K-10, K-11, K-12, K-13 ve K-14 şeklinde kodlanmıştır. Üretilen her bir numuneye ait deneysel parametreler Tablo 7.2'de verilmektedir.

Tablo 7.2 Deneylerde kullanılan reaksiyon parametreleri ve sentezlenen ürünlerin kodlanması

Ürün No.	Co/Al (mol/mol)	Karıştırma süresi (dk)	pH	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (saat)
K-1	**0,6**	**30**	**13**	**1200**	**3**
K-2	**0,6**	**30**	**5**	**1200**	**3**
K-3	**0,6**	**30**	**9**	**1200**	**3**
K-4	**0,6**	**10**	**5**	**1200**	**3**
K-5	**0,6**	**20**	**5**	**1200**	**3**
K-6	**0,6**	**10**	**5**	**1100**	**3**
K-7	**0,6**	**10**	**5**	**1000**	**3**
K-8	**0,5**	**10**	**5**	**1200**	**3**
K-9	**0,4**	**10**	**5**	**1200**	**3**
K-10	**0,3**	**10**	**5**	**1200**	**3**
K-11	**0,6**	**10**	**5**	**1200**	**2**
K-12	**0,6**	**10**	**5**	**1200**	**1**
K-13	**0,5**	**10**	**5**	**1100**	**1**
K-14	**0,6**	**10**	**5**	**1100**	**1**

7.3 Karakterizasyon

7.3.1 Renk Analizi

Kobalt alüminat spinelinin karakteristik özelliği Thenard mavisi olarak da bilinen parlak mavi bir renkte görünmesidir. Üretilen kobalt alüminat tozlarının renk ölçüm analizleri PCE CSM 1 marka kolorimetre cihazı (Şekil 7.8) kullanılarak yapılmıştır. Renk ölçümleri CIELAB sisteminde gerçekleştirilmiştir. Bu sistem sırasıyla parlaklığı, kırmızı-yeşil ve sarı-mavi renk ton yoğunluklarını gösteren L*, a*, b* olmak üzere üç ilgili parametreyi içerir. L* değeri parlaklığı temsil eder ve 0 ila 100 arasında değerler alabilir. Daha yüksek bir L* değeri, artan parlaklıkla ilişkilendirilir. Diğer parametrelerden ise a* ve b* pozitif veya negatif olabilir. Renk ölçümünde a* değeri azaldığında yeşil renk, b* değeri azaldığında ise mavi renk ortaya çıkmaktadır [4].



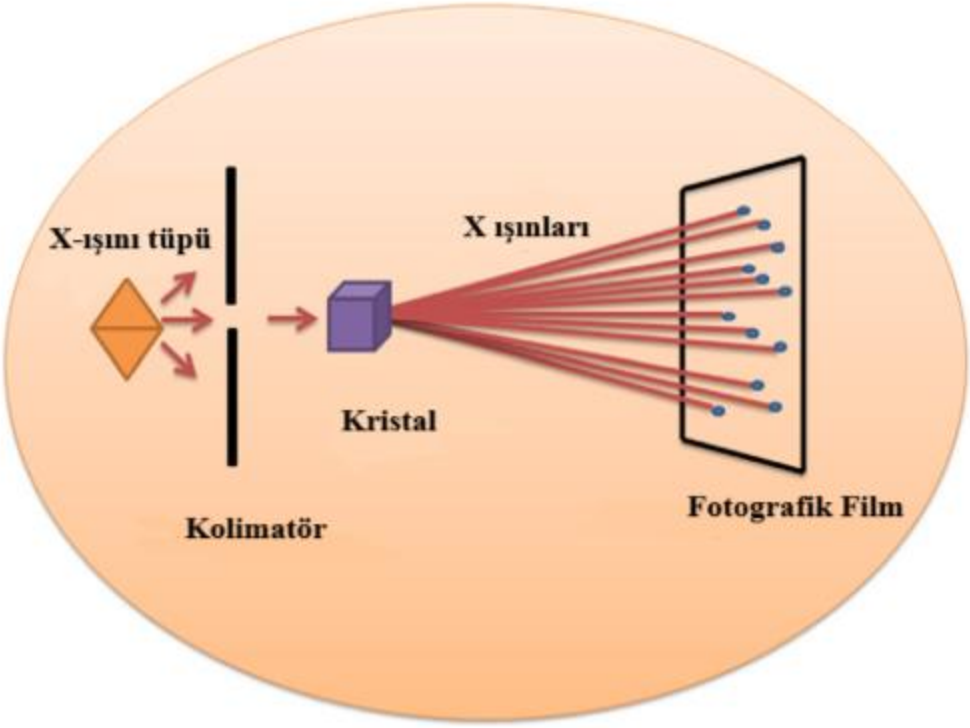
Şekil 7.8 Kolorimetre cihazı

Deneysel çalışmada, farklı parametrelerde üretilmiş olan 14 ürün A-4 kağıdı üzerine ince bir tabaka halinde yerleştirilmiştir. Cihazın alt kısmındaki şeffaf yüzey numunelerin üzerine dik olacak şekilde ve numuneler üzerine fazla bir baskı uygulanmayacak şekilde yerleştirilerek renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

7.3.2 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Kristal malzemelerin incelenmesi, X-Işını Kırınım yöntemi analizleri (XRD) tarafından gerçekleştirilmektedir. X ışınları katı bir maddeye çarptığında atom

çekirdeği etrafında dönen elektronlar tarafından birden fazla yöne dalgalar halinde yayılmaktadır. XRD analizi, yayılan bu X ışınları dalgalarını, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak kırması esasına dayanır. X ışını radyografisi malzemenin iç yapısının görünür hale getirilmesini sağlayan filmler ya da dedektörler kullanarak kristal fazların yapısının görüntülenmesine olanak sağlar. Kaydedilen kırınım desenleri malzemenin çeşitli mikro ve makro yapısal özelliklerinin ilave katkılarını içerir. Oluşan pik yoğunluğuna bağlı olarak malzemenin kristal yapı ve niceliksel faz özellikleri hakkında bilgi edinilebilir [65]. Şekil 7.9'da XRD analizinin çalışma prensibi resmedilmektedir.



Şekil 7.9 XRD çalışma prensibi [65]

X-ışınları difraktometresi çalışma prensibi olarak William Lawrence Bragg tarafından geliştirilen üretilen elektromanyetik radyasyonun dalga boyu ile kristal numunenin kafes aralığı ve kırınım açısı arasındaki ilişkiyi açıklayan Bragg kanunu baz almaktadır. Bu teoride kristal yüzeye θ açısı ile bir X ışını demeti gönderilir [65]. Amaç düzlemler arasındaki mesafe ile dalga boyu arasında bir ilişki kurabilmektir. Bragg denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \qquad (7.1)$$

Bu denklemde d iki kırınım düzlemi arasındaki mesafe, θ X ışını geliş açısı, n bir tam sayı değeri ve λ demetin dalga boyunu temsil etmektedir [65].



Şekil 7.10 XRD cihazı

Sentezlenen kobalt alüminat numunelerinin kristal yapı analizleri CuKa kaynaklı Malvern PANalytical X'Pert PRO marka cihaz (Şekil 7.10) kullanılarak X-ışını kırınım yöntemiyle ölçülmüştür.

7.3.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), kızılötesi ışık emilimini ölçerek malzemelerin kimyasal yapısını analiz etmek amacı ile kullanılan önemli bir karakterizasyon tekniğidir. FT-IR spektrometreleri, kızılötesi sinyalin optik bir dönüşümünü üretmek için hareketli bir aynaya sahip bir interferometreden gelen sinyalin Fourier dönüşümü yoluyla IR spektrumunu elde eder. Basit bir ifadeyle FT-IR, numuneden kızılötesi ışığın geçirilerek farklı frekanslarda ne kadar ışığın emildiğini ölçme prensibine dayanır. FT-IR analizi sonucunda elde edilen veriler, malzemede bulunan bağlar ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sağlayarak, malzemedeki bileşenlerin tanımlanmasına yardımcı olmaktadır [66].

Sentezlenen kobalt alüminat numunelerinin FT-IR analizleri 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçüm yapan Perkin Elmer Spectrum 100 marka cihaz (Şekil 7.11) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.11 FT-IR cihazı

7.3.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Termogravimetrik analiz numunenin kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulduğunda fiziksel ve kimysal özelliklerinde zamanla meydana gelen değişikliklerin izlendiği bir analiz olarak tanımlanmaktadır. Termagravimetrik analizörler (TGA ya da TG) sabit veya değişen bir gaz akışında fırın sıcaklığının 1500 °C'ye kadar yükseltirken numunenin kütlesinde meydana gelen değişikliği sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçer ve kaydeder [67].

TG analizinde malzemenin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklık saptanır. Bu ağırlık kaybı malzemenin bozunduğunun ya da buharlaştığının bir göstergesidir. Ayrıca TG analizinde malzemin ağırlık kaybına uğramadığı sıcaklık aralıkları da gösterilmektedir. Ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralıkları malzemenin kararlı olduğu durumunu ifade etmektedir.

TG analizinde ağırlık değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilirken eş zamanlı olarak TG analizindeki sonuçlardan faydalanılarak differansiyel termal termogravimetrik (DTA) sinyali dw/dT olarak kaydedilir [67].

Deneysel çalışma kapsamında kilden üretilen kobalt alüminat sentezinde seçilen optimum numunenin termal analizi PerkinElmer Diamond marka cihaz (Şekil 7.12) kullanılarak oda sıcaklığından 1100 °C'ye kadar çıkan sıcaklık aralığında

gerçekleştirilmiştir. Termal analiz cihazı, ısıtma hızı her 10 °C/dakika arasında artırılarak ve hava akışı kullanılarak çalıştırılmıştır.

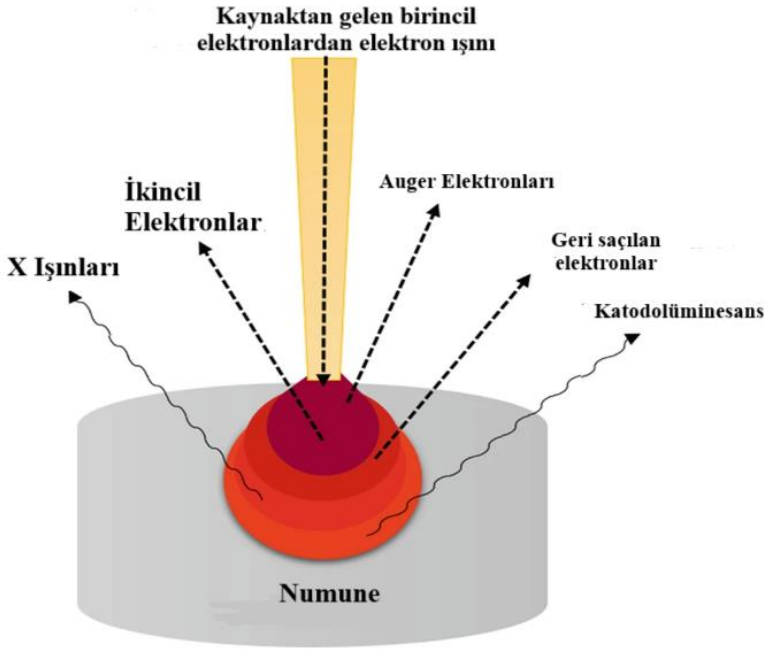


Şekil 7.12 Termal analiz cihazı

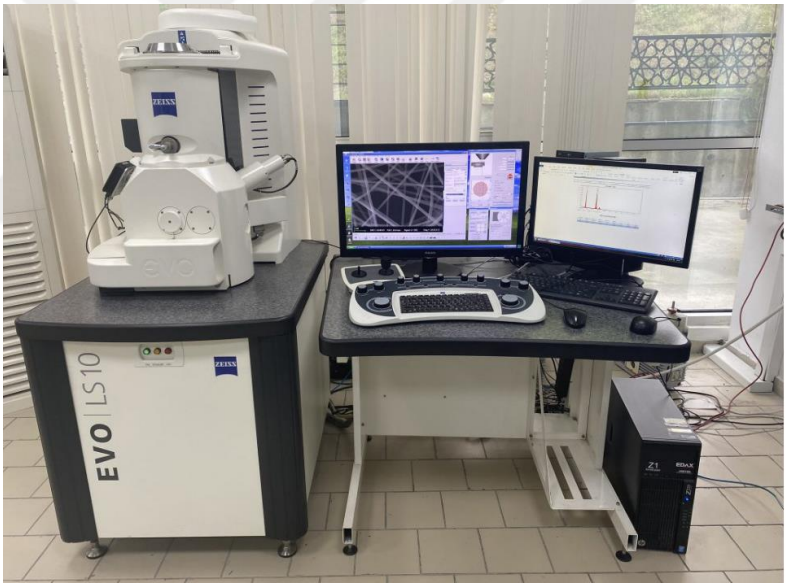
7.3.5 Taralamalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok çeşitli malzemeler üzerinde yüksek büyütme oranlarında ve uzaysal çözünürlükte ayrıntılı görüntü elde edebilen önemli bir analiz tekniğidir. SEM, malzemenin yüzey olayları, morfolojisi, bileşimi, kimyası, tanelerin yönelimi ve kristolografik yapısı hakkında bilgi veren bir karakterizasyon yöntemidir. SEM cihazının temel olarak çalışması, cihazdan salınan birincil elektronların numune yüzeyine enerji sağlaması ve bu elektronların numune yüzeyinden ikincil elektronlar olarak ayrılmasıyla bir görüntü oluşturulma prensibine dayanır. Şekil 7.13'de SEM cihazının çalışma prensibi sunulmaktadır [68].

Deneysel çalışmalarda belirlenen optimum numunenin yüzey morfolojisi, Zeiss EVO LS 10 marka 100 kx'e kadar yüksek büyütme imkanı sağlayabilen bir SEM cihazında analiz edilmiştir. Şekil 7.14'de analizin gerçekleştirildiği cihazın görüntüsü verilmektedir. SEM görüntüleri optimum numune için 1.000x, 10.000x, 25.000x ve 300.000x büyütmelerde incelenmek üzere kaydedilmiştir.



Şekil 7.13 SEM analizi çalışma prensibi [68]

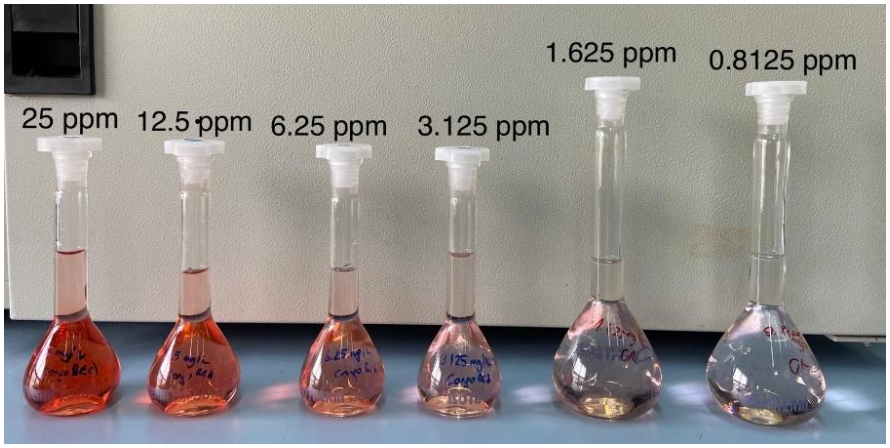


Şekil 7.14 SEM cihazı

7.3.6 Fotobozunma Analizi

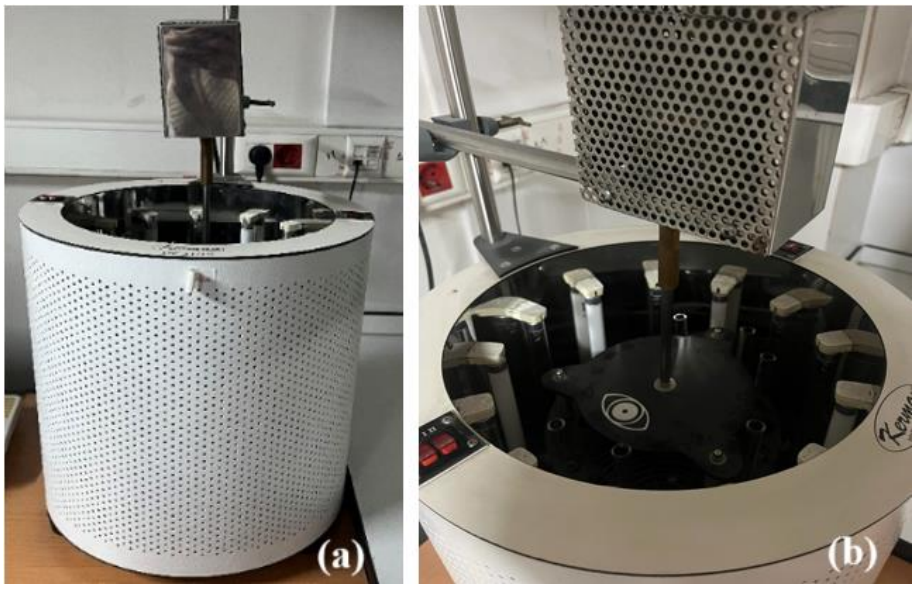
Kongo kırmızısı, Metilen mavisi, Metil turuncusu boyar maddelerinin fotobozunma analizleri, optimum olarak seçilen kobalt alüminat (K-13) numunesinin UV reaktör içerisinde ışınlara maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fotobozunma analizlerinin ilk kısmında, kalibrasyon eğrilerinin hazırlanabilmesi amacı ile farklı konsantrasyonlarda (0,8125 ppm, 1,625 ppm, 3,125 ppm, 6,25 ppm, 12,5 ppm, 25 ppm ve 50 ppm) boyar maddelerin standart çözeltileri hazırlanmıştır. Kongo

kırmızısı boyar maddesi için hazırlanan standart çözelti örnekleri Şekil 7.15'de verilmektedir.



Şekil 7.15 Standart Kongo kırmızısı çözeltileri

İkinci kısımda; 0,06 gram optimum numune örnekleri kuvars tüpler içerisindeki 5 ml 50 ppm Kongo kırmızısı, Metilen mavisi ve Metil turuncusu solüsyonlarına süspanse edilmiştir. Kuvars tüplerin fotobozunma işlemleri Kerman marka UV fotoreaktör (Şekil 7.16) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV reaktör, içerisinde UV ışığı yayan lambalar bulundurur ve bu lambalar mikroorganizmaları bozabilen bir dalga boyu frekansına sahiptir. Yoğun miktarda UV ışınına maruz bırakılan mikroorganizmalar bu şekilde malzeme üzerinden uzaklaştırılabilmektedir.



Şekil 7.16 (a) UV reaktör, (b) UV reaktörün iç kısmı

Buna göre Kongo Kırmızısı boyar maddesinin 254 nm dalga boyunda 5, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 dakika zaman aralıklarında UV-reaktörde fotobozunma işlemi gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi ve Metilen turuncusu boyar maddelerinin ise

UV-reaktörde 254 nm dalga boyunda 30, 60, 90, 150, 180, 240, 300 ve 360 dakika zaman aralıklarında fotobozunma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

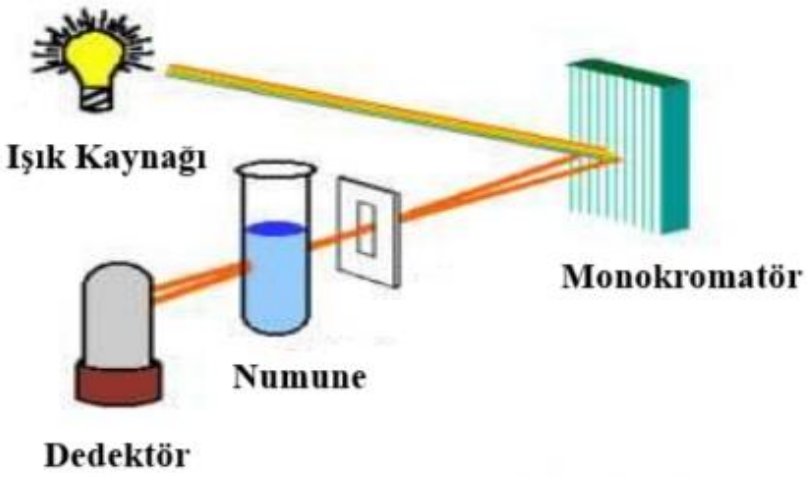


Şekil 7.17 (a) Kongo kırmızısına süspanse edilen kobalt alüminatlar, (b) Fotobozunma sonrasında UV reaktörden çıkan numuneler

Şekil 7.17'de fotobozunma işlemi öncesinde Kongo kırmızısına süspanse edilen kobalt alüminatların ve fotobozunma işlemi sonrasında UV reaktörden çıkan kuvars tüplerin görseli verilmektedir. İki durum kıyaslandığında kuvars tüplerin renginde gözle görülebilir bir şekilde açılma olduğu görülmektedir. Fotobozunma işlemi tamamlandıktan sonra örnekler santrifüj edilerek elde edilen sıvı fazlar Inesa marka 722 N model ultraviyole-görünür spektroskopisinde (UV-vis) analiz edilmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler ışığında boyar maddeler için dalga boyu değerleri Kongo kırmızısı için 498 nm, Metilen Mavisi için 664 nm, Metil turuncusu için 464 nm olarak belirlenmiştir [14, 69, 70]. UV-vis analizlerinde boyar maddelere süspanse edilen kobalt alüminat içeren kuvars tüpler için belirtilen dalga boylarında çalışılmıştır. UV-vis spektrofotometri bir ışık demetinin numuneden geçirildikten sonraki emilimini ölçmek için kullanılan bir cihazdır [71]. Çalışma prensibi (Şekil 7.18) temel olarak absorbans, çözelti konsantrasyonu, ışığın çözeltiden geçerken aldığı yol ve absorplanan ışık miktarı arasındaki bağlantıyı değerlendiren Lambert-Beer yasasına dayanır. Lambert-Beer denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\text{Absorbans (A)} = \text{Ɛ} \times c \times l \qquad (7.2)$$

Bu denklemde Ɛ ifadesi absorpsiyon katsayısını (L/mol.cm), c ifadesi maddenin konsantrasyonunu ve l ifadesi ışık yolunu (cm) ifade etmektedir [71].



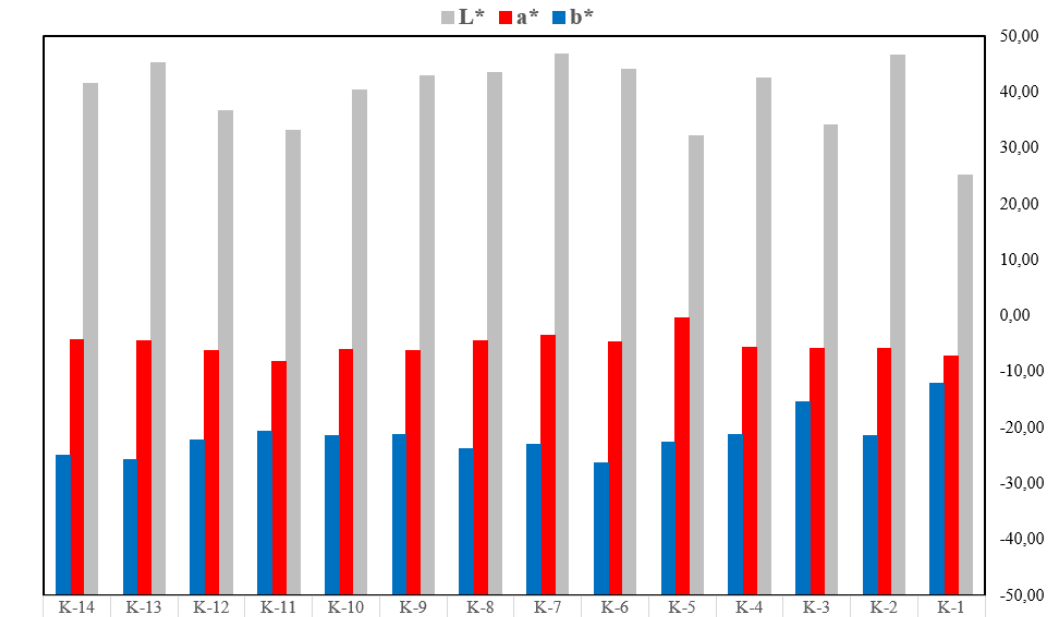
Şekil 7.18 UV-vis spektrofotometri cihazının çalışma prensibi [71]

UV-vis cihazı temel olarak ışık kaynağı, monokromatör (dalga boyu seçici), dedektör ve dijital kaydedici kısımlarını içermektedir. İlk olarak ışık kaynağından çıkan ışın demeti monokromatöre gelerek tek bir dalga boyundaki ışına dönüştürülür. Daha sonra bu ışın numune ile etkileşime girerek dedektör tarafından numunenin geçirgenliği ve absorbansı ölçülür. Bu değerlerin kaydedici tarafından dijital ortama aktarılması ile analiz tamamlanmış olmaktadır [71].

8
DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Renk Analiz Sonuçları

Spinel yapıdaki kobalt alüminatın kendine has mavi renkte oluşu nitel yolla da tanımlanmasına imkan vermektedir. Killerden üretilen kobalt alüminat spinel yapılarına ait renk analiz sonuçları Şekil 8.1'de verilmiştir.

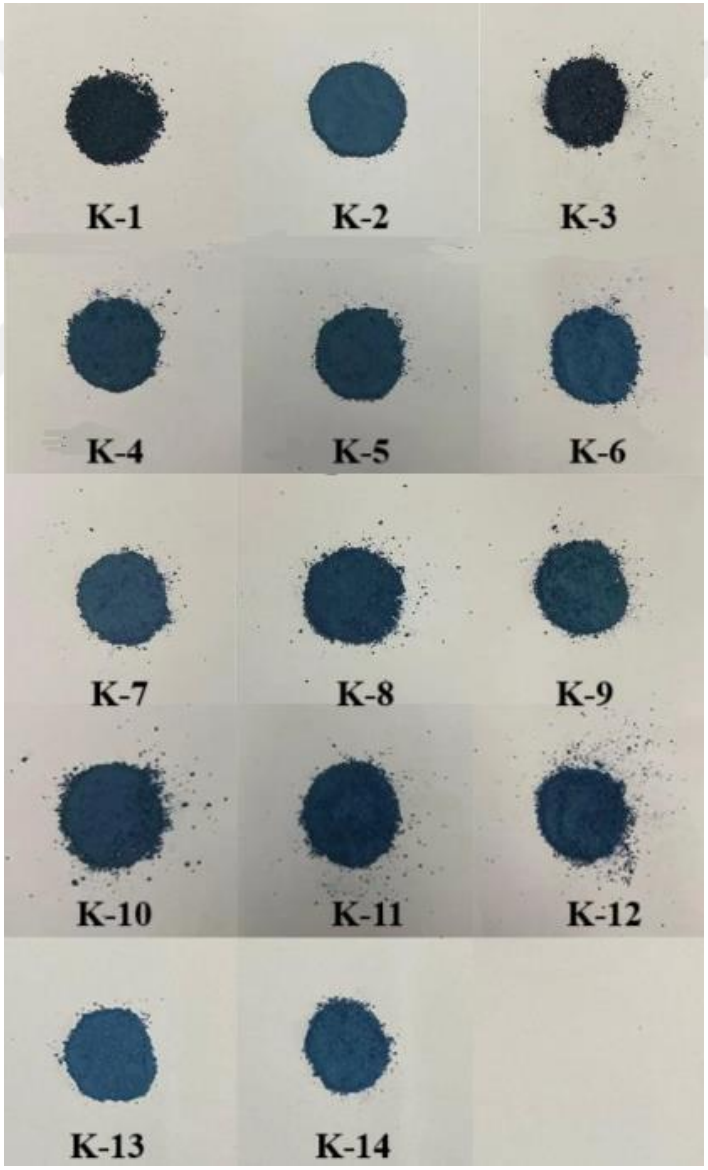


	K-14	K-13	K-12	K-11	K-10	K-9	K-8	K-7	K-6	K-5	K-4	K-3	K-2	K-1
L*	41,43	45,19	36,63	33,21	40,36	42,79	43,41	46,68	44,05	32,08	42,48	34,08	46,62	25,20
a*	-4,32	-4,42	-6,26	-8,27	-6,01	-6,25	-4,48	-3,49	-4,65	-0,31	-5,70	-5,84	-5,79	-7,12
b*	-25,04	-25,77	-22,17	-20,74	-21,40	-21,26	-23,82	-22,96	-26,23	-22,53	-21,17	-15,33	-21,36	-12,06

Şekil 8.1 Üretilen kobalt alüminat numunelerinin renk analiz sonuçları

Sentez parametrelerinin üretilen spinel yapının renk parametreleri üzerindeki etkisi incelendiğinde; literatürdeki çalışmalardan farklı olarak kil kullanımının pH'ı bazik ortama çekme adımına gerek bırakmadığı görülmüştür. K-1, 2 ve 3 örneklerine ait renk parametreleri incelendiğinde en düşük b* değerinin pH eşitlemesinin yapılmadığı K-2 örneğinde elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle, optimum pH değeri 5 olarak seçilmiştir. Kobalt alüminat sentezinde karıştırma süresinin (10, 20 ve 30 dakika) renk performansına etkisi incelendiğinde b* değeri üzerinde minör farklar gözlemlenmiştir. Bu nedenle optimum karıştırma süresi 10 dk olarak belirlenmiştir. Optimum karıştırma süresi ve pH değerleri belirlendikten sonra 1000, 1100, 1200 ºC kalsinasyon sıcaklıklarının sentezlenen kobalt alüminatın mavi

rengi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan renk analizi sonucunda 1100 ºC kalsinasyon sıcaklığında b* değeri (-26,23) diğer sıcaklıklara kıyasla oldukça düşüktür. Diğer bir parametre olan Co/Al (mol/mol) oranının (0,6; 0,5; 0,4; 0,3 oranları ile) numune rengi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan renk analizi sonucunda 0,5 mol/mol Co/Al oranında b* değerinin azaldığı gözlemlenmiştir.Bu sebeple optimum kobalt alüminyum molar oranı 0,5 olarak belirlenmiştir. Sentezlenen numunelerin 1, 2 ve 3 saat kalsinasyon sürelerinin numune rengi üzerindeki etkisi incelendiğinde; renk analizi sonuçlarına göre optimum kalsinasyon süresi 1 saat olarak seçilmiştir. Renk taraması yapılan numuneler Şekil 8.2'de verilmektedir.



Şekil 8.2 Üretilen kobalt alüminat tozları

Yapılan deneysel çalışma sonucunda kobalt alüminat sentezinde optimum renk parametresi (K-13 kodlu numune) Co/Al (mol/mol) oranı 0,5; karıştırma süresi 10 dakika; pH 5; kalsinasyon sıcaklığı 1100 ºC; kalsinasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir.

Tablo 8.1'de literatürde farklı koşullar altında sentezlenmiş kobalt alüminat numunelerinin b* değerleri verilmektedir. Üretilen optimum numunenin b* değeri (-25,77) literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında; tasarlanan metodun yanma, yeşil sentez, mikrodalga destekli sol-jel, hidrotermal ve ultrasonik destekli hidrotermal yöntemlere kıyasla kromatik özellikler açısından daha verimli sonuçlar sergilediğine ulaşılmıştır. Benzer şekilde, modifiye edilmiş birlikte çöktürme metoduna kıyasla son ürünün gelişmeye açık olduğu belirlenmiştir.

Tablo 8.1 Literaütürde elde edilen kobalt alüminat numunelerinin b* değerleri

Üretim Yöntemi	b* değeri	Referanslar
Modifiye edilmiş birlikte çöktürme metodu	**-65,02** **-55,05** **-50,5**	**[75]** **[49]** **[48]**
Birlikte Çöktürme	**-50,4** **-61,47** **-38,75** **-14,24**	**[48]** **[49]** **[50]** **[52]**
Ultrasonik destekli birlikte çöktürme	**-47,18** **-25,77**	**[4]** **Bu çalışma**
Süperkritik kurutma	**-45,09**	**[74]**
Katı Sentez	**-39,01** **-42,85**	**[72]** **[22]**
Polimerik Öncü	**-38,45**	**[76]**

Tablo 8.1 Literaütürde elde edilen kobalt alüminat numunelerinin b* değerleri (devamı)

Sol-jel	**-37,42** **-19,54** **-27,35**	**[37]** **[38]** **[39]**
Ultrasonik destekli hidrotermal	**-26,96** **-26,11**	**[4]** **[30]**
Yanma	**-23,91** **-33,14** **-30,23**	**[73]** **[43]** **[45]**
Hidrotermal	**-17,02** **-26,02**	**[31]** **[32]**
Mikrodalga destekli sol-jel	**-17,5**	**[36]**
Yeşil Sentez	**-13,70**	**[2]**

8.2 X-Işını Difraktometresi (XRD) Analiz Sonuçları

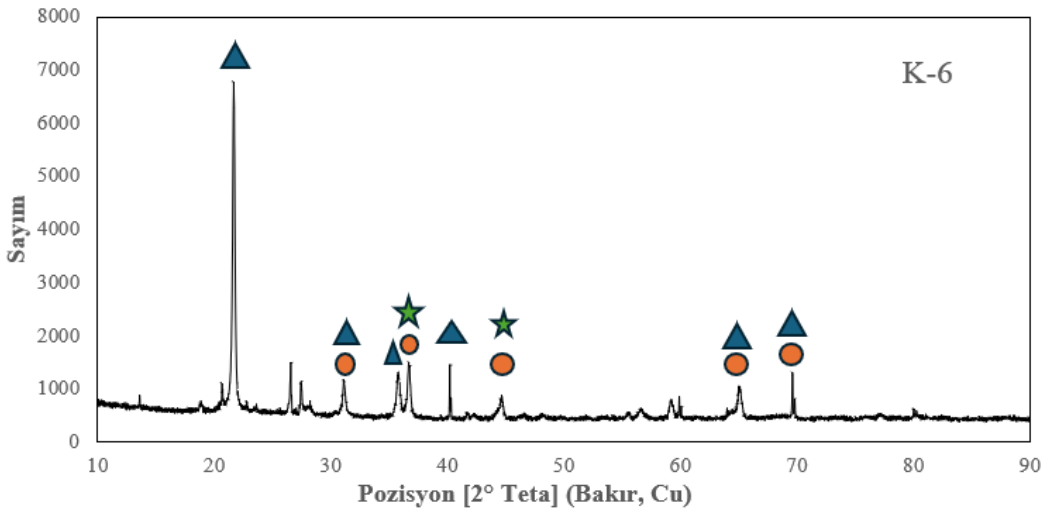
Renk analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre seçilen K-6, K-8, K-13 ve K-14 kodlu numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen son ürünler XRD analizleri sonucunda, kübik kristal geometri ve $CoAl_2O_4$ kimyasal formülüne sahip Co-Spinel olarak fazı olarak tanımlandı ve 01-082-2250 numaralı referans toz kırınım dosya numarasıyla (Powder Diffraction File number (PDF no.)) eşleştirildi. Tanımlanan Co-Spinel fazın kristolografik parametreleri Tablo 8.2'de verilmiştir. Numunelerin XRD paternleri Şekil 8.3, Şekil 8.4, Şekil 8.5, Şekil 8.6'da verilmektedir. Sentezlenen numune 3 fazlı bir yapı sergilemektedir. Sentezlenen örneklerde ana faz olan $CoAl_2O_4$'ün yanı sıra, kilin yapısında diğer metal oksitlerin de bulunmasından kaynaklı $AlPO_4$, $MgAl_2O_4$, $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3.2H_2O$, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ yan fazlar üretilmiştir. Elde edilen verilerde '01-072-1161' referans kodu $AlPO_4$ bileşiğini, '01-075-0-710' referans kodu $MgAl_2O_4$ bileşiğini, '00-012-

0244’ referans kodu $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ bileşiğini, ‘00-045-1436’ referans kodu ise $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3.2H_2O$ bileşiğini temsil etmektedir.

Tablo 8.2 Sentezlenen kobalt alüminatın kristalografik parametreleri

Mineral İsmi	**Spinel**
Kimyasal Formül	**$CoAl_2O_4$**
Kristal Sistem	**Kübik**
Uzay Grubu	**Fd-3m**
Uzay Grup Numarası	**227**
a (Å)	**8,1066**
b (Å)	**8,1066**
c (Å)	**8,1066**
Alfa (º)	**90,00**
Beta (º)	**90,00**
Gama (º)	**90,00**
Hesaplanan Yoğunluk (g/cm^3)	**4,41**
Hücre Hacmi (10^6 pm^3)	**532,75**
Z	**8,00**
RIR	**2,97**

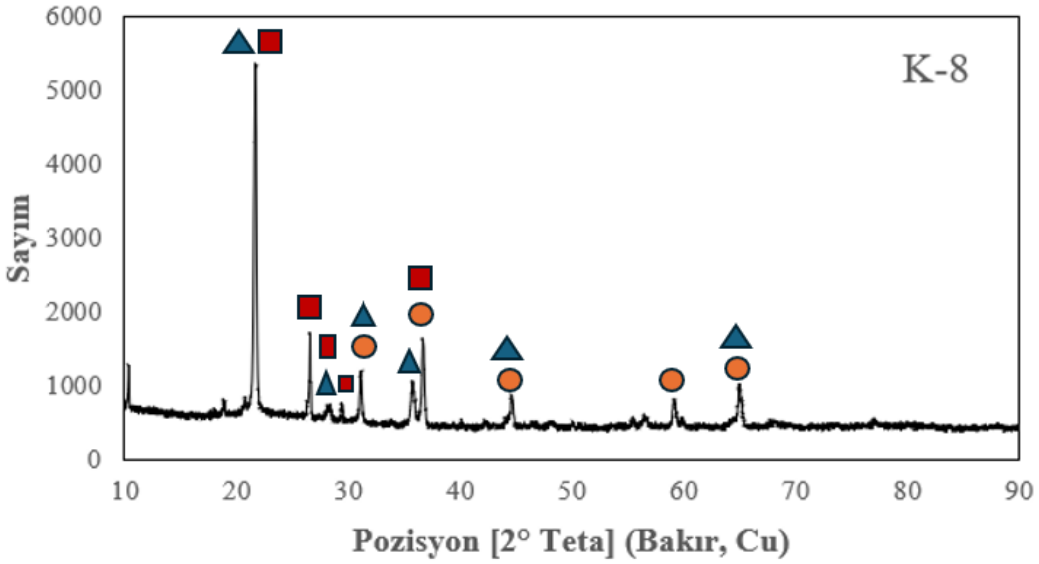
Alüminyum kaynağı olarak kil kullanılarak ultrasonik destekli birlikte çöktürme metodu ile 0,6 Co/Al mol oranında, 10 dakika karıştırma süresi, 5 pH değerinde, 1100 °C’de 3 saat kalsinasyon süresinde üretilmiş olan K-6 numunesinin XRD patern grafiği incelendiğinde (Şekil 8.3) 3 fazlı bir yapı görülmektedir. 01-082-2250 referans kodu ile spinel faz oluşumuna rastlanmıştır. Ek olarak yapıda 01-072-1161 ve 01-075-0-710 referans kodları ile sırasıyla $AlPO_4$ ve $MgAl_2O_4$ bileşiklerine rastlanmıştır.



Şekil 8.3 K-6 kodlu numunenin XRD paterni

▲ 01-072-1161, ● 01-082-2250, ★ 01-075-0-710

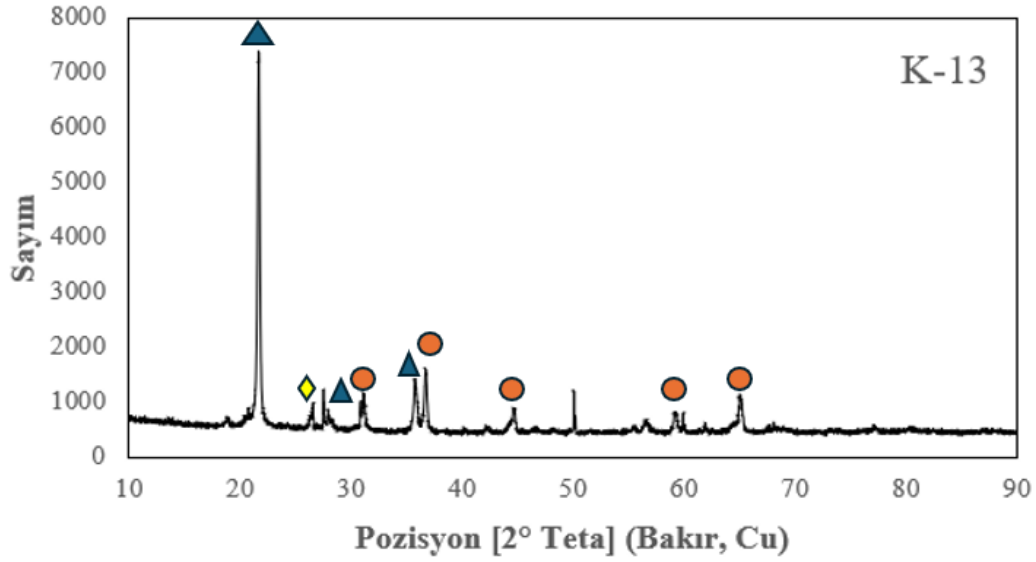
Alüminyum kaynağı olarak kil kullanılarak ultrasonik destekli birlikte çökme metodu ile 0,5 Co/Al mol oranında, 10 dakika karıştırma süresi, 5 pH değerinde, 1200 °C'de 3 saat kalsinasyon süresinde üretilen K-8 numunesinin XRD patern grafiği incelendiğinde (Şekil 8.4) 3 fazlı bir yapı görülmektedir. 01-082-2250 referans kodu ile spinel faz oluşumuna rastlanmıştır. Ek olarak yapıda 01-072-1161 ve 00-012-0244 referans kodları ile sırasıyla $AlPO_4$ ve $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ bileşiklerine rastlanmıştır.



Şekil 8.4 K-8 kodlu numunenin XRD paterni

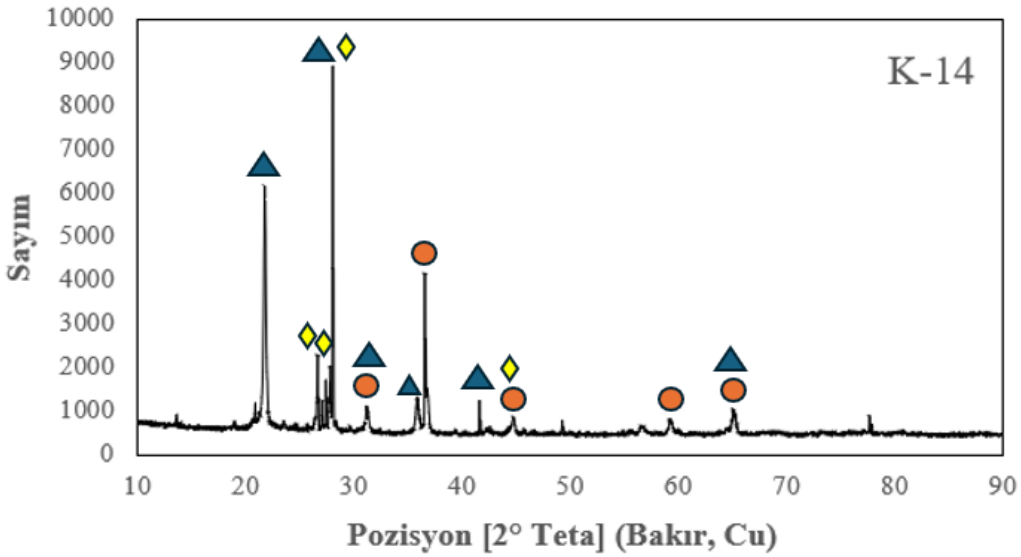
▲ 01-072-1161, ● 01-082-2250 , ■ 00-012-0244

Alüminyum kaynağı olarak kil kullanılarak ultrasonik destekli birlikte çökme metodu ile 0,5 Co/Al mol oranında, 10 dakika karıştırma süresi, 5 pH değerinde, 1100 °C'de 1 saat kalsinasyon süresinde elde edilen K-13 numunesinin XRD patern grafiği incelendiğinde (Şekil 8.5) 3 fazlı bir yapı görülmektedir. 01-082-2250 referans kodu ile spinel faz oluşumuna rastlanmıştır. Ek olarak yapıda 01-072-1161 ve 00-045-1436 referans kodları ile sırasıyla $AlPO_4$ ve $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3.2H_2O$ bileşiklerine rastlanmıştır.



Şekil 8.5 K-13 kodlu numunenin XRD paterni

▲ 01-072-1161, ● 01-082-2250, ♦ 00-045-1436



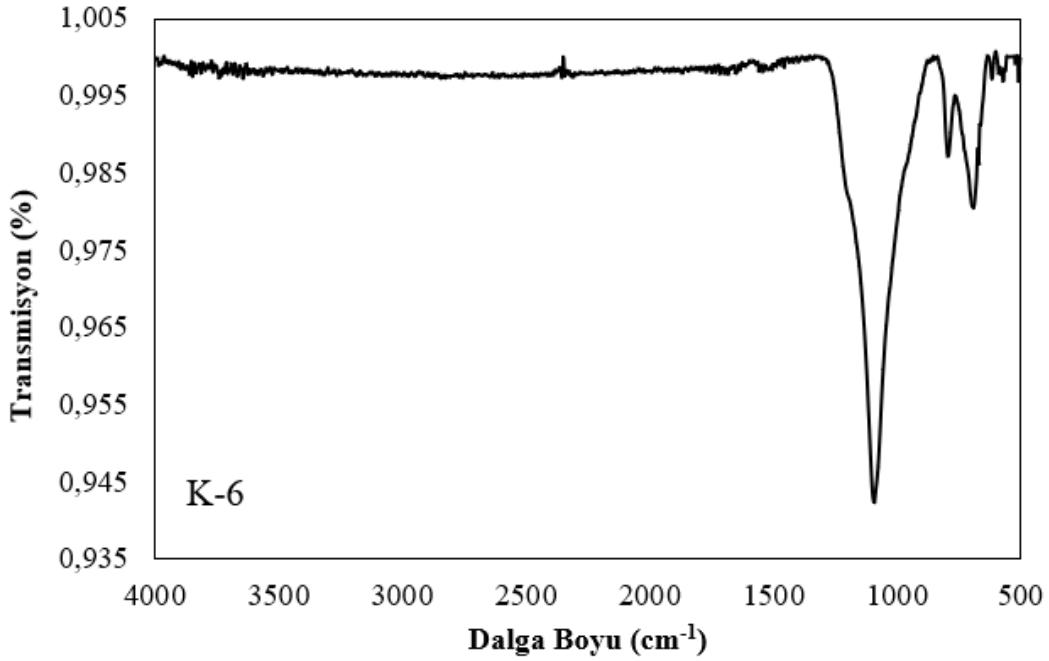
Şekil 8.6 K-14 kodlu numunenin XRD paterni

▲ 01-072-1161, ● 01-082-2250, ♦ 00-045-1436

Alüminyum kaynağı olarak kil kullanılarak ultrasonik destekli birlikte çökme metodu ile 0,6 Co/Al mol oranında, 10 dakika karıştırma süresi, 5 pH değerinde, 1100 °C'de 1 saat kalsinasyon süresinde sentezlenen K-14 numunesinin XRD patern grafiği incelendiğinde (Şekil 8.6) 3 fazlı bir yapı görülmektedir. 01-082-2250 referans kodu ile spinel faz oluşumuna rastlanmıştır. Ek olarak yapıda 01-072-1161 ve 00-045-1436 referans kodları ile sırasıyla $AlPO_4$ ve $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3.2H_2O$ bileşiklerine rastlanmıştır.

8.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analiz Sonuçları

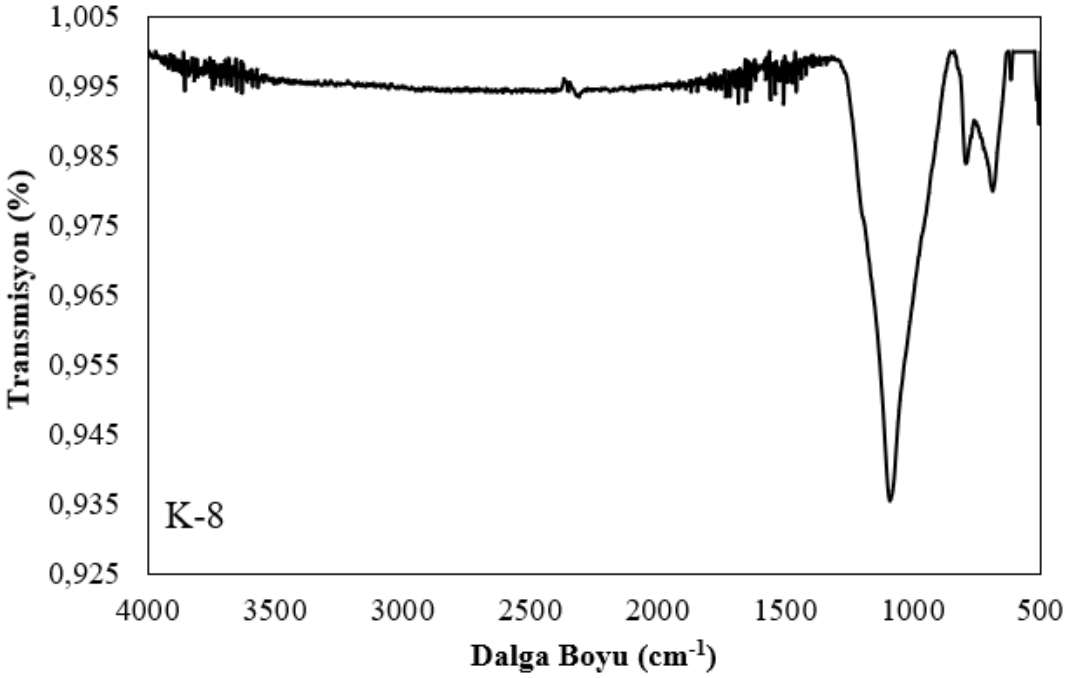
Hazırlanan K-6, K-8, K-13 ve K-14 kodlu numunelerin FT-IR spekturumları Şekil 8.7, Şekil 8.8, Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da sunulmaktadır. Tüm numuneler hemen hemen aynı FT-IR absorbsiyon bandını göstermiştir. $CoAl_2O_4$'ın karakteristik pikleri ilgili dört numune kodunda da yaklaşık 1000-680 cm^{-1} aralığında değişen bant değerlerinde gözlemlenmiştir. Bu nedenle 1091, 790, 689 cm^{-1} bant değerleri $CoAl_2O_4$ spinel faz oluşumuyla açıklanabilir.



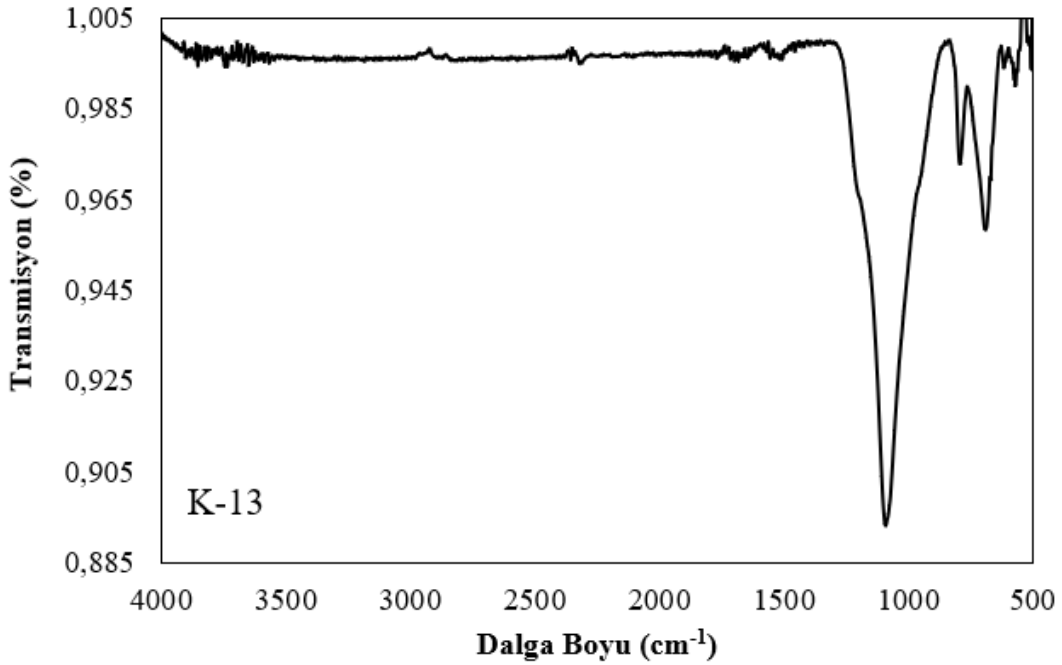
Şekil 8.7 K-6 kodlu numunenin FT-IR sonuçları

Kil kullanılarak sentezlenen kobalt alüminat örneklerinde ilgili 4 numune için 1091 cm^{-1} bandının sabit kaldığı görülmektedir. Literatürde görülen 670 cm^{-1} bandının bizim çalışmamızda yaklaşık 680 cm^{-1} bandında görülmüştür [4]. K-6 kodlu

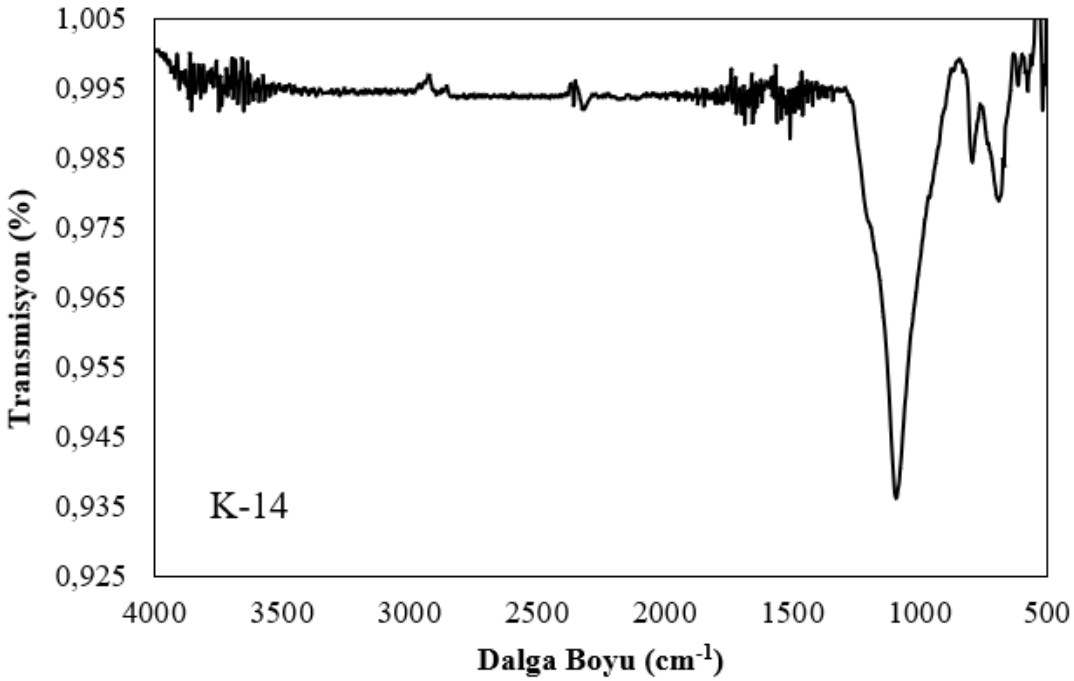
numunenin karakteristik bant değerleri 1091, 791, 688 cm^{-1} değerlerinde gözlemlenmiştir. K-8 kodlu numunenin karakteristik bant değerleri 1091, 789, 686 cm^{-1} değerlerinde gözlemlenmiştir. K-13 kodlu numunenin karakteristik bant değerleri 1091, 791, 690 cm^{-1} değerlerinde gözlemlenmiştir. K-14 kodlu numunenin karakteristik bant değerleri 1091, 793, 690 cm^{-1} değerlerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 8.8 K-8 Kodlu numunenin FT-IR sonuçları



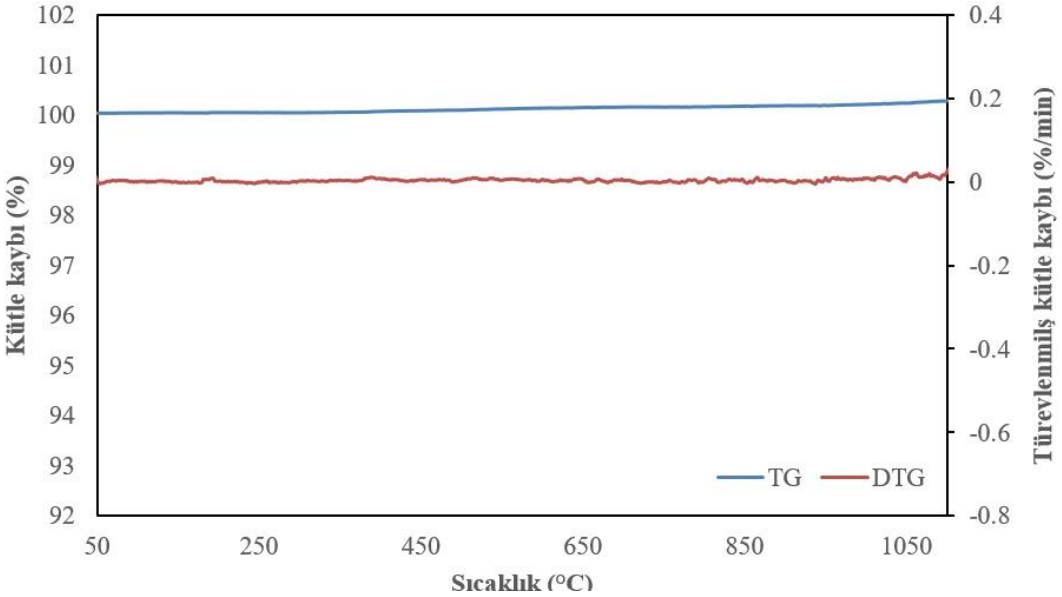
Şekil 8.9 K-13 kodlu numunenin FT-IR sonuçları



Şekil 8.10 K-14 kodlu numunenin FT-IR sonuçları

8.4 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) Sonuçları

Şekil 8.11'de gösterildiği üzere TG-DTA ölçümü kullanılarak renk analizi sonuçlarına göre optimum ürün olarak seçilen K-13 kodlu kobalt alüminat tozunun termal davranışı incelenmiştir. TG ve DTG eğrileri incelendiğinde grafikte herhangi bir pik oluşmaması kütle kaybının olmadığı anlamına gelmektedir.

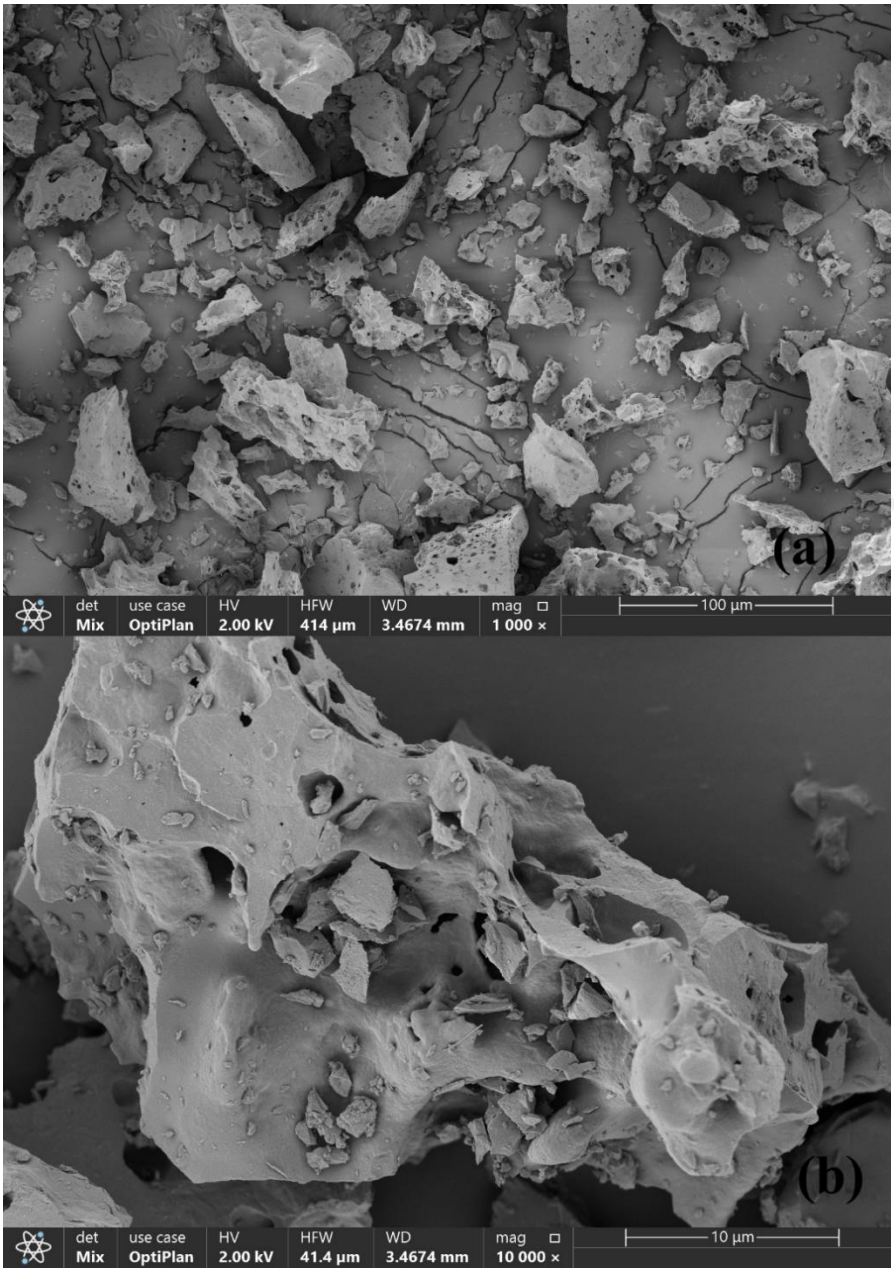


Şekil 8.11 K-13 kodlu numunenin TG-DTA analizi sonucu

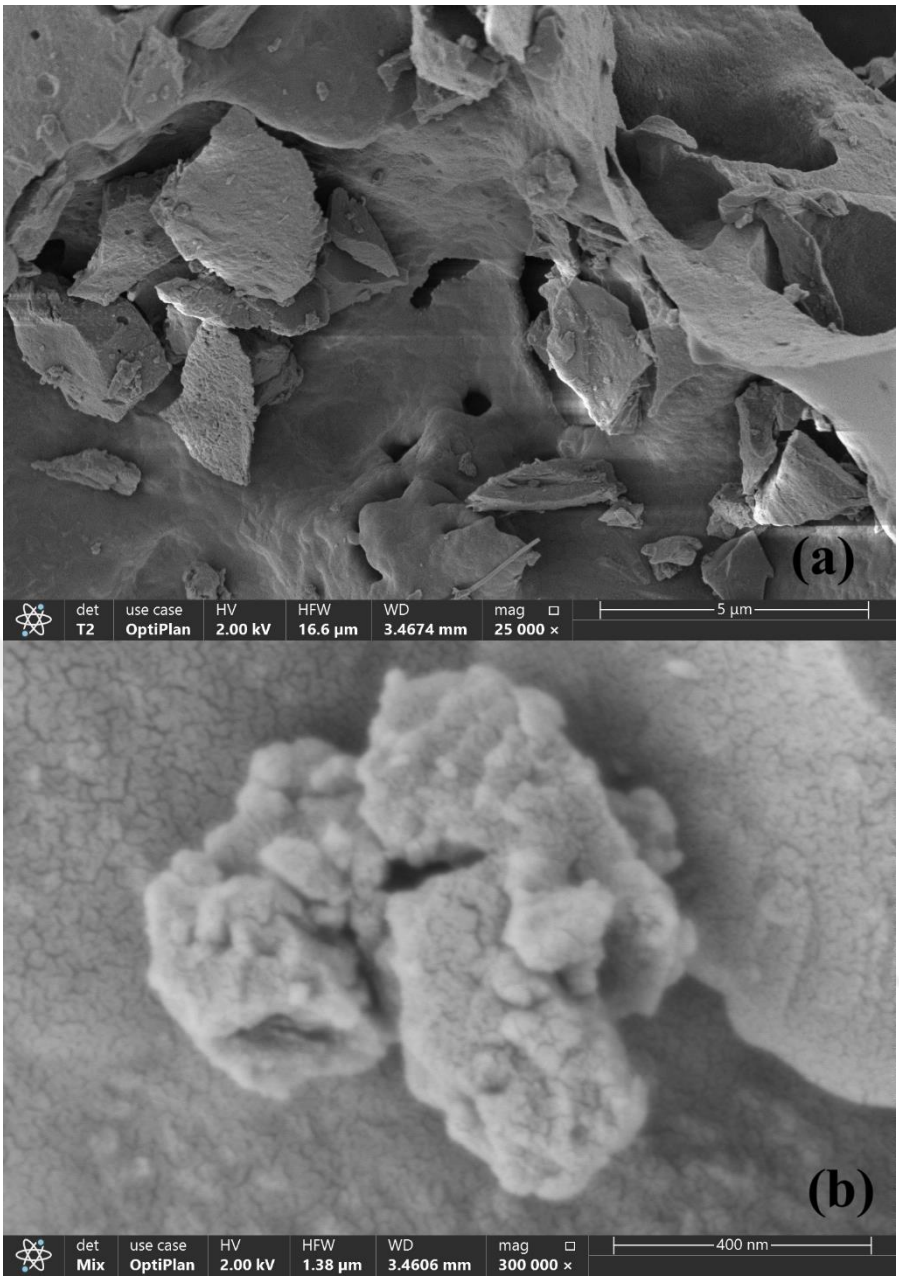
Bu durumda numunenin 1100 °C'ye kadar dayanıklık gösterdiği sonucuna varılmaktadır. Yapıda DTG eğrisinde de herhangi bir pik olmaması TG eğrisi sonuçlarını doğrulamaktadır.

8.5 Taralamalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Renk analizi sonuçlarına göre optimum ürün olarak seçilen K-13 kodlu kobalt alüminat tozunun 1.000x, 10.000x, 25.000x ve 300.000x büyütmelerde alınan SEM yüzey morfolojileri Şekil 8.12 ve Şekil 8.13 görsellerinde sunulmaktadır.



Şekil 8.12 Kobalt alüminat numunesine ait SEM görüntüleri a)1.000x büyütme, b)10.000x büyütme

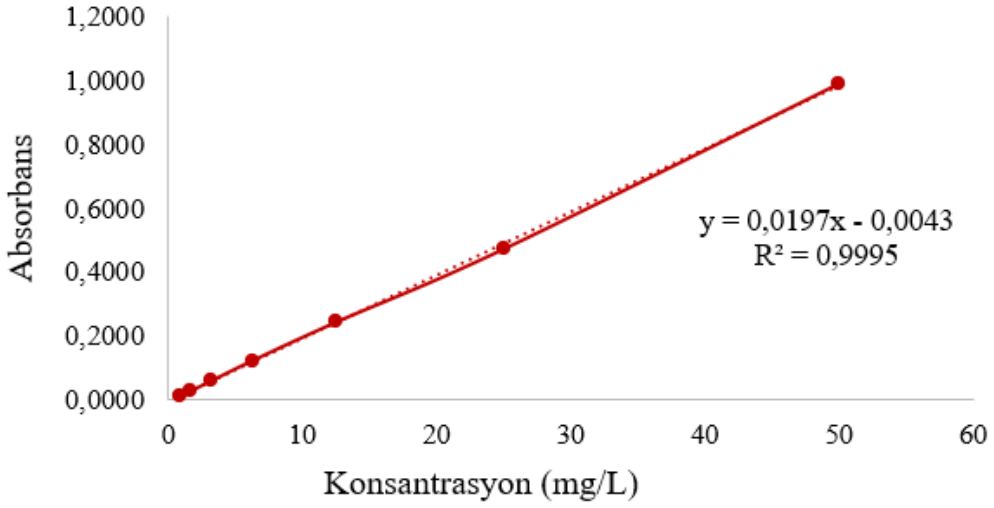


Şekil 8.13 Kobalt alüminat numunesine ait SEM görüntüleri a)25.000x büyütme b)300.000x büyütme

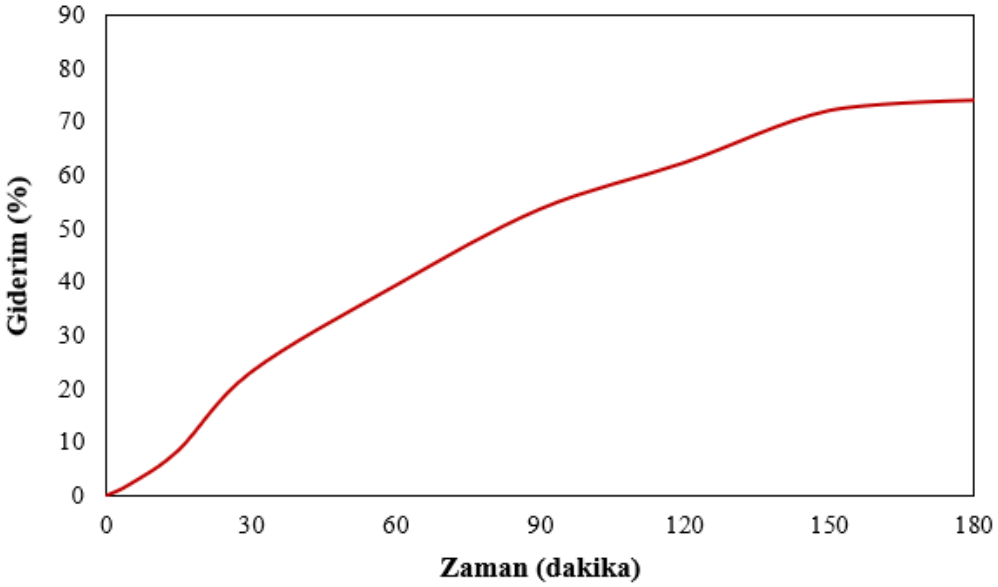
1.000x büyütmeden 300.000x büyütmeye kadar yüzey morfolojileri incelendiğinde yapının çok köşeli görüntüye sahip partiküllerden oluştuğu görülmektedir. En küçük büyütme olan 1.000x büyütmede yapının heterojen olduğu görülmektedir. Kil kullanılarak üretilen kobalt alüminatın SEM yüzey morfolojileri incelendiğinde literatürde bulunan diğer alternatiflere göre iyi bir sonuç olduğu görülmektedir. 300.000x büyütmede yapıda aglomerasyon görülmektedir. 300.000x büyütmedeki SEM sonucuna göre 100-400 nm arasında partikül oluştuğu görülmektedir.

8.6 Fotobozunma Analiz Sonuçları

Optimum olarak seçilen K-13 kodlu kobalt alüminat numunesinin Kongo kırmızısı, Metilen mavisi, Metil turuncusu boyar maddeler üzerinde yapılan fotobozunma çalışmaları sonucunda zamana bağlı giderim grafikleri Şekil 8.15, Şekil 8.17 ve Şekil 8.19'da görülmektedir. Ek olarak boyaların standart çözeltilerine ait kalibrasyon eğrisi grafikleri Şekil 8.14, Şekil 8.16 ve Şekil 8.18'de verilmektedir. Buna göre grafiklerin standart kalibrasyon eğrisi (R^2) değerlerinin 1'e yakın olması çalışmanın hassasiyetinin yüksek olduğunu göstermektedir.

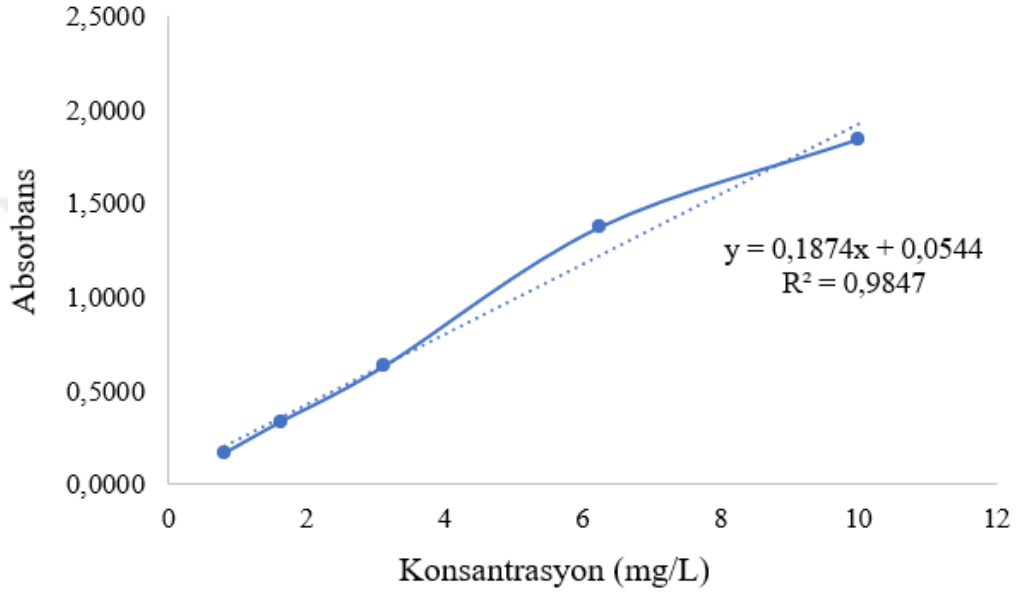


Şekil 8.14 Kongo kırmızısı standart kalibrasyon eğrisi

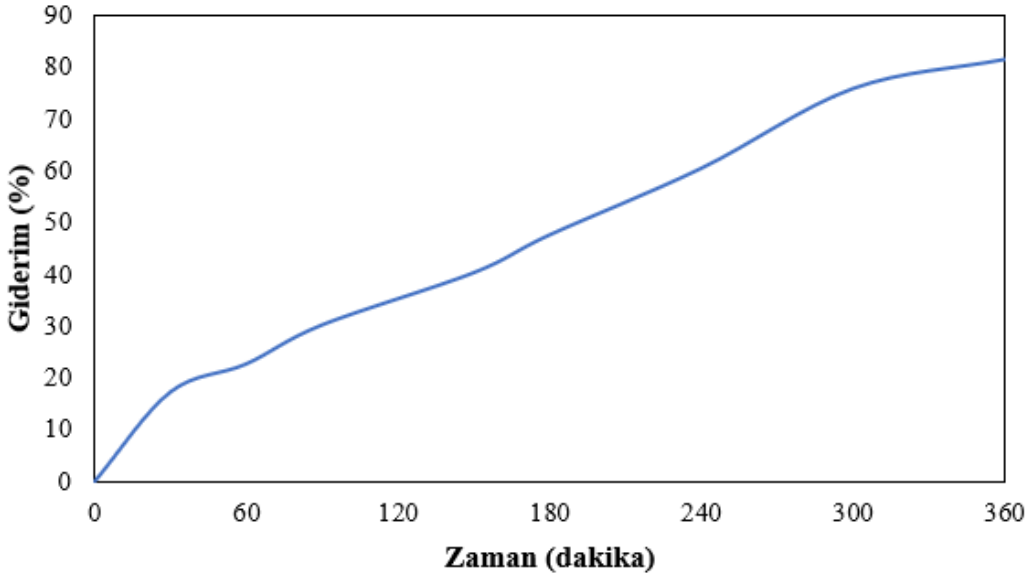


Şekil 8.15 Zamana bağlı Kongo kırmızısı giderim grafiği

Şekil 8.15'de bulunan grafiğe bakıldığında zamana bağlı olarak kobalt alüminatın Kongo kırmızısının giderimini artırdığı sonucu çıkarılmaktadır. İlk 90 dakikada lineere yakın bir artış gözlenirken, zamana bağlı olarak 150. dakikadan sonra sistemin dengeye geldiği görülmektedir. Kil kullanılarak üretilen kobalt alüminat yapısının Kongo kırmızısı giderimde kullanılması için 150 dakikanın uygun olduğu söylenebilmektedir. $CoAl_2O_4$'ın 150. dakikada %74'lük bir giderim ile Kongo kırmızısı bozunmasını gerçekleştirdiği görülmektedir.

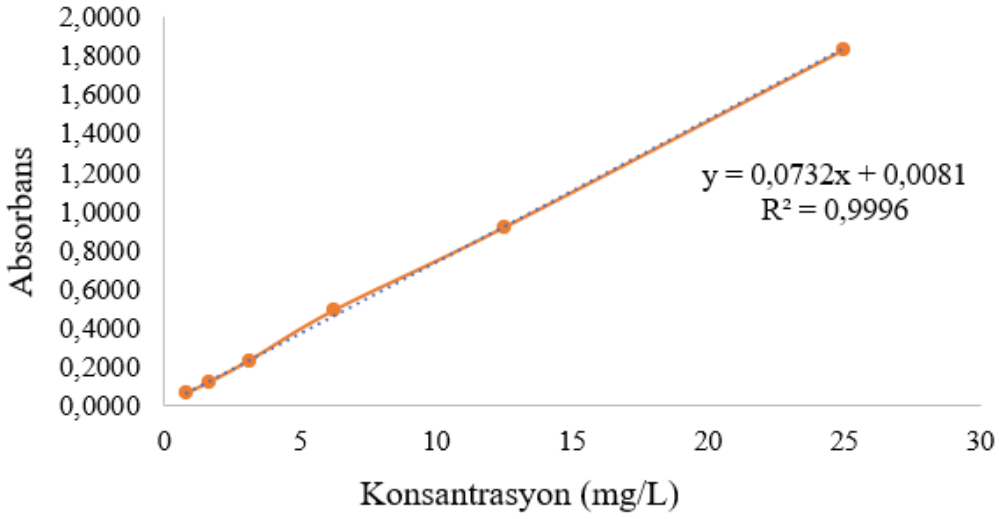


Şekil 8.16 Metilen mavisi standart kalibrasyon eğrisi

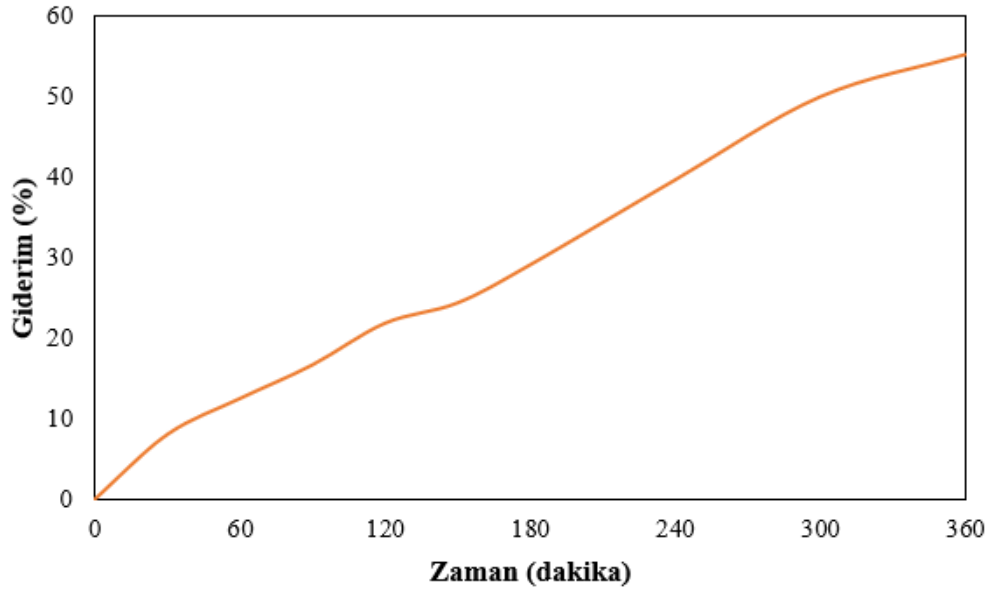


Şekil 8.17 Zamana bağlı Metilen mavisi giderim grafiği

Şekil 8.17'de bulunan grafiğe bakıldığında kobalt alüminatın Metilen mavisi giderimini zamana bağlı olarak artırdığı görülmektedir. İlk 300 dakikada lineere yakın şekilde bir artış gözlenirken, grafiğin 360. dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir. Kil kullanılarak üretilen kobalt alüminat yapısının Metilen mavisi gideriminde kullanılması için 360 dakikanın uygun olduğu söylenebilmektedir. $CoAl_2O_4$'ın 360. dakikada %81'lik bir giderim ile Metilen mavisi bozunmasını gerçekleştirdiği görülmektedir.



Şekil 8.18 Metil turuncusu standart kalibrasyon eğrisi



Şekil 8.19 Zamana bağlı Metil turuncusu giderim grafiği

Şekil 8.19'da bulunan grafik incelendiğinde kobalt alüminatın Metil turuncusu giderimini zamana bağlı olarak artırdığı görülmektedir. Grafikte ilk 360 dakikaya kadar lineere yakın bir şekilde artış görülürken, grafiğin 360. dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmektedir. Kil kullanılarak üretilen kobalt alüminat yapısının Metil turuncusu gideriminde kullanılması için 360 dakikanın uygun olduğu söylenebilmektedir. $CoAl_2O_4$'ın 360. dakikada %55'lik bir giderim ile Metil turuncusu bozunmasını gerçekleştirdiği görülmektedir.

Literatürde daha önce kobalt alüminatın fotokatalizör olarak boyar maddelerin gideriminde kullanılması ile ilgili yapılan araştırma sonuçları Tablo 8.3'de listelenmektedir. Boudiaf vd. (2020 yılında) kobalt alüminatın 240 dakikada kongo kırmızısı boyasının %94'ünü giderdiğini raporlamışlardır. Gingasu vd. (2021 yılında) yaptıkları çalışmalarında 240 dakikada %76 oranında metilen mavisinin giderildiğini raporlarken, Khademolhoseini vd. (2015 yılında) 60 dakikada metil turuncusunun %68'inin giderildiğini raporlamışlardır.

Tablo 8.3 Literatürdeki kobalt alüminatın fotokatalizör olarak boyar maddelerin gideriminde kullanılması ile ilgili yapılan araştırma sonuçları

Boyar Madde	Fotokatalist	Giderim(%)	Zaman (dk)	Referans
Kongo Kırmızısı	**$CoAl_2O_4$**	**74**	**150**	**Bu çalışma**
	$CoAl_2O_4$	**94**	**240**	**[14]**
Metilen Mavisi	**$CoAl_2O_4$**	**76**	**240**	**[44]**
	$CoAl_2O_4$	**81**	**360**	**Bu çalışma**
Metil Turuncusu	**$CoAl_2O_4$**	**68**	**60**	**[35]**
	$CoAl_2O_4$	**55**	**360**	**Bu çalışma**

Elde edilen veriler literatürle kıyaslandığında ve diğer karakterizasyon sonuçlarıyla birlikte yorumlandığında; kilin alüminyum kaynağı olarak kullanılması faz oluşumunda yan ürün oluşumuna yol açmıştır ancak ana faz kobalt spinel fazı olarak belirlenmiştir. Bu durumun fotobozunma sonuçlarına etkisi incelendiğinde, üretilen spinel yapının yanında oluşan ikincil ve üçüncül fazların son ürünün fotokatalitik özellikleri üzerinde minor etkisi olduğu söylenebilmektedir. Tek faz

olarak üretilen $CoAl_2O_4$ 240 dakika sürede %94 Kongo kırmızısı giderimi sağlamışken, kilden üretilen spinel yapı 150 dakikada dengeye gelerek %74 Kongo kırmızısı giderimi sağlamıştır. Metilen mavisi için tek faz olarak üretilen $CoAl_2O_4$ yapısının 240 dakika sürede %76'lık bir giderim sağlanmışken, kilden üretilen kobalt alüminat spinel yapısı 360 dakikada %81'lik bir giderim sağlamıştır. Çalışmada kullanılan diğer boyar madde olan Metil turuncusunda ise tek fazlı $CoAl_2O_4$ yapısının 60 dakika sürede %60'ını giderdiği görülürken, kilden üretilen kobalt alüminat spinel yapısının Metil turuncusu boyar maddesinin 360 dakikada %55'ini giderebilmiştir.

9
SONUÇ

AB_2O_4 genel formulüne sahip oksit spinelleri, kübik izometrik sistemde kristalleşebilen, olağanüstü optik, termal ve manyetik özelliklere sahip ilgi çekici malzemelerdir. Bu grubun en yaygın üyesi olan kobalt alüminat ($CoAl_2O_4$), ısıya ve dış etkenlere karşı dirençli, renklendirme performansı yüksek, mavi inorganik bir pigmenttir. Tüm bu özellikleri kobalt alüminat spineline çeşitli malzemelerin renklendirilmesinde, nem sensörlerinde, yanma ve fotobozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilme potansiyeli doğurmaktadır. Bu sebepten; araştırmacılar tarafından literatürde kobalt alüminatın çeşitli teknikler geliştirilerek üretildiği görülmesine rağmen alüminyum kaynağı olarak tüm çalışmalarda kimyasal maddeler kullanılarak üretimin gerçekleştirildiği görülmüştür.

Tasarlanan bu çalışmada alüminyum kaynağı olarak doğal bir kaynak olan kil kullanılmıştır. Kobalt alüminat spineli, kobalt ve kil kaynaklarının ultrasonik destekli birlikte çöktürme metodu ile 1100 °C'de 1 saat kalsinasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Birlikte çöktürme metodu tehlikeli solvent kullanımı gerektirmeyen, nispeten daha düşük kalsinasyon sürelerinde gerçekleştirilen, enerji tüketiminin düşük olduğu bir sentez yöntemi olması ile tercih edilmiştir. Aynı zamanda ultrasonik müdahelenin son ürünün karakteristik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Deneysel çalışmalarda K-13 kodlu numune optimum seçilerek renk analizi, XRD, FT-IR, TG-DTG karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Renk analiz sonuçlarında, alüminyum kaynağı olarak kil kullanılarak üretilen kobalt alüminatın b* değeri -25,77 olarak bulundu. Literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırıldığında yeşil sentez, mikrodalga destekli sol-jel, hidrotermal, yanma, ultrasonik destekli hidrotermal yöntemler ile elde edilen sonuçlara kıyasla daha iyi bir renk performansı elde edilmiştir.

Üretilen kobalt alüminatın XRD sonuçları, kübik kristal sistemde üç fazlı bir yapı elde edildiği ve 01-082-2250 numaralı referans toz kırınım dosya numarasıyla Co-Spinel olarak fazı sentezlendiğini doğrulamıştır. Ek olarak yapıda kilin yapısında

bulunan diğer metal oksitlerden kaynaklı olarak $AlPO_4$, $MgAl_2O_4$, $Fe_5(PO_4)_4(OH)_3.2H_2O$, $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ yan fazların üretildiği görülmüştür.

FT-IR analizindeki 1091, 790, 689 cm^{-1} bant değerleri $CoAl_2O_4$ spinel faz dönüşüme atfedilebilir. TG-DTG eğrileri incelendiğinde üretilen malzemenin 1100 °C sıcaklığa kadar termal dayanıklılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. SEM sonuçlarına göre heterojen morfolojide, 100-400 nm parçacık boyutuna sahip bir malzeme üretildiği görülmüştür.

Optimum malzemenin Kongo kırımızısı, Metilen mavisi ve Metil turuncusu boyar maddeleri üzerinde fotokatalist performansı değerlendirilmiştir. Üretilen kobalt alüminatın Kongo kırmızısını 150 dakikada %74, Metilen mavisini 360 dakikada %81, Metil turuncusunu ise 360 dakikada %55 oranında giderdiği görülmüştür.

Elde edilen veriler ışığında tasarlanan metodun; kilin doğal alüminyum kaynağı olarak $CoAl_2O_4$ üretiminde kullanılmasına olanak sağladığı, saf alüminyum kaynakları kullanımını azaltacağı ve literatürde yeni üretim tekniklerine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] K. I. Lilova, A. Navrotsky, B. C. Melot, and R. Seshadri, "Thermodynamics of CoAl2O4-CoGa2O4 solid solutions," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 6, pp. 1266–1271, 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.03.040.

[2] I. Mindru et al., "A new approach: Synthesis of cobalt aluminate nanoparticles using tamarind fruit extract," Mater. Sci. Eng. B, vol. 246, no. March 2018, pp. 42–48, 2019, doi: 10.1016/j.mseb.2019.05.031.

[3] L. Tan et al., "Research on the low-temperature synthesis of cobalt aluminum spinel type blue pigments," J. Alloys Compd., vol. 864, p. 158625, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158625.

[4] F. T. Senberber Dumanli and E. Moroydor Derun, "A comparative study of ultrasonic-assisted methods to synthesise spinel (CoAl2O4) nanoparticles," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 13, pp. 19047–19055, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.03.193.

[5] M. R. Hoffmann, I. Hua, and R. Höchemer, "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water," Ultrason. Sonochem., vol. 3, no. 3, 1996, doi: 10.1016/S1350-4177(96)00022-3.

[6] M. Saeed, M. Muneer, A. ul Haq, and N. Akram, "Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 1, pp. 293–311, 2022, doi: 10.1007/s11356-021-16389-7.

[7] P. Moradihamedani, "Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review," *Polym. Bull.*, vol. 79, no. 4, pp. 2603–2631, 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03603-2.

[8] I. Khan, K. Saeed, N. Ali, I. Khan, B. Zhang, and M. Sadiq, "Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104364.

[9] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.

[10] C. Biagioni and M. Pasero, "Spinels Renaissance: The past, present, and future of those ubiquitous minerals and materials. The systematics of the spinel-type minerals: An overview," *Am. Mineral.*, vol. 99, pp. 1254–1264, 2014.

[11] X. Duan, M. Pan, F. Yu, and D. Yuan, "Synthesis, structure and optical properties of CoAl2O 4 spinel nanocrystals," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 3, pp. 1079–1083, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.199.

[12] W. Huang, W. Zha, D. Zhao, and S. Feng, "The effect of active oxygen species in nano-ZnCr2O4 spinel oxides for methane catalytic combustion," Solid State Sci., vol. 87, pp. 49–52, 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.006.

[13] L. K. C. de Souza *et al.*, "Blue pigments based on CoxZn1-xAl2O4 spinels synthesized by the polymeric precursor method," *Dye. Pigment.*, vol. 81, no. 3, pp. 187–192, 2009, doi: 10.1016/j.dyepig.2008.09.017.

[14] S. Boudiaf et al., “Synthesis and characterization of semiconductor CoAl2O4 for optical and dielectric studies: Application to photodegradation of organic pollutants under visible light,” Optik (Stuttg)., vol. 219, p. 165038, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165038.

[15] R. Chueachot and R. Nakhowong, “Synthesis and optical properties of blue pigment CoAl2O4 nanofibers by electrospinning,” Mater. Lett., vol. 259, p. 126904, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126904.

[16] Stanford Advanced Materials, Son erişim tarihi 8 Mayıs 2024. https://www.powder.samaterials.com/aluminum/1748-cobalt-aluminate.html

[17] Jefferson Lab, Thomas Jefferson National Accelerator Facility - Office of Science Education. Son erişim tarihi 8 Mayıs 2024. http://education.jlab.org/itselemental/ele027.html

[18] M. Rajabi, P. Kharaziyan, and M. Montazeri-Pour, “Microwave-assisted processing of cobalt aluminate blue nano-ceramic pigment using sol–gel method,” J. Aust. Ceram. Soc., vol. 55, no. 1, pp. 219–227, 2019, doi: 10.1007/s41779-018-0226-z.

[19] W. Li, J. Li, and J. Guo, “Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl2O4 spinel powder by low temperature combustion,” J. Eur. Ceram. Soc., vol. 23, no. 13, pp. 2289–2295, 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00081-5.

[20] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, N. Wu, and W. Zhong, “Particle size comparison of hydrothermally synthesized cobalt and zinc aluminate spinels,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 85, no. 12, pp. 2949–2955, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00561.x.

[21] A. Kumar et al., “Solid-State Reaction Synthesis of Nanoscale Materials: Strategies and Applications,” Chem. Rev., vol. 122, no. 15, pp. 12748–12863, 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00637.

[22] D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo, and A. E. Martinelli, “Evaluation of CoAl2O4 as ceramic pigments,” Mater. Res. Bull., vol. 38, no. 9–10, pp. 1559–1564, 2003, doi: 10.1016/S0025-5408(03)00136-3.

[23] N. Srisawad, W. Chaitree, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, and J. Panpranot, “Formation of CoAl2O4 nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor,” J. Nanomater., vol. 2012, no. iii, 2012, doi: 10.1155/2012/108369.

[24] M. Yoneda, K. Gotoh, M. Nakanishi, T. Fujii, and T. Nomura, “Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment,” Powder Technol., vol. 323, pp. 574–580, 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2016.06.021.

[25] M. Yoneda, K. Gotoh, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Konishi, and T. Nomura, “Solid-state synthesis and characterization of cobalt blue core-shell pigment particles,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 102, no. 6, pp. 3468–3476, 2019, doi: 10.1111/jace.16191.

[26] P. Veronesi, C. Leonelli, and F. Bondioli, “Energy Efficiency in the Microwave-Assisted Solid-State Synthesis of Cobalt Aluminate Pigment,” Technologies, vol. 5, no. 3, pp. 1–13, 2017, doi: 10.3390/technologies5030042.

[27] Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, and M. Li, “Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials,” J. Nanomater., vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/8917013.

[28] Z. Z. Chen et al., “Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method,” Mater. Sci. Eng. B, vol. 107, no. 2, pp. 217–223, 2004, doi: 10.1016/j.mseb.2003.11.013.

[29] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, N. Wu, and W. Zhong, “Particle size comparison of hydrothermally synthesized cobalt and zinc aluminate spinels,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 85, no. 12, pp. 2949–2955, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00561.x.

[30] J. H. Kim et al., “Characterization of blue CoAl 2O 4 nano-pigment synthesized by ultrasonic hydrothermal method,” Ceram. Int., vol. 38, no. 7, pp. 5707–5712, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.04.015.

[31] Y. Chang et al., “Controlled synthesis of blue spherical CoAl2O4 pigment powder in Pickering emulsion assisted with a hydrothermal process,” Adv. Powder Technol., vol. 29, no. 5, pp. 1222–1229, 2018, doi: 10.1016/j.apt.2018.02.014.

[32] F. T. Senberber Dumanli and E. Moroydor Derun, “Hydrothermal synthesis of CoAl2O4 spinel: Effect of reaction conditions on the characteristic and morphological features,” Int. J. Mater. Res., vol. 113, no. 12, pp. 1062–1070, 2022, doi: 10.1515/ijmr-2021-8736.

[33] D. Bokov et al., “Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application,” Adv. Mater. Sci. Eng., vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.

[34] N. Bayal and P. Jeevanandam, “Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity,” J. Alloys Compd., vol. 516, pp. 27–32, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.080.

[35] S. Rahnamaeiyan, M. Nasiri, R. Talebi, and S. Khademolhoseini, “Novel sol–gel method for synthesis of cobalt aluminate and its photocatalyst application,” J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 26, no. 11, pp. 8720–8725, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3548-4.

[36] M. Rajabi, P. Kharaziyan, and M. Montazeri-Pour, “Microwave-assisted processing of cobalt aluminate blue nano-ceramic pigment using sol–gel method,” J. Aust. Ceram. Soc., vol. 55, no. 1, pp. 219–227, 2019, doi: 10.1007/s41779-018-0226-z.

[37] Y. El Jabbar, H. Lakhlifi, R. El Ouatib, L. Er-Rakho, S. Guillemet-Fritsch, and B. Durand, “Structure, microstructure, optical and magnetic properties of cobalt aluminate nanopowders obtained by sol-gel process,” J. Non. Cryst. Solids, vol. 542, no. April, 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120115.

[38] M. Podder, M. F. Ahmed, M. R. Moni, M. L. Rahman, B. Biswas, and N. Sharmin, “Effect of metal ions on structural, morphological and optical properties of nano-crystallite spinel cobalt-aluminate (CoAl2O4),” Arab. J. Chem., vol. 16, no. 5, p. 104700, 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.104700.

[39] M. Podder et al., “Exploration of properties (crystallographic, morphological, optical) of nano cobalt aluminate synthesized by facile sol–gel method: Effects

of sintering temperature," Arab. J. Chem., vol. 17, no. 3, p. 105601, 2024, doi: 10.1016/j.arabjc.2024.105601.

[40] A. Ashok, A. Kumar, and F. Tarlochan, "Preparation of Nanoparticles via Cellulose-Assisted Combustion Synthesis," Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth., vol. 27, no. 3, pp. 141–153, 2018, doi: 10.3103/S1061386218030020.

[41] N. M. Deraz, "Formation and characterization of cobalt aluminate nano-particles," Int. J. Electrochem. Sci., vol. 8, no. 3, pp. 4036–4046, 2013, doi: 10.1016/s1452-3981(23)14451-8.

[42] C. Ragupathi, J. J. Vijaya, L. J. Kennedy, and M. Bououdina, "Combustion synthesis, structure, magnetic and optical properties of cobalt aluminate spinel nanocrystals," Ceram. Int., vol. 40, no. 8 PART B, pp. 13067–13074, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.003.

[43] T. Tatarchuk, A. Shyichuk, J. Lamkiewicz, and J. Kowalik, "Inversion degree, morphology and colorimetric parameters of cobalt aluminate nanopigments depending on reductant type in solution combustion synthesis," Ceram. Int., vol. 46, no. 10, pp. 14674–14685, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.269.

[44] D. Gingasu et al., "Mentha piperita-mediated synthesis of cobalt aluminate nanoparticles and their photocatalytic activity," J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 32, no. 8, pp. 11220–11231, 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05791-z.

[45] E. A. Chavarriaga et al., "One-step synthesis of CoAl2O4 inorganic pigment by solution combustion: The impact of fuel and ammonium nitrate," Ceram. Int., vol. 50, no. 1, pp. 45–54, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.09.205.

[46] R. Amari et al., "Coprecipitation synthesis of transition metal (Al, Mn, Cu, Ag) doped zinc oxide nanopowders: characterization, photocatalytic test, and comparison study," J. Aust. Ceram. Soc., vol. 60, no. 2, pp. 653–662, 2023, doi: 10.1007/s41779-023-00969-6.

[47] T. Athar, Smart precursors for smart nanoparticles, Second Edi. Elsevier Inc., 2014.

[48] A. Zhang, B. Mu, Z. Luo, and A. Wang, "Bright blue halloysite/CoAl2O4 hybrid pigments: Preparation, characterization and application in water-based painting," Dye. Pigment., vol. 139, pp. 473–481, 2017, doi: 10.1016/j.dyepig.2016.12.055.

[49] Y. Tang, C. Wu, Y. Song, Y. Zheng, and K. Zhao, "Effects of colouration mechanism and stability of CoAl2O4 ceramic pigments sintered on substrates," Ceram. Int., vol. 44, no. 1, pp. 1019–1025, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.038.

[50] S. Zhao, J. Guo, W. Li, H. Guo, and B. You, "Fabrication of cobalt aluminate nanopigments by coprecipitation method in threonine waterborne solution," Dye. Pigment., vol. 151, pp. 130–139, 2018, doi: 10.1016/j.dyepig.2017.12.062.

[51] Fatma Tugce Senberber and Ozgul Dere Ozdemir, "Effect of Synthesis Parameters on the Color Performance of Blue CoAl2O4 Ceramic Pigment," Russ. J. Inorg. Chem., vol. 65, no. 14, pp. 2020–2027, 2020, doi: 10.1134/S0036023620140065.

[52] F. T. S. Dumanli, E. M. Gul, and E. M. Derun, “Synthesis of cobalt aluminates by using the peel extracts of Citrus family species,” Main Gr. Chem., vol. 22, no. 2, pp. 177–185, 2023, doi: 10.3233/MGC-220099.

[53] S. Aydin Yuksel, E. M. Gul, F. T. Senberber Dumanli, and E. M. Derun, “Ultrasonic-assisted Co-precipitation synthesis of CoAl2O4 with different capping agents: Determination of electrical and optical features,” Mater. Chem. Phys., vol. 313, no. November 2023, p. 128706, 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128706.

[54] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, “The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis,” Mater. Horizons, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016, doi: 10.1039/c5mh00260e.

[55] A. Irshad et al., “Nickel doped CoAl2O4@CNT nanocomposite: Synthesis, characterization, and evaluation of sunlight driven catalytic studies,” Phys. B Condens. Matter, vol. 636, no. February, p. 413873, 2022, doi: 10.1016/j.physb.2022.413873.

[56] S. Ying et al., “Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations,” Environ. Technol. Innov., vol. 26, p. 102336, 2022, doi: 10.1016/j.eti.2022.102336.

[57] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, and A. K. Gupta, “Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review,” Mater. Adv., vol. 2, no. 14, pp. 4497–4531, 2021, doi: 10.1039/d1ma00354b.

[58] A. Rafiq et al., “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution,” J. Ind. Eng. Chem., vol. 97, pp. 111–128, 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.

[59] D. Jirekar, M. Ubale, and M. Farooqui, “Evaluation of Adsorption Capacity of Low Cost Adsorbent for the Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution,” Orbital - Electron. J. Chem., vol. 8, no. 5, 2016, doi: 10.17807/orbital.v8i5.834.

[60] N. P. Raval, P. U. Shah, and N. K. Shah, “Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review,” Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 23, no. 15, pp. 14810–14853, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-6970-0.

[61] L. Wu et al., “Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures,” Sci. Rep., vol. 11, no. 1, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-90235-1.

[62] R. K. Ghosh, D. P. Ray, S. Debnath, A. Tewari, and I. Das, “Optimization of process parameters for methylene blue removal by jute stick using response surface methodology,” Environ. Prog. Sustain. Energy, vol. 38, no. 5, pp. 620–634, 2019, doi: 10.1002/ep.13146.

[63] G. Bal and A. Thakur, “Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review,” Mater. Today Proc., vol. 50, pp. 1575–1579, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.119.

[64] H. Kumari et al., A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation, vol. 234, no. 6. Springer International Publishing, 2023.

[65] J. Epp, X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. Elsevier Ltd, 2016.

[66] V. A. E. Barrios, J. R. R. Méndez, N. V. P. Aguilar, G. A. Espinosa, and J. L. D. Rodríguez, "FTIR - An Essential Characterization Technique for Polymeric Materials," Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol., 2012, doi: 10.5772/36044.

[67] N. Saadatkhah et al., "Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA," Can. J. Chem. Eng., vol. 98, no. 1, pp. 34–43, 2020, doi: 10.1002/cjce.23673.

[68] J. Kumar, Photoelectron spectroscopy: Fundamental principles and applications. 2018.

[69] K. S. Obayomi et al., "Removing methylene blue from water: A study of sorption effectiveness onto nanoparticles-doped activated carbon," Chemosphere, vol. 313, no. December 2022, p. 137533, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137533.

[70] S. S. Shah, T. Sharma, B. A. Dar, and R. K. Bamezai, "Adsorptive removal of methyl orange dye from aqueous solution using populous leaves: Insights from kinetics, thermodynamics and computational studies," Environ. Chem. Ecotoxicol., vol. 3, pp. 172–181, 2021, doi: 10.1016/j.enceco.2021.05.002.

[71] G. Verma and M. Mishra, "Development and Optimization Of UV-Vis Spectroscopy - A Review," World J. Pharm. Res., vol. 7, no. 11, pp. 1170–1180, 2018, doi: 10.20959/wjpr201811-12333.

[72] M. Llusar, A. Forés, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, and G. Monrós, "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 21, no. 8, pp. 1121–1130, 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00295-8.

[73] Y. Tong, H. Zhang, S. Wang, Z. Chen, and B. Bian, "Highly Dispersed Re-Doped CoAl2O4 Nanopigments: Synthesis and Chromatic Properties," J. Nanomater., vol. 2016, no. 3, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1155/2016/4169673.

[74] W. Zhang et al., "Preparation and characterization of supercritical fluid - fried (CoAl2O4) cobalt blue nano-pigment," J. Asian Ceram. Soc., vol. 10, no. 1, pp. 33–39, 2022, doi: 10.1080/21870764.2021.2004727.

[75] A. Aguilar-Elguézabal, M. Román-Aguirre, L. De la Torre-Sáenz, P. Pizá-Ruiz, and M. Bocanegra-Bernal, "Synthesis of CoAl2O4/Al2O3 nanoparticles for ceramic blue pigments," Ceram. Int., vol. 43, no. 17, pp. 15254–15257, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.062.

[76] S. Cava, S. M. Tebcherani, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo, and J. A. Varela, "Structural and spectroscopic analysis of γ-Al2O 3 to α-Al2O3-CoAl2O 4 phase transition," Mater. Chem. Phys., vol. 97, no. 1, pp. 102–108, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.057.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. E. Sencar, I. Güneş, E.M. Gül, F.T.S. Dumanlı, E.M.Derun “Killerden Sentezlenen Spinellerin Üretiminde pH Etkisinin Değerlendirilmesi” 7. Uluslararası Mühendislik Bilimleri ve Multidisipliner Yaklaşımlar Kongresi, İstanbul, Türkiye, pp. 141, 25-26 Mayıs 2024.