

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK
UYGULAMALARI

RABİA YEŞİL

2019
TEMMUZ

Kimya Anabilim Dalında Rabia YEŞİL tarafından hazırlanan $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Solmaz KARABULUT ŞEHİTOĞLU
Üye (Danışman) : Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
Üye : Doç. Dr. Ayla DEMİRCİ

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Recep ÇALIN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

YEŞİL, Rabia

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Temmuz, 2019, 118 sayfa

Çeşitli endüstriyel süreçlerde toksik ve zararlı organik kirleticiler içeren atık su miktarındaki artış, çevre için ciddi sorunlar yaratmaktadır. Metilen mavisi (MB) ve fenol gibi organik bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere, yeni katalizörler geliştirmek için büyük çaba sarf edilmektedir. Her ne kadar trimangan tetraoksit nanopartikül (Mn₃O₄ NP) organik bileşiklerin oksidasyonu için katalizör olarak kullanılsa da, zayıf kararlılığa ve topaklanma özelliğine sahip olması katalitik etkinliğinde bir azalmaya neden olabilir. Bu tez çalışmasında, Mn₃O₄ NP'lerin ve karbon bazlı polimerlerin kombinasyonunun bu problemleri çözmede alternatif bir yol olabileceği düşünülmüştür.

Bu tez üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, yüksek verimde hausmanit Mn₃O₄ NP'ler, Mn(acac)₂ öncülü kullanılarak iki ayrı termal ayrışma sentez metodu ile başarılı bir şekilde sentezlendi. XRD ile yapılan yapı analizleri, 15.3 ve 22.2 nm büyüklüğünde tetragonal kristal yapı da sentezlenen NP'lerin olduğunu gösterdi. Küçük parçacık büyüklüğüne sahip Mn₃O₄ NP'ler model dolgu malzemesi olarak seçildi.

İkinci bölümde, ilk kez, gözenekli $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitler sentezlendi. Nanokompozitler Mn_3O_4 NP içeren yüksek iç faz emülsiyonların (HIPE) sürekli fazının polimerizasyonu ile sentezlendi. Bu sentezlerde deiyonize su iç faz, Pluronic L121 sürfaktan ve rutenyum alkiliden katalizörü başlatıcı olarak kullanıldı. Nanopartikül miktarlarının nanokompozitlerin yapısı üzerindeki etkisi detaylı olarak incelendi. Doğal poliHIPE yapısı ve en yüksek yüzey alanına sahip olan nanokompozit, katalitik uygulama çalışmaları için model adsorban olarak seçildi.

Üçüncü ve son kısım katalitik oksidasyon çalışmaları ile ilgilidir. Elde edilen nanokompozit, H_2O_2 varlığında MB boyasının oksidasyonu ve potasyum peroksimonosülfat (okzon) varlığında sulu fenolün bozunmasında test edildi. Kirlenici başlangıç konsantrasyonu, katalizör yükleme miktarı, sıcaklık ve oksidan gibi çeşitli parametrelerin MB ve fenolün bozunma işlemi üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelendi. Bu yeni nanokompozitin organik bileşiklerin H_2O_2 ve okzon ile oksidasyonu ve yok edilmesinde etkin bir katalizör olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: PoliHIPE, nanokompozit, Mn_3O_4 , nanopartikül, kataliz, gözenekli polimer, metilen mavisi, fenol, ileri oksidasyon prosesi.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CATALYTIC APPLICATIONS OF $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ NANOCOMPOSITES

YESİL, Rabia

Kırıkkale University

Institute of Science and Technology

Chemistry Department, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

July, 2019, 118 pages

The increase in the amount of wastewater containing toxic and harmful organic pollutants in various industrial processes creates serious problems for the environment. Great efforts have been made to develop new catalysts for the removal of organic compounds such as methylene blue (MB) and phenol from wastewater. Although trimanganese tetraoxide nanoparticle (Mn_3O_4 NP) is used as catalyst for the oxidation of organic compounds, having poor stability and aggregation can cause a decrease in its catalytic efficiency. In this thesis, it was thought that the combination of Mn_3O_4 NPs and carbon-based polymers could be an alternative way to solve these problems.

This thesis consists of three main parts. In the first part, high yield hausmannite Mn_3O_4 NPs were synthesized successfully via two different thermal decomposition synthesis routes with $\text{Mn}(\text{acac})_2$ as a precursor. Structural studies by XRD indicate that the synthesized NPs as tetragonal crystal structure with size of 15.3 and 22.2 nm. The Mn_3O_4 NPs having small particle size were chosen as model filler.

In the second part, for the first time, porous $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanocomposites were prepared. The nanocomposites were synthesized by

the polymerization of a continuous phase of high internal phase emulsions (HIPEs) containing Mn_3O_4 NPs. In these syntheses, deionized water was used as an internal phase, Pluronic L121 was used as surfactant, and ruthenium alkylidene catalyst was used as the initiator. The effect of nanoparticle amounts on the structure of nanocomposites was examined in detail. The nanocomposite with natural polyHIPE structure and having the highest surface area was chosen as model adsorbent for catalytic application studies.

The third and last part deals with the catalytic oxidation studies. The resulting nanocomposite was tested in the oxidation of MB dye in the presence of H_2O_2 and degradation of aqueous phenol in the presence of potassium peroxymonosulfate (oxone). Effects of several parameters such as initial pollutant concentration, catalyst loading, temperature and oxidant on the degradation processes of MB and phenol were studied in detail. This new nanocomposite was found to be an effective catalyst for the oxidation and destruction of organic compounds with H_2O_2 and oxone.

Keywords: PolyHIPE, nanocomposite, Mn_3O_4 , nanoparticle, catalyst, porous polymer, methylene blue, phenol, advanced oxidation process.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yöneten, araştırmalarımı yönlendiren, bütün çalışmalarım boyunca hep yanımda olan ve hiçbir tecrübesini benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam **Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA**'ya en içten sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince destek ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım **Melike** ve **Beyza**'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bana her türlü desteği sağlayan, her koşulda yanımda olan, varlıklarını hep hissettiğim **canım aileme** binlerce kez teşekkür ederim.

Bu çalışma 2017/073 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. **Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine** katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. LİTERATÜR	2
2.1. Nanopartikül	3
2.1.1. Metal Oksit Nanopartiküller	3
2.1.2. Mn_3O_4 Nanopartiküller	4
2.2. PoliHIPE: Yüksek İç Faz Emülsiyonları (HIPE) ile Hazırlanan Gözenekli Polimerler	8
2.3. Olefin Metatez Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler	11
2.3.1. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	13
2.3.2. Rutenyum Bazlı Katalizörler.....	15
2.4. Boyalar	17
2.4.1. Kimyasal Yapılara Göre Boya Sınıfları.....	18
2.4.1.1. Azo Boyalar	18
2.4.1.2. Antrakinon Boyalar	18
2.4.1.3. İndigo Boyalar	19
2.4.1.4. Ftalosiyenin Boyalar	20
2.4.1.5. Kükürt Boyalar	20
2.4.1.6. Nitro ve Nitrozo Boyalar	21
2.4.2. Uygulama Yöntemlerine Göre Boya Sınıfları	22
2.4.2.1. Direkt (Doğrudan) Boyalar.....	22
2.4.2.2. Reaktif Boyalar	22
2.4.2.3. Dispers Boyalar	23

2.4.2.4. Vat (Kazan) Boyalar	23
2.4.2.5. Asit Boyalar	24
2.4.2.6. Katyonik (Bazik) Boyalar	24
2.4.2.7. Metilen Mavisini.....	24
2.5. Fenol ve Türevleri.....	27
2.6. Atık Su Arıtma Yöntemleri	29
2.6.1. Membran Filtrasyon Yöntemi	30
2.6.2. İyon Değişimi	30
2.6.3. Adsorpsiyon	30
2.6.4. Fenton Ayırıcı	31
2.6.5. Koagülasyon	31
2.6.6. Kimyasal Oksidasyon.....	31
2.6.7. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP).....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	35
3.2. Analiz Yöntemleri	35
3.3. Sentezler	36
3.3.1. Mn ₃ O ₄ Nanopartikül Sentezi	36
3.3.2. P(DCPD)HIPE Sentezi.....	37
3.3.3. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Nanokompozit Sentezi.....	37
3.4. Katalitik Uygulamalar.....	38
3.4.1. Metilen Mavisinin Katalitik Oksidasyonu	38
3.4.1.1. Başlangıç MB Derişiminin Katalitik Oksidasyona Etkisi.....	39
3.4.1.2. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Katalizör Miktarının Katalitik Oksidasyona Etkisi.....	40
3.4.1.3. Hidrojen Peroksitin Katalitik Oksidasyona Etkisi	40
3.4.1.4. Sıcaklığın Katalitik Oksidasyona Etkisi.....	41
3.4.1.5. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Katalizörünün MB'nin Katalitik Oksidasyonunda Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	41
3.4.2. Fenolün Katalitik Oksidasyonu.....	41
3.4.2.1. Başlangıç Fenol Derişiminin Degradasyona Etkisi	42

3.4.2.2. Katalizör Miktarının Degradasyona Etkisi.....	43
3.4.2.3. Sıcaklığın Degradasyona Etkisi.....	43
3.4.2.4. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Katalizörünün Fenolün Katalitik Degradasyonunda Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması	43
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
4.1. Mn ₃ O ₄ Nanopartikül Sentezi	44
4.2. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Nanokompozit Sentezi	51
4.3. Metilen Mavisinin Katalitik Oksidasyonu.....	63
4.3.1. Başlangıç MB Derişiminin Katalitik Oksidasyona Etkisi	65
4.3.2. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Katalizör Miktarının Katalitik Oksidasyona Etkisi	67
4.3.3. Hidrojen Peroksitin Katalitik Oksidasyona Etkisi	68
4.3.4. Sıcaklığın Katalitik Oksidasyona Etkisi	70
4.3.5. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	70
4.4. Fenolün Katalitik Oksidasyonu	71
4.4.1. Başlangıç Fenol Derişiminin Degradasyona Etkisi.....	73
4.4.2. Katalizör Miktarının Degradasyona Etkisi	78
4.4.3. Sıcaklığın Degradasyona Etkisi	79
4.4.4. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Katalizörünün Fenolün Katalitik Degradasyonunda Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	85
4.5. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE Nanokompoziti ile Organik Kirleticilerin Giderim Etkinliğinin Literatür Sonuçları ile Karşılaştırılması	85
5. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kayatuzu MnO , hausmanit Mn_3O_4 , α - Mn_2O_3 ve β - MnO_2 konfigürasyonları.....	5
Şekil 2.2. St-DVB poliHIPE'ye ait SEM görüntüsü	9
Şekil 2.3. P(DCPD)HIPE'e ait SEM görüntüsü.....	10
Şekil 2.4. Chauvin mekanizması	12
Şekil 2.5. Metatez reaksiyon çeşitleri	13
Şekil 2.6. Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP).....	14
Şekil 2.7. ROMP mekanizması	14
Şekil 2.8. İlk sentezlenen Ru katalizörü	15
Şekil 2.9. Fosfin yer değiştirme reaksiyonu ile aktif Ru viniliden kompleks sentezi	15
Şekil 2.10. Grubbs birinci nesil katalizör sentezi	16
Şekil 2.11. Grubbs ikinci nesil katalizör sentezi.....	17
Şekil 2.12. Grubbs üçüncü nesil katalizör sentezi	17
Şekil 2.13. Asit kırmızısı boyar maddesi	18
Şekil 2.14. Türkiye kırmızısı boyar maddesi	19
Şekil 2.15. Tyrian moru boyar maddesi.....	19
Şekil 2.16. Pigment mavi boyar maddesi	20
Şekil 2.17. Asit sarısı boyar maddesi	21
Şekil 2.18. Dispers sarısı boyar maddesi	22
Şekil 2.19. Metilen mavisi boyar maddesi	25
Şekil 2.20. Fenolün kimyasal yapısı	28
Şekil 3.1. MB analizi için oluşturulan standart kalibrasyon grafiği	39
Şekil 3.2. Fenol analizi için oluşturulan standart kalibrasyon grafiği.....	42

Şekil 4.1. Mn ₃ O ₄ nanopartikül (NP1) sentezi.....	45
Şekil 4.2. Mn ₃ O ₄ nanopartikül (NP2) sentezi.....	45
Şekil 4.3. NP1 ve NP2'ye ait XRD difraktogramları.....	46
Şekil 4.4. NP1'e ait FTIR spektrumu	47
Şekil 4.5. NP2'ye ait FTIR spektrumu	48
Şekil 4.6. NP1 ve NP2'ye ait UV-Vis spektrumu	48
Şekil 4.7. Mn ₃ O ₄ nanopartiküllere ait SEM fotoğrafları	49
Şekil 4.8. NP1'e ait EDAX spektrumu	50
Şekil 4.9. NP1'e ait TEM fotoğrafları	51
Şekil 4.10. NP1'e ait SAED deseni	51
Şekil 4.11. PoliDCPD oluşumuna ait ROMP mekanizması	52
Şekil 4.12. PoliHIPE örneklerine ait fotoğraflar	53
Şekil 4.13. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE nanokompozitlerin sentezi.....	53
Şekil 4.14. XRD difraktogramları.....	55
Şekil 4.15. FTIR spektrumları.....	55
Şekil 4.16. SEM fotoğrafları	57
Şekil 4.17. EDAX spektrumları.....	58
Şekil 4.18. CTEM mikrografları	59
Şekil 4.19. TGA eğrileri	60
Şekil 4.20. DSC termogramları	61
Şekil 4.21. H3 örneğine ait ¹³ C CPMAS katı hal NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.22. H1 örneğine ait ¹³ C CPMAS katı hal NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.23. MB sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu	63
Şekil 4.24. MB + H ₂ O ₂ + Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu	64
Şekil 4.25. Başlangıç MB derişiminin MB giderimine etkisi	65

Şekil 4.26. MB'nin katalitik oksidasyonuna ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği	66
Şekil 4.27. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit miktarının MB giderimine etkisi.....	68
Şekil 4.28. H_2O_2 'nin MB giderimine etkisi.....	69
Şekil 4.29. Sıcaklığın katalitik oksidasyona etkisi.....	70
Şekil 4.30. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün MB'nin katalitik oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması	71
Şekil 4.31. Fenol sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu	72
Şekil 4.32. Fenol + okzon + $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu	72
Şekil 4.33. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin fenol degradasyonuna etkisi.....	74
Şekil 4.34. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile fenolün katalitik degradasyonuna ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği	75
Şekil 4.35. Mn_3O_4 nanopartikülünün fenol degradasyonuna etkisi.	76
Şekil 4.36. Mn_3O_4 nanopartikülü ile fenolün katalitik degradasyonuna ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği.....	77
Şekil 4.37. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit miktarının fenol degradasyonuna etkisi	78
Şekil 4.38. Mn_3O_4 nanopartikül miktarının fenol degradasyonuna etkisi	79
Şekil 4.39. Sıcaklığın $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen fenol degradasyonuna etkisi	80
Şekil 4.40. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen fenol degradasyonuna sıcaklığın etkisine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği	81
Şekil 4.42. Mn_3O_4 nanopartikülü kullanılarak sıcaklığın degradasyona etkisi.....	82

Şekil 4.43. Mn_3O_4 nanopartikülü kullanılarak sıcaklığın fenolün katalitik degradasyonuna etkisine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği	83
Şekil 4.44. Mn_3O_4 nanopartikülü ile fenol degradasyonuna ait Arrhenius eğrisi	84
Şekil 4.45. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün fenolün katalitik degradasyonunda tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması.....	85



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Metilen mavisinin bazı kimyasal özellikleri	25
Çizelge 2.2. Fenol degradasyonunda kullanılan etkin katalizörler ve reaksiyon koşulları	29
Çizelge 3.1. Emülsiyon bileşimleri.....	38
Çizelge 4.1. PoliHIPE örneklerine ait karakterizasyon sonuçları.....	54
Çizelge 4.2. FTIR spektrumlarında gözlenen belirgin bandlar	56
Çizelge 4.2. MB'nin katalitik oksidasyonuna ait kinetik parametreler	67
Çizelge 4.3. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE katalizörünün MB'nin katalitik oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliğine ait bozunma etkinlikleri.....	71
Çizelge 4.4. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE nanokompoziti ile fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler	75
Çizelge 4.5. Mn ₃ O ₄ ile fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler.....	77
Çizelge 4.6. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE nanokompoziti ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler....	81
Çizelge 4.7. Mn ₃ O ₄ nanopartikülü ile farklı sıcaklıklıklarda gerçekleştirilen fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler	84
Çizelge 4.8. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğine ait bozunma etkinlikleri	85
Çizelge 4.9. Mn ₃ O ₄ /p(DCPD)HIPE nanokompozitinin literatür karşılaştırması.....	86

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Toksik ve zararlı bileşikler içeren atık su miktarlarındaki artış çeşitli endüstriyel süreçlerle oluşmaktadır ve çevreye ciddi problemler yaratmaktadır. Endüstriyel atık sularındaki metilen mavisi (MB) ve fenol gibi bileşiklerin etkisiz hale getirilmesi veya bozunması için atık su arıtımına yönelik yeni proseslerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Atık sulardan toksik ve zararlı bileşikler uzaklaştırmak için biyolojik yöntemler, fiziksel yöntemler ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemler arasında basitlik, düşük maliyet ve çevresel problemleri çözme potansiyeli nedeniyle ileri oksidasyon prosesi (AOP) en sık kullanılan yöntemdir. İleri oksidasyon prosesi, kirleticileri daha küçük ve daha az kirletici moleküllere dönüştürebilen veya en aza indirgeyebilen, hatta CO₂ ve H₂O moleküllerine dönüştüren hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanır. Bu nedenle, boyaların atık sudan uzaklaştırılması için yeni katalizörler geliştirmeye yönelik büyük çabalar sarf edilmektedir. Toksik olmayan ve düşük maliyetli bir metal oksit olan mangan oksit (MnO_x, x = 2, 3/4), bileşiklerin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, MnO_x partiküller genellikle katalitik verimliliğini bozan zayıf kararlılık ve agregasyona sahiptir. Bu çalışmada Mn₃O₄ ve karbon malzemelerin kombinasyonunun yukarıda belirtilen problemlere çözüm sağlayacağı düşünüldü.

Bu çalışmada disiklopentadien esaslı yeni nanokompozit malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde rapor edilen çalışmalarda TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄ nanopartiküller içeren nanokompozit malzemeler sentezlenmiştir. Yüksek yüzey alanı ve katalitik aktiviteye sahip Mn₃O₄ nanopartikül içeren yeni poliHIPE malzemeler ROMP ve HIPE teknikleri yaklaşımı ile hazırlandı. Sentezlenen bu malzemelerin MB ve fenol giderimindeki katalitik etkinlikleri araştırıldı.

2. LİTERATÜR

Nüfus artışı ve sanayinin (tekstil, ilaç, çelik vb.) hızla gelişmesi tüm dünyada temiz su kaynaklarının azalmasına sebep olmuştur [1]. Sanayide kullanılan malzemeler yapılan işlemler sonrası çevreye (deniz ve akarsu) atık olarak bırakıldığı için çevre kirliliğinin en önemli sebebidir.

Gelişmiş üretim ve uygulama nedeniyle boyar maddeler, atık sularda yüksek konsantrasyonda kirliliklere ve sağlık sorunlarına sebep olur [2]. Bu renk verici maddeler atık suyu hem görüntü olarak etkiler hem de yaşam için gerekli olan çözünmüş oksijen miktarını azaltır [3]. Sulara bırakılan boyar maddeler ortamdaki ışık geçirgenliğini engelleyerek besin zincirinde kırılmalara neden olur. Fotosentetik aktivite olumsuz etkilenir. Bu da suda yaşayan canlıların olumsuz etkilenmesi demektir [4]. Atık sulardaki azo boyalar parçalanır ve ara ürünler oluşur. Bu ara ürünler aromatik aminler olup çevreyi tehdit eder [5].

Yaygın olarak kullanılan kirleticilerden olan fenol aromatik bir bileşiktir. Fenolik bileşikler birçok endüstri tarafından kullanılan ve bu endüstrilerin atık sularını çevreye bırakmaları sonucu kirliliğe yol açan zehirli kimyasallardır. Fenol toprakta, havada ve suda uzun süre kalabilir. Kirli ortamla temas halinde olan canlı derisinden kolayca emilerek karaciğer, akciğer, böbrek gibi organ ve dokularda toksik etki yaratır. Bundan dolayı, bazı fenolik bileşiklerin sularda bulunması canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Fenol içeren içme suları klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. Dolayısıyla atık sularda, yeraltı sularında fenolik bileşiklerin miktarlarının belirlenmesi insan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemlidir.

Fenolik atıkların çevrede bulunması oldukça tehlikelidir. Fenolik atıklar suda nispeten çözünür, toprakta birikir ve ciddi toksiteye bağlı olarak yüzey-yeraltı sularının ve toprağın kirlenmesine neden olur. Fenol atıklarının giderilmesi önemli bir çevre meselesidir. Atık sulardan fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması için farklı teknikler uygulanmıştır. Biyolojik bozunum süreci, kirleticileri tamamen yok etme veya en azından zararsız maddeye dönüştürme fırsatı sunmakta (nispeten düşük maliyetli) ve bu süreçte kimyasal madde

kullanılmamaktadır. Kirli suların temizlenmesine yönelik sürdürülebilir yeni yöntem arayışları nedeniyle son yıllarda fenol bozunması üzerine yapılan araştırmalar yoğunlaşmıştır [6].

Suların içerisindeki zehirli atıkların uygun bir yöntemle tamamen yok edilmemesi su kirliliğinin başlıca kaynağıdır. Bu yüzden fenol ve boyar maddelerin kirlettiği doğal kaynakların temizlenebilmesi ekolojik açıdan büyük önem taşır. Ancak bu kirliliklerin kimyasal yapıları ve sentetik olmalarından dolayı arıtım işlemi zor ve maliyetlidir. Bu nedenle verimli ve ekonomik atık su arıtma faaliyetleri gerçekleştirilmektedir [7].

2.1. Nanopartikül

Nanopartiküller, genel olarak 10-100 nm arasında tanecik boyutuna sahip malzemeler olarak tanımlanır. Nanoyapılı malzemelerin kendine has ve üstün özelliklerinden dolayı uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır [8]. Nanopartiküllerin davranışı kısıtlanmış partikül boyutunun etkisi altındadır ve bu yüzden ürünün kontrollü boyut ve boyut dağılımı ile hazırlanması önemlidir. Partiküllerin boyutlarının kontrolünde yüzey aktif maddeler önemli rol oynamaktadır. Yüzey aktif maddeler kontrollü boyut, şekil ve bir araya toplanmalara etki etmektedir [9].

2.1.1. Metal Oksit Nanopartiküller

Metal oksitler kimya, fizik ve malzeme bilimlerinin birçok alanında önemli rol oynamaktadır. Metal elementleri çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilir. Bu bileşikler metalik, yarı iletken veya yalıtkan özellikler gösterebilen çok sayıda yapısal geometriye sahip olabilirler.

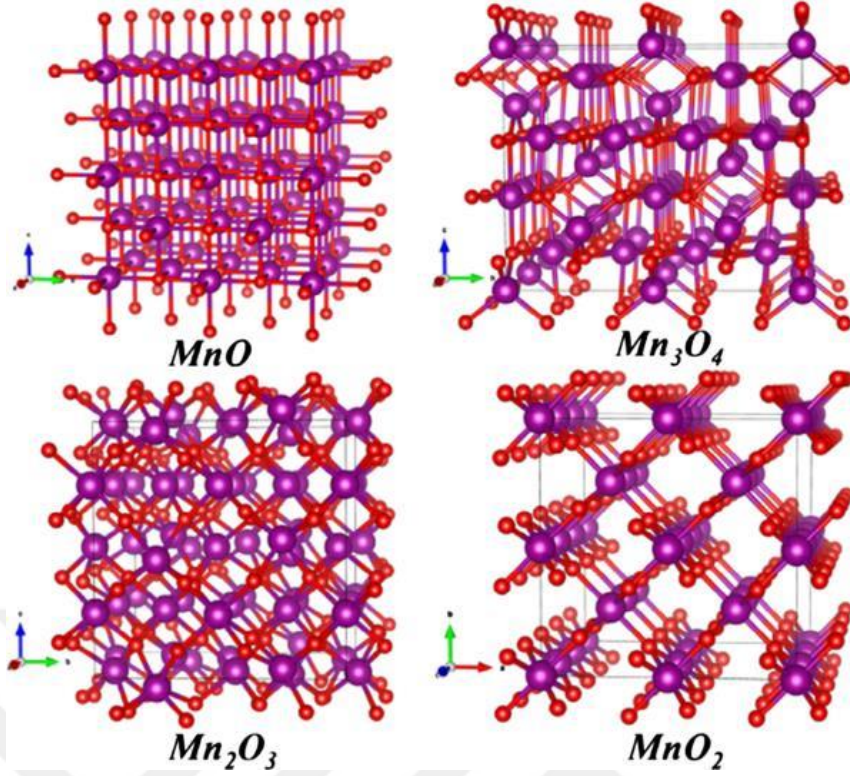
Teknolojik uygulamalarda mikroelektronik devrelerin, sensörlerin, piezoelektrik cihazların, yakıt hücrelerinin, yüzeylerin korozyona karşı pasifleştirilmesi için kaplamaların ve katalizörlerin üretiminde metal oksitler kullanılır. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan hemen hemen tüm katalizörler aktif faz, başlatıcı veya "destek" olarak bir metal oksit içerir. Kimya ve petrokimya endüstrilerinde her yıl milyarlarca dolar değerinde ürünler oksit ve metal/oksit katalizörleri kullanan işlemlerle üretilmektedir.

Çevre kirliliğinin kontrolü için, fosil türevli yakıtların yanması sırasında oluşan CO, NO_x ve SO_x türlerini uzaklaştırmak için oksit içeren katalizörler veya emiciler kullanılır. Ayrıca, yarı iletken endüstrisinin en aktif alanlarında da oksitler kullanılır.

Gelişmekte olan nanoteknoloji alanında amaç, toplu veya tek tür partiküllerin kendine has özelliklerine göre nanoyapılar yapmaktır. Metal oksit nanopartiküller, sınırlı boyutlarından ve yüksek yoğunluklu köşe veya kenar yüzey alanlarından dolayı benzersiz kimyasal özellikler sergileyebilirler [10].

2.1.2. Mn₃O₄ Nanopartiküller

Yapısal esnekliği, iyon değişimi, moleküler adsorpsiyon ve elektrot malzemesi gibi yaygın uygulamaları, küçük tanecik boyutu, büyük yüzey alanı, özel elektronik yapı ve bozulmuş spinel yapıya sahip mangan nanopartiküller, üstün fiziksel-kimyasal özelliklere sahiptir [11]. Manganın yükseltgenme basamağı çeşitliliği sebebiyle (Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Mn⁶⁺, Mn⁷⁺) mangan oksit kristalleri MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ ve MnO₂ formlarında bulunabilir (Şekil 2.1) [12]. Mangan oksitler böcek ilacı, bitki gübreleri, sensörler ve alkali piller gibi malzeme gruplarında geniş uygulama alanına sahiptir [13]. Nano yapıları MnO'ların, oksijenin indirgenme reaksiyonu ile de etkili bir elektrokatalizör aktivitesine sahip olduğu görülmüştür [14].



Şekil 2.1. Kayatuzu MnO, hausmanit Mn₃O₄, α-Mn₂O₃ ve β-MnO₂ konfigürasyonları [12].

Mn₃O₄ manganın en kararlı oksitlerinden biridir ve önemli bir fonksiyonel oksit materyali olarak manyetik, iyon değişimi, elektrokimyasal ve katalitik özelliklerinin yanı sıra daha birçok özelliğe sahiptir [15-16]. Mn₃O₄ partiküllerin boyutu, geometrik şekli, gözenekliliği ve uzun süreli faz kararlılığı uygulamalarını etkileyen faktörlerdir. Mn₃O₄ nanopartiküllerin özellikleri sentez yöntemine bağlı olarak değişebilir. Son yıllarda farklı şekil ve boyutlarda değişik sentez yöntemleriyle Mn₃O₄ kristalleri sentezlenmiştir. Mn₃O₄'ün yüksek sıcaklıkta hidrotermal yöntemlerle sentezi literatürde çok iyi bilinmektedir, fakat bu klasik yöntem ürün kalitesinde ve stabilizasyonunda tutarsızlıklara neden olmaktadır [16].

Nano-Mn₃O₄ partiküller,

- Katalizör
- Elektrot malzemesi
- Ferritlerin sentezinde ham madde

- Enerji depolama (alkali piller)
- Moleküler adsorpsiyon
- Bitki gübresi
- Böcek ilacı

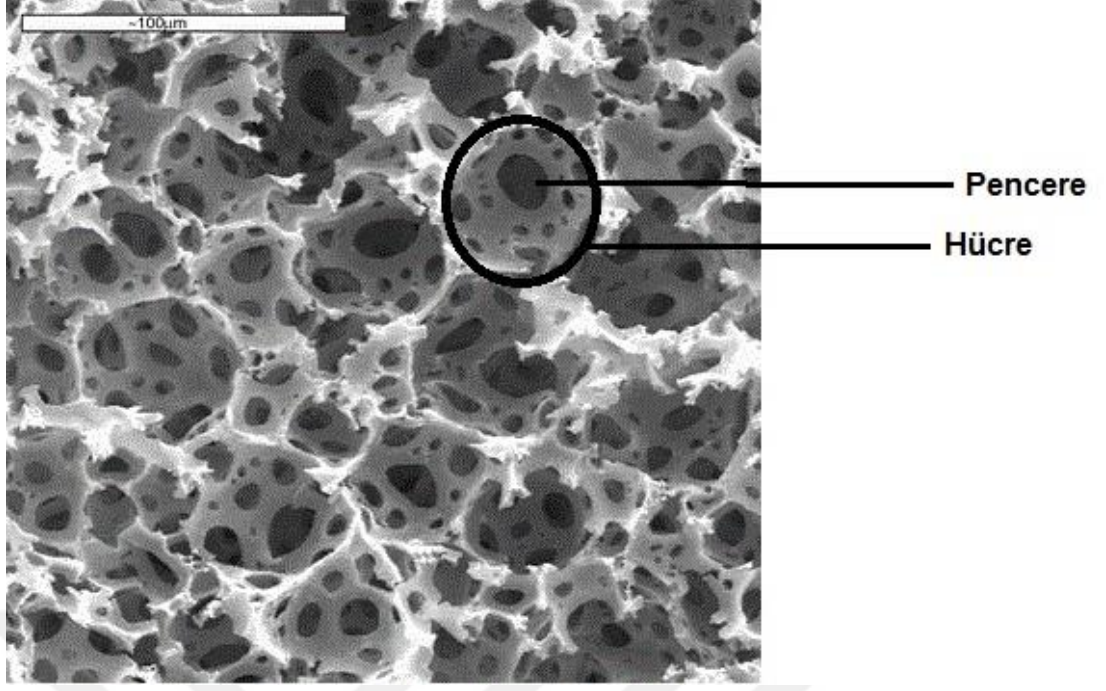
gibi çeşitli uygulama alanlarına sahiptir [17-18].

Mn₃O₄ partiküllerin sentezi için eş zamanlı ısıtma ve programlı soğutmayı da kapsayan sol-jel [16], mangan tuzlarının oksidatif pirolizle olan kalsinasyonu, termal bozunma ve yaprak biyosentezi gibi birçok yöntem geliştirilmiştir [19]. Partikül büyüklüğü ve morfolojisi solvotermal/hidrotermal, buhar fazlı büyüme, vakumlu kalsinasyon, termal bozunma, kimyasal sıvıyla homojen çökme gibi çeşitli yöntemler kullanılarak kontrol edilebilir [20]. Chen ve arkadaşları, MnCl₂ çözeltisi içine H₂O₂ ekleyip NaOH çözeltisi ilave ederek Mn₃O₄ nanopartiküllerini hazırlamışlardır. NaOH çözeltisinin damlama hızının, Mn₃O₄ nanokristallerinin oluşumunda önemli bir rol oynadığı görülmüştür. NaOH çözeltisinin damlama hızındaki fark, üretilen Mn₃O₄ nanopartiküllerin morfolojilerinde (parçacıklar, çubuklar veya fraktallar) büyük bir değişikliğe yol açmaktadır [21]. Vazquez-Olmos ve arkadaşları Mn₃O₄ nanoçubuklarını ısıtma işlemine tabi tutmadan oda sıcaklığında, Mn(CH₃COO)₂•4H₂O, DMF ve su (% 10) karışımı içinde çözerek hazırlamıştır. Mn₃O₄ koloidal dispersiyonun kararlılığı UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile izlenmiştir. XRD ve TEM analizleri tek fazda ve 6.58-17.44 nm boyutlarında hausmanit yapısında nanoçubuklar oluştuğunu göstermiştir [22]. Yang ve arkadaşları, mikrodalga yöntemi ile, Mn(CH₃COO)₂ ve (CH₂)₆N₄ içeren çözeltiyi 80 °C’de ısıtarak Mn₃O₄ (hausmanit) polihedral nanokristallerini hazırladılar. 80 °C’de 60 dk mikrodalga ısıtmayla hazırlanan Mn₃O₄ nanokristallerin şekilleri kübik ve rombohedral, kenar uzunlukları ise 15 ile 40 nm aralığındadır. Tek kristal yapılı Mn₃O₄’ün, Ostwald olgunlaşma mekanizması üzerinden reaksiyon süresinin artmasıyla büyüdüğü gözlenmiştir [23]. Chang ve arkadaşları tarafından silikon üzerinde buhar fazı büyüme yöntemi ile yüksek saflıkta Mn₃O₄ nanotellerin sentezi rapor edilmiştir. Ürünlerin saf ve tek kristalli tetragonal Mn₃O₄ nanotellerinden

oluştugu görülmüştür. Nanotellerin ortalama çapı 200 nm, boyu ise 10 µm'dir [24]. Ganguli ve arkadaşları, CTAB'yi yüzey aktif madde olarak kullanarak ters-misel yöntemi ile susuz mangan okzalat nanoçubuklarını hazırlayıp, 100 nm Mn_3O_4 nanopartiküllerin sentezinde kullanmışlardır [25]. Park ve arkadaşları, oleilamin içinde $Mn(acac)_2$ 'nin (acac: asetilasetonato) termal ayrışması ile çözünür, monodispers tek boyutlu Mn_3O_4 nanopartikülleri sentezlemiştir [9]. Zhang ve arkadaşları 170-250 °C arasında değişen sıcaklıklarda koordine edici çözücü içerisinde $Mn(acac)_2$ kompleksinin termolizi ile nano yapılı MnO ve Mn_3O_4 kristaller hazırlamıştır [9]. Qian ve arkadaşları, PEG-20000 ve $KMnO_4$ 'ün hidrotermal tepkimesiyle hazırlanan başlangıç malzemelerinin (Mn_3O_4 + $MnOOH$), vakumla kalsine edilmesiyle, yüksek verimle yaklaşık 100 nm çap ve 15-20 µm uzunluğa sahip hausmanit (Mn_3O_4) nanoçubuklar hazırladı [26]. Ortalama partikül büyüklüğü 25 nm olan tetragonal Mn_3O_4 nanopartiküller, [bis(salisildiaminato)mangan(II)]-oleilamin kompleksinin, trifenilfosfin varlığında termal ayrışması yöntemiyle sentezlenmiştir. TPP ve oleilaminin parçacık morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir [16]. Mn_3O_4 nanopartiküller, sulu çözeltide sırasıyla başlatıcı ve indirgeyici olarak metalik tuz ve hidrazin kullanılarak hazırlanmıştır. Kristal boyutlarının 10 ile 20 nm arasında ve parçacık çapının ise 20 ile 30 nm arasında değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık, reaksiyon süresi, yüzey aktif madde gibi parametrelerin reaksiyona etkisi incelenmiştir [27]. Bir başka çalışmada, γ- $MnOOH$ nanotellerinden Mn_3O_4 nanokristaller hidrotermal ve solvotermal yöntemler kullanılarak iki aşamalı olarak hazırlanmıştır. 1.basamakta 12 nm boyuta sahip γ- $MnOOH$ nanoteller su içinde $KMnO_4$ ve toluenin 180 °C ve 24 saat hidrotermal reaksiyonu ile hazırlanmıştır. 15-35 nm boyuta sahip Mn_3O_4 nanopartiküller, 150 °C 24 saat'de solvotermal yöntem kullanılarak γ- $MnOOH$ nanotellerinden sentezlenmiştir [28].

2.2. PoliHIPE: Yüksek İç Faz Emülsiyonları (HIPE) ile Hazırlanan Gözenekli Polimerler

Emülsiyonlar, kolloid bilimindeki en önemli sınıflardan birini temsil eder. İyi tanımlanmış açık gözenekli polimerlerin hazırlanmasında özellikle makro-dispers yüksek iç faz emülsiyonları, oldukça kullanışlı bir emülsiyon çeşididir. Emülsiyon düşük yoğunluklu, yüksek iç fazlı ve birbirine bağlı gözenek yapısı gibi özelliklere sahip polimerlerin hazırlanmasında etkin bir yöntemdir. Son yıllarda yüksek iç fazlı emülsiyonlardan (HIPEs) elde edilen mikro hücreli polimerler büyük ilgi çekmiştir [29]. Bazı tanımlarda daha düşük iç faz oranlarına sahip emülsiyonlara HIPE denilmesine rağmen, HIPE toplam emülsiyon hacminin % 74'ünden daha büyük iç faz hacmine sahip bir emülsiyondur [30]. HIPE'nin sürekli fazının polimerizasyonu ve dağılmış fazın uzaklaşması genellikle poliHIPE olarak adlandırılan monolitik gözenekli polimer oluşumuna yol açar (Şekil 2.2). Sürfaktan-kararlı HIPE'lar için, yağ içinde su (W-in-O) ya da su içinde yağ (O-in-W) emülsiyonları hazırlamadaki ana zorluk, faz olarak adlandırılan, karışmayan sıvıların her ikisinde de seçici çözünen stabilizatör bulmaktır. Genellikle HIPE'ları kararlı kılmak için büyük stabilizatör fraksiyonlarına (organik fazın ağırlıkça 5-50 %'si) gerek duyulmaktadır [31]. Literatürde stiren ve divinilbenzen başta olmak üzere, 4-vinilbenzil klorür (VBC), 4-nitrofenil akrilat (NPA), 2-hidroksietil metakrilat (EGDMA) monomerleri kullanılarak poliHIPE malzemeler hazırlanmıştır [32].



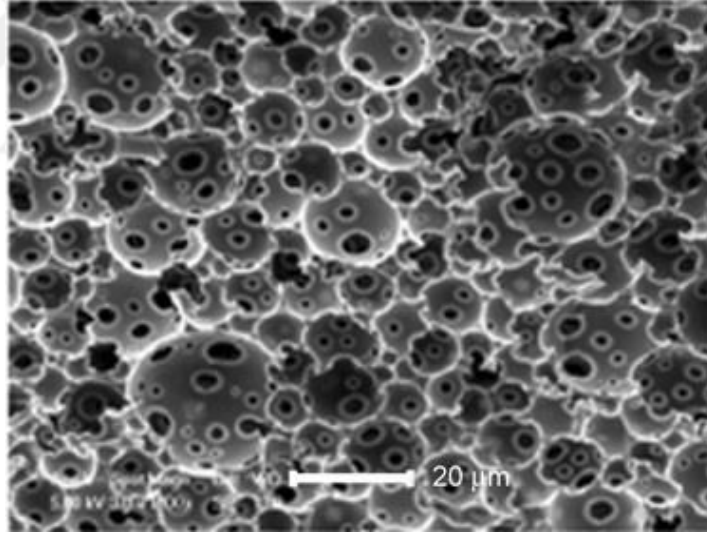
Şekil 2.2. St-DVB poliHIPE'ye ait SEM görüntüsü (gözenek hacmi yaklaşık % 90, çapraz bağ yoğunluğu yaklaşık %15'dir. Ölçüm skalası: 100 nm)

Zayıf mekanik özelliklere sahip olan poliHIPE malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi sentez parametrelerinin değiştirilmesi ile sağlanabilir. Polimerin mekanik dayanımını arttırmak için polimerize monomer(ler) ve çapraz bağlayıcı komonomer değişimi, sürekli faza uygun bir güçlendirici takviyesi ya da köpük yoğunluğu artırma gibi farklı metotlar kullanılmıştır. Bazı malzemelerin uygulamalarında düşük yoğunluk gerektiği için köpük yoğunluğu artışı tercih edilmez [33]. PoliHIPE malzemeler su arıtmada, karbondioksit tutumunda, hidrojen depolama, sensör malzemelerinde, doku mühendisliği, hücre kültürü alanında, saf protein yapılarında ve enzim immobilizasyonu gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır [34].

HIPE'ları kararlı kılmada partiküllerin etkili olduğunu ilk kez 1903 yılında Ramsen keşfetmiş ve katı maddelerin kalıcı köpük oluşturma kabiliyetine sahip olduğunu belirtmiştir [34]. Buna rağmen S.U. Pickerman'ın partikül kararlı emülsiyonlarla ilgili geniş çaplı araştırmalar yaparak yayınlayan ilk kişi olmasından dolayı, günümüzde 'Pickering Emülsiyonları' terimi

kullanılmaktadır [35]. Partiküller yüksek bağlanma enerjileri nedeni ile birbiri ile karışmayan iki sıvı ara yüzey arasında adsorbe olur ve damlacıkların etrafında damlacık birleşmelerini engelleyen bir kabuk oluşturur. Pickering emülsiyonlarının stabilizasyonu parçacıkların ıslanabilirliği, büyüklüğü, şekli ve konsantrasyonu gibi pek çok faktör tarafından etkilenmektedir [36].

Son zamanlarda ucuz monomer, yüksek modüllü, kolay sentezlenen ve olefinler üzerinden polimer modifikasyonu nedenlerinden dolayı DCPD'in polimerizasyonuna dayalı malzemeler önem kazanmıştır. PoliHIPE'lerde yüksek gözeneklilik ve birbirine bağlı boşluk yapılardan ileri gelen zayıf mekaniksel dayanımın, ticari uygulamaları kısıtlayan ana eksiklik olduğu anlaşılmıştır. Son on yıllık sürede bu sorunu gidermeye çalışan birkaç çalışmanın yanı sıra, poliHIPE'ların zayıf mekanik özelliklerinin hala geliştirilmeye ihtiyacı vardır [33].



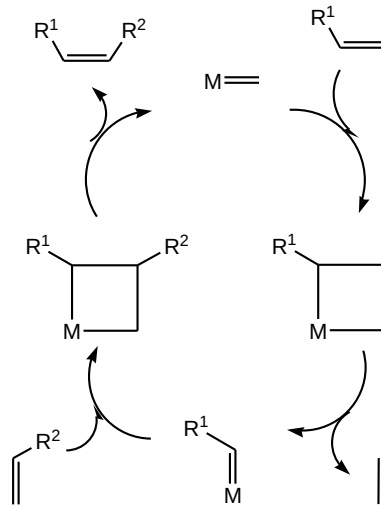
Şekil 2.3. P(DCPD)HIPE'e ait SEM görüntüsü

PoliHIPE köpüklerin oldukça zayıf olan mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için geliştirilen yaklaşım, halka açılımı metatez polimerizasyon yöntemi kullanılarak, polidisiklopentadienin (p(DCPD)HIPE) hazırlanmasına dayanır. Literatürde yüksek iç faz yöntemiyle hazırlanan tipik bir p(DCPD)HIPE'ye ait SEM görüntüsü Şekil 2.3'de verilmiştir. PoliDCPD'nin mükemmel fiziksel ve

kimyasal özellikleri nanokompozit yapılar için ilginç matriks malzeme haline gelmiştir [32, 38, 39]. Makro gözenekli inorganik köpükler, stabilizatör olarak yüzey aktif nanopartiküllerin kullanılmasıyla hazırlanır. İnorganik nanopartiküller stabilizatör olarak tek başına veya yüzey aktif moleküller ve mikrojel parçacıklarla kombine edilerek kullanılabilir. HIPE'ları stabilize etmek için oleik asit ile modifiye edilmiş TiO_x , SiO_x ve Fe_2O_3/Fe_3O_4 nanopartiküller kullanılarak gözenekliliği %92'ye kadar ulaşan polimer köpükler başarılı bir şekilde elde edilmiştir [37]. Hacimce % 80 su içinde % 20 DCPD içeren yüksek iç fazlı emülsiyonların halka açılma metatez polimerizasyonu ile, makro gözenekli, 265 μm boşluk çapına sahip polidisiklopentadien γ - Fe_2O_3/Fe_3O_4 nanokompozitler hazırlanmıştır [40]. Yapılan bir başka çalışmada, poliHIPE'in mekanik dayanıklılığını artırmak için yerinde hazırlanan (in-situ) çekirdek-kabuk yapısına sahip polistiren/silika nanoyapılar ($PS@SiO_2$) hazırlanıp, dolgu malzemesi olarak kullanılarak ROMP tekniği ile SiO_2 /poli-DCPD nanokompozitler hazırlanmıştır. Optimum $PS@SiO_2$ miktarı ağırlıkça % 4 olarak belirlenmiştir [41]. Yapılan bir başka çalışmada DCPD-su bazlı yüksek emülsiyon yapılarını kararlı kılmak için ZnO nanopartiküller kullanılmış ve ROMP yöntemiyle ZnO/p(DCPD) nanokompozitler sentezlenmiştir. Hidrofilik ZnO nanopartiküller kullanıldığında HIPE'ların kararlı olmadığı, ancak oleik asitle modifiye edilmiş ZnO nanopartiküller kullanıldığında HIPE'lerin kararlı kılındığı gözlenmiştir [42].

2.3. Olefin Metatez Reaksiyonları ve Kullanılan Katalizörler

Olefin metatez reaksiyonları 1950'lerin ortalarında keşfedilen, metal katalizli karbon-karbon (C-C) çift bağ değişim işlemleridir. Chauvin, Şekil 2.4'de gösterildiği gibi metalasiklobütan içeren, yaygın olarak kabul edilen bir mekanizma önermiştir.

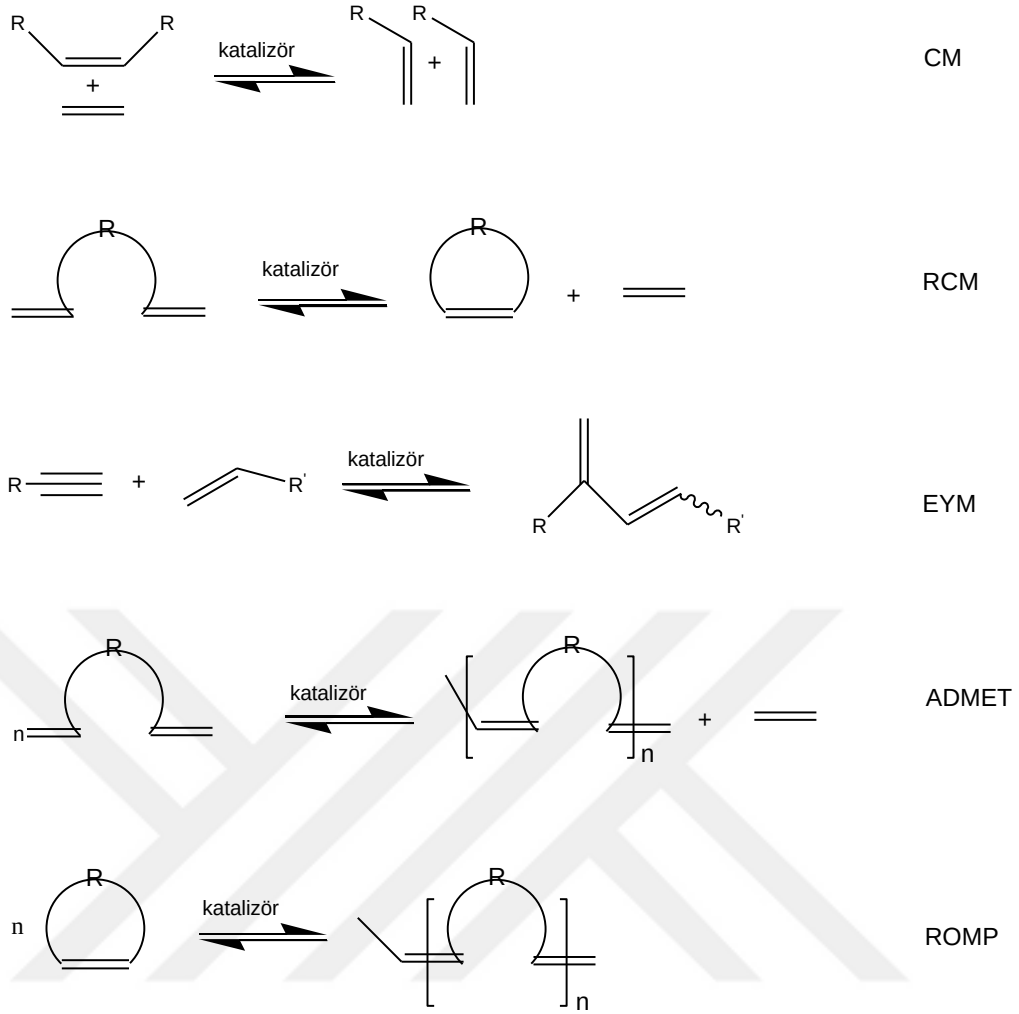


Şekil 2.4. Chauvin mekanizması

Çapraz metatez (CM), halka kapanma metatezi (RCM), enyne metatezi (EYM), asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) metatez reaksiyonlarının en önemli çeşitleridir (Şekil 2.5).

Olefin metatezinin keşfedildiği ilk zamanlar reaksiyon için katalizör olarak geçiş metal klorürleri kullanıldı. Daha sonraki yıllarda Schrock ve Grubbs tarafından tasarlanan geçiş metal karben kompleks katalizörleri ileri mekanistik çalışmalara olanak sağlamış ve ligant değişimi ile katalitik aktivite kontrolünün sağlanabileceği belirlenmiştir [43].

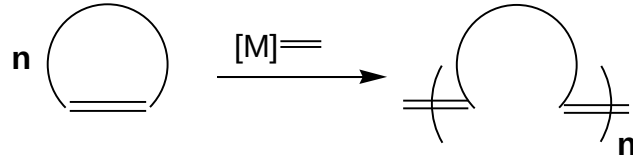
Olefin metatez tepkimeleri tek tek ya da kombine olarak kullanıldığında, sentetik olarak sentezlenmesi zor olan ürünler kolaylıkla elde edilebilmektedir [44]. Ayrıca bu reaksiyonlar sonucu oluşabilecek yan ürünler kolayca uzaklaştırılabildiği için, ana ürün yüksek verimle elde edilmektedir [45].



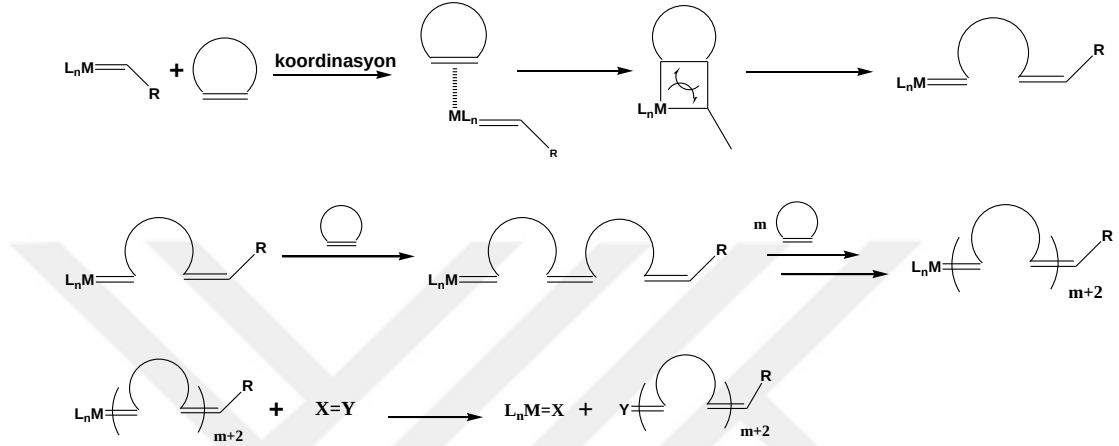
Şekil 2.5. Metatez reaksiyon çeşitleri

2.3.1. Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılma metatez polimerizasyonları, halkalı olefinlerden doğrusal makromoleküler yapıdaki bileşiklerin kısa sürede elde edilmesine olanak sağlayan bir polimerizasyon türüdür (Şekil 2.6) [46]. Polimer kimyasında önemli bir yere sahip olan ROMP, bir halkalı olefin karışımının polimerik bir malzemeye dönüştürüldüğü zincir büyüme polimerizasyon prosesidir (Şekil 2.7). ROMP reaksiyonları doymamış yapıdaki halkalı monomerlerin açılarak çift bağların kırılıp yeniden oluşması temeline dayanır [47-48]. Katalizör olarak genellikle oldukça aktif olan metal alkiliden kompleksler, monomer olarak siklobüten, siklopenten, cis-siklookten ve norbornen gibi yüksek gerginliğe sahip (45 kcal/mol) olefinler kullanılır.



Şekil 2.6. Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP)

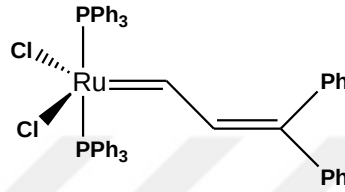


Şekil 2.7. ROMP mekanizması

Metal alkiliden kompleksinin halkalı olefine koordine olması ile mekanizma başlar ve [2+2] siklo katılması ile metalasiklobütan ara ürünü oluşur. Ara üründeki halka açılarak yeni bir metal alkiliden oluşur. Halka büyüme işlemi tüm monomerler bitene kadar ilerleme basamağı boyunca devam eder. Tüm monomerler tükendiğinde reaksiyon dengeye ulaşır ve ROMP reaksiyonu spesifik bir reaktif eklenerek sonlandırılır. ROMP genellikle, büyüyen bir polimer zincir ucunun metal karben türleriyle reaksiyona giren ve metali polimerden ayıran etil vinil eter ilavesiyle sonlandırılır. Bu reaktifin eklenme amacı, geçiş metalini büyüyen polimer zincirinden uzaklaştırmaktır. Etkin bir ROMP reaksiyonu, mümkün olan en düşük sıcaklık ve en yüksek monomer konsantrasyonunda gerçekleştirilmelidir. ROMP reaksiyonu sonucunda doymamışlık korunurken, tekrarlanan birimlerden oluşan karbon-karbon ikili bağlara sahip polimerik yapılar oluşur. ROMP bu en önemli özelliği ile diğer tipik olefin reaksiyonlarından ayrılır [49].

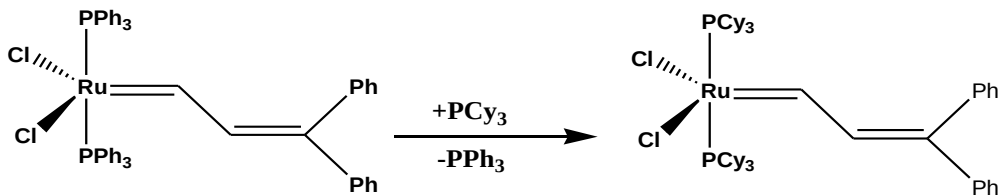
2.3.2. Rutenyum Bazlı Katalizörler

1960'lı yıllarda RuCl_3 tuzlarının bazı norbornen türevlerinin polimerizasyonunu kolaylaştırmasıyla, rutenyuma dayalı ilk katalizör sistemi keşfedilmiştir [50]. Bu metal tuzlarının varlığında ROMP yöntemi ile yeni polimerler hazırlanmıştır. Halka açılma metatez polimerizasyonunda aktivite gösteren ilk iyi tanımlanmış tek bileşenli rutenyum katalizörü $[(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2]$ Şekil 2.8'de gösterilmiştir [51].



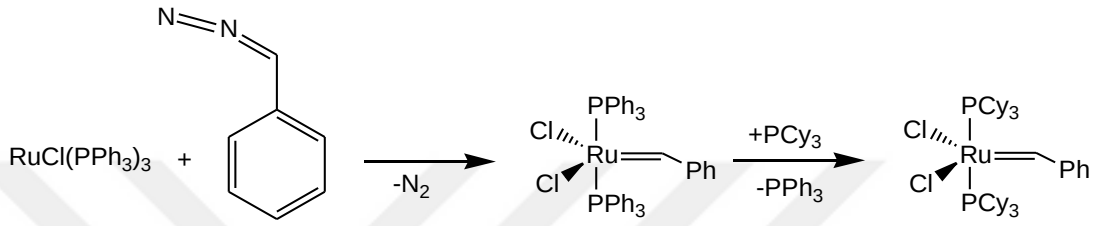
Şekil 2.8. İlk sentezlenen Ru katalizörü

Ru katalizörü, norbornen ve siklobüten türevlerinin yaşayan ROMP reaksiyonlarını başlatabilsede, diğer pek çok olefinlerin reaksiyonlarında etkinlik göstermemiştir. Önceki katalizör sistemleri üzerinde yapılan çalışmalara bağlı kalarak, Ru merkezinin ligand ortamı optimize edilmiştir. Aktiviteyi optimize etmek için fosfin ligandının yapısı değiştirilmiştir. Hacimli ve elektron bakımından zengin fosfinlerin (PCy_3) kullanımı ile oldukça aktif katalizörler keşfedilmiştir. PCy_3 ilavesi ve PPh_3 ayrılmasıyla ilk elde edilen katalizöre göre daha fazla toleransa sahip Şekil 9'daki Ru katalizörü elde edilmiştir (Şekil 2.9) [52].



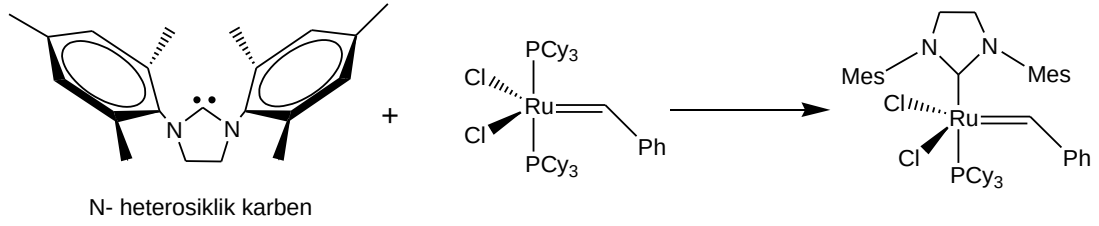
Şekil 2.9. Fosfin yer değiştirme reaksiyonu ile aktif Ru viniliden kompleks sentezi

Daha sonra Grubbs ve çalışma arkadaşları tarafından yüksek aktifliğe sahip ve daha kararlı olan katalizörler sentezlenmiştir (Şekil 2.10). Grubbs birinci nesil katalizörünün alkol, amino, ester, amido ve keto fonksiyonel grupları içeren norbornenleri ve siklobütenleri polimerleştirdiği görülmüştür. Fonksiyonel grupların çoğu için yüksek tolerans sergilemesinin yanı sıra, Grubbs birinci nesil katalizörü ayrıca 55 °C'de bir haftadan fazla yarı ömre sahiptir ve nispeten termal olarak kararlıdır.



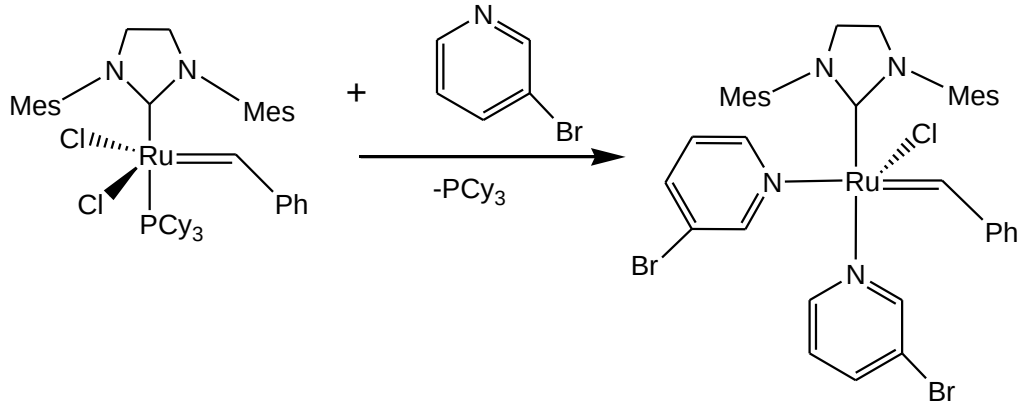
Şekil 2.10. Grubbs birinci nesil katalizör sentezi

Bu katalizörlerin çeşitli ROMP reaksiyonlarında kullanılmasını içeren çalışmalara eş zamanlı olarak, Ru katalizörlerinin mekanizmasını anlamak için büyük çaba harcandı [53]. Olefin koordinasyonundan önce katalizörden fosfin ligandının ayrıldığı belirlendi. Fosfinlerden daha az labil olabilen N-heterosiklik karbenlerin (NHC'ler) güçlü σ -verici olduğu bilinmektedir [54]. Katalizörden ayrılma olasılıkları daha düşüktür, ancak ara ürünleri kararlı kılmak için daha fazla elektron yoğunluğu sağlarlar. Karma ligand sistemine sahip olan Grubbs ikinci nesil katalizörü fosfin yer değişimi reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 2.11) [55]. Grubbs ikinci nesil katalizörünün çok sayıda ROMP reaksiyonunda olağanüstü aktivitelere sahip olduğu gösterilmiştir [56]. Örneğin, Grubbs ikinci nesil katalizörünün cis-siklooktadieni Schrock'un Mo-bazlı katalizörlerinden daha yüksek oranda polimerleştirdiği ve ayrıca 1,5-dimetil-siklooktadien ve 1,3,5,7-siklooktatetraenin polimerizasyonunda kullanılabileceği gösterilmiştir [57].



Şekil 2.11. Grubbs ikinci nesil katalizör sentezi

Bununla birlikte, bu katalizör genel olarak kontrol edilemeyen molekül ağırlıklı, yüksek polidispersiteye sahip polimerlerin oluşumuna yol açar. Bu durum başlama basamağının yavaş olmasıyla ilişkilidir. Ligand ortamını ayarlayarak, zayıf koordine olabilen piridinler ile kuvvetli bağlanan NHC içeren yeni bir Ru-bazlı metatez katalizör sınıfı (Grubbs üçüncü nesil katalizörü) geliştirilmiştir (Şekil 2.12). Bu katalizörler ROMP’da yüksek aktivite göstermesinin yanı sıra, piridin ligandlarının labil doğasının bir sonucu olarak hızlı başlangıç kinetiği sergilemiştir. Sonuç olarak, N-heterosiklik karbenlere bağlanan Ru katalizörleri ile yaşayan ROMP reaksiyonları elde edilmiştir [58].



Şekil 2.12. Grubbs üçüncü nesil katalizör sentezi

2.4. Boyalar

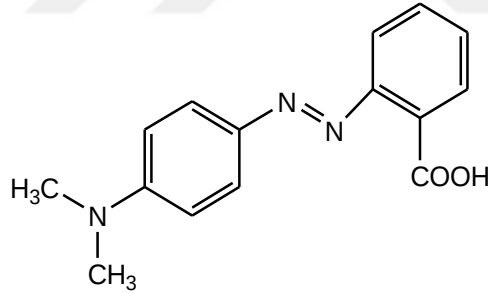
Boyalar, renkten sorumlu olan kromofor ve boyayı life bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir [59].

Boyalar kimyasal yapılarına ve uygulama yöntemlerine göre iki grupta incelenir.

2.4.1. Kimyasal Yapılara Göre Boya Sınıfları

2.4.1.1. Azo Boyalar

Azo boyalar aromatik halkalara (benzen halkası veya naftalin) bağlanan azo grupların varlığı ile karakterize edilir. Azo boyaların rengi, azo bağları ve bunlarla ilişkili kromofor tarafından belirlenir. Azo bağları, azo boya moleküllerinde en aktif bağlardır. Azo boyalarda bulunan (-N=N-) bağlarının parçalanması boyaların renginin bozulmasına yol açar. Azo boyaları, en büyük sentetik renklendirici grubu (% 60-70) olmasının yanı sıra endüstride de en yaygın kullanılan boya sınıfıdır. Metilen mavisi, metil kırmızısı, asit kırmızısı (Şekil 2.13), metil oranj, azo boyar maddeleri temsil eden boyalara örnek verilebilir. Azo boyaların toksitesi ve kalıcılığı nedeniyle atık sudan arıtılması son yıllarda önem kazanmıştır [60].

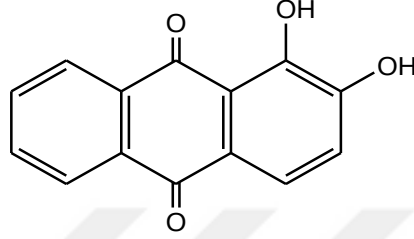


Şekil 2.13. Asit kırmızısı boyar maddesi

2.4.1.2. Antrakinon Boyalar

Antrakinon boyalar, azo boyalardan sonra gelen en önemli boya sınıfıdır. Antrakinon boyalar, parlaklık ve dayanıklılık gibi kendine has avantajlara sahiptir. Doğal olmayan azo boyaların aksine, antrakinon boyalar, bakteri, mantar, liken gibi bitkilerden elde edilen doğal ürünlerdir. Antrakinon boyaların çoğu, uzun dalga boyu bölgesinde yüksek molar katsayıları ve

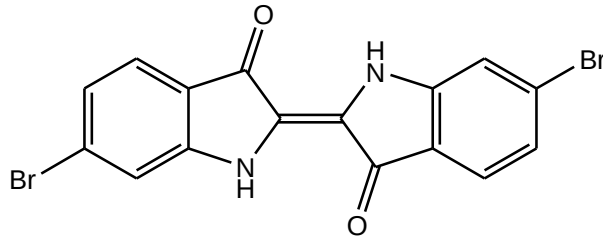
güçlü emme bantlarına sahiptir. Antrakinon boyaların uygulamalarda fotostabilitesi, tekstil boyaların stabilizesine göre çok yüksektir. Bu nedenle, antrakinon boyalar, boya duyarlı güneş hücreleri uygulamalarında kullanılmaktadır. Fakat antrakinon boyaların karmaşık sentezleri üretim maliyetlerinin azo boyalardan daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Türkiye kırmızısı antrakinon boyalara örnek verilebilir (Şekil 2.14) [61].



Şekil 2.14. Türkiye kırmızısı boyar maddesi

2.4.1.3. İndigo Boyalar

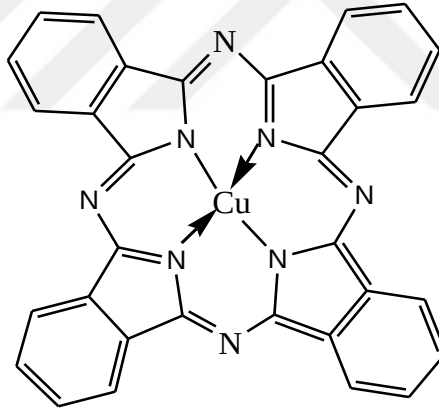
Belirgin bir mavi renge sahip olan indigo boyası, bilinen en eski organik boyalardan biridir. Literatürde her ne kadar birçok indigoid boya sentezlenmiş olsa da sadece indigo bugün büyük bir öneme sahiptir. İndigo boyalara tyrian moru örnek olarak verilebilir (Şekil 2.15). Sentezlenen diğer indigoid bileşikler tekstil ürünlerinin yanı sıra, yarı iletken, kozmetik ve ilaç sanayinde de önemli bir yere sahiptir [62].



Şekil 2.15. Tyrian moru boyar maddesi

2.4.1.4. Ftalosiyanin Boyalar

Ftalosiyaninler, yüksek konjuge π -elektron sistemine ve yakın IR bölgesinde yoğun absorpsiyona sahip olan makrosiklik bileşik sınıfındadır. Ftalosiyaninler artan kararlılık, mimari esneklik, çeşitli koordinasyon özellikleri, geliştirilmiş spektroskopik özellikler gibi birçok eşsiz özellik gösterir, bu da çeşitli bilimsel ve teknolojik alanda büyük ilgi görmelerini sağlar. Ftalosiyanin özellikle Cu, Fe, Si, Ge ve As gibi metallerle koordinasyon kompleksleri oluşturur. Bu çok renkli kompleksler, çeşitli elementlerle birlikte boyalarda ve pigmentlerde kullanılmaktadır. Cu metali ile oluşturulan koordinasyon kompleks boyalara pigment mavi örnek verilebilir (Şekil 2.16). Ftalosiyaninler ilginç optoelektronik özelliklere sahiptir ve sıvı kristaller, optik ve elektronik cihazlar, kimyasal sensörler, doğrusal olmayan optikler ve bunlara bağlı olarak baskı mürekkepleri ve boyaların yanı sıra elyafı düzenekler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [63].

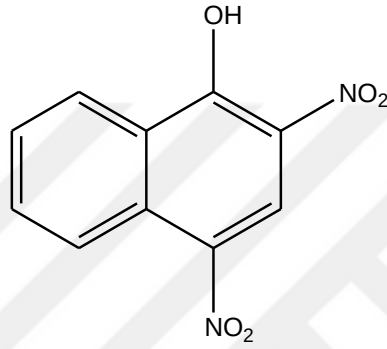


Şekil 2.16. Pigment mavi boyar maddesi

2.4.1.5. Kükürt Boyalar

Kükürt boyalar ne iyi tanımlanmış kimyasal yapılara sahiptir, ne de bileşimde tutarlıdır, sadece hammadde ve üretimi için kullanılan işlem ile belirtilir. Sülfür bağları heterosiklik halkalarda kromoforun ayrılmaz bir parçasıdır ve temel olarak sülfür (-S-), disülfür (-S-S-) ve polisülfür (-S_n-) bağlantıları şeklinde büyük miktarda sülfürden oluşan polimerik moleküler türlerin kompleks

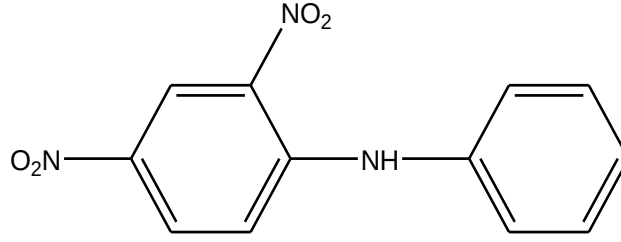
karışımıdır. Kükürt boyalar genel olarak tekstilde selülozik malzemelerin veya selülozik elyafların sentetik elyaflarla karışımlarının boyanmasında kullanılır. Ancak deri, ipek ve kâğıdın özel uygulamalarla boyanmasında sınırlı miktarlarda kullanılır. Kükürt boyalar, tüm boya maddesi sınıflarının en koyu renk yelpazesine sahiptir, ışığa dayanıklı, yıkanabilir ve ucuzdur. Bu özellikler uygulama kolaylığı ile birlikte, kükürt boya kullanımının yaygın olmasına sebep olur. Asit sarısı boyar maddesi kükürt boyalara örnek olarak verilebilir (Şekil 2.17) [64].



Şekil 2.17. Asit sarısı boyar maddesi

2.4.1.6. Nitro ve Nitrozo Boyalar

İlk nitro boyalar, yün ve ipek gibi doğal hayvan liflerinin boyanmasında kullanılan asit boyalardır. Bu boyalar, aromatik bir sistem aracılığı ile elektron veren bir grupta konjüge edilmiş bir ya da daha fazla nitro veya nitrozo grubuna sahiptir. Nitrozo bileşikleri boyama özelliğine sahip değildir, fakat pigment olan veya başlangıç bileşiği hidrofilik gruplar taşırsa, asit boyaları olan metal kompleksleri oluşturabilirler. Bu boyalara dispers sarısı örnek olarak verilebilir (Şekil 2.18). Bu boyalar küçük moleküler yapılarıyla ilgi çekseler de ticari öneme sahip değildir [62].



Şekil 2.18. Dispers sarısı boyar maddesi

2.4.2. Uygulama Yöntemlerine Göre Boya Sınıfları

2.4.2.1. Direkt (Doğrudan) Boyalar

Direkt boyalar, suda çözünen boyalardır, selüloz liflerine kolayca uygulanır ve en büyük boya grubunu oluşturur. Direkt boyalar selülozik liflere, elektrolit içeren sulu boya banyosunda uygulanır ve bu boyalar anyonik boyalar olarak tanımlanır. Direkt boyaların, isimlerinden de anlaşılacağı gibi boyama prosedürleri oldukça basittir. Ürünler banyoya gider ve bunu çözünmüş boyalar izler. Banyo daha sonra yavaş yavaş, genellikle kaynamaya kadar ısıtılır ve tuz eklenmesi boyamayı aktive eder. Bu sınıftaki boyaların çoğu, bazı stilbenler, ftalosiyeninler ve oksazinler ile birlikte poliazo bileşiklerdir. Diğer boya sınıflarına kıyasla doğrudan boyalar, genel bir kural olarak, boya agregasyonu ve fibere olan sağlamlığı arttıran yüksek molekül kütlesine sahiptir. Suda çözünürlük genellikle sülfonasyon ile sağlanır [65].

2.4.2.2. Reaktif Boyalar

Reaktif boya molekülleri, uyumlu bir lif grubu ile kovalent bağ oluşturabilen bir veya daha fazla grup içerdiği için diğer boya sınıflarından farklıdır. Yani bu boyalar, selülozun hidroksi grubu ile reaksiyona girmelerini sağlayan bir reaktif gruba sahiptir. Reaktif gruplar -NH-, -CO- ve SO₂- gibi bir köprü grubu aracılığıyla kromofora bağlanır. Doğrudan boyalarda olduğu gibi, çözünürlük genellikle moleküle en az bir sülfonik asit grubu eklenerek sağlanır. Uygulama tekniğine göre reaktif boyalar alkali kontrollü, tuz kontrollü ve

sıcaklık kontrollü boyalar olarak sınıflandırılabilir. Kendine has parlaklıkları ve renk çeşitliliği nedeniyle oldukça ilgi çekicidirler [66].

2.4.2.3. Dispers Boyalar

Dispers boyalar genellikle azo, antrokinon, nitro grupları içerir ve bunlar genellikle ince sulu dispersiyonla uygulanan naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik elyaflar gibi hidrofobik esaslı, suda çözünmeyen boyalardır. Boyama işlemi genellikle sabitlenmemiş boyada lekelenmeyi önlemek için indirgenme ile takip edilir. Boyama işlemi sırasında, çözelti içerisindeki boya molekülleri elyaflara bağlanır ve daha sonra dispersiyona tabi tutulan boya molekülleri, düşük çözünürlüklerine rağmen çözeltiye aktarılır [67].

2.4.2.4. Vat (Kazan) Boyalar

İndigo bilinen en eski boyalardan biridir ve yaklaşık 4000 yıldır kullanılan doğal bir vat boyadır. Kazan boyalar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Alkali çözeltideki kimyasal indirgeme, pigmenti suda çözünür löko formuna dönüştürdüğü için boya olarak adlandırılırlar. Kazan boyalar yıkamaya karşı solmaz ve ışığa karşı dayanıklıdır. Bu boyalar, Van Der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı ile selüloz moleküllerine tutunur. İndirgenmiş boya elyafın içine yayıldıktan sonra oksitlenir ve tekrar çözülmez hale gelir. Vat pigmentinin elyaf içinde suda çözünmemesi yıkama sırasında boya vermemesine yol açar. Yüksek maliyetlerine rağmen, hafif veya klorlu ağartıcı gibi diğer çevresel etkilere karşı çok iyi dirençleri, zorlu uygulamalar için tercih edilen boya sınıfı haline getirmektedir. Karmaşık uygulama işlemlerinden ve buna bağlı olarak birçok tekstil boyahanesinde teknik bilgi eksikliği nedeniyle kullanımları azalmıştır. Vat boyaların çoğu indigoid veya antrakinondur ve genellikle beş ile on aromatik halkaya sahiptir. En önemli özellikleri karbon atomuna çift bağlı oksijen atomudur. Kuvvetli bazik şartlarda oksijen indirgenir ve suda çözünür löko vat iyonu oluşur [66].

2.4.2.5. Asit Boyalar

Asit boyalar organik sülfonik asitlerdir. Ticari olarak temin edilebilen formları genellikle suda çözünürlüğü yüksek olan sodyum tuzlardır. Asit boyalar çoğunlukla poliamid, yün, ipek, akrilik ve polipropilen lifler, pamuk, suni ipek, polyester ve normal akrilik gibi lif türlerinde kullanılır. Genellikle boyar maddenin kimyasal yapısına bağlı olarak ışık ve yıkamanın etkisiyle kendine has bir parlaklık gösterir. Asitliği en yüksek boyalar sülfonik asit tuzlarıdır ve azo, antrakinin, trifenilmetan, nitro ve nitrozo kromofor grupları içerirler [68].

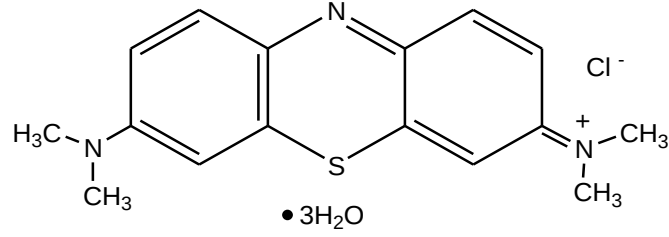
2.4.2.6. Katyonik (Bazik) Boyalar

Bazik boyalar olarak da bilinen katyonik boyalar, genellikle amonyum katyonundan kaynaklanan pozitif yüke sahiptir. Suda çözünen katyonik boyalar kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylonlar ve modifiye poliestere uygulanır. Orijinal ipek, yün ve mordanlanmış pamukta kullanılır. Katyonik boyalar suda çözünür ve çözeltiye renkli katyonlar verir. Bu boyalar asit veya direkt boyalarla birlikte uygulanmaz, çünkü çökmeler meydana gelebilir. Katyonik boyalar çoğu elyafı az renk verme özelliğine sahiptir. Bunun yanı sıra katyonik boyalar akrilik elyaflarda, (bazı kovalent bağlardan kaynaklanan) nispeten daha iyi bir renk verme özelliği gösterir. İsimlerini boya moleküllerinin suda ayrışmasından ve katyon boyanın renkli kısmında olduğu için bu şekilde almıştır. Elyafı anyonik kısımlar varsa, boya kovalent bir bağ oluşturmak için bu kısımları çeker. Anyonik bölgeler, lif çeşitliliğine göre değiştiği için katyonik boyaların dayanıklılığı da değişkendir [69].

2.4.2.7. Metilen Mavisi

Dimetilanilinden elde edilen katyonik bir boya çeşididir. Bilhassa keten, kenevir ve jüt gibi yumuşak nebati lifleri boyamada kullanılır. Kağıt, deri, ahşap, ipek, yün boyamada, resim ve mürekkep boyalarında da yaygın olarak kullanılan boyar maddelerden biridir. Metilen mavisinin insan sağlığına olumsuz birçok etkisi vardır. Boyaya maruz kalan bireylerde mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, kusma, kalp ritminde değişiklik, sarılık, kol-bacak

felci ve doku kangreni şikayetleri görülebilir [70-72]. Metilen mavisinin yapısal formülü Şekil 2.19 ve bazı kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.19. Metilen mavisı boyar maddesi [72]

Çizelge 2.1. Metilen mavisinin bazı kimyasal özellikleri

ÖZELLİK	MB
Molekül kütlesi	320 g/mol
Molekül hacmi	241.9 cm ³ /mol
Molekül çapı	0.8 nm
Molekül genişliği	1.43 nm
Derinliği	0.61 nm
Kalınlığı	0.4 nm

MB, özellikle biyolojik bozunmaya dirençli bir boyar maddedir. Her ne kadar TiO₂ esaslı fotokatalizörlere göre çok sayıda fotokatalitik MB degradasyonu bildirilmiş olsa da çalışmaların çoğu UV ışınması altında yapılmıştır. Ayrıca bu yöntemlerdeki katalitik verimlilik TiO₂ bazlı fotokatalizörlerin ışık emme özellikleri ile sınırlıdır. Bugüne kadar görünür ışık ışınması altında MB boya bozunması üzerine sadece birkaç çalışma bildirilmiştir [73].

Literatürde MB bozunması ile ilgili sayısız araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları özetlenmektedir. Zulmajdi ve arkadaşları, güneş ışığında atık suyun fotodegradasyonu için uygun olan TiO₂ nanopartiküllerinin UV ışık ışınması altında fotokatalitik oksidasyonu üzerine MB'nin sulu çözeltilerden ayrışması incelenmiştir. Çözeltideki TiO₂

nanopartikülleri MB molekülleri tarafından iyi bir şekilde kaplandığında, optimum fotokatalitik bozunma hızı elde edilmiştir. Bu ayrıca MB-TiO₂ moleküler etkileşimlerinin foto kaynaklı oksidasyon ve indirgemedede anahtar rol oynadığı ve fotokatalitik bozulmaya yol açan bir durum olduğu gösterilmiştir [74]. Houas ve arkadaşları, MB'nin bozunmasını TiO₂/UV fotokatalitik oksidasyonunu sulu heterojen süspansiyonlarda incelemiştir. Rengin hızlı bir şekilde giderilmesinin yanı sıra, TiO₂/UV bazlı fotokataliz ile, boyanın tamamen CO₂, NH₄⁺, NO₃ ve SO₄²⁻ moleküllerine dönüştüğü gözlemlendi. Ayrıntılı bir bozunma yolu, ara ürünlerin, özellikle ardışık hidroksilasyonların aromatik halka açıklığına yol açan aromatiklerin dikkatli bir şekilde tanımlanmasıyla belirlenmiştir. Bu sonuçlar, TiO₂/UV fotokatalizin, tekstil endüstrisinde seyreltik atık suların arıtılması için bir yöntem olarak tasarlanabileceğini göstermektedir. [75]. Bu çalışmada eş zamanlı adsorpsiyon ve foto parçalanma yöntemleriyle, pektin-CuS nanokompozit (PCSNC) kullanılarak metilen mavisi bozulması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Pektin bazlı nanokompozitin adsorpsiyon kapasitesi, nanopartiküllere bağlandıktan sonra pektin yüzeyindeki diğer serbest fonksiyonel grup nedeniyle daha yükseldi. Eşzamanlı adsorpsiyon ve foto parçalanma işlemi (A+P) ile, adsorbe edilmiş boya molekülleri hızlı bir şekilde tahrip oldu. COD kaldırma işlemi, PCSNC/A+P işlemi kullanılarak 10 saatte gerçekleştirildi. CSNP ile kıyaslandığında, pektin-CuS nano kompozit, MB bozulması için daha fazla bozunma etkinliği ve yeniden kullanılabilirliği göstermiştir [76]. N-GQD'ler başlangıç olarak sitrik asit ve etilen diamin ile hidrotermal yolla sentezlenip, 24 saat boyunca TiO₂ nanoparçacıklarıyla basit bir şekilde karıştırılarak N-katkılı grafen kuantum noktaları N-GQD/TiO₂ nanokompozitler sentezlendi. Sentezlenen bu nanokompozit MB gideriminde kullanıldı. N-GQD'lerin, TiO₂'nin fotokatalitik davranışı üzerinde fotodegradasyon için ortak katalizör olarak mükemmel bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. N-GQD'lerin TiO₂ nanoparçacıklarıyla birleştirilmesiyle, TiO₂'nin UV ışığında MB fotodegradasyon verimi % 40'dan % 85'e çıkarılmıştır. [77]. Tek boyutlu V₂O₅ çubukları iki boyutlu grafen tabakaları üzerine basit ve etkili bir çözelti karıştırma yöntemi ile modifiye edilerek G-V₂O₅ nanokompoziti sentezlenmiştir. G-V₂O₅ nanokompozitin

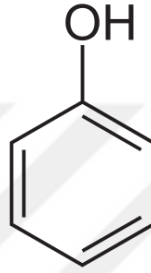
fotokatalitik aktivitesi, UV ve görünür ışık kaynaklarına kıyasla doğrudan güneş ışığı ışımasıyla MB üzerinde incelenmiş ve güçlü bir bozulma etkinliği göstermiştir [78]. Hazır alınan mezoz silika MCM-41'in gözenek sistemi içinde stabilize edilmiş nanoboyutlu manyetik demir okside dayalı katalizörler hazırlanmıştır. Manyetik $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ nanokompozitlerin katalitik aktivitesi ultrason destekli fenton benzeri bir işlem kullanılarak, sulu MB çözeltisinin degradasyonunda kullanıldı. $\text{US-H}_2\text{O}_2\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ nanokompozitin MB'nin parçalanmasında etkili olduğu ve boyaların atık sudan uzaklaştırılmasında yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlendi [79]. Üçlü bir $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{CdO}$ nanokompozit, termal ayrışma yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{CdO}$ nanokompozit, ikili ZnO/Ag ve ZnO/CdO nanokompozitleriyle karşılaştırıldığında metil turuncu ve metilen mavisinin parçalanması için görünür ışık altında üstün fotokatalitik aktivite sergilemiştir [80].

2.5. Fenol ve Türevleri

Boyaların yanı sıra, su kaynaklarında ve endüstriyel atık sularda fenol ve türevlerinin varlığı, endişe veren bir başka sorundur. Suda çözünebilen bu tehlikeli fenolik bileşikler, ev ve endüstriyel faaliyetler yoluyla sürekli olarak çevreye yayılır. Dünya üzerindeki tüm canlılar için ciddi toksikolojik bir risk oluşturur.

Fenolik bileşikler, aromatik halkaya bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubu olan aromatik bileşiklerdir. Bu bileşikler genellikle petrol rafinerileri, kimyasal sentez, plastik, kok bitkileri, boyalar, kağıt hamuru ve kâğıt, tekstil ürünleri, deterjanlar, farmasötikler, ayrıca pestisitler ve herbisitlerin sentezi gibi çeşitli endüstrilerden tahliye edilen atık sularda bulunur. Alg salgılaması, lignin dönüşümü, tanen ve flavanoid hidrolizi ve düşük konsantrasyonda nemlendirme işlemleri gibi sulu ortamda gerçekleşen doğal olaylardan fenolik bileşikler ortaya çıkar [81]. Karbon asidi olarak da isimlendirilen fenolü, ilk kez Alman kimyacı Runge 1834 yılında kömür katranından izole etmiştir. Fenoller (hidroksi benzen), hem doğal hem de sentetik olarak üretilen aromatik bir bileşiktir [82]. Aromatik halkaya doğrudan bağlı -OH grubuna sahiptir (Şekil

2.20). -OH grubunun varlığından dolayı alkol ailesine aittir ve aslında bu ailenin en basit aromatik üyesidir. Ancak alkollerden daha güçlü hidrojen bağları oluştururlar. Fenol C_6H_5OH formülüne sahiptir. Düşük erime noktasına sahip olan fenol, erimiş halde berrak ve renksizdir. Oda sıcaklığında sıvıdır. Su ile karışabilirliği sınırlıdır, 68.4 °C'nin üzerinde tamamen karışabilir. Fenolün erime ve donma noktaları su ile oldukça azalır. Saf fenol dezenfektan kokulu beyaz kristal bir katıdır ve hafif keskin kokuya sahiptir.



Şekil 2.20. Fenolün kimyasal yapısı

Dünyadaki fenol bileşiklerinin yıllık üretimi yaklaşık 50.000 tondur. Toksik bir bileşiktir ve doğal sularda izin verilen konsantrasyon sınırı 0.001 mg/L'dir (10-2 μ M). Doğal su kaynaklarına endüstriyel atıklarla girebilen toksik etkisi olan fenol, su ekosisteminde mutlaka takip edilmelidir [83-84]. Fenollere maruz kalma solunum yollarını, gözü ve cildi aşındırır. Derinin fenollere tekrar tekrar veya uzun süre maruz kalması, fenolün erimesi ve yakıcı özellikleri nedeniyle dermatite ve hatta ikinci ve üçüncü derece yanıklara neden olur [81].

Organik sıvıların oksidasyonu için çok sayıda araştırma yapılmasına karşın sulu ortamlardaki organik bileşikler için nispeten az sayıda araştırma yapılmıştır. Bazı makaleler fenol çözeltilerinin geçiş metal oksitleri üzerindeki oksidasyonunu ele alırken, bazıları ise asil metal destekli katalizörlerin kullanımına odaklanır.

Literatürde fenol oksidasyonunda kullanılan bazı katalitik sistemler Çizelge 2.2'de listelenmiştir. Belirtilen çalışmalarda geçiş metal oksitler kullanılarak fenolün oksidasyonu incelenmiştir [85].

Çizelge 2.2. Fenol degradasyonunda kullanılan etkin katalizörler ve reaksiyon koşulları

Katalizör	Fenol Bozunumu (%)	Koşullar
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	100	T: 130 °C, P _{O2} : 0.3; 0.56 MPa, 1-2 sa
ZnO-CuO-C- Al ₂ O ₃	100	T: 130 °C, P _{O2} : 0.5 MPa, 40 dk
Bimetalik katalizörler CuO-CoO; CuO-Fe ₂ O ₃ ; CuO-MnO; CuO-ZnO	>80; 50; 20-30	T: 140 °C, P _{O2} : 900 KPa, 0-6 sa; 24 sa; >96sa
Sol-jel yöntemiyle hazırlanan CuO-CeO ₂	100	T: 150 °C, P _{O2} : 0.73 MPa; 30dk
CeO ₂ / γ-Al ₂ O ₃	≈100	T: 180 °C, P _{O2} : 1.5 MPa; 2sa
Cu destekli CeO ₂ / γ-Al ₂ O ₃	≈100	T: 180 °C, P _{O2} : 1.5 MPa; 1sa
Al-Fe destekli kil (katalizör yükleme 6.6 g/L, fenol kons.: 500 ppm)	100	T: 130 °C, P _{hava} : 1.5 MPa; 100dk
Fe/Aktif karbon	>80	T: 114 °C, P: 8atm
Ticari aktif karbonlar	≈100	T: 160 °C, P _{O2} : 16 bar
Çok duvarlı nanotüpler	100	T: 160 °C, P _{O2} : 2 MPa; 2sa

2.6. Atık Su Arıtma Yöntemleri

Çevreye ve insanlara zararlı, doğal yollarla parçalanması zor olan boyalar ve fenolik bileşikler gibi toksik kirleticiler endüstriyel atık sularda sıklıkla bulunur. Bu atık suları temizlemek için membran filtrasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, fenton ayırıcı, koagülasyon ve kimyasal oksidasyon gibi kullanılan yöntemler geleneksel yöntemlerden bazılarıdır. Bu yöntemler çoğu kalıcı organik kirleticilerde çok etkili olmayabilir. Ayrıca, bu yöntemlerin büyük ölçekli uygulamalarında yer alan pahalı ekipmanlar nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle, atık su kaynaklarından yüksek derecede toksik bileşiklerin uzaklaştırılması için verimli katalitik maddelerin kullanılmasının araştırılması önemlidir. Yarı iletken heterojen fotokataliz, sudaki veya havadaki organik kirleticileri kontrol etme potansiyeline sahip popüler bir tekniktir. “İleri Oksidasyon İşlemi (AOP)” olarak da bilinen bu işlem, boyalar ve fenolik bileşikler gibi kirleticilerin oksidasyonu için uygundur [86].

2.6.1. Membran Filtrasyon Yöntemi

Atık suların membrandan temizlenebilmesi için, basınç, elektrik gibi dışardan uygulanan kuvvetler gereklidir. Boyar madde gideriminde diğer yöntemlerden farklı olarak ortamın sıcaklığına karşı dirençli olma gibi özelliğe sahip önemli bir yöntemdir. Bu metot atıkların arıtımında, konsantre edilmesinde, en önemlisi sürekli şekilde boyar maddeleri atık sudan ayırabilmesi ile bilinir. Membran ayırma prosesleri son yıllarda oldukça geliştirilmiştir. Bu sistemler termal ayırma sistemlerine göre daha az enerjiye ihtiyaç duyulması, proses suyunun geri kazanımı, sudaki minerallerin geri kazanılabilmesi, farklı sürekli proseslere uyum sağlaması, geniş pH ve sıcaklık değerlerinde çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Fakat dezavantajı yüksek yatırım gerektirmesidir [87].

2.6.2. İyon Değişimi

Boyar maddelerin farklı kimyasal yapıları bu tekniğin kullanımında etkilidir. Anyonik ve katyonik boyar madde gideriminde kullanılır. Tekniğin en önemli avantajı geri kazanım esnasında adsorban kaybı olmamasıdır. Dezavantajı ise geri kazanım için kullanılan organik solventlerin pahalı olmasıdır. Tüm boyar maddelerin uzaklaştırılamaması da bu metodun kullanımını sınırlamaktadır [88].

2.6.3. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tekniği yüksek verim sağladığı ve adsorban maliyeti düşük olduğu için atık suların temizlenmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Zor temizlenen kirleticilerin uzaklaştırılmasında katı adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon teknikleri yaygın olarak kullanılır. Bu tekniğin dezavantajı kullanımındaki zorluklar ve uzun bekleme süresidir. İşlemden sonra atık adsorbanlar, yani boyar madde içeren odun parçaları yakılarak enerji

eldesinde kullanılabilir. Sıcaklık, pH, adsorplayıcının özellikleri, adsorplanan madde, çözücü özellikleri ve polarite adsorpsiyonu etkileyen faktörlerdir [89].

2.6.4. Fenton Ayıracı

Çevreye ve canlılara zarar veren atık suların arıtılmasında fenton ayıracı yöntemi kullanılır. Bu arıtım yönteminde atık sudaki, suda çözünebilen veya çözünemeyen boyar madde kirlilikleri birbirine bağlanarak dibe çöker ve böylece ortamdan uzaklaştırılır. Bu giderim tekniği asit, direkt, vat, mordan ve reaktif boyar madde içeren atık sulara uygulanabilir. Bu yöntem yaygın kullanılmaz, çünkü işlem sonunda çamur oluşur ve bu çamurun temizlenmesi için ek işlemler ve maliyet gerekir. Ayrıca bu sistem için çökme kapasitesi önemlidir [90].

2.6.5. Koagülasyon

Demir (II) sülfat ve demir (III) klorür ilavesiyle direkt boyaların atık sulardan uzaklaştırılmasını sağlayan yöntemdir. Fakat asit boyaların gideriminde yüksek oranda demir sülfat ve demir klorür maliyeti bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasını engeller. Optimum pıhtılaşma konsantrasyonu çözeltide boyanın statik yüklenmesine bağlıdır ve pıhtılaşmanın bir parçası olarak oluşan çamuru geri çekme maliyetlidir [91].

2.6.6. Kimyasal Oksidasyon

Bu yöntem, kimyasal yollarla en yaygın kullanılan dekolorizasyon yöntemidir. Yaygın olması uygulamanın basitliğinden kaynaklanmaktadır. Ana oksitleyici ajan genellikle hidrojen peroksittir. Bu ajanın, örneğin ultraviyole ışık gibi bazı yollarla aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Pek çok kimyasal dekolorizasyon metodu, H_2O_2 'nin aktive olmasına bağlı olarak değişmektedir. Kimyasal

oksidasyon, boyayı, boya içeren maddelerden, boya moleküllerinin aromatik halka parçalanmasıyla sonuçlanan oksidasyon ile giderir [90].

2.6.7. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP)

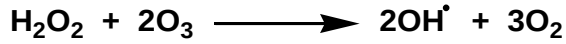
Organik bileşiklerin çoğu geleneksel kimyasal ve biyolojik işlemlere karşı dirençlidir. Bu nedenle diğer yöntemler, geleneksel kimyasal, biyolojik ve klasik fiziko-kimyasal işlemlere alternatif olarak incelenmektedir. Bunlardan İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP) yakın gelecekte en iyi seçeneği oluşturacaktır.

AOP'ler, esasen hedef kirleticinin veya kirletici bileşiğin yok edilmesine neden olan mekanizmalar içindeki hidroksil radikalının (-OH) aracılığına dayanan sulu faz oksidasyon işlemleri olarak tanımlanmıştır. İleri oksidasyon prosesleri ozon, ultraviyole ışık, ozon ile birlikte ultraviyole ışık (O_3/UV), ozon ile birlikte hidrojen peroksit (O_3/H_2O_2), hidrojen peroksit ve ultraviyole ışık (UV/H_2O_2), fenton reaktifi ve fotokataliz, ultraviyole ışık (UV) ve oksijen ile birlikte titanyum dioksit (TiO_2) gibi kombinasyon halinde kullanılan kirletici arıtma prosesleridir.

Hidroksil radikalleri aşırı derecede kararsız ve reaktiftir. Hidroksil radikalının kararsız ve reaktif bir tür olduğu göz önüne alındığında, kimyasal ya da fotokimyasal reaksiyonlarla sürekli “yerinde (in situ)” üretilmesi gerekir. Bu radikalleri elde etmek için kullanılan prosesler aşağıda açıklanmaktadır [92].

O_3 : Oksitlenme olayının iki farklı yolla gerçekleştiği düşünülür. Ozon ve çözülmüş bileşik arasındaki reaksiyon (direkt yol) ve ozon parçalanmasıyla üretilen hidroksil radikali ile çözülmüş bileşikler arasındaki reaksiyon (radikal yolu) [93].

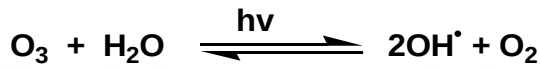
O_3/H_2O_2 : Bu sistemde hidroksil radikalleri, ozon ve hidrojen peroksit arasındaki etkileşimle radikal-zincir mekanizması tarafından üretilir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir:



Bu yöntemin etkinliği UV radyasyonu eklenerek arttırılabilir [94].

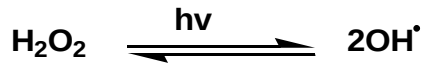
UV: Bu yöntem, uyarılmış durumlara geçebilen ve reaksiyonları teşvik etmek için yeterli zamana sahip reaktif moleküller tarafından, radyasyon ile enerji sağlanmasına dayanmaktadır [95].

UV/O₃: Bu yöntemde, UV ışınımı tarafından sağlanan enerji O₃ ile etkileşime girer ve şu reaksiyonu oluşturur;



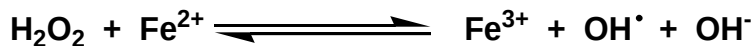
Bu yöntemde ozon ve UV radyasyonu arasında ayrıca yüksek sinerjik bir etki olduğu belirtilmiştir [96].

UV/H₂O₂: 400 nm'den daha düşük bir dalga boyuna sahip radyasyon H₂O₂ molekülünü fotolize edebilmektedir. Hidrojen peroksitin fotolizi için kabul edilen mekanizma, absorbe edilen radyasyon başına molekülün iki OH• radikaline dönüşerek parçalanmasıdır [95]. Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



O₃/UV/H₂O₂: Bu yöntem, kirleticilerin hızlı ve tam mineralizasyonunu sağlayan çok güçlü bir yöntemdir. Yüksek kirli atık sular için en etkili arıtma yöntemi olarak kabul edilir. Bu yöntemle de OH• radikali oluşur [95].

Fenton Reaktifi: Bu yöntem, hidrojen peroksit ve demir (II) tuzları arasındaki reaksiyon sonucu hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanır [97]. Asidik ortamda OH radikalinin oluşumuna ait reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Fotokataliz: Bir yarı iletken ile UV radyasyonu arasındaki etkileşim, yarı iletken yüzeyinde elektron boşluk çiftleri oluşturur. Bu yüklü noktalar hem

organik bileşiklerle hem de suyla reaksiyona girer. İlk durumda, redoks reaksiyonları organik bileşiğin parçalanmasından sorumluyken, sonraki durumda hidroksil radikalleri üretilir ve bu radikaller organik bileşik ile tepkimeye girer. Fotokatalizde en yaygın kullanılan yarı iletken TiO_2 'dir [98].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Mangan(II) asetilasetonato ($\text{Mn}(\text{acac})_2$), trifenilfosfin (TPP, % 99), oleilamin (OAm), disiklopentadien (BHT)-(DCPD), Pluronik L121, Grubbs ikinci nesil katalizörü ($(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$), potasyum peroksimonosülfat ($2\text{KHSO}_5\cdot\text{KHSO}_5\cdot\text{K}_2\text{SO}_4$, okzon), fenol (% 99), hidrojen peroksit (% 30, H_2O_2), etanol (% 99.8), metanol (%99.8) ve toluen (% 99.9) Sigma-Aldrich firmasından, metilen mavisi (MB) (ekstra saf) Riedel-De Haen firmasından temin edildi ve saflaştırılmadan kullanıldı.

3.2. Analiz Yöntemleri

Örneklerin Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi (FT-IR) analizleri Bruker marka Vertex 70V model cihazda MIR bölgede $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığında yapıldı. Sentezlenen nanopartikül, poliHIPE ve nanokompozitlerin BET (Brunauer, Emmet ve Teller) yüzey alanları Quantachrome Corporation Autosorb-6 cihazıyla belirlendi. Örneklerin yüzey morfolojileri 5 nm kalınlığında altın–palladyum ile kaplanarak, 1.2 nm çözünürlüklü Quanta 400F field emission (alan emüsyon) taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi. Sentezlenen nanopartikül, poliHIPE ve nanokompozitler etanolle süspanse edilerek homojenizatörde karıştırıldı. Karışım ölçüm yapılacak plakalara konularak geçirimli elektron mikroskobuna (TEM) yerleştirildi. TEM analizleri lantan hekzaborür (LaB_6) elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI TEM Tecnai G² Spirit Biotwin yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu (CTEM) ile yapıldı. XRD difraktogramları Rigaku Ultima-IV X-ışını difraktometresi ile elde edildi. Sentezlenen poliHIPE ve nanokompozitlerin ^{13}C CPMAS katı-hal NMR spektrumları, Bruker Superconducting FT.NMR Avance TM 300 MHz WB spektrometresi ile alındı. Sentezlenen nanokompozitlerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri TA marka DSC Q2000 model cihazda ısıtma-soğutma programı kullanılarak yapıldı. Analizler 5 °C/dk hızında N_2

atmosferinde, 25-300 °C aralığında gerçekleştirildi. Sentezlenen nanokompozitlerin termogravimetrik analizleri (TGA) N₂ gazı varlığında, TA marka TGA Q500 model cihaz ile 10 °C/dk ısıtma hızında ve 25-600 °C sıcaklık aralığında yapıldı. Elementel analizler LECO CHNS-932 marka cihazla yapılmıştır. Nanokompozit içindeki mangan miktarı PerkinElmer DRC2 induktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresiyle (ICP-MS) belirlendi. Sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitelerinin değerlendirilmesi ve çözeltilerdeki MB/fenol derişimlerinin belirlenmesi için, Shimadzu UV-1800 spektrofotometresi ile UV-Vis absorpsiyon spektrumları alındı.

3.3. Sentezler

3.3.1. Mn₃O₄ Nanopartikül Sentezi

Mn₃O₄ nanopartiküller iki sentez yöntemi kullanılarak hazırlandı.

İlk yöntem ile Mn₃O₄ sentezinde başlangıç maddesi olarak 0.3 g (1 mmol) Mn(acac)₂, çözücü olarak 1.88 ml (4 mmol) OAm ve yüzey aktif madde olarak 1.77 g (6.7 mmol) TPP kullanılmıştır. Mn(acac)₂ ve OAm geri soğutucu altında 140 °C'de 1 saat karıştırıldı. Karışıma TPP eklenerek sıcaklık 240 °C'ye çıkarıldı ve 1 saat bu sıcaklıkta karıştırılıp, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oluşan Mn₃O₄ nanopartiküller safsızlıklardan arındırılmak için etanol ile (3x20 ml) yıkandı. 30 °C'de 1 gece vakum etüvde kurutuldu. Bu yöntemle sentezlenen Mn₃O₄ nanopartiküllere NP1 kodu verildi. Katalitik uygulamalarda kullanılan tüm Mn₃O₄ nanopartiküllerin sentezi bu şartlar altında gerçekleştirildi [16,99].

İkinci yöntemde 0.301 g (1.19 mmol) Mn(acac)₂ ve 10.86 g (28.44 mmol, 13.35 ml) OAm ve 0.21 g (11.85 mmol, 0.21 ml) H₂O geri soğutucu altında 220 °C'de 9 saat karıştırıldı. Karışım 10 dk santrifüj edildi. Çöken kısım üzerine 10 ml DCM eklenerek sonikatörde 10 dk karıştırıldı ve tekrar santrifüj edildi. Oluşan Mn₃O₄ nanopartikülün üzerine 40 ml etanol eklenerek yıkama işlemi (4-5 defa) yapıldı. Oluşan ürün 30 °C'de vakum etüvde 24 saat

kurutuldu. Bu yöntemle sentezlenen Mn_3O_4 nanopartiküllere NP2 kodu verildi [100].

3.3.2. P(DCPD)HIPE Sentezi

PoliHIPE hazırlanmasında sürekli organik faz olarak 6.7 ml (50 mmol) DCPD, 0.67 ml yüzey aktif madde (Pluronic L121, hacimce % 10) ve porozite hacimce % 80 olacak şekilde iç faz olarak 26.8 ml deiyonize su, başlatıcı olarak 2.84 mg (3.35×10^{-3} mmol) Grubbs ikinci nesil katalizörü ($(H_2IMes)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$, mol %0.00067) kullanıldı. Sürekli organik faz üç boyunlu balona konularak mekanik karıştırıcı ile 400 rpm'de karıştırılırken, iç faz damla damla 1 saat boyunca karışıma eklendi. İç faz bitince 1 saat daha karıştırılıp 1ml toluende çözülmüş Grubbs ikinci nesil katalizörü eklenip 3 dk karıştırıldı. Emülsiyon cam kaba alınıp 80 °C'de etüvde 4 saat bekletildi. Elde edilen poliHIPE jilet uçla kesilerek selüloz kartuşa konuldu ve Soxhlet sisteminde etanol ile 24 saat süre ile yıkandı. Elde edilen malzemeler 30 °C'de vakum etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutuldu. PoliHIPE malzeme H1 olarak adlandırıldı.

3.3.3. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Nanokompozit Sentezi

Nanokompozit sentezinde, sürekli organik faz olarak 6.7 ml (50 mmol) DCPD, 0.3 g (monomerin ağırlıkça % 5'i) Mn_3O_4 nanopartikül, 0.67 ml yüzey aktif madde (Pluronic L121, hacimce % 10) ve porozite hacimce % 80 olacak şekilde iç faz olarak 26.8 ml deiyonize su, başlatıcı olarak 2.84 mg Grubbs ikinci nesil katalizörü ($(H_2IMes)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$; mol % 0.0067) kullanıldı. Sürekli organik faz ve Mn_3O_4 üç boyunlu balona konularak mekanik karıştırıcı ile 400 rpm'de 10 dk karıştırıldıktan sonra, iç faz damla damla 1 saat boyunca karışıma eklendi ve 1 saat daha karıştırıldı. Karışıma 1 ml toluende çözülmüş Grubbs ikinci nesil katalizörü eklenerek 3 dk karıştırıldı. Emülsiyon cam bir kaba alınıp 80 °C sıcaklığa ayarlanan etüvde 4 saat bekletildi. Elde edilen nanokompozit jilet uçla kesilerek selüloz kartuşa konuldu. Malzeme

Soxhlet sisteminde etanol ile 24 saat yıkandı. Elde edilen malzemeler 30 °C'de vakum etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutuldu. Örnekler FTIR, XRD, SEM, BET ve TGA analizleri ile karakterize edildi.

Yüzey aktif madde ve nanopartikül miktarının değişimi ile hazırlanan emülsiyonlara ait parametreler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Nanopartikül miktarının nanokompozit malzemelerin özellikleri üzerine etkilerini incelemek için yüzey aktif madde miktarı sabit tutulup, sürekli organik faz miktarının ağırlıkça % 1, % 5 ve % 10'u olacak şekilde Mn_3O_4 nanopartikül ilave edilerek, farklı miktarlarda nanopartikül içeren nanokompozit malzemeler hazırlandı. Nanokompozit malzemeler sırası ile H2, H3 ve H4 olarak isimlendirildi.

Çizelge 3.1. Emülsiyon bileşimleri

Örnek	Mn_3O_4 (g)	Mn_3O_4 (%)	Pluronic L121 (ml)
pDCPD 1w-5v	0.0661	1	0.335
pDCPD 10w-5v	0.661	10	0.335
pDCPD 1w-10v (H2)	0.0661	1	0.67
pDCPD 5w-10v (H3)	0.3305	5	0.67
pDCPD 10w-10v (H4)	0.661	10	0.67
pDCPD 0w-10v (H1)	-	-	0.67

m_{DCPD} : 6.6062 g, m_{kat} : 2.84 mg, m_{H_2O} : 26.8 ml.

3.4. Katalitik Uygulamalar

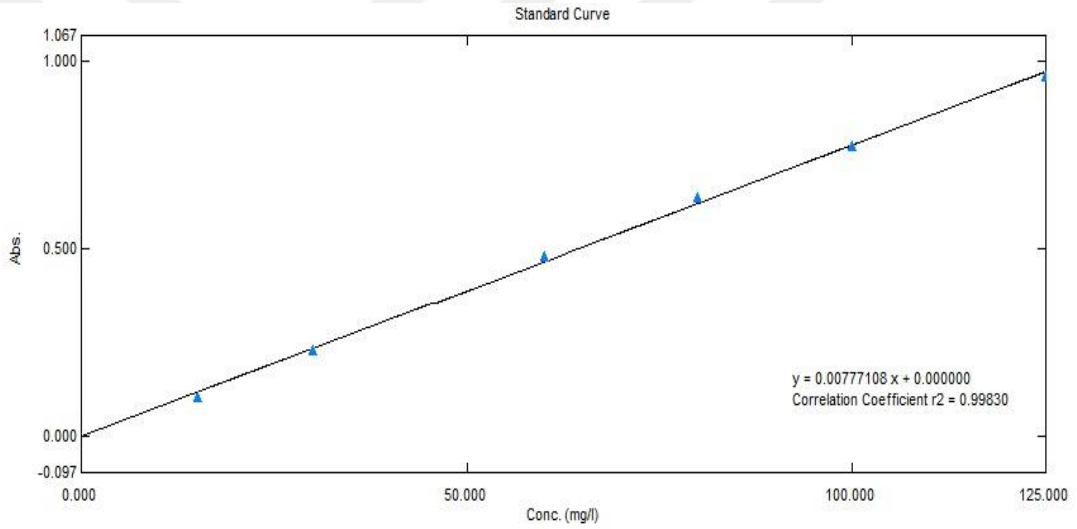
H3 kodlu % 5 Mn_3O_4 içeren nanokompozit ve NP1 kodlu Mn_3O_4 nanopartiküllerin MB ve fenol giderimlerindeki katalitik etkinlikleri incelendi.

3.4.1. Metilen Mavisinin Katalitik Oksidasyonu

Sentezlenen Mn_3O_4 nanopartikül ve nanokompozitin H_2O_2 varlığında MB'nin sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon reaksiyonlarındaki etkinlikleri araştırıldı. MB'nin başlangıç derişimi, katalizör yükleme miktarı, H_2O_2 ve sıcaklığın

katalitik reaksiyonlara etkisi detaylı olarak incelendi. MB'nin sulu çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu belirlemek için 200-800 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumu alındı ve maksimum absorbans 664 nm'de gözlemlendi (Şekil 4.23). Çözeltideki MB derişimini hesaplamak için UV-Vis spektrofotometresi ile 664 nm dalga boyunda ölçümler alındı.

Oksidasyon reaksiyonlarından kalan MB miktarı standart kalibrasyon grafiğı kullanarak belirlendi. 20-125 mg/L derişimlere sahip MB sulu çözelti hazırlanıp, çözelti 1 ml alınarak 25 ml'ye seyreltilti. Spektrofotometrik ölçümler alınarak standart kalibrasyon grafiğı oluşturuldu (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. MB analizi için oluşturulan standart kalibrasyon grafiğı

3.4.1.1. Başlangıç MB Derişiminin Katalitik Oksidasyona Etkisi

Derişimi belli olan (20-120 mg/L) 20 ml MB'nin sulu çözeltisine, 65 ml destile su, 15 ml % 30'luk H_2O_2 ve 25 mg nanokompozit malzeme eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon sırasında belirli sürelerde karışımdan 1 ml alındı, 25 ml'ye seyreltilti ve karışımdan 3 ml alınarak MB miktarları spektrofotometrik ölçümler ile belirlendi.

MB çözeltisinin başlangıç derişimleri 20, 40, 60, 80 ,100 ve 120 mg/L olacak şekilde değıştirilerek katalitik reaksiyonlar tekrarlandı. Katalizörün % MB giderim değeri aşığıdaki formül ile hesaplandı.

$$E(\%) = \frac{(C_o - C_n)}{C_o} \times 100$$

Burada C_o ; MB çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_n ; MB çözeltisinin n süresinde ölçülen konsantrasyonudur (mg/L).

3.4.1.2. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Katalizör Miktarının Katalitik Oksidasyona Etkisi

20 ml 100 mg/L MB çözeltisine 65 ml destile su, 15 ml % 30'luk H_2O_2 ve 5 mg nanokompozit eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon sırasında belirli zaman aralıklarında karışımından bir miktar alınarak UV analizleri yapıldı. Katalizör miktarları 15 mg, 25 mg, 35 mg ve 45 mg olacak şekilde değıştirilerek katalitik reaksiyonlar tekrarlandı.

3.4.1.3. Hidrojen Peroksitin Katalitik Oksidasyona Etkisi

Hidrojen peroksitin katalitik etkisini incelemek için, reaksiyonlar farklı koşullarda gerçekleştirildi.

- 100 mg/L MB 20 ml çözeltisi, 15 ml % 30'luk H_2O_2 ve 65 ml destile su,
- 100 mg/L 20 ml MB çözeltisi, 15 ml % 30'luk H_2O_2 , 65 ml destile su ve 25 mg Mn_3O_4 ,
- 100 mg/L 20 ml MB çözeltisi, 15 ml % 30'luk H_2O_2 , 65 ml destile su ve 25 mg $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$,

Aynı reaksiyonlar H_2O_2 'siz ortamda tekrarlandı.

3.4.1.4. Sıcaklığın Katalitik Oksidasyona Etkisi

80 °C'de 20 ml 100 mg/L MB çözeltisine 65 ml destile su, 15 ml % 30'luk H₂O₂ ve 25 mg katalizör eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon sırasında belirli sürelerde karışımdan alınarak UV analizleri yapıldı. Katalizör olarak sırayla Mn₃O₄ nanopartikülü (NP1) ve Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompoziti (H3) kullanıldı.

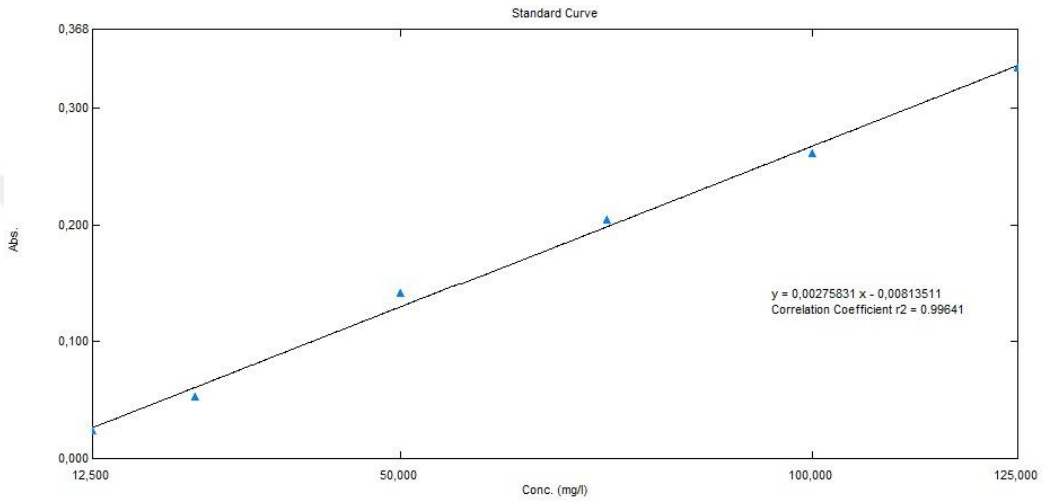
3.4.1.5. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE Katalizörünün MB'nin Katalitik Oksidasyonunda Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemek için katalitik reaksiyonlar tamamlandıktan sonra süspansiyonlar santrifüjlenip katalizörler ayrıldı. Saf su ile yıkanarak süzüldü ve kurutuldu. 20 ml 100 mg/L derişime sahip MB çözeltisine 65 ml destile su, 15 ml % 30'luk H₂O₂ ve 25 mg nanokompozit eklenerek, aynı şartlarda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda nanokompozitin aktifliği beş döngüde incelendi.

3.4.2. Fenolün Katalitik Oksidasyonu

Yapılan tüm katalitik deneyler, orbital çalkalamalı inkübatörde 400 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Sentezlenen Mn₃O₄ nanopartiküller ve nanokompozitlerin potasyum peroksimonosülfat varlığında fenol sulu çözeltilerinin katalitik oksidasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri araştırıldı. Fenol başlangıç derişimi, katalizör miktarı ve sıcaklığın, fenolün oksidasyon reaksiyonuna etkileri araştırıldı. Farklı derişimlerdeki sulu fenol çözeltilerinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu belirlemek amacı ile suyu referans alarak 200-600 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alınmıştır. UV spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre maksimum absorbands 270 nm dalga boyunda gözlenmiştir (Şekil 4.31). Çözeltideki fenol derişimlerini hesaplamak için UV-Vis spektrofotometresi ile 270 nm dalga boyunda ölçümler alınmıştır.

Oksidasyon reaksiyonlarında kalan fenol derişimi standart kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlendi. Farklı derişime sahip sulu fenol çözeltilerinin hazırlanması için öncelikle 125 mg/L derişime sahip stok çözelti hazırlandı. İstenilen derişimlerdeki (12.5, 25, 50, 75, 100 ve 125 mg/L) fenol çözeltileri, stok çözeltiden seyreltme yapılarak hazırlandı. Spektrofotometrik ölçümler yapılarak standart kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 3.2) ve bilinmeyen fenol çözeltilerinin derişimi grafik yardımı ile belirlendi.



Şekil 3.2. Fenol analizi için oluşturulan standart kalibrasyon grafiği

3.4.2.1. Başlangıç Fenol Derişiminin Degradasyona Etkisi

25 °C’de derişimi belli olan 50 ml (25, 50, 75 ve 100 mg/L) sulu fenol çözeltisi üzerine 100 mg (2 g/L) okzon ve reaksiyonu başlatmak için 20 mg (0.4 g/L) $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit eklendi. Belirli zaman aralıklarında reaksiyon karışımından 0.5 ml’lik numuneler alınıp, üzerine reaksiyonu sonlandırmak için 0.5 ml saf metanol eklendi. Karışımından 0.5 ml alınıp 3 ml’ye saf su ile seyreltilerek fenol derişimleri UV analizleri ile belirlendi. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit katalizörü yerine, Mn_3O_4 nanopartikül katalizörü kullanılarak katalitik reaksiyonlar tekrarlandı. Fenol çözeltilerine ait C_n/C_0 değerleri belirlendi.

3.4.2.2. Katalizör Miktarının Degradasyona Etkisi

50 ml 25 mg/L sulu fenol çözeltisi üzerine, 100 mg (2 g/L) okzon ve belirlenen miktarlarda (10, 20, 30 ve 40 mg) Mn_3O_4 nanopartikül eklenerek katalitik reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon sırasında belirli zaman aralıklarında karışımdan 0.5 ml alınıp, 0.5 ml metanol eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışımdan 0.5 ml alınıp 3 ml'ye saf su ile seyreltilerek fenol derişimleri UV analizleri ile belirlendi. Mn_3O_4 nanopartikülü yerine, $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörü kullanılarak katalitik reaksiyonlar tekrarlandı.

3.4.2.3. Sıcaklığın Degradasyona Etkisi

İnkübatör sıcaklığı 15 °C'ye getirilip, 50 ml 25 mg/L fenol çözeltisine, 100 mg (2 g/L) okzon ve reaksiyonu başlatmak için 20 mg (0.4 g/L) $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit eklendi. Reaksiyon sırasında belirli zaman aralıklarında karışımdan 0.5 ml alınıp, 0.5 ml metanol eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışımdan 0.5 ml alınıp 3 ml'ye saf su ile seyreltilerek fenol derişimleri UV analizleri ile belirlendi. Katalitik reaksiyonlar 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarında tekrarlandı.

$Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti yerine Mn_3O_4 nanopartikülü katalizörü kullanılarak 15 °C, 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarında katalitik reaksiyonlar tekrarlandı.

3.4.2.4. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Katalizörünün Fenolün Katalitik Degradasyonunda Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemek için katalitik reaksiyonlar tamamlandıktan sonra süspansiyonlar santrifüjlenip katalizörler ayrıldı. Saf su ile yıkanarak süzüldü ve kurutuldu. 50 ml 25 mg/L derişime sahip fenol çözeltisine 100 mg (2 g/L) okzon ve reaksiyonu başlatmak için 20 mg (0.4 g/L) $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit eklenerek, reaksiyon sırasında

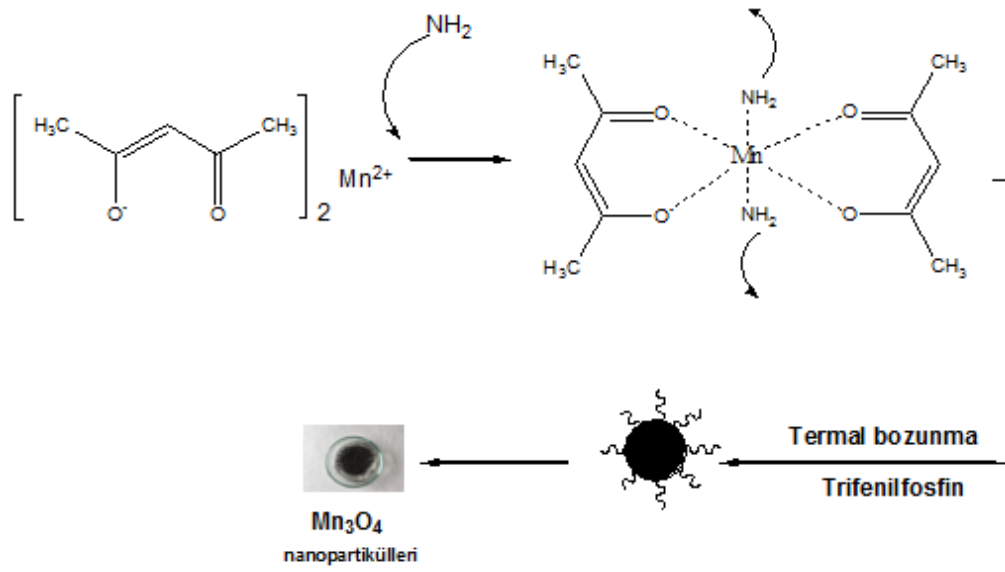
belirli zaman aralıklarında karışımdan 0.5 ml alınıp, 0.5 ml metanol eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışımdan 0.5 ml alınıp 3 ml'ye saf su ile seyreltilerek fenol derişimleri UV analizleri ile belirlendi. Aynı şartlarda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlarda nanokompozitin aktifliğı beş döngüde incelendi.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

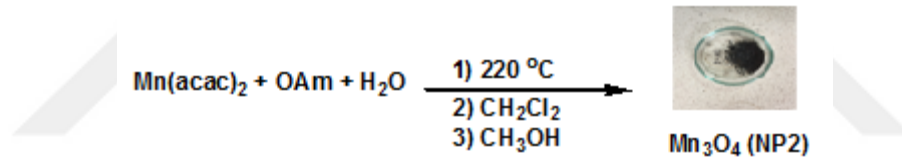
Heterohalkalı yapıya sahip olan MB ve fenol, endüstride yaygın olarak kullanılan ve toksik etkileri nedeni ile çevre kirliliğine neden olan organik kirleticilerdir. Günümüze kadar MB ve fenolün sudan uzaklaştırılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Her ne kadar Mn_3O_4 nanopartiküller organik bileşiklerin degradasyonunda katalizör olarak kullanılsa da nanopartiküllerin zayıf stabilite ve topaklanması katalitik etkinliklerinde bir düşüşe neden olabilir. Bu çalışmada ilk defa Mn_3O_4 nanopartikül içeren DCPD bazlı nanokompozit malzemelerin hazırlanması ve organik kirleticilerin katalitik bozunmalarındaki etkinliklerinin incelenmesi amaçlandı. Nano yapılı Mn_3O_4 ve karbon bazlı polimerlerin kombinasyonu ile hazırlanan nanokompozitlerin çevresel sorunları çözmede alternatif olabileceğı düşünöldü.

4.1. Mn_3O_4 Nanopartikül Sentezi

Mn_3O_4 nanopartiküllerin katalitik özellikleri kullanılan sentez yöntemine bağlıdır. Son yıllarda Mn_3O_4 nanopartiküller çok farklı yöntem ve başlangıç bileşiklerinden yola çıkılarak sentezlenmiştir. Bu tezde Mn_3O_4 nanokristallerin hazırlanması için iki yöntem kullanıldı. Birinci yöntemde nanopartiküller OAm ve TPP varlığında $Mn(acac)_2$ 'nin termal parçalaması ile % 93 verimle sentezlendi (NP1) (Şekil 4.1). İkinci yöntemde ise TPP yerine H_2O kullanılarak Mn_3O_4 nanopartiküller %82 verimle hazırlandı (NP2) (Şekil 4.2).

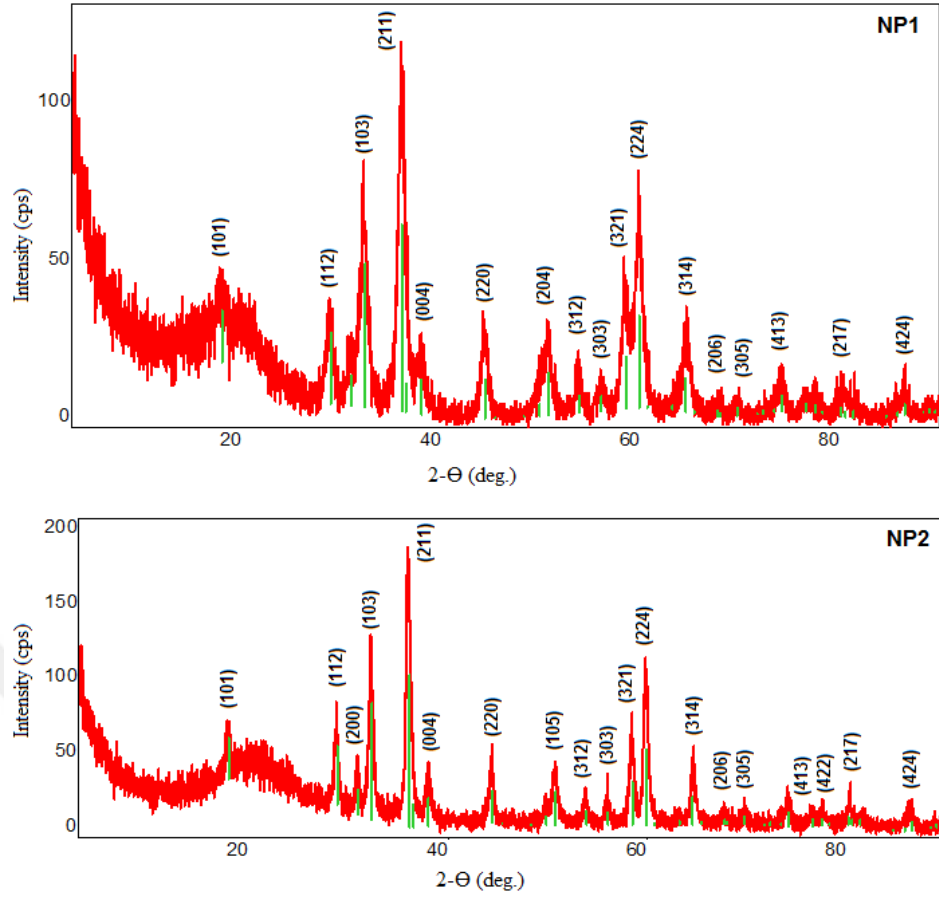


Şekil 4.1. Mn_3O_4 nanopartikül (NP1) sentezi



Şekil 4.2. Mn_3O_4 nanopartikül (NP2) sentezi

Mn_3O_4 nanopartiküllerin oluşumu X-ışını kristalografisi (XRD) temeline göre açıklanmıştır. Mn_3O_4 nanopartiküllere ait XRD difraktogramları Şekil 4.3'de verilmektedir.



Şekil 4.3. NP1 ve NP2'ye ait XRD difraktogramları

Sırası ile NP1 ve NP2'ye ait (101), (112), (103), (211), (004), (220), (204), (312), (303), (321), (224), (314), (206), (305), (413), (217), (424) ve (101), (112), (200), (103), (211), (004), (220), (105), (312), (303), (321), (224), (314), (400), (422), (217) karakteristik pikleri Mn_3O_4 nanopartiküllerin tetragonal hausmanit kristal yapısı ile uyumludur (PDF Card No: 01-080-0382, $a=b=5.7650 \text{ Å}$, $c=9.4420 \text{ Å}$). Her iki XRD difraktogramlarında kirlilik ve diğer mangan oksit formlarına rastlanmamıştır. Keskin kristal pikler Mn_3O_4 nanopartiküllerin kristal özelliğinin fazla olduğunu gösterir.

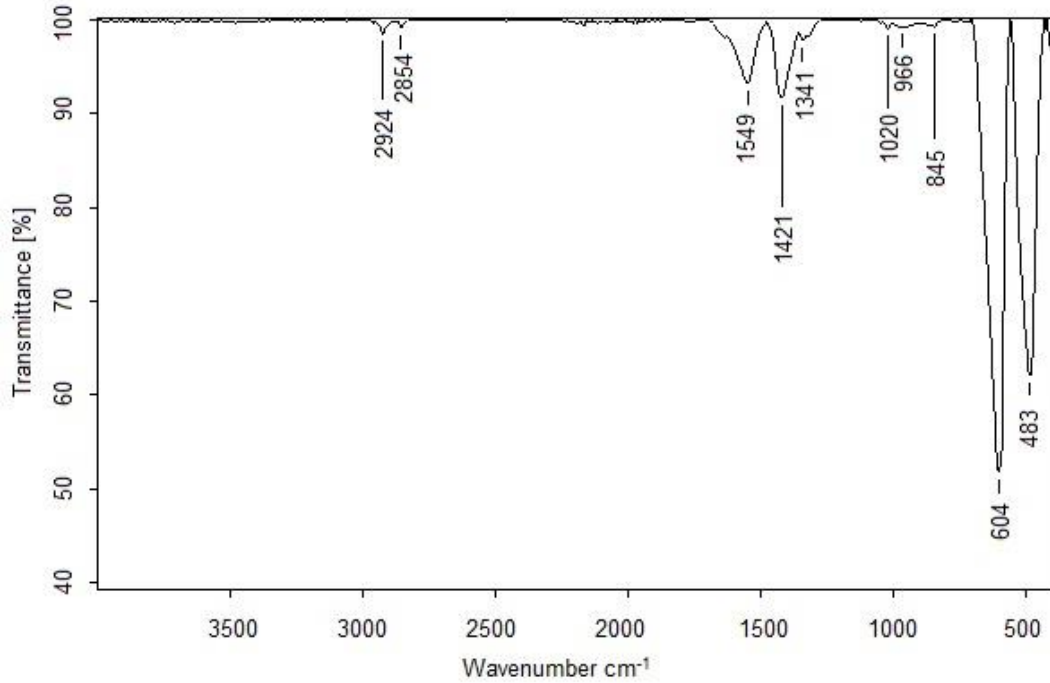
Debye Scherrer formülü ve en yüksek tepe noktası (211) verileri kullanılarak NP1 ve NP2 kristal boyutları, sırasıyla 15.3 nm ve 22.2 nm olarak hesaplandı.

$$(D = k \lambda / \beta \cos \theta)$$

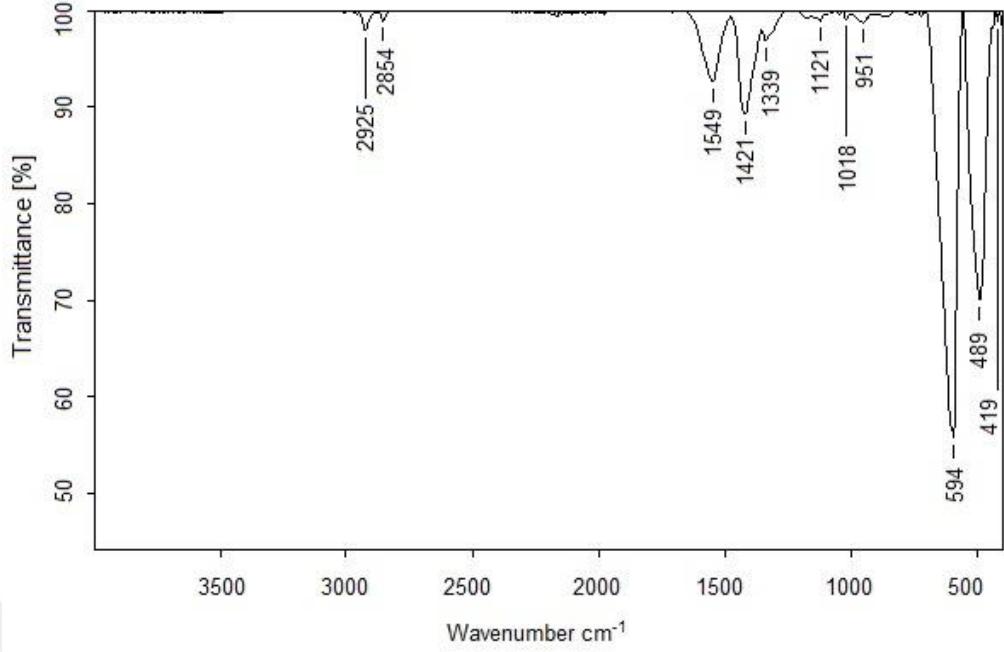
D: ortalama kristal büyüklüğü (nm) k: Scherrer sabiti (0.89), β : yarı yüksekliğin genişliği (radians), λ : CuK α ışımalarının dalga boyu (nm), $\cos \theta$: Bragg's açısı (radians).

NP1 ve NP'nin BET yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden 47 m²/g ve 61 m²/g olarak hesaplandı.

Sentezlenen NP1 ve NP2 Mn₃O₄ nanopartiküllerin, 4000-400 cm⁻¹ aralığındaki FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de gösterildi. 2854 ve 2924 cm⁻¹'deki iki pik Mn₃O₄ nanokristallerin yüzeyine absorplanan oleilaminin alkil zincirlerine ait C-H gerilmeleriyle ilişkilidir. 604, 483 cm⁻¹'deki iki absorpsiyon bandı sırasıyla tetrahedral ve oktahedral bölgelerdeki Mn-O gerilme titreşimlerine aittir. 406 cm⁻¹'deki tek pik oktahedral alandaki Mn³⁺ türünün titreşimiyle ilgilidir. Benzer titreşim bantları NP2 için 594, 489 ve 419 cm⁻¹'de gözlenmiştir ve bu değerler literatürle uyumludur [16,28].

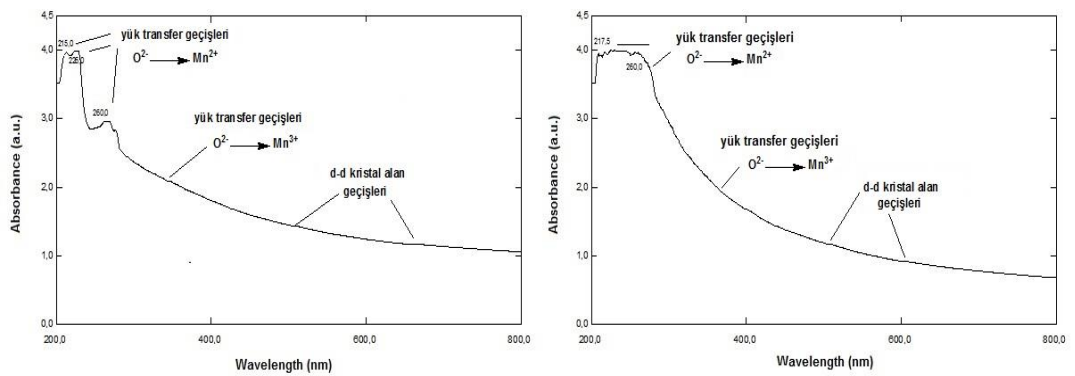


Şekil 4.4. NP1'e ait FTIR spektrumu



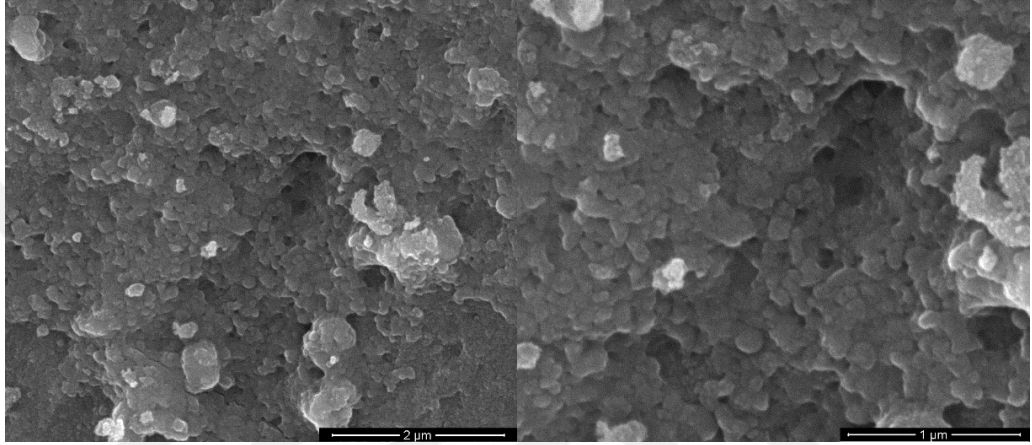
Şekil 4.5. NP2'ye ait FTIR spektrumu

Her iki Mn_3O_4 numunesinin UV-Vis spektrumlarına iki geniş band hakimdir. Mn_3O_4 spektrumunda yaklaşık 215, 225, 260 nm'de gözlenen bandlar, $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ yük transfer geçişi ile, 340 nm'de gözlenen zayıf band $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$ 'ün yük transfer geçişi ile ilişkilidir. Yüksek dalga boylarındaki zayıf bandlar ise, oktahedral Mn^{3+} 'ün d-d kristal alan geçişleriyle ilişkilidir (Şekil 4.6).



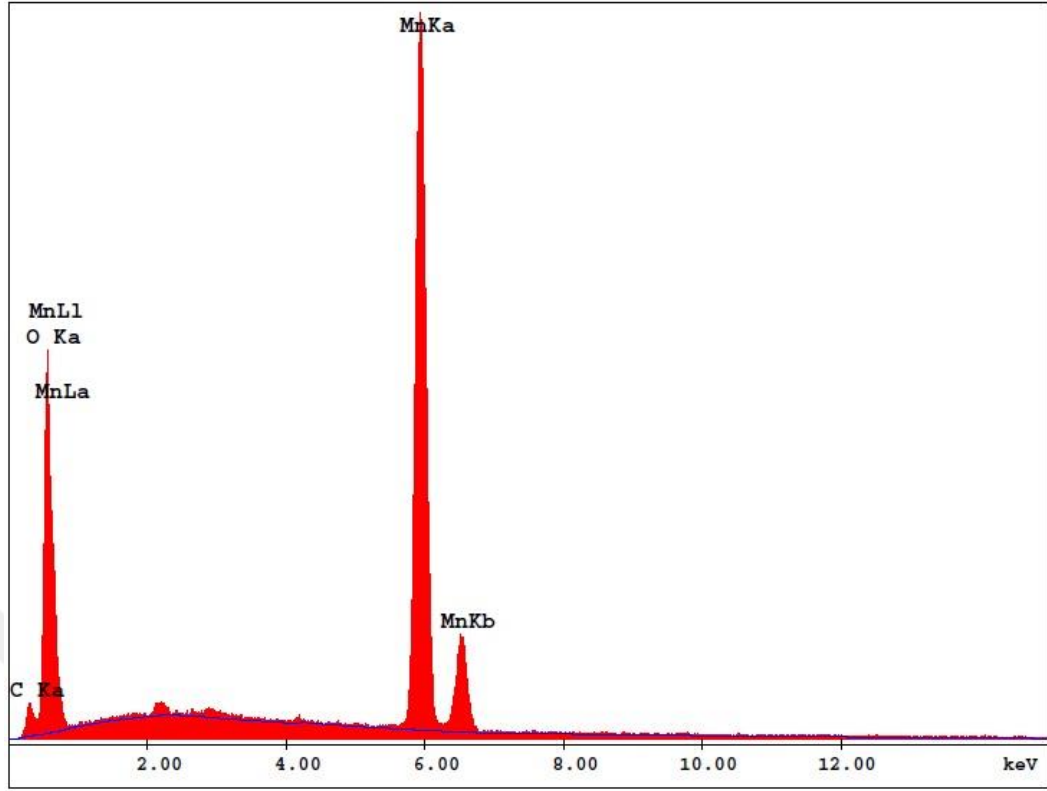
Şekil 4.6. NP1 ve NP2'ye ait UV-Vis spektrumu

Daha küçük boyutlu nanopartiküller elde edildiği ve reaksiyon şartları daha kolay sağlandığı için, nanokompozit sentezlerinde 1. yöntemle göre sentezlenen NP1 nanopartikülü kullanılmış ve ileri analizleri tamamlanmıştır. Sentezlenen nano boyutlu Mn_3O_4 partiküllerin yüzey morfolojileri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi. Nanopartiküllerin yığın halde bulunduğu gözlemlendi ve boyutları net olarak hesaplanamadı (Şekil 4.7).



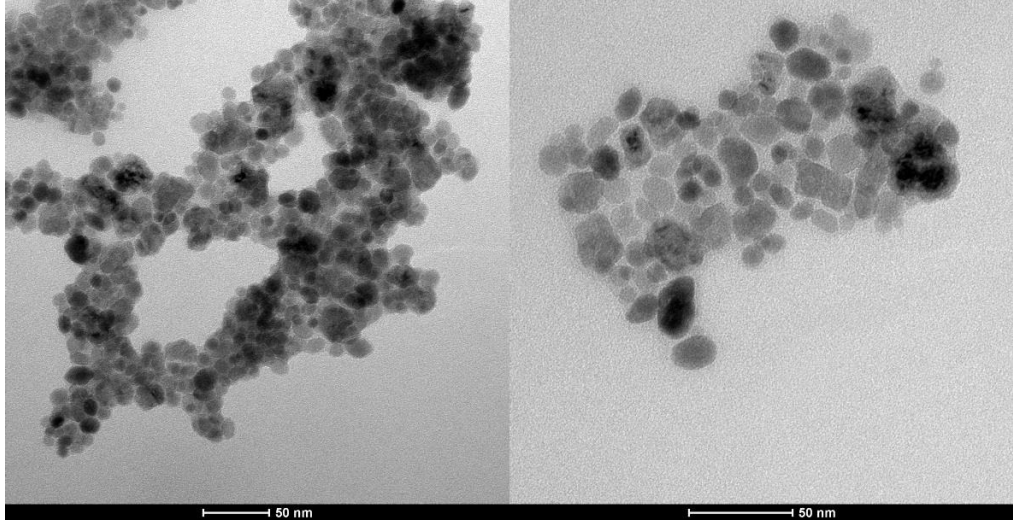
Şekil 4.7. Mn_3O_4 nanopartiküllere ait SEM fotoğrafları

Sentezlenen nanopartiküllerin kimyasal bileşimi EDAX analizi ile belirlendi (Şekil 4.8). Mn_3O_4 nanopartiküllerine ait EDAX spektrumunda baskın Mn (5.94, 6.53 keV) ve O (0,5 keV) element pikleri sentezlenen nanopartiküllerin sadece Mn ve O elementlerinden oluştuğunu gösterdi. Bu gözlem nanopartikülün oldukça saf olduğunu kanıtlamaktadır.

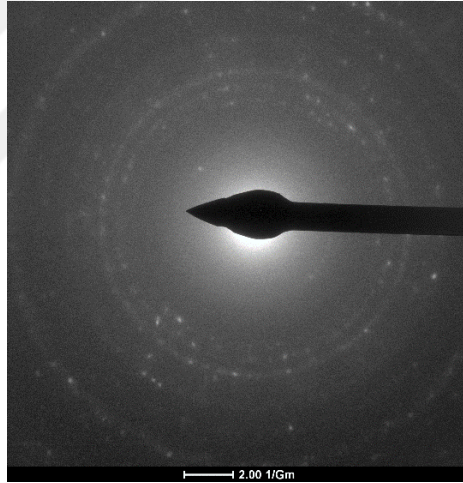


Şekil 4.8. NP1'e ait EDAX spektrumu

NP1 nanopartiküllere ait CTEM görüntüleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Nanopartiküllerin çap dağılımının detaylı analizi Mn_3O_4 nanopartiküllerin ortalama 16.0 ± 1.6 nm parçacık büyüklüğüne sahip olduğunu gösterdi. Bu değer Bragg eşitliği ile hesaplanan değer ile uyumludur. Nanopartiküllerin SAED deseni Şekil 4.10'da verilmiştir. Burada kırınım paterni lekeleri net bir şekilde görülmektedir. Bu da nanopartiküllerin kristal yapıya sahip olmasının ispattır. SAED paterni XRD sonuçları ile de tutarlıdır.



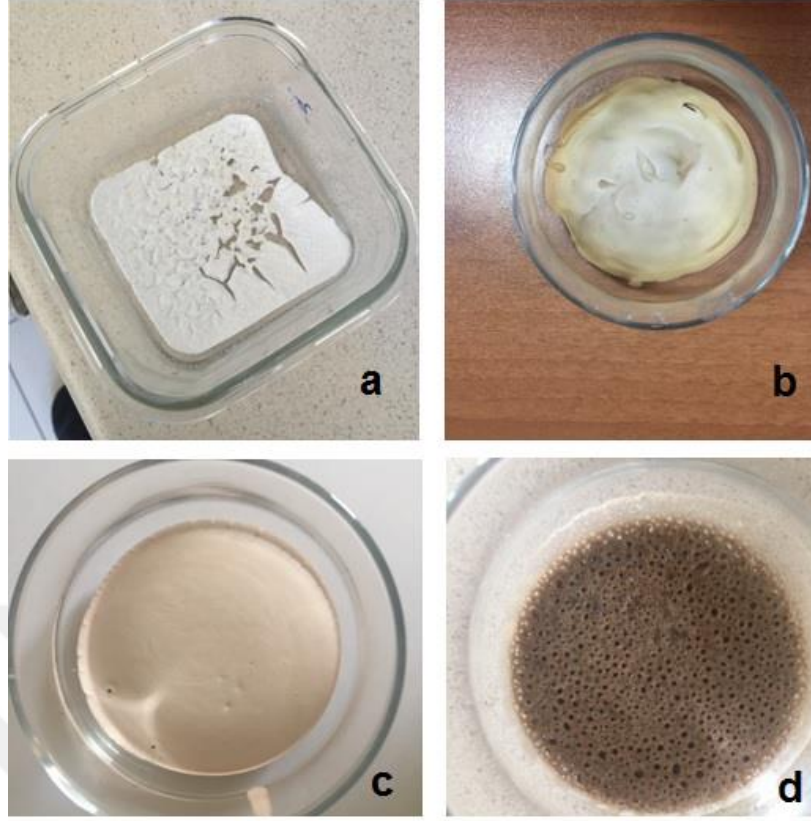
Şekil 4.9. NP1'e ait TEM fotoğrafları (Ölçüm skalası 50 nm)



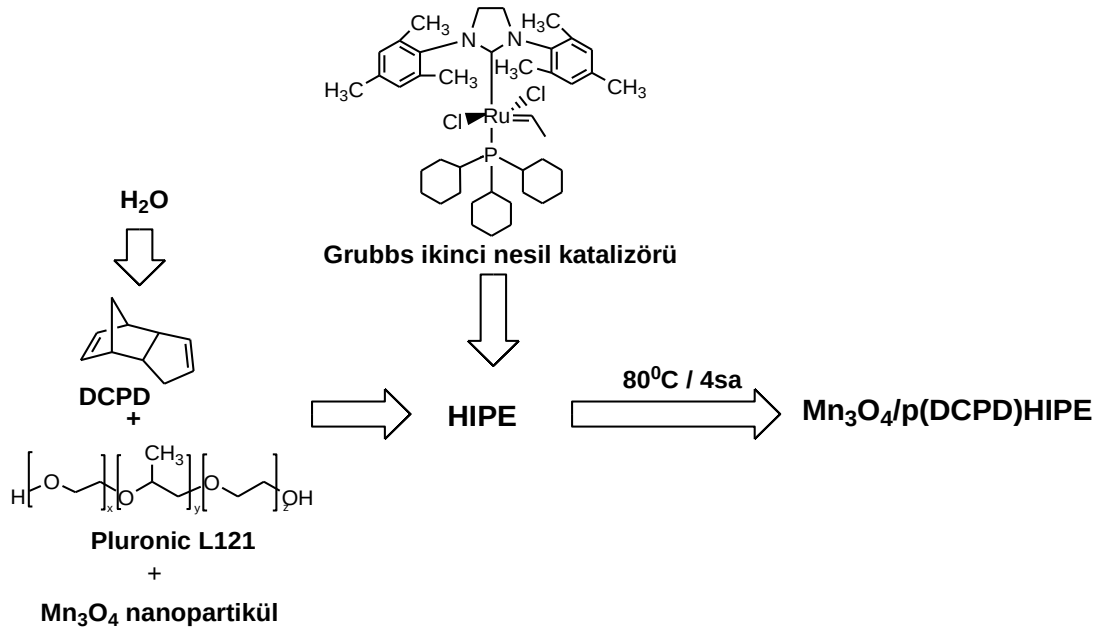
Şekil 4.10. NP1'e ait SAED deseni

4.2. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Nanokompozit Sentezi

PoliHIPE'ler kararsız ve kırılğan yapılara sahip oldukları için endüstriyel alanlarda kullanımları yaygınlaşmamıştır. Genellikle poliHIPE sentezlerinde divinilbenzen, stiren gibi monomerler kullanılmaktadır ve elde edilen yapıların mekanik özellikleri zayıftır. PoliHIPE köpüklerinin zayıf mekanik özelliklerini geliştirmek için monomer olarak DCPD kullanılarak poliDCPD halka açılma metatez polimerizasyonu ile hazırlanabilir. PoliDCPD'in oluşumuna ait literatürde önerilen mekanizma aşağıda verilmektedir (Şekil 4.11) [101].



Şekil 4.12. PolihIPE örneklerine ait fotoğraflar, a) H1, b) H2, c) H3, d) H4



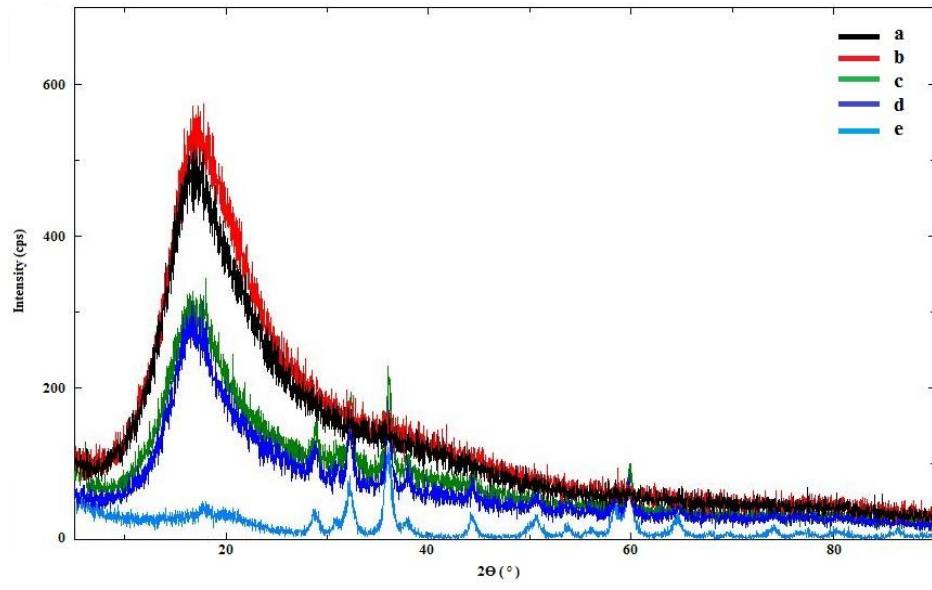
Şekil 4.13. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozitlerin sentezi

Hazırlanan örneklere ait BET yüzey alanları ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4'de verilmektedir. H1, H2, H3 ve H4 örneklerinin BET metodu ile belirlenen yüzey alanları sırasıyla 16, 6, 10 ve 9 m²/g'dır. H3 örneğinin element içeriği C % 58.5, H % 6.6 ve O % 34.9'dur. Örnekler gözeneklidir ve yüksek oksidasyon derecesine sahiptir. Bu nedenle oksijen miktarının yüksek çıktığı düşünülmektedir. Benzer elementel analiz sonuçları tüm örneklerde gözlenmiştir. ICP-OES analizi ile H3 örneğindeki Mn miktarı % 4.31 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç kompozitte % 5.99 Mn₃O₄ nanopartikül bulunduğunu göstermektedir. Polimerizasyon veriminin % 100 olmaması nedeniyle, bulunan değer teorik (% 4.8) değerden yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.1. PoliHIPE örneklerine ait karakterizasyon sonuçları

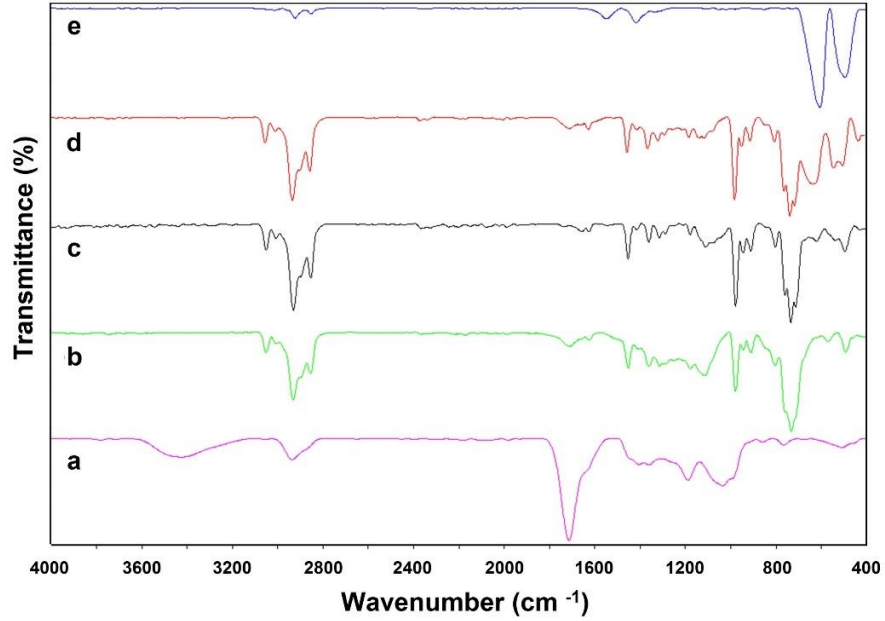
Örnek	Mn ₃ O ₄ miktarı (%)	Verim (%)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Element Analizi	
				C (%)	H (%)
H1	-	54	16	58.52	6.59
H2	1	60	6	59.40	6.40
H3	5	69	10	59.52	6.57
H4	10	53	9	54.46	6.02

Sentezlenen nanokompozitlerin kristal yapıları XRD analizleriyle araştırıldı. PoliHIPE örneklerine ait XRD desenleri Şekil 4.14'de verildi. Amorf polimer yapısına ait karakteristik pik 2 θ =16.62°'de belirlendi. Mn₃O₄ nanopartiküle ait karakteristik pikler ise 2 θ =16.70°, 28.99°, 32.37°, 36.08°, 44.37°, 50.90°, 58.45°, 59.90° ve 64.65°'de gözlemlendi. (101), (112), (103), (211), (220), (105), (321), (224) ve (314) karakteristik pikler Mn₃O₄ nanopartiküllerin tetragonal hausmanit yapısı ile uyumludur (PDF CARD No: 01-080-0382, a=b= 5.7650 Å, c= 9.4420 Å). Nanokompozit içindeki Mn₃O₄ miktarının artması karakteristik pik şiddetlerinin önemli derecede artmasına neden olmuştur. Debye Scherrer formülü ve en yüksek tepe noktası verileri kullanılarak H3 nanokompozitide bulunan Mn₃O₄ nanopartikülünün kristal boyutu 14.5 nm olarak hesaplandı.



Şekil 4.14. XRD difraktogramları a) H1, b) H2, c) H3, d) H4, e) NP1

Sentezlenen malzemelere ait FTIR absorpsiyon spektrumları Şekil 4.15’de verilmiştir. FTIR spektrumlarında belirlenen belirgin absorpsiyon bandlarına ait dalga sayıları ve fonksiyonel gruplar Çizelge 4.2’de verilmiştir.



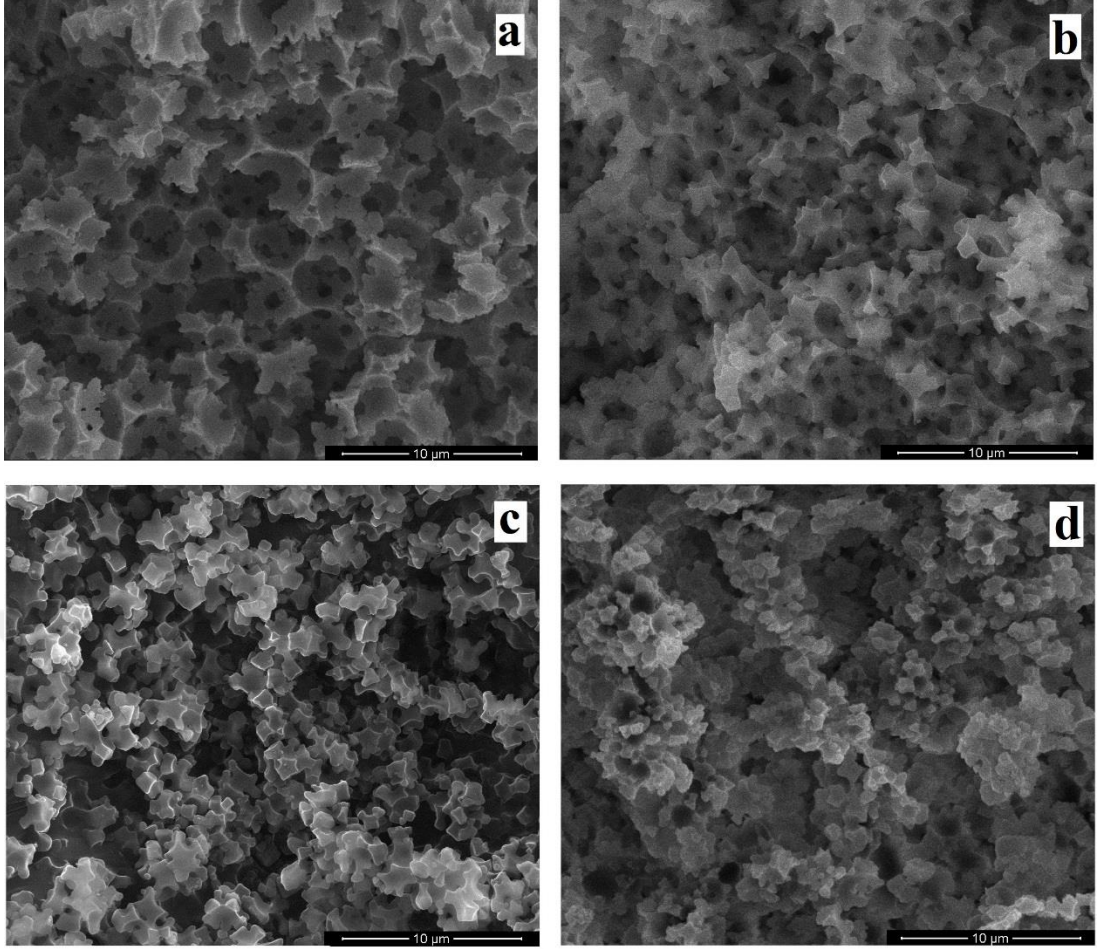
Şekil 4.15. FTIR spektrumları a) H1, b) H2, c) H3, d) H4 ve e) NP1

Çizelge 4.2. FTIR spektrumlarında gözlenen belirgin bandlar

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup
3048	v(=C-H) halkalı çift bağ
3004	v(=C-H) halkalı çift bağ
2928	v(-CH ₂ -) asimetrik
2852	v(-CH ₂ -) simetrik
1617	Halkalı cis v (C=C)
1451	đ(-CH ₂ -)
975	Asiklik trans γ(=C-H)
752	Asiklik cis γ(=C-H)
723	Sallanma (CH ₂) n>4
486	Mn-O titreşimi

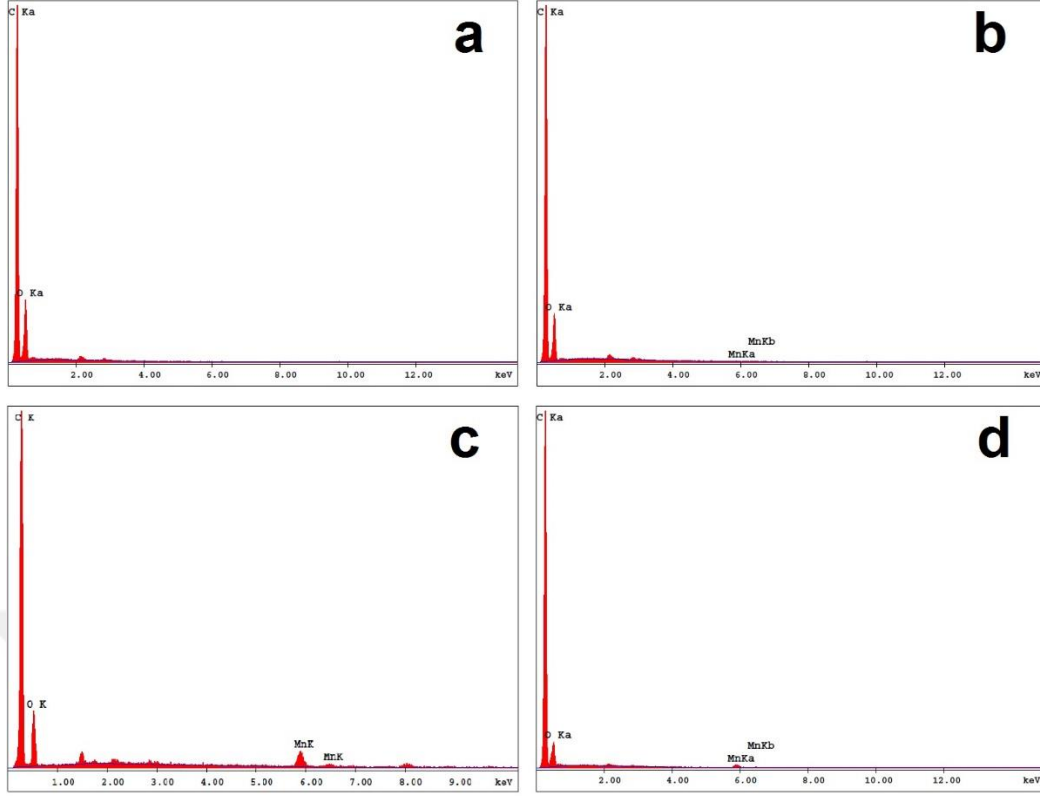
FTIR spektrumları incelendiğinde 1617 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen pik siklopenten halkasına ait çift bağ titreşimi ile ilişkilidir. 723 cm⁻¹'de gözlenen band 4 ya da daha fazla metilen grubu içeren alifatik zincirlerin sallanma titreşimlerine aittir. H1 örneğine ait FTIR spektrumunda 1705 cm⁻¹'de gözlenen şiddetli C=O ve 3400 cm⁻¹'de gözlenen geniş O-H absorpsiyon bandlarının varlığı p(DCPD)HIPE'nin kolaylıkla oksitlendiğini gösterir. H2-H4 örneklerinde bu bandların gözlenmemesi, Mn₃O₄ nanopartikül ilavesinin p(DCPD)HIPE'lere kararlılık kazandırdığını kanıtlamaktadır. Nanokompozitlere ait FTIR spektrumlarında 486 cm⁻¹'de gözlenen yeni bandlar Mn-O titreşimine aittir ve bu bandların varlığı p(DCPD)HIPE yapılarında Mn₃O₄ nanopartiküllerin bulunduğunu gösterir.

Mn₃O₄ nanopartikül içeren ve içermeyen poliHIPE'lerin SEM fotoğrafları Şekil 4.16'da verildi. H1'e ait SEM fotoğrafı incelendiğinde, geleneksel poliHIPE polimerlerinde olduğu gibi birbirine bağlı makro gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edildi. Gözenek boyutlarının ortalama olarak 1,50-2,27 µm olduğu belirlendi. Mn₃O₄ nanopartikül miktarı arttıkça, poliHIPE'nin karakteristik yapısının bozulduğu gözlenmiştir.



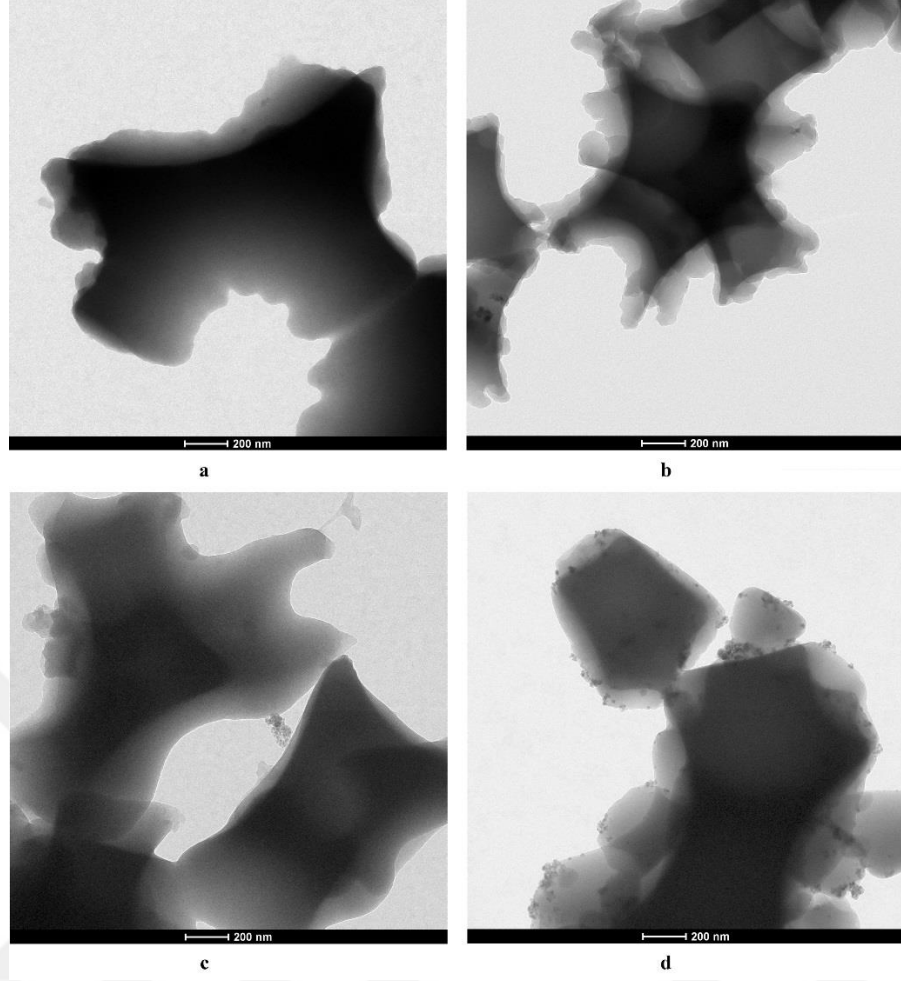
Şekil 4.16. SEM fotoğrafları a) H1, b) H2, c) H3, d) H4 (Ölçüm skalası: 10 µm.)

PoliHIPE örneklerine ait EDAX spektrumları Şekil 4.17’da verilmiştir. Nanokompozite ait EDAX spektrumlarında 5.7 ve 6.35 keV’deki sinyaller Mn’in ve 0.5 keV’deki sinyal O’in varlığını gösterir. Bu sinyallerin bulunması kompozit içinde Mn_3O_4 nanopartiküllerin bulunduğu ispatıdır.



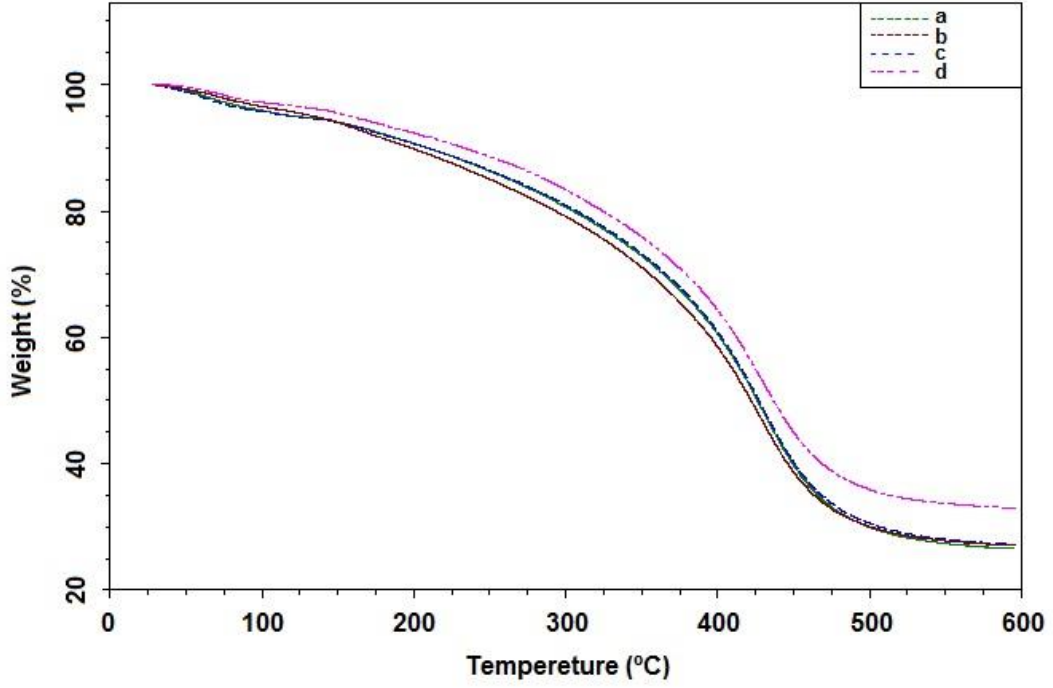
Şekil 4.17. EDAX spektrumları a) H1, b) H2, c) H3, d) H4

H1, H2, H3 ve H4 örnekleri yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM) ile incelendi. Şekil 4.18'de b ile d arasında verilen mikrograflar gözenek ve polimer yüzeylerinde nanopartiküllerin varlığını kanıtlamaktadır. Kompozit içindeki nanopartikül miktarının artışı da izlenmektedir. Nanopartiküllerin ortalama boyutunun 15.7 ± 2.7 nm olduğu yapılan ölçümlerle belirlenmiştir.



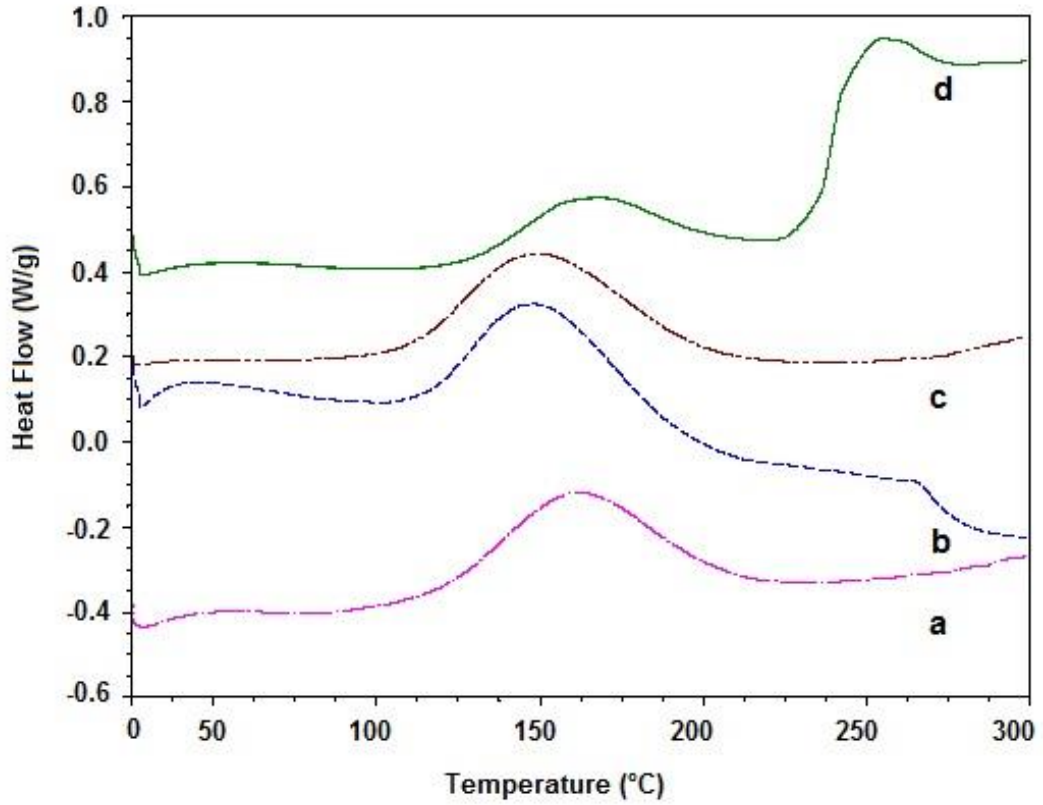
Şekil 4.18. CTEM mikrografları a) H1, b) H2, c) H3, d) H4

Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 4.19’da verilmektedir. TGA eğrilerinden kütle kayıplarının % 67-74 arasında değiştiği ve Mn_3O_4 nanopartikül miktarı arttıkça beklendiği şekilde kütle kaybının azaldığı belirlendi. 600 °C’ye kadar ısıtılan örneklerdeki kalan kütle miktarı H1 örneğinde % 26 iken, H4 örneğinde % 33’tür.



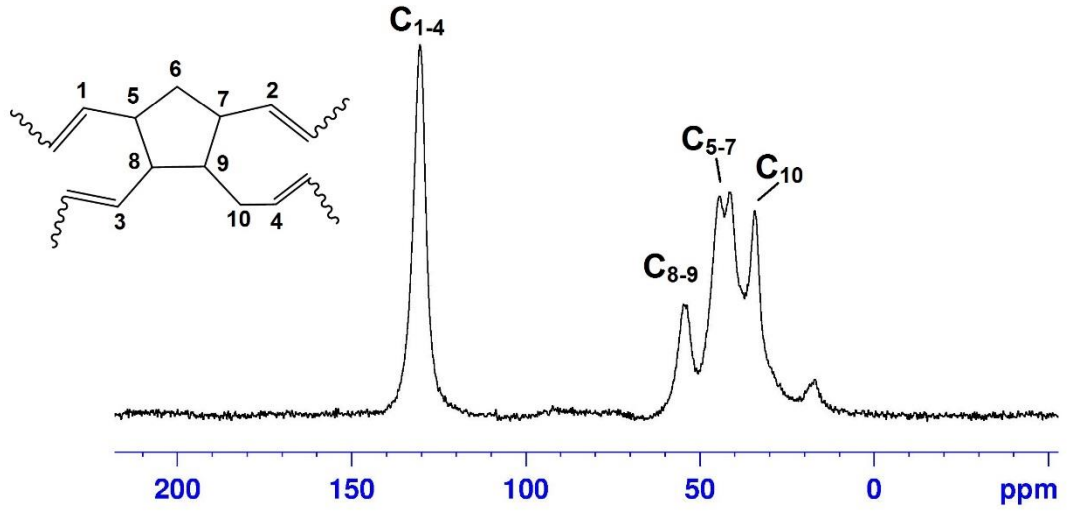
Şekil 4.19. TGA eğrileri a) H1, b) H2, c) H3, d) H4

PoliHIPE örneklerine ait DSC termogramları Şekil 4.20’de verilmektedir. Termogramlarda sentezlenen örneklerin organik fazındaki DCPD’in çapraz bağlanması nedeniyle camsı geçiş sıcaklıkları belirlenememiştir, ancak 150-170 °C arasında ekzotermik geçişler gözlenmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi monomerde kalan çift bağların polimerizasyonu nedeniyle bu geçişler gözlenmektedir ve camsı geçiş sıcaklıkları belirlenememektedir [102].

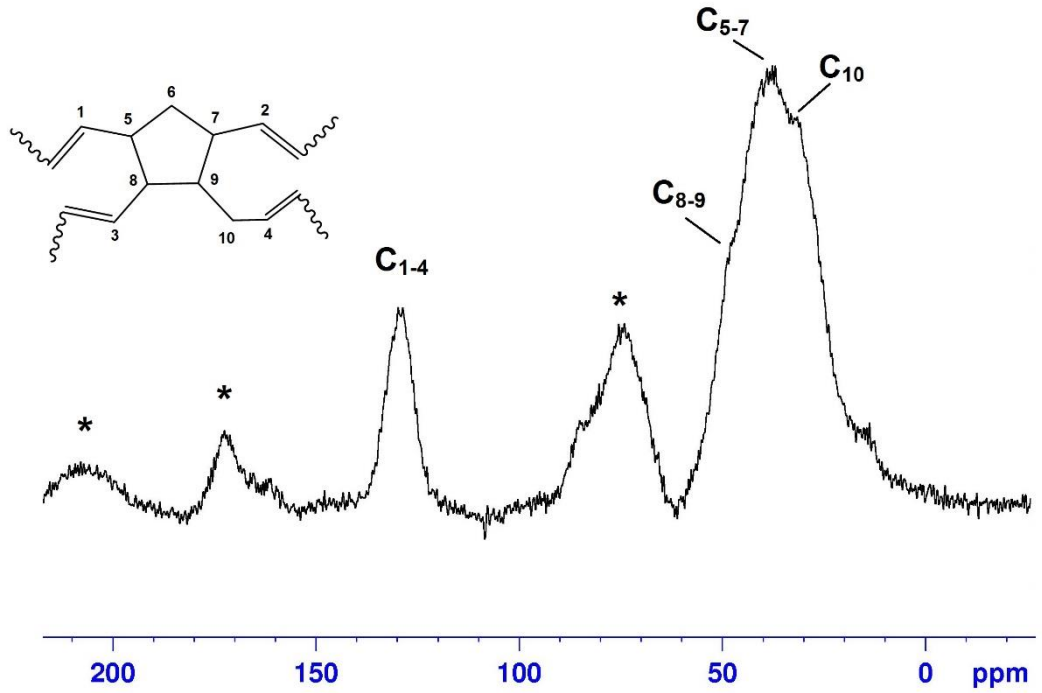


Şekil 4.20. DSC termogramları a) H1, b) H2, c) H3, d) H4

Karakterizasyonları tamamlanan $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitler arasında H3 kodlu % 5 Mn_3O_4 içeren nanokompozit katalitik uygulamalar için katalizör olarak seçilmiştir. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ (H3) ve $p(DCPD)HIPE$ 'in yapısal karakterizasyonu için ^{13}C CPMAS katı hal NMR spektrumu alınmıştır. H3 örneğine ait ^{13}C NMR spektrumunda 130 ppm'de gözlenen pik olefinik karbonlara (C_{1-4}) ve 25-60 ppm arasında gözlenen büyük ve geniş pikler DCPD'in alifatik karbonlarına (C_{5-10}) aittir (Şekil 4.21). H1 örneğine ait ^{13}C NMR spektrumunda alifatik ve olefinik karbon atomlarına ait karakteristik piklere ilaveten, karbonil gruplarının varlığını kanıtlayan yeni pik oluşumları belirlendi. Yaklaşık 75 ppm'de gözlenen geniş pik, oksitlenmiş örnekteki oksijene tek bağlı C atomlarıyla ilişkilidir. 171 ve 208 ppm'de gözlenen pikler ise $p(DCPD)HIPE$ oksidasyonu sonucu oluşan karbonil gruplarına aittir (Şekil 4.22).



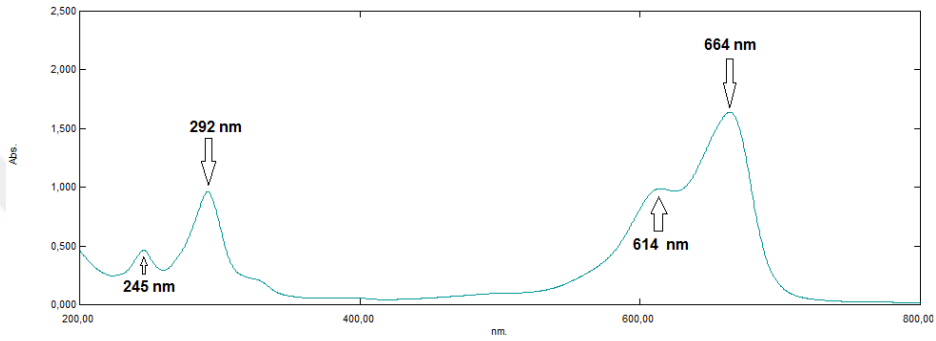
Şekil 4.21. H3 örneğine ait ^{13}C CPMAS katı hal NMR spektrumu



Şekil 4.22. H1 örneğine ait ^{13}C CPMAS katı hal NMR spektrumu

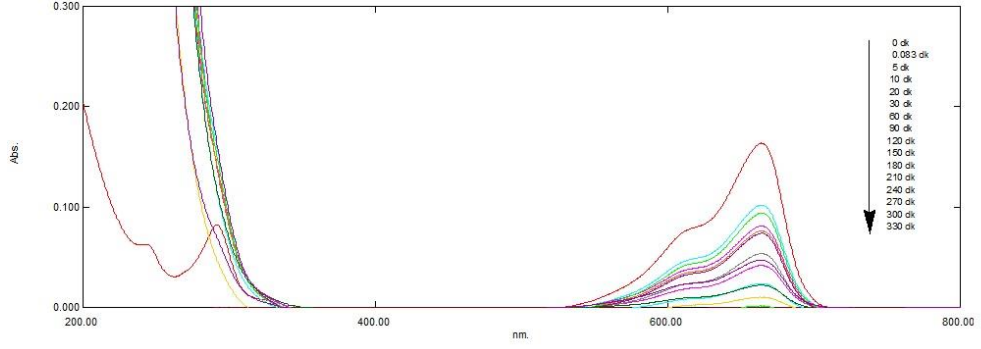
4.3. Metilen Mavisinin Katalitik Oksidasyonu

Metilen mavisinin 200-800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu alınmıştır (Şekil 4.23). Daha önce rapor edilen çalışmalara benzer şekilde dört karakteristik absorpsiyon piki (664, 614, 292 ve 245 nm) gözlenmiştir [73]. Maksimum absorbans 664 nm’de belirlenmiştir. Bu nedenle yapılan katalitik çalışmalarda çözeltideki MB bozunumunu incelemek için 664 nm dalga boyunda ölçümler alınmıştır.



Şekil 4.23. MB sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu, [MB]= 100 mg/L

Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozitinin MB'nin oksidasyonu üzerindeki katalitik performansı, H₂O₂ varlığında araştırılmıştır. H₂O₂ sulu MB çözeltisine eklendiğinde, MB'nin 292 ve 245 nm’de gözlenen pikleri H₂O₂'nin güçlü absorpsiyonu sebebiyle baskılanmaktadır. 614 ve 664 nm’deki diğer pik şiddetleri MB oksidasyonu nedeniyle zamanla azalmaktadır (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. MB + H₂O₂ + Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu, [MB]₀= 100 mg/L

Metal oksitle yapılan önceki çalışmalara dayanılarak Mn₃O₄ bazlı katalizör ile MB degradasyonuna ait mekanizmanın aşağıda önerildiği şekilde ilerlediği düşünülmektedir [103].

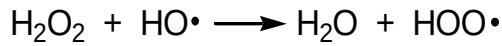
Mn²⁺ yüzey atomlarındaki Haber Weiss reaksiyonu ile HO• radikallerinin oluşması:



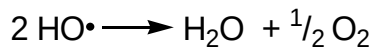
Mn³⁺ yüzey atomları Mn²⁺ye indirgenir:



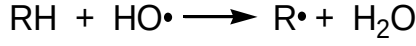
O₂ oluşumunu göstermek için çeşitli reaksiyonlar önerilebilir:



Veya HO• radikallerinin rekombinasyonu:

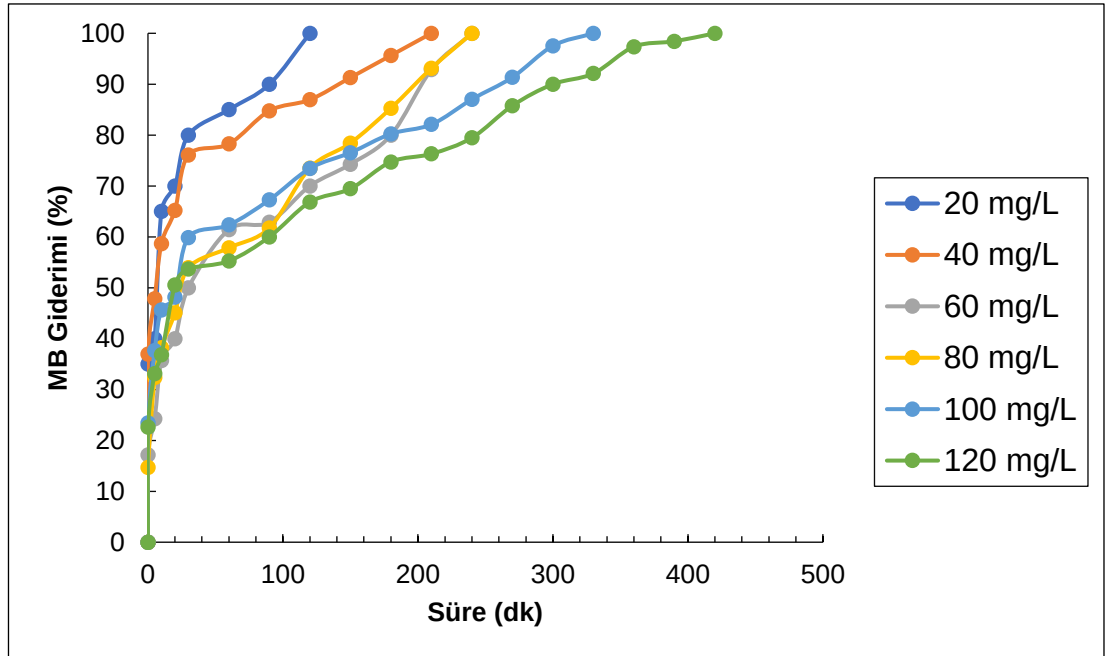


HO• radikalleri, RH organik moleküllerini (metilen mavisi) parçalar:



4.3.1. Başlangıç MB Derişiminin Katalitik Oksidasyona Etkisi

H₂O₂ ve nanokompozit miktarları sabit tutulup, farklı MB başlangıç derişimlerinin katalitik oksidasyona etkisi incelenmiştir. 25 °C'de 15 ml H₂O₂ ve 25 mg nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen 20, 40, 60, 80, 100 ve 120 mg/L MB çözeltilerine ait giderim sonuçları Şekil 4.25'de verilmiştir. 20 mg/L çözeltide 120 dk'da % 100 MB giderimine ulaşılırken, aynı sürede 40, 60, 80, 100, 120 mg/L'de sırasıyla %87, % 70, % 74, % 73 ve % 67 giderime ulaşılmıştır. Bütün başlangıç derişimlerinde oksidasyon derecesi ilk 60 dk'da % 55'in üzerindedir. Boyadaki giderim etkinliği başlangıç konsantrasyonu artıkça azalmaktadır. Bu durum sabit tutulan katalizör ve H₂O₂ miktarları ile üretilen hidroksil radikal sayısının sabit kalması ile açıklanabilir. MB giderim süresinin, MB çözelti derişimiyle doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. MB giderimi oluşan OH radikallerine bağlıdır. Bu nedenle karışımındaki MB konsantrasyonu arttıkça giderim süresi de artmıştır.



Şekil 4.25. Başlangıç MB derişiminin MB giderimine etkisi

Katalitik reaksiyonları kontrol eden kinetik mekanizmayı belirlemek için $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti üzerindeki MB oksidasyon kinetiği MB'nin farklı konsantrasyonlarında ve 25 °C'de pseudo-birinci derece kinetik (pseudo first-order) modeline göre incelendi.

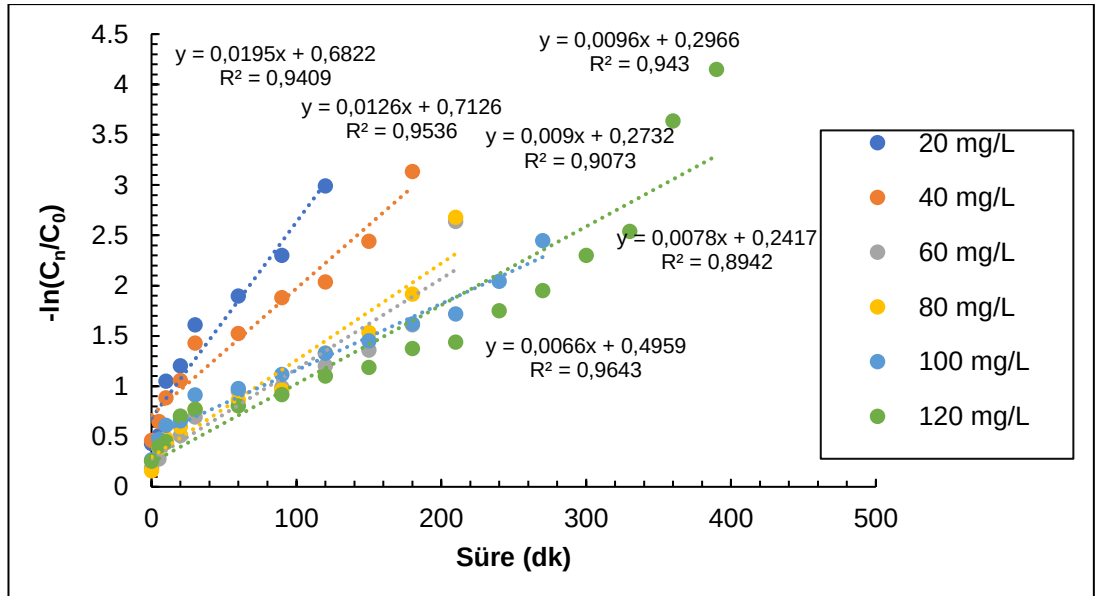
$$\ln \frac{C_n}{C_0} = -kt$$

k_1 : birinci derece hız sabiti

C_0 : MB'nin başlangıç derişimi [mg/L]

C_n : MB'nin n süredeki derişimi [mg/L]

Bu model kullanılarak $-\ln(C_n/C_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi ve eğimden birinci derece hız sabitleri belirlendi(Şekil 4.26). Hız sabitleri ve R^2 değerleri Çizelge 4.2'de listelendi. Kinetik parametrelere ait R^2 değerinden MB degradasyonun pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi ($R^2= 0.894-0.964$).



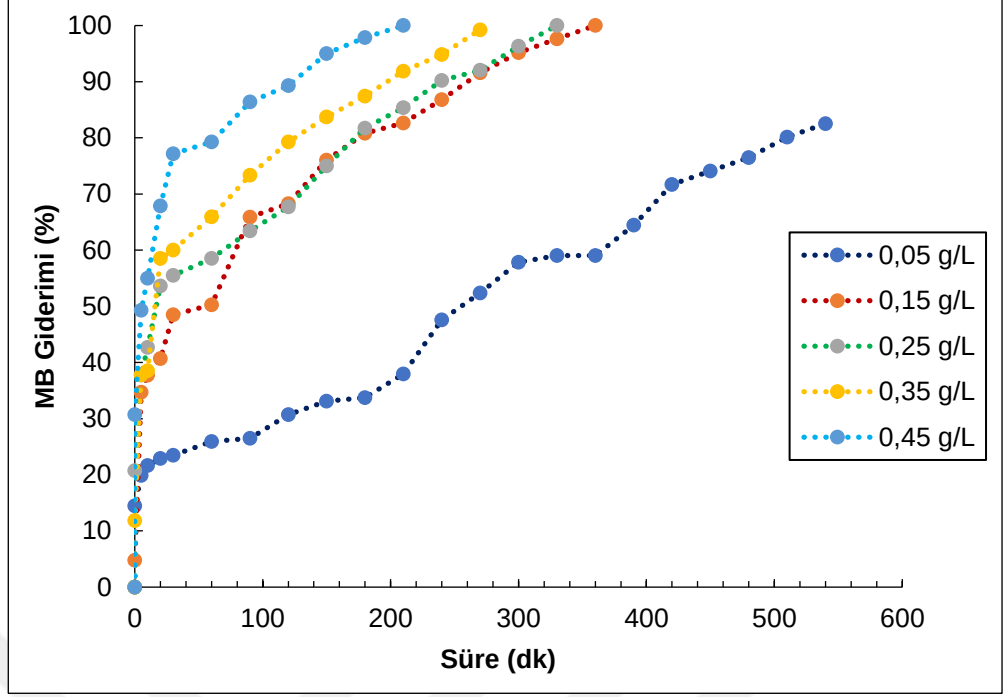
Şekil 4.26. MB'nin katalitik oksidasyonuna ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği

Çizelge 4.2. MB'nin katalitik oksidasyonuna ait kinetik parametreler

[C] ₀ (mg/L)	k (dk ⁻¹)	R ²
20	0.0195	0.941
40	0.0126	0.954
60	0.0090	0.907
80	0.0096	0.943
100	0.0066	0.964
120	0.0078	0.894

4.3.2. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE Katalizör Miktarının Katalitik Oksidasyona Etkisi

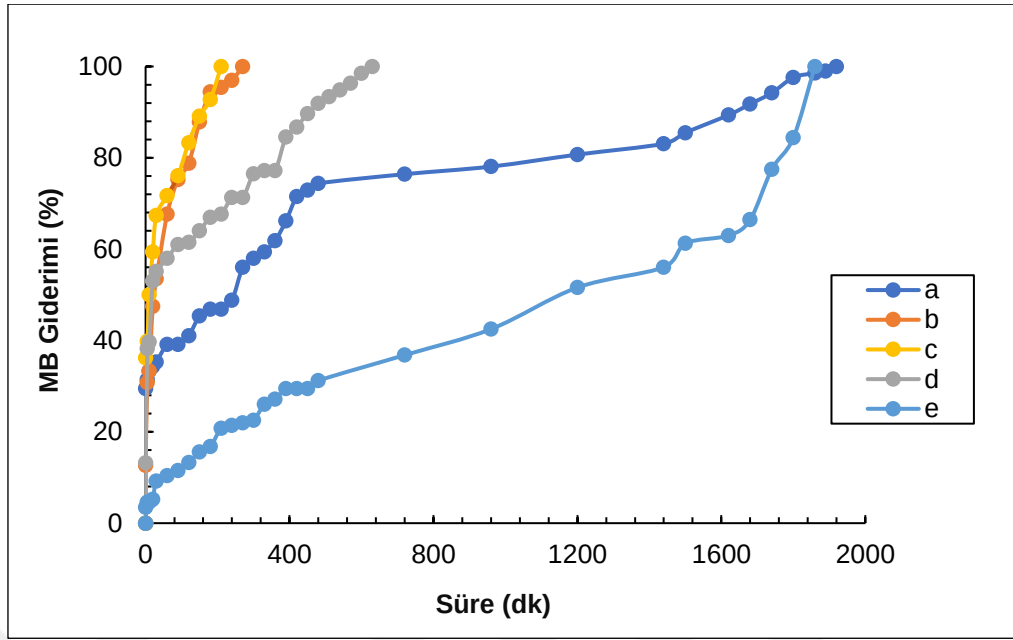
100 ml 100 mg/L MB çözeltisine sırayla 5, 15, 25, 35 ve 45 mg nanokompozit malzeme eklenerek, katalizör miktarının MB giderimine etkisi incelenmiştir (Şekil 4.27). Kullanılan katalizör miktarı arttıkça oksidasyon etkinliği artmıştır. Yapılan çalışmalarda en hızlı MB giderimi H₂O₂ varlığında 45 mg nanokompozit kullanımı ile sağlanmıştır. 0.05 g/L katalizör miktarı dışında ilk 30 dk'da oksidasyon derecesi % 50'nin üzerindedir. 0.45 g/L katalizör kullanıldığında MB'nin ilk 30 dk'da % 77'si, 210 dk'da ise tamamının uzaklaştığı gözlemlendi. 0.05 g/L katalizör kullanıldığında ilk 20 dk içerisinde MB'nin % 23'ü uzaklaşırken, aynı sürede 0.45 g/L katalizör kullanıldığında % 68 MB giderim etkinliği elde edilmiştir. Eklenen H₂O₂ ile aktive edilerek hidroksil radikali üretimi katalizörün yüzey alanında başlatılmıştır. Eklenen katalizör miktarı arttıkça oluşan OH radikali miktarı da arttığı için giderim yüzdesi daha fazladır.



Şekil 4.27. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit miktarının MB giderimine etkisi

4.3.3. Hidrojen Peroksitin Katalitik Oksidasyona Etkisi

$Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitlerin oksidasyon etkinliği H_2O_2 varlığında ve yokluğunda araştırıldı. OH radikalleri MB çözeltisinde H_2O_2 ile oluşturulmaktadır. H_2O_2 varlığında MB bozunumu hala tam olarak açıklanamasa da adsorpsiyon-oksidasyon-desorpsiyon olmak üzere 3 basamakta gerçekleştiği düşünülmektedir. Birinci basamakta, MB molekülleri ve H_2O_2 , $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitlerin yüzeyinde adsorbe edilir. İkinci basamakta, H_2O_2 parçalanarak $HO\cdot$, $HOO\cdot$ veya $O\cdot^-$ gibi serbest radikalleri oluşur. Ortaya çıkan serbest radikal türler yüksek oksidasyon kabiliyetine sahiptir ve boyanın bozunumuna neden olur. Üçüncü basamakta, boya bozunumuyla oluşan küçük moleküller katalizör yüzeyinden desorbe olur ve böylece katalizör geri kazanılabilir. MB bozunma reaksiyonunun öncelikle katalizör yüzeyinde gerçekleştiği sonucuna varılabilir [73,104].



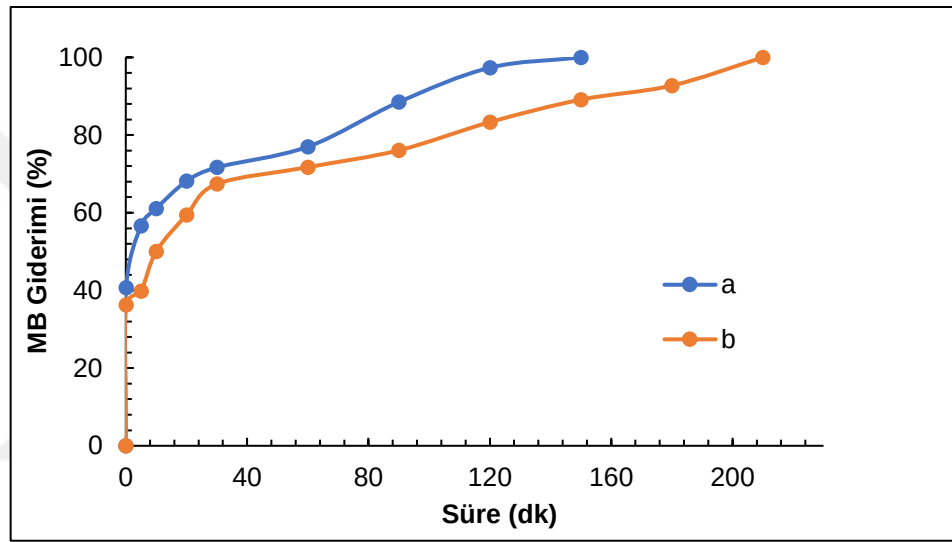
Şekil 4.28. H₂O₂'nin MB giderimine etkisi a) MB + H₂O₂, b) MB+ H₂O₂ +Mn₃O₄, c) MB + H₂O₂+ Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE, d) MB+Mn₃O₄, e) MB+ Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE, [MB]₀= 100 mg/L, m_{kat}= 25 mg, V_{H₂O₂} = 15 ml

Mn₃O₄ nanopartikülün, MB'nun giderim performansı H₂O₂ varlığında ilk 30 dk da % 53'e ulaşırken, H₂O₂ ilave edilmediğinde katalizörün giderim performansı % 9'dur. Bunun sebebi H₂O₂ varlığında Mn₃O₄ nanopartikülleri MB giderimini adsorpsiyon ve oksidasyon ile gerçekleştirirken, ortamda H₂O₂ bulunmadığında MB giderimi sadece adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir.

Mn₃O₄ nanopartikülleri yerine H₂O₂ varlığında Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompoziti kullanıldığında ilk 30 dk'da MB giderimi % 67 iken, H₂O₂ bulunmadığında MB giderimi % 55'dir. Bu durum Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozitin yüksek gözenekli yapısının adsorpsiyon ve oksidasyon hızını arttırması olarak açıklanabilir. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompoziti ile 210 dk'da % 100 MB giderimi gerçekleşti (Şekil 4.28). Optimum katalizör miktarı kullanılarak bu süre azaltılabilir. Sonuç olarak H₂O₂ ilave edilmediği zaman radikaller oluşmayacağı için oksidasyon gerçekleşmediği ve katalizör yüzeyinde adsorpsiyon ile MB gideriminin sağlandığı düşünülmektedir.

4.3.4. Sıcaklığın Katalitik Oksidasyona Etkisi

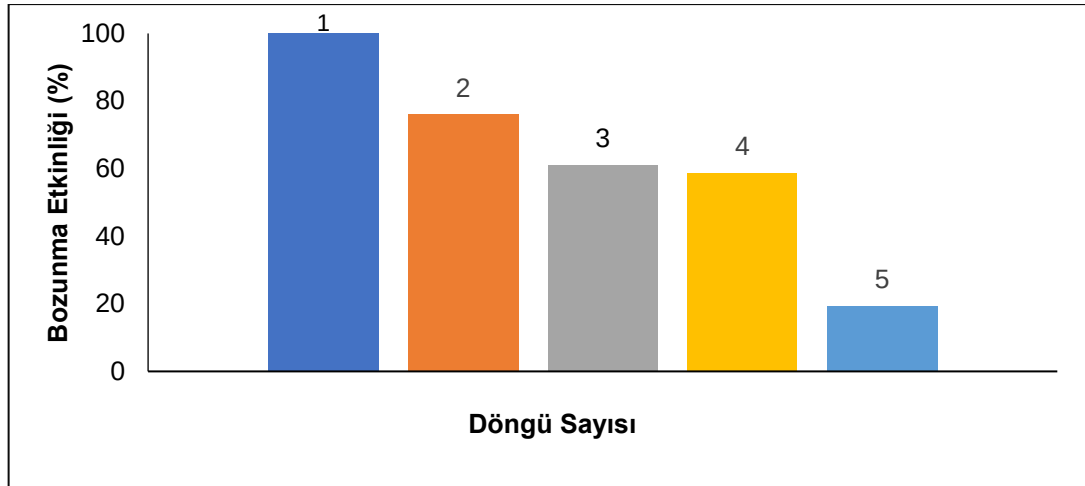
MB giderimi, Mn_3O_4 nanopartiküller ve H_2O_2 arasındaki reaksiyon ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığı katalizör aktivitesini ve MB giderimini etkileyen önemli bir faktördür. Şekil 4.29'da sıcaklığın MB giderimi üzerindeki etkisi verilmiştir. Reaksiyon hızı sıcaklıkla artmakta ve MB giderimi daha kısa sürede gerçekleşmektedir. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile 80 °C 150 dk'da MB giderimi tamamen sağlanmıştır.



Şekil 4.29. Sıcaklığın katalitik oksidasyona etkisi a) 80 °C + H_2O_2 + $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$, b) H_2O_2 + $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$, $[MB]_0 = 100$ mg/L
 $m_{kat} = 25$ mg, $V_{H_2O_2} = 15$ ml

4.3.5. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Katalizörlerin kararlılık ve tekrar kullanılabilirliğinin değerlendirilebilmesi için MB'nin $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörü ile giderimi 5 döngüde incelendi (Şekil 4.30). Nanokompozitlerin ilk kullanımda aktifliğini kaybetmediği, tekrar kullanılabildiği görüldü (Çizelge 4.3). Her döngüde katalizörün aktifliğinin azaldığı belirlendi.



Şekil 4.30. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün MB'nin katalitik oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması

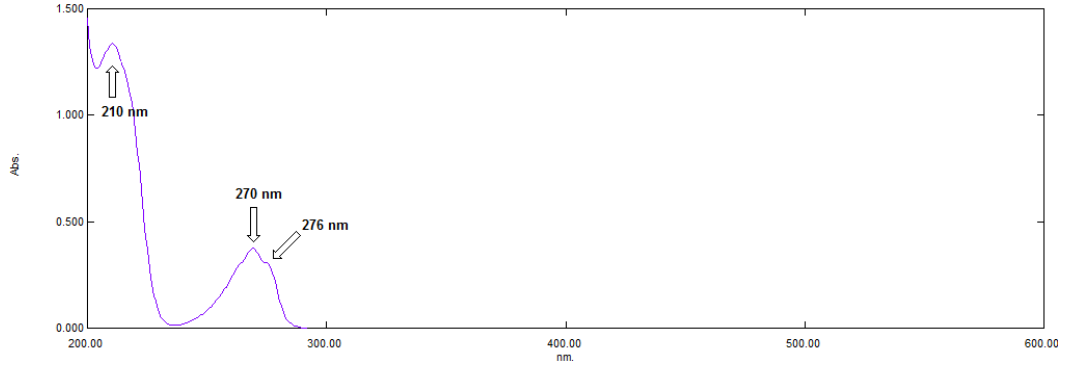
Çizelge 4.3. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün MB'nin katalitik oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliğine ait bozunma etkinlikleri

Döngü sayısı	1	2	3	4	5
Bozunma etkinliği (%)	100	77	61	59	19

Reaksiyon şartları: m_{kat} = 25 mg, $V_{H_2O_2}$ = 15 ml $[MB]_0$ = 100 mg/L MB, T = 25 °C, max. giderim

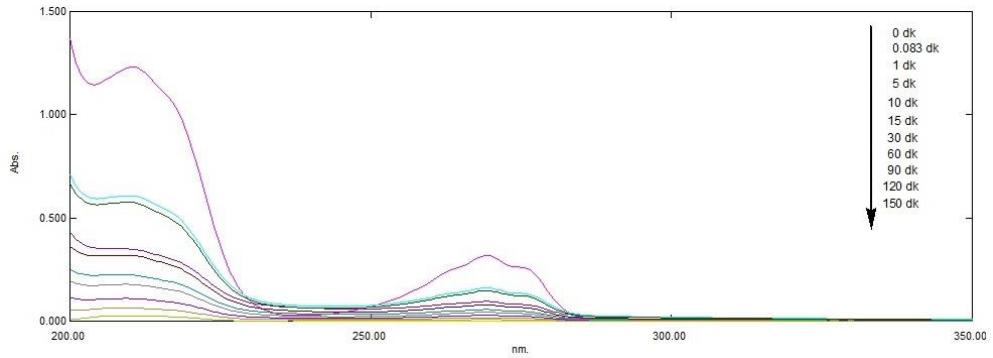
4.4. Fenolün Katalitik Oksidasyonu

Fenolün 200-600 nm dalga boyu aralığında UV-Vis absorpsiyon spektrumu alınmıştır (Şekil 4.31). Daha önce rapor edilen çalışmalara benzer şekilde üç karakteristik absorpsiyon piki (276, 270 ve 210 nm) gözlenmiştir [104]. Maksimum absorbans 270 nm'de belirlenmiştir. Bu nedenle yapılan katalitik çalışmalarda çözeltideki fenol bozunumunu incelemek için 270 nm dalga boyunda ölçümler alınmıştır.



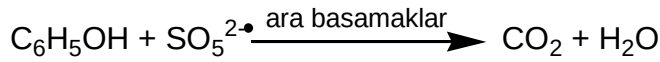
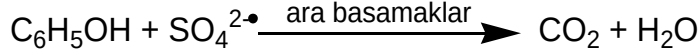
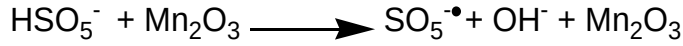
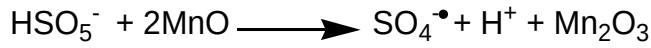
Şekil 4.31. Fenol sulu çözeltisine ait UV-Vis spektrumu, [Fenol]= 100 mg/L

$Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin sulu fenol çözeltisinin degradasyonu üzerindeki katalitik performansı okzon varlığında araştırılmıştır. Belirli derişimlerdeki sulu fenol çözeltisine okzon ve ardından sentezlenen katalizörlerin eklenmesiyle fenolün oksidasyon reaksiyonları başlar. 210, 270 ve 276 nm'deki pik şiddetleri fenol degradasyonu nedeniyle zamanla azalmaktadır (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Fenol + okzon + $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu [Fenol]₀= 100 mg/L

Mn_3O_4 ile yapılan önceki çalışmalara benzer şekilde nanokompozit ile fenol degradasyonuna ait mekanizmanın aşağıdaki şekilde ilerlediği düşünülmektedir.

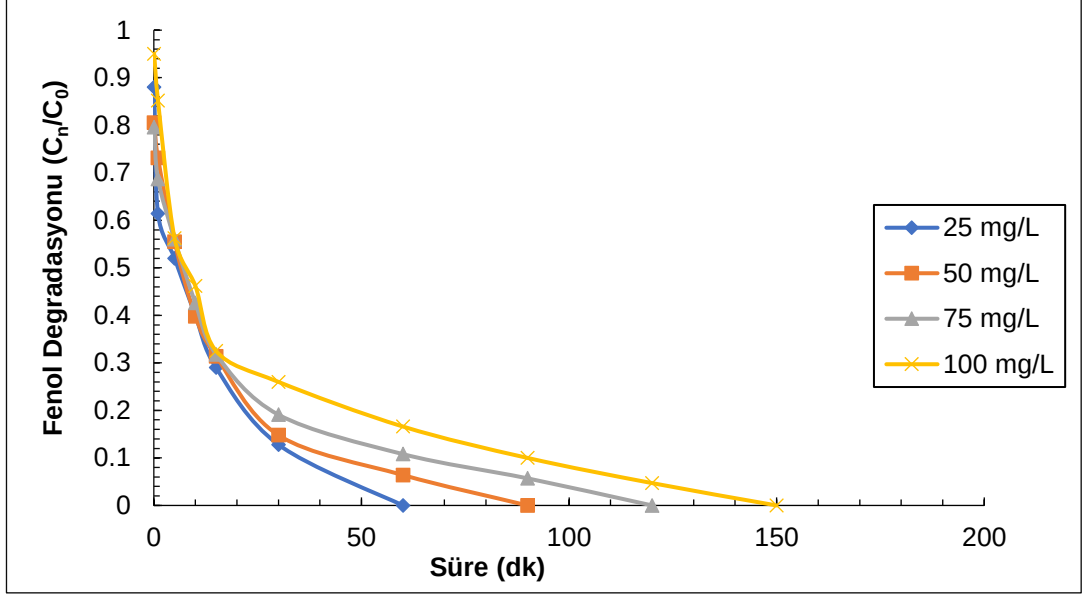


Mn_3O_4 'ün $\text{MnO}.\text{Mn}_2\text{O}_3$ 'den oluştuğu bilinmektedir. Mn^{2+} Mn^{3+} türleri okzon ile reaksiyona girerek yüzeye bağlı $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve $\text{SO}_5^{\bullet-}$ radikal türleri oluşturur. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikallerinin aktivitesinin $\text{SO}_5^{\bullet-}$ radikallerinin aktivitesinden daha yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak her iki radikal tür de fenol degradasyonundan sorumludur [104].

Mn_3O_4 ve $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ katalizörleri kullanılarak başlangıç fenol derişimi, katalizör miktarı ve sıcaklık değişimi parametrelerinin fenol degradasyonuna etkisi incelenmiştir.

4.4.1. Başlangıç Fenol Derişiminin Degradasyona Etkisi

Okzon (2 g/L) ve katalizör (0.4 mg/L) miktarı sabit tutularak farklı başlangıç fenol derişimlerinin (25-100 mg/L) katalitik degradasyona etkisi incelendi. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanokompozitleri kullanılarak gerçekleştirilen fenol degradasyonuna ait sonuçlar Şekil 4.33'de verilmektedir. 25 mg/L derişime sahip çözeltide fenol degradasyonu 60 dk'da gerçekleşti. Aynı sürede 50, 75, 100 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltide fenol giderimleri sırasıyla % 98, % 90 ve % 83'tür. Çözeltide başlangıç fenol derişimi arttıkça fenol degradasyon süresi de artmıştır. 50, 75, 100 mg/L derişime sahip çözeltilerde sırasıyla fenol degradasyonu 90, 120 ve 150 dk'da tamamlandı.



Şekil 4.33. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanokompozitinin fenol degradasyonuna etkisi. Reaksiyon koşulları katalizör: 0.4 g/L, okzon: 2 g/L

Bu durum sabit tutulan katalizör ve okzon miktarları ile üretilen sülfat radikal konsantrasyonlarının aynı miktar olması ile açıklanabilir. Fenol giderim etkinliği oluşan $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikallerine bağlıdır. Fenol giderim süresi fenol çözelti derişimiyle orantılı olarak artmaktadır. Çözeltide yüksek miktarda fenol olduğunda aynı giderim hızına ulaşmak için daha uzun süreye ihtiyaç duyulur. Bu durum, fenol degradasyon etkinliğini azaltır.

Katalitik reaksiyonları kontrol eden kinetik mekanizmayı belirlemek için $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanokompoziti üzerindeki fenol degradasyonu kinetiği fenolün farklı konsantrasyonlarında ve 25 °C'de pseudo-birinci derece (pseudo first-order) kinetik modeline göre incelendi.

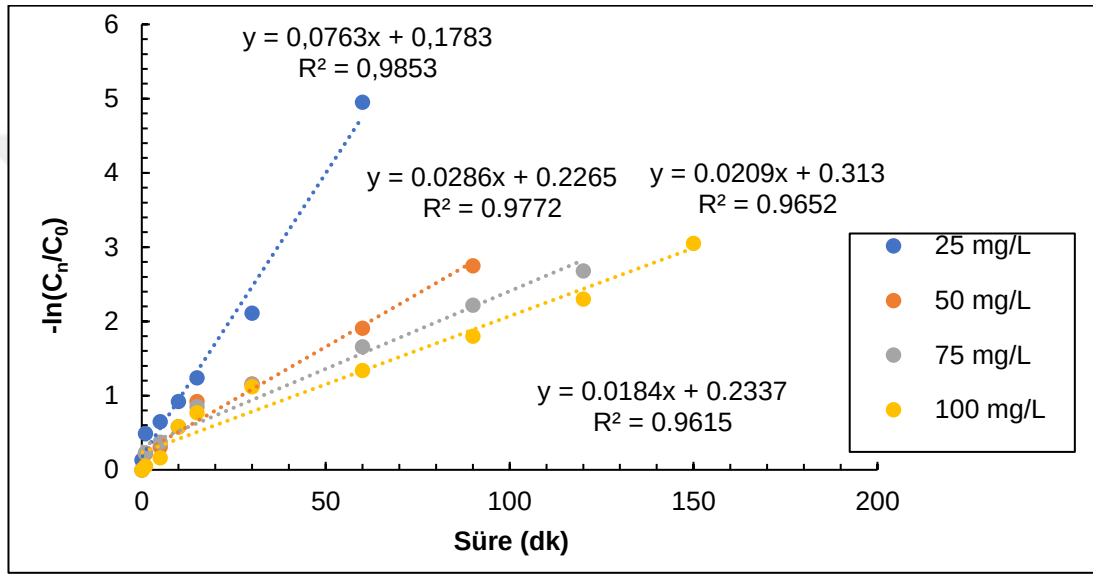
$$\ln \frac{C_n}{C_0} = -k_1 t$$

k_1 : birinci derece hız sabiti

C_0 : MB'nin başlangıç derişimi [mg/L]

C_n : MB'nin n süredeki derişimi [mg/L]

Bu model kullanılarak $-\ln(C_n/C_0)$ 'a karşı zaman grafiğı çizildi ve eğimden birinci derece hız sabitleri belirlendi (Şekil 4.34). Hız sabitleri ve R^2 değerleri Çizelge 4.4'de listelendi. Kinetik parametrelere ait R^2 değerinden fenol degradasyonunun pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi ($R^2 = 0.9615-0.9853$).



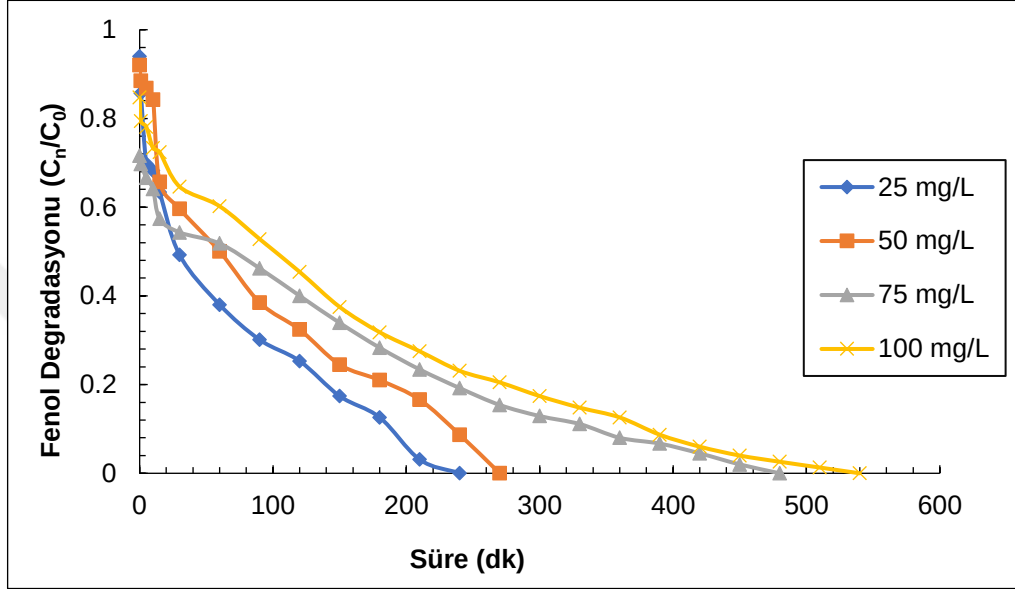
Şekil 4.34. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompoziti ile fenolün katalitik degradasyonuna ait pseudo-birinci derece kinetik grafiğı

Çizelge 4.4. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompoziti ile fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler

[C] ₀ (mg/L)	k (dk ⁻¹)	R ²
25	0.0763	0.9853
50	0.0286	0.9772
75	0.0209	0.9652
100	0.0184	0.9615

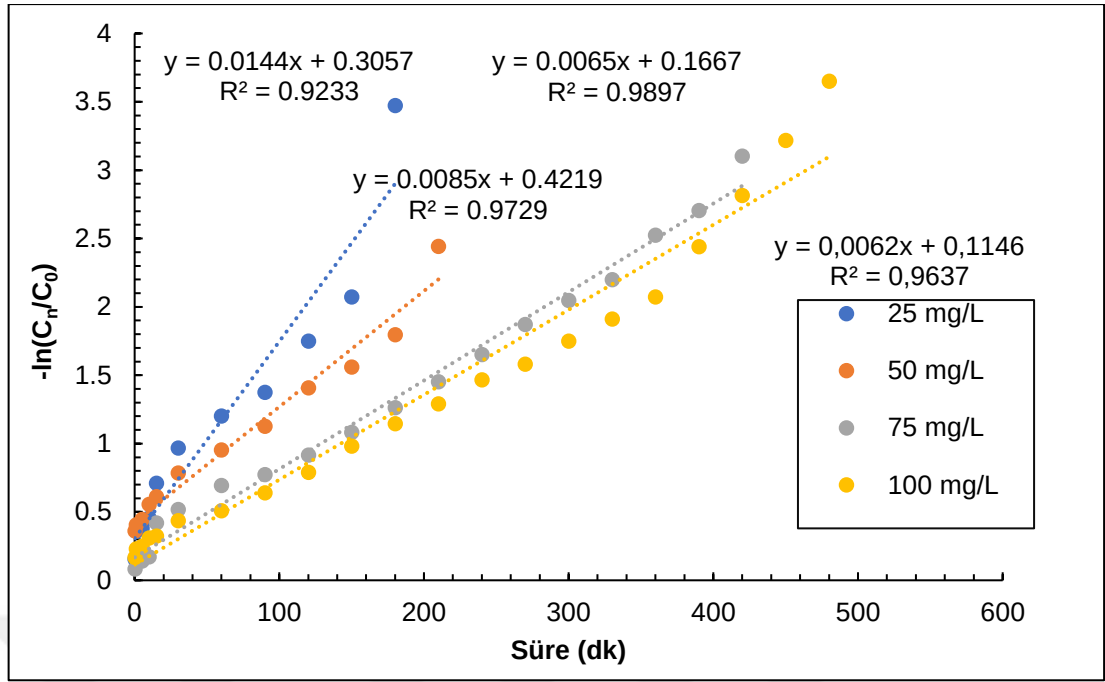
Aynı reaksiyon şartlarında (2 g/L okzon, 0.4 g/L katalizör) katalizör olarak Mn₃O₄ nanopartikülü kullanılarak başlangıç fenol derişiminin degradasyona

etkisi incelendi. Mn_3O_4 nanopartikülü kullanılarak gerçekleştirilen fenol degradasyonuna ait sonuçlar Şekil 4.35’de verilmektedir. 25 mg/L derişime sahip çözeltide fenol degradasyonu 240 dk’da tamamlandı. Aynı sürede 50, 75, 100 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltilerde fenol giderimleri sırasıyla 270, 480 ve 540 dk’da gerçekleşti. Başlangıç fenol derişimi arttıkça fenol degradasyon süresi de artmıştır.



Şekil 4.35. Mn_3O_4 nanopartikülünün fenol degradasyonuna etkisi. Reaksiyon koşulları katalizör: 0.4 g/L, okzon: 2 g/L

Benzer şekilde gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlara ait $-\ln(C_n/C_0)$ ’a karşı zaman grafiği çizildi (Şekil 4.36). Elde edilen kinetik parametreler değerlendirildiğinde reaksiyonun pseudo birinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu belirlendi ($R^2 = 0.9233-0.9897$) (Çizelge 4.5).



Şekil 4.36. Mn_3O_4 nanopartikülü ile fenolün katalitik degradasyonuna ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği

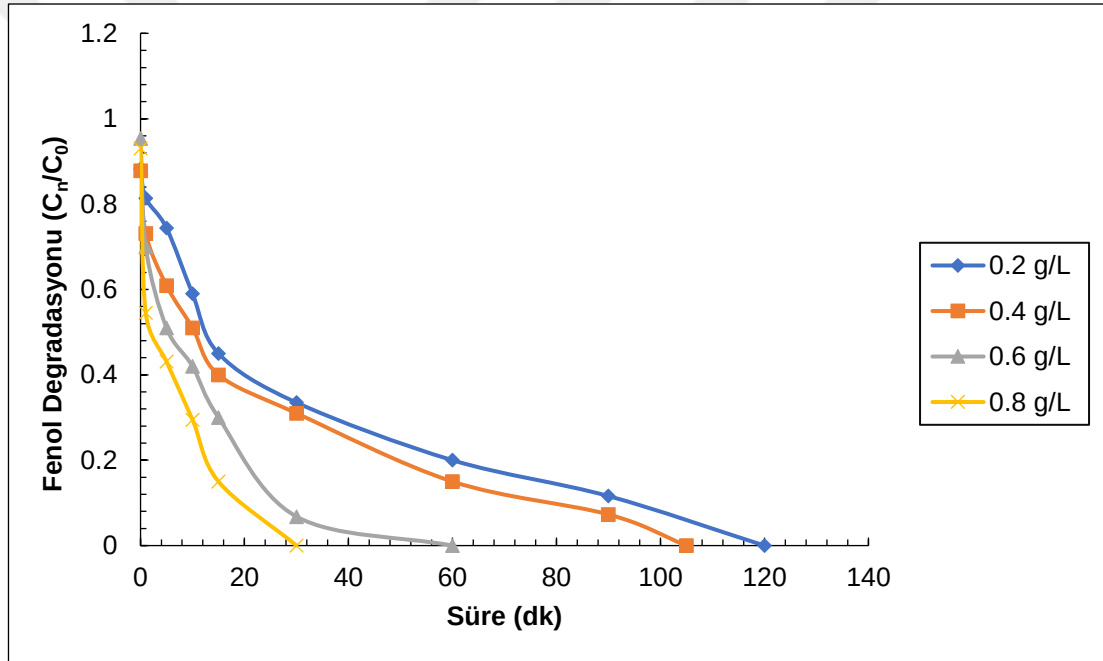
Çizelge 4.5. Mn_3O_4 ile fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler

$[C]_0$ (mg/L)	k (dk ⁻¹)	R^2
25	0.0144	0.9233
50	0.0085	0.9729
75	0.0065	0.9897
100	0.0062	0.9637

Katalizörler kıyaslandığında $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin Mn_3O_4 nanopartikülüne göre degradasyonu daha kısa sürede tamamladığı gözlenmiştir. Bu durumu nanokompozitin, nanopartiküle göre daha gözenekli yapıya sahip olması ile açıklanabilir.

4.4.2. Katalizör Miktarının Degradasyona Etkisi

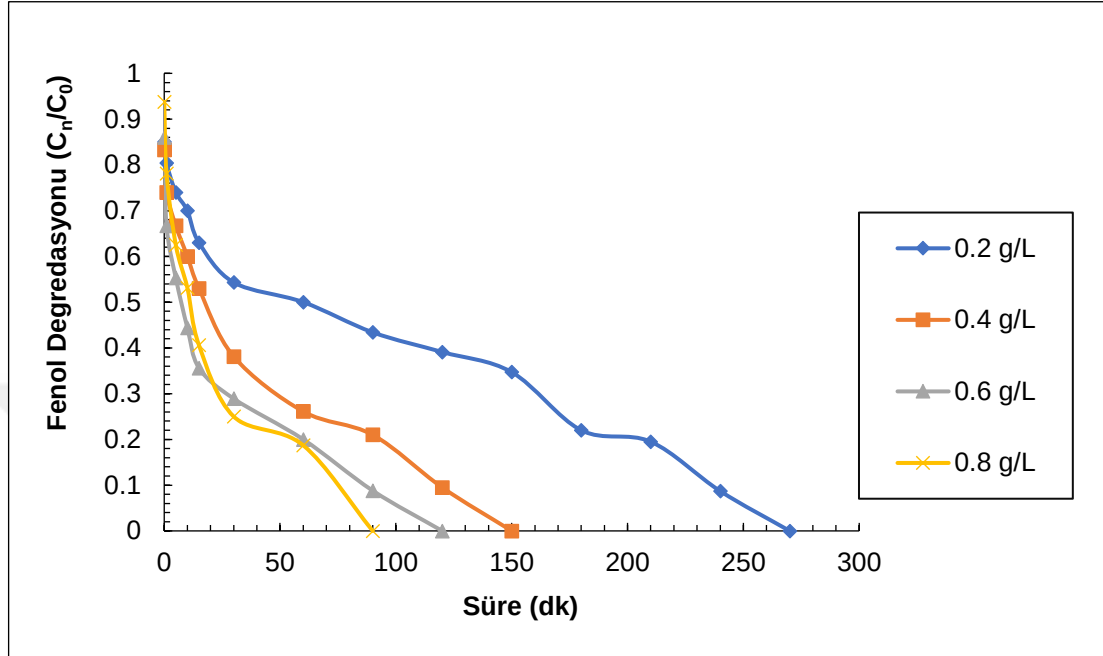
25 mg/L ml fenol çözeltileri kullanılarak farklı katalizör yükleme miktarlarıyla (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g/L) $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin, fenol degradasyonuna etkisi incelenmiştir (Şekil 4.37). Fenol degradasyon etkinliği yüklenen katalizör miktarından etkilenir. 0.8 g/L katalizör kullanıldığında 30 dk'da tamamlanmaktadır. 30 dk'da 0.6, 0.4, 0.2 g/L katalizör kullanıldığında degradasyon etkinliği sırasıyla % 96, % 74 ve % 73 olarak bulundu. Katalizör miktarının artması okzonun oluşturduğu aktif ($SO_4^{\cdot-}$) radikal miktarını artırır ve dolayısıyla fenol giderim etkinliği de artar.



Şekil 4.37. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit miktarının fenol degradasyonuna etkisi. Reaksiyon koşulları: fenol: 25 mg/L, okzon: 2 g/L

25 mg/L ml fenol çözeltileri kullanılarak farklı katalizör yükleme miktarlarıyla (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 g/L) Mn_3O_4 nanopartikülün, fenol degradasyonuna etkisi incelenmiştir (Şekil 4.38). Fenol degradasyon etkinliği yüklenen katalizör miktarından etkilenir. 0.8 g/L katalizör kullanıldığında fenol giderimi 90 dk'da tamamlanmaktadır. 90 dk'da 0.6, 0.4, 0.2 g/L katalizör kullanıldığında

degradasyon etkinliği sırasıyla % 97, % 87 ve % 60 olarak bulundu. Katalizör miktarının artması ile okzonun aktif ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) radikal oluşturma miktarı da artar ve dolayısıyla fenol giderim etkinliği artar.



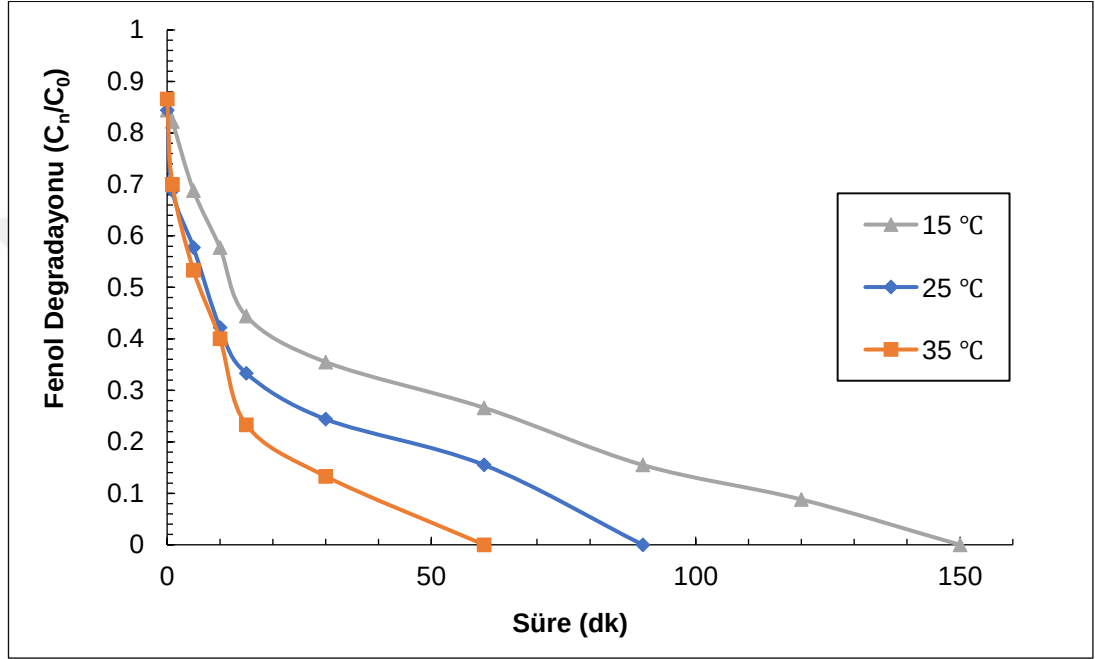
şekil 4.38. Mn_3O_4 nanopartikül miktarının fenol degradasyonuna etkisi
Reaksiyon koşulları: [Fenol]: 25 mg/L, okzon: 2 g/L

0.8 g/L Mn_3O_4 nanopartikülü ile 90 dk'da % 100 fenol giderimine ulaşılırken, aynı miktarda $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanokompoziti kullanıldığında 30 dk'da fenol degradasyonu tamamlamıştır. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanokompozit ile % 100 fenol gideriminin daha kısa sürede tamamlaması sahip olduğu gözenekli yapının adsorpsiyon ve degradasyon basamaklarına etkisi ile açıklanabilir.

4.4.3. Sıcaklığın Degradasyona Etkisi

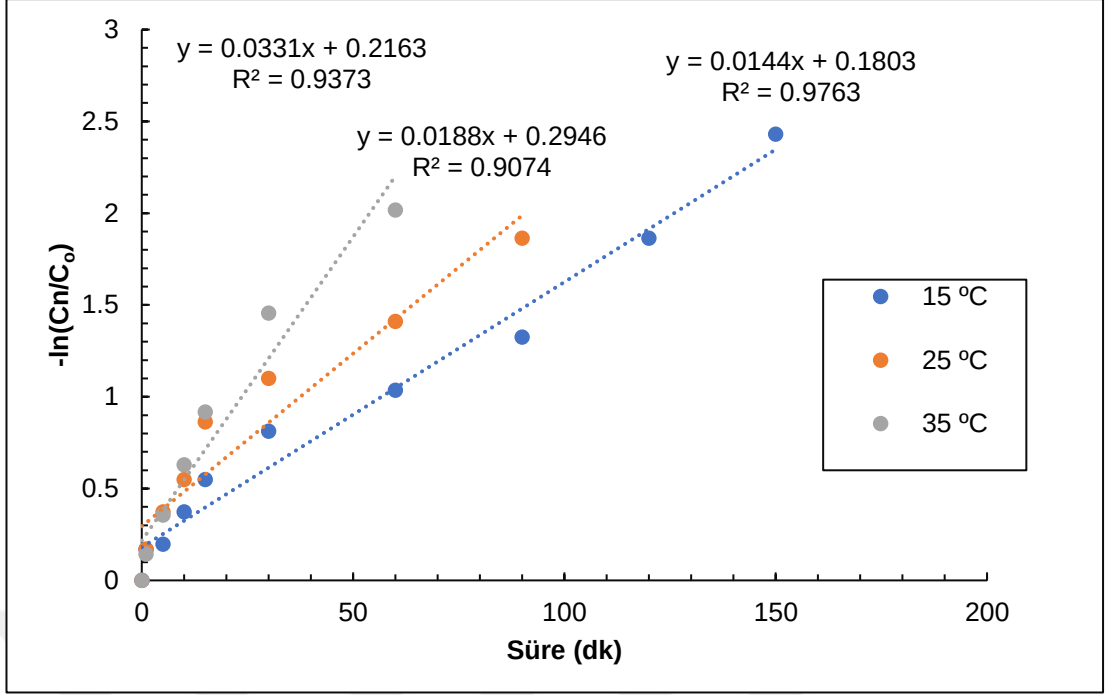
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanokompozit ve Mn_3O_4 nanopartikül üzerinde fenol degradasyonu farklı sıcaklık koşullarında (15 °C, 25 °C ve 35 °C) gerçekleştirildi.

$Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları Şekil 4.39'da görüldüğü gibidir. % 100 fenol degradasyonu 15 °C'de 150 dk'da gerçekleşirken, 25 °C'de 90 dk ve 35 °C'de ise 60 dk'da gerçekleşti. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça fenol degradasyon hızı artması katalitik reaksiyonun endotermik özellikte olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta daha fazla radikal türü oluşur.



Şekil 4.39. Sıcaklığın $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen fenol degradasyonuna etkisi. Reaksiyon koşulları; fenol: 25 mg/L, katalizör: 0.4 g/L, okzon: 2 g/L

$Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlara ait $-\ln(C_n/C_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi (Şekil 4.40). $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Değerlendirilen kinetik parametreler sonucu reaksiyonun pseudo birinci derece kinetik modeline uyduğu belirlendi.



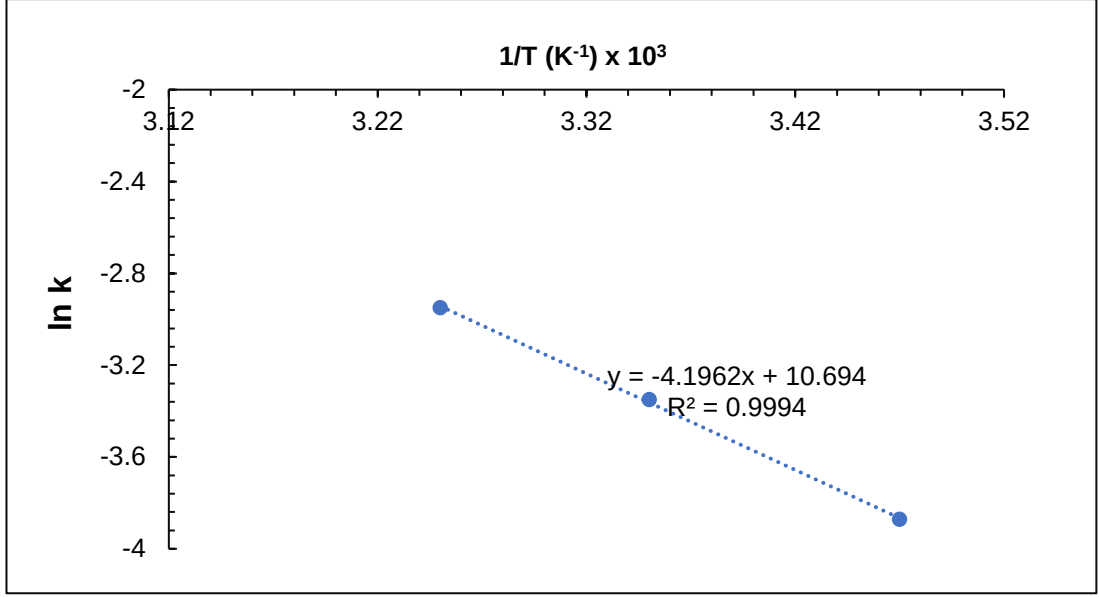
Şekil 4.40. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozit kullanılarak gerçekleştirilen fenol degradasyonuna sıcaklığın etkisine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği

Çizelge 4.6. Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompoziti ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	k (dk ⁻¹)	R ²
15	0.0144	0.9763
25	0.0188	0.9076
35	0.0331	0.9373

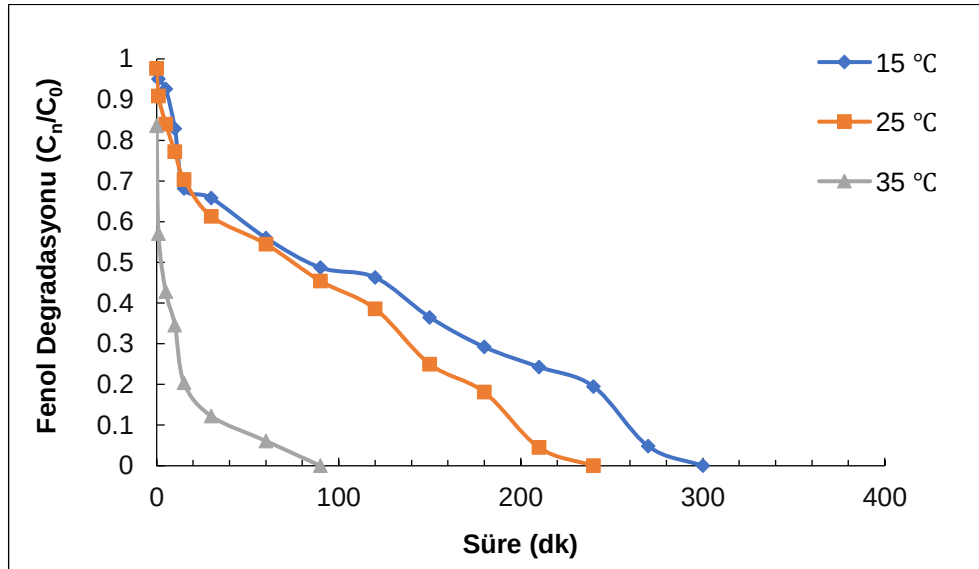
Birinci derece kinetik hız sabitleri ve Arrhenius denklemi kullanılarak Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozitin aktivasyon enerjisi 34.9 kJ/mol olarak bulundu (Şekil 4.41).

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$



Şekil 4.41. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile fenol degradasyonuna ait Arrhenius eğrisi

Mn_3O_4 nanopartikülü kullanılarak 15, 25 ve 35 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 fenol degradasyonu sırasıyla 300, 240 ve 90 dk'da gerçekleşti (Şekil 4.42).

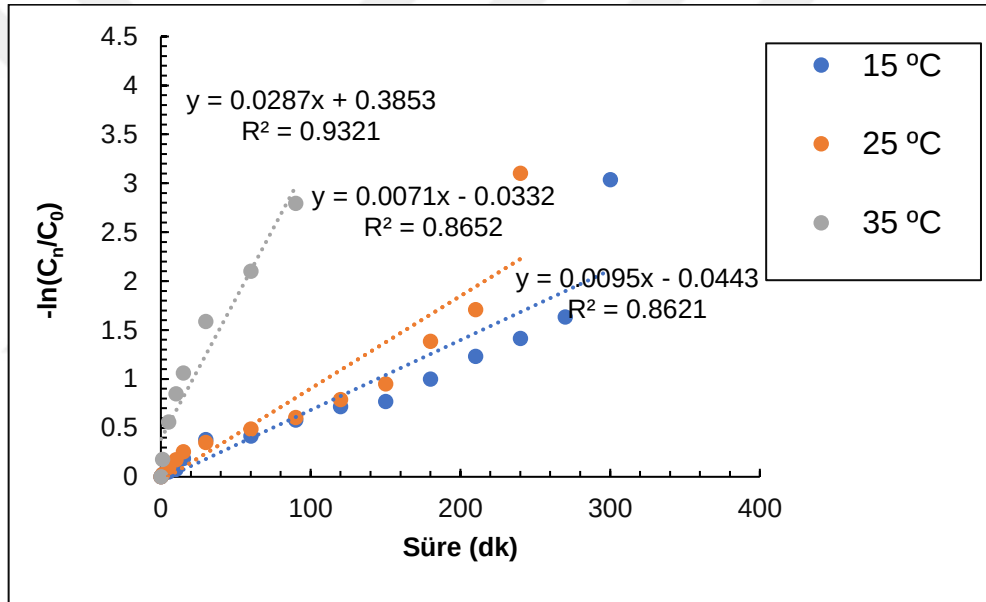


Şekil 4.42. Mn_3O_4 nanopartikülü kullanılarak sıcaklığın degradasyona etkisi.

Reaksiyon koşulu, [fenol]: 25 mg/L, katalizör: 0.4 g/L, okzon: 2 g/L

Sıcaklığın yükselmesiyle reaksiyon sırasında oluşan radikal türlerinin artması degradasyonun hızını artırmıştır. Bu sonuçlar gerçekleşen reaksiyonun endotermik özellikte olduğunu göstermektedir.

Mn₃O₄ nanopartikülü kullanılarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlara ait $-\ln(C_n/C_0)$ 'a karşı zaman grafiği çizildi (Şekil 4.43). Değerlendirilen kinetik parametreler sonucu reaksiyonun pseudo birinci derece kinetik modeline uyduğu belirlendi. Çizelge 4.7'de Mn₃O₄ nanopartikülü ile farklı sıcaklıklıklarda gerçekleştirilen fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler verilmiştir.

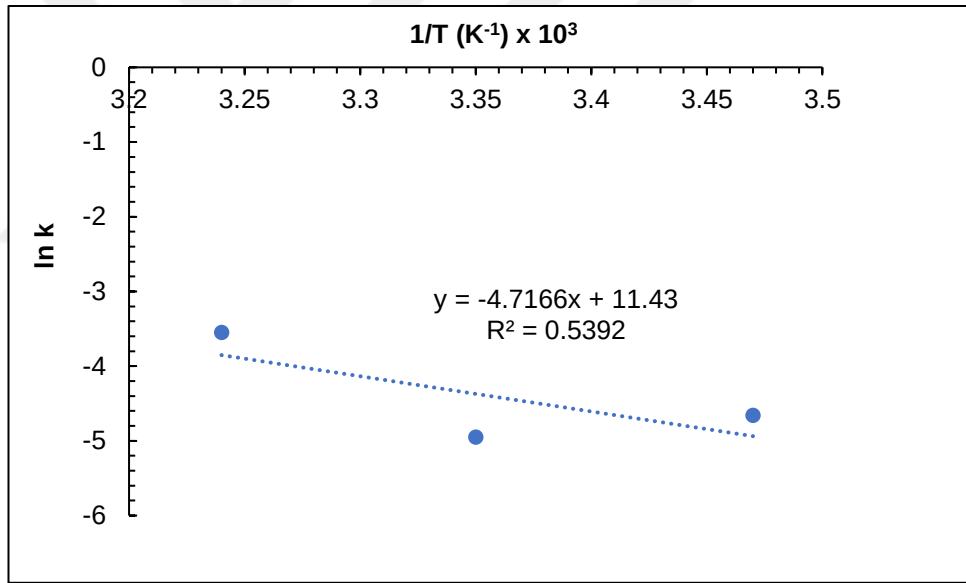


Şekil 4.43. Mn₃O₄ nanopartikülü kullanılarak sıcaklığın fenolün katalitik degradasyonuna etkisine ait pseudo-birinci derece kinetik grafiği

Çizelge 4.7. Mn₃O₄ nanopartikülü ile farklı sıcaklıklıklarda gerçekleştirilen fenolün katalitik degradasyonuna ait kinetik parametreler

Sıcaklık (°C)	k (dk ⁻¹)	R ²
15	0.0095	0.8621
25	0.0071	0.8652
35	0.0287	0.9321

Birinci derece kinetik hız sabitleri ve Arrhenius denklemi kullanılarak Mn₃O₄ nanopartikülün aktivasyon enerjisi 39.2 kJ/mol olarak hesaplandı ve literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu belirlendi (Şekil 4.44) [104].

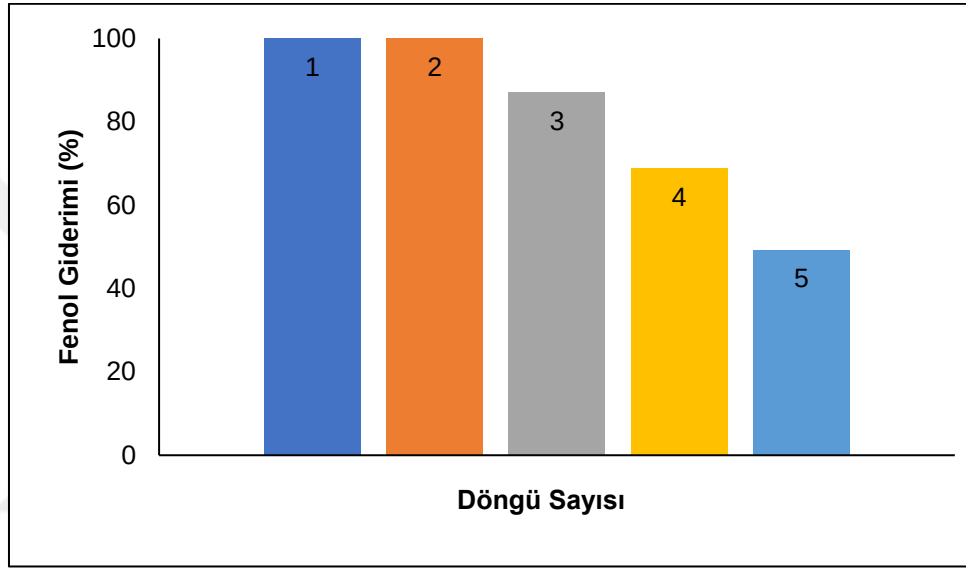


Şekil 4.44. Mn₃O₄ nanopartikülü ile fenol degradasyonuna ait Arrhenius eğrisi

Saputra ve arkadaşlarının Mn₃O₄ üzerinde birinci derece kinetik modeline uyan fenol degradasyonuna ait aktivasyon enerjisi 38.5 kJ/mol'dür. Her iki katalizör de birinci derece kinetik modeline uygundur ve literatürle uyumludur [104].

4.3.4. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Katalizörünün Fenolün Katalitik Degradasyonunda Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

$Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün kararlılık ve tekrar kullanılabilirliğinin değerlendirilebilmesi için fenol giderimi 5 döngüde incelendi (Şekil 4.45). Nanokompozitlerin fenol gideriminde ilk kullanımda aktifliğini kaybetmediği, ikinci kullanımda da % 100 giderim sağladığı görüldü (Çizelge 4.8). İkinci döngüden sonra katalizörün aktifliğinin azaldığı belirlendi.



Şekil 4.45. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün fenolün katalitik degradasyonunda tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması

Çizelge 4.8. Katalizörün tekrar kullanılabilirliğine ait bozunma etkinlikleri

Döngü sayısı	1	2	3	4	5
Fenol giderimi (%)	100	100	87	69	50

Reaksiyon şartları: m_{kat} = 0.4 g/L, okzon = 2 g/L [fenol]_o = 25 mg/L, T = 25 °C, max. giderim

4.5. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ Nanokompozi ile Organik Kirleticilerin Giderim Etkinliğinin Literatür Sonuçları ile Karşılaştırması

Sentezlediğimiz nanokompozitin gün ışığı altında ve kısa sürede hedef kirleticilerin gideriminde etkili olduğu yaptığımız deneysel çalışmalarla

gösterildi. Literatürde incelenen bazı katalitik çalışmalarda UV ışığı, görünür ışık veya ultrason ışığı altında yapılmasına rağmen daha uzun sürede giderim sağlandığı görülmüştür (Çizelge 4.9). Tez kapsamında hazırlanan nanokompozitler sentez kolaylığı, kararlılık, reaksiyon şartlarının kolay sağlanabilir olması ve çift etkili giderim sağlaması (adsorpsiyon ve katalitik etkisi) nedeniyle organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilebilir.

Çizelge 4.9. Literatürde organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılan bazı katalizörler ve giderim etkileri

Hedef Kirletici	Katalizör	Süre (dk)	Giderim Etkinliği (%)
Metilen Mavisi	Pektin-CuS, [76].	600	100
	N-GQD/TiO ₂ + UV ışığı, [77].	70	85
	H ₂ O ₂ - α -Fe ₂ O ₃ /MCM-41 +ultrason, [79].	270	100
	ZnO/Ag/CdO + görünür ışık, [80].	240	100
	Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE + gün ışığı	210	100
Fenol	ZnO-bentonit + UV ışığı (sürekli karışan reaktör içinde), [105].	180	70
	CNT/Ce-TiO ₂ + UV ışığı, [106].	180	98
	ZnO-Ag/MWGNT + UV ışığı, [107].	240	100
	Fe ₃ O ₄ -GO / UV ışığı (kuvars reaktör içinde), [108].	120	99
	Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE + gün ışığı	30	100

5. SONUÇLAR

1. Tetragonal hausmanit kristal yapısı, 15.3-22.2 nm partikül boyutu ve 47-61 m²/g BET yüzey alanına sahip Mn₃O₄ nanopartiküller Mn(acac)₂ başlangıç kompleksinden yola çıkılarak, iki farklı termal bozunma yöntemi ile yüksek verimle (%82-93) sentezlendi. Küçük kristal boyutuna sahip oleilamin ve TPP kullanılarak elde edilen nanopartiküller, nanokompozit hazırlanması için dolgu malzemesi olarak seçildi ve ileri analizleri tamamlandı. CTEM görüntülerinden Mn₃O₄ nanopartiküllerin 16.0 ± 1.6 nm parçacık büyüklüğüne sahip olduğu belirlendi. Bulunan sonuç Bragg eşitliği ile hesaplanan değer ile uyumludur.
2. Bu çalışmada ilk kez Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozitler HIPE ve ROMP yaklaşımı kullanılarak hazırlandı. Monomer DCPD, sürfaktan Pluronik L121, iç faz destile su ve başlatıcı olarak Grubss ikinci nesil katalizörü kullanılarak, yüksek iç faz emülsiyonların sürekli fazının polimerizasyonu ile Mn₃O₄/p(DCPD)HIPE nanokompozitler % 53-69 verimle başarıyla sentezlendi. Sürfaktan ve nanopartikül miktarının nanokompozit yapısına etkisi incelendi. Yapısal karşılaştırma çalışmaları için Mn₃O₄ nanopartikül içermeyen poliHIPE örneği de hazırlandı. 10 m²/g yüzey alanına sahip nanokompozitlerin XRD difraktogramlarından, amorf polimer yapısına ek Mn₃O₄ nanopartiküllerin tetragonal hausmanit yapısı ile uyumlu karakteristik kristal pikleri belirlendi. Nanokompozit içindeki Mn₃O₄ miktarının artışı karakteristik pik şiddetlerinin artmasına neden olmuştur. Mn₃O₄ nanopartikül ilavesinin p(DCPD)HIPE'lere kararlılık kazandırdığı yapısal ve termal analizlerle kanıtlandı. SEM analizleri ile nanokompozitin gözenekli ve geleneksel poliHIPE polimerlerinde olduğu gibi birbirine bağlı makro gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edildi. Ancak Mn₃O₄ nanopartikül miktarı arttıkça, poliHIPE'nin karakteristik yapısının bozulduğu gözlemlendi. Ayrıca CTEM analizleri

gözenekli yapıyı ve polimer yüzeylerinde nanopartiküllerin varlığını kanıtlamaktadır. DSC termogramlarında, sentezlenen örneklerin organik fazındaki DCPD'in çapraz bağlanması nedeniyle camsı geçiş sıcaklıkları literatürde de belirtildiği gibi belirlenememiştir.

3. Nispeten daha yüksek yüzey alanı ve karakteristik poliHIPE yapısına sahip ağırlıkça % 5 Mn_3O_4 nanopartikül içeren $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit ve dolgu malzemesi olarak seçilen Mn_3O_4 nanopartiküller katalitik performanslarının değerlendirilmesi için, MB ve fenol sulu çözeltilerinin oksidasyon reaksiyonlarında test edildi.
4. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit ve Mn_3O_4 nanopartiküller üzerinde MB'nin oksidasyonu gerçekleştirildi. MB başlangıç derişimi, katalizör miktarı, sıcaklık ve H_2O_2 varlığının MB giderimine etkisi incelendi. Yapılan deneysel çalışmalar ve analizler yorumlanarak aşağıdaki sonuçlara varıldı.
 - a. MB giderim süresi MB çözelti derişimiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. 20 mg/L çözeltide 120 dk'da % 100 MB giderimine ulaşılırken, aynı sürede 40, 60, 80, 100, 120 mg/L'de sırasıyla %87, % 70, % 74, % 73 ve % 67 giderime ulaşılmıştır. Bütün başlangıç derişimlerinde oksidasyon derecesi ilk 60 dk'da % 55'in üzerindedir.
 - b. Kullanılan katalizör miktarı arttıkça oluşan $OH\cdot$ radikali miktarı da arttığı için giderim yüzdesi daha fazladır. 0.45 g/L katalizör kullanıldığında MB'nin ilk 30 dk'da % 77'si, 210 dk'da ise tamamının uzaklaştığı gözlemlendi. 0.05 g/L katalizör kullanıldığında ilk 20 dk içerisinde MB'nin % 23'ü uzaklaşırken, aynı sürede 0.45 g/L katalizör kullanıldığında % 68 MB giderim etkinliği elde edilmiştir.

- c. Mn_3O_4 nanopartikülün, MB'nin giderim performansı H_2O_2 varlığında ilk 30 dk'da % 53'e ulaşırken, H_2O_2 ilave edilmediğinde katalizörün giderim performansı % 9'dur. H_2O_2 varlığında Mn_3O_4 nanopartiküler yerine $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti kullanıldığında ilk 30 dk'da MB giderimi % 67 iken, H_2O_2 bulunmadığında MB giderimi % 55'dir. H_2O_2 varlığında katalizörler MB giderimini adsorpsiyon ve oksidasyon yolu ile gerçekleştirirken, ortamda H_2O_2 bulunmadığında MB giderimi sadece adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin yüksek gözenekli yapısının adsorpsiyon ve oksidasyon hızını arttırdığı belirlendi.
- d. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti üzerindeki MB oksidasyon kinetiği MB'nin farklı konsantrasyonlarında ve 25 °C'de pseudo-birinci derece kinetik modeline göre incelendi. Kinetik parametrelere ait R^2 değerinden MB degradasyonunun pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi ($R^2= 0.894-0.964$).
- e. Reaksiyon hızının sıcaklıkla arttığı ve MB gideriminin daha kısa sürede gerçekleştiği belirlendi. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile 80 °C 150 dk'da MB giderimi tamamen sağlandı.
- f. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün en az 5 döngüde kararlı ve tekrar kullanılabilir olduğu belirlendi.
5. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit ve Mn_3O_4 nanopartiküller üzerinde fenolün oksidasyonu gerçekleştirildi. Fenol başlangıç derişimi, katalizör miktarı ve sıcaklığın fenol degradasyonuna etkisi incelendi. Yapılan deneysel çalışmalar ve analizler sonucu aşağıdaki sonuçlara varıldı.
- a. Fenol giderim süresi fenol çözelti derişimiyle orantılı olarak artmaktadır. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitleri kullanılarak 25

mg/L derişime sahip çözeltide fenol degradasyonu 60 dk'da gerçekleşti. Aynı sürede 50, 75, 100 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltide fenol giderimleri sırasıyla % 98, % 90 ve % 83'tür. Aynı reaksiyon şartlarında katalizör olarak Mn_3O_4 nanopartikül kullanıldığında 25 mg/L derişime sahip çözeltide fenol degradasyonu 240 dk'da tamamlandı. Aynı sürede 50, 75, 100 mg/L başlangıç derişimine sahip çözeltilerde fenol giderimleri sırasıyla 270, 480 ve 540 dk'da gerçekleşti. Katalizörler kıyaslandığında $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin Mn_3O_4 nanopartikülüne göre degradasyonu daha kısa sürede tamamladığı belirlendi.

- b. Katalitik reaksiyonları kontrol eden kinetik mekanizmayı belirlemek için $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ve Mn_3O_4 nanopartikülü üzerindeki fenol degradasyonu kinetiği fenolün farklı konsantrasyonlarında ve 25 °C'de pseudo-birinci derece (pseudo first-order) kinetik modeline göre incelendi. Kinetik parametrelere ait R^2 değerinden her iki katalizörde de fenol degradasyonunun pseudo-birinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlendi ($R^2_{Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE} = 0.9615-0.9853$, $R^2_{Mn_3O_4} = 0.9233-0.9897$).
- c. Katalizör miktarının artması ile fenol giderim etkinliği artmaktadır. 0.8 g/L $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörü kullanıldığında fenol degradasyonu 30 dk'da tamamlanmaktadır. 30 dk'da 0.6, 0.4, 0.2 g/L katalizör kullanıldığında degradasyon etkinliği sırasıyla % 96, % 74 ve % 73 olarak bulundu. 0.8 g/L Mn_3O_4 nanopartikülü katalizör kullanıldığında fenol giderimi 90 dk'da tamamlanmaktadır. 90 dk'da 0.6, 0.4, 0.2 g/L katalizör kullanıldığında degradasyon etkinliği sırasıyla % 97, % 87 ve % 60 olarak bulundu. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti ile % 100 fenol gideriminin daha kısa sürede tamamlaması, sahip olduğu gözenekli yapının adsorpsiyon ve degradasyon basamaklarına etkisi ile açıklanabilir.

- d. Sıcaklığın yükselmesiyle reaksiyon sırasında oluşan radikal türlerin artması degradasyonun hızını artırmıştır. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompoziti kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonda % 100 fenol degradasyonu 15 °C'de 150 dk'da gerçekleşirken, 25 °C'de 90 dk ve 35 °C'de ise 60 dk'da gerçekleşti. Mn_3O_4 nanopartikülü kullanılarak 15, 25 ve 35 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda % 100 fenol degradasyonu sırasıyla 300, 240 ve 100 dk'da gerçekleşti. Bu sonuçlar gerçekleşen reaksiyonun endotermik özellikte olduğunu göstermektedir.
- e. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozit ve Mn_3O_4 nanopartiküller üzerinde fenolün oksidasyonunun birinci derece kinetik modeline uyduğu belirlendi. Birinci derece kinetik hız sabitleri ve Arrhenius denklemi kullanılarak $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ nanokompozitin ve Mn_3O_4 nanopartikülün aktivasyon enerjileri sırasıyla 34.9 ve 39.2 kJ/mol olarak hesaplandı.
- f. $Mn_3O_4/p(DCPD)HIPE$ katalizörünün fenol gideriminde de en az 5 döngüde kararlı ve tekrar kullanılabilir olduğu belirlendi.
6. Bu yeni nanokompozitin organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin bir katalizör olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

1. Kerkez, Ö., Bayazit, Ş. S., Magnetite decorated multi-walled carbon nanotubes for removal of toxic dyes from aqueous solutions. *J. Nanopart Res.* 16, 2431 (1-11), 2014.
2. Forgacs, E., Cserhati, T., Oros. G., Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, 30, 953-971, 2004.
3. Maurya, N. S., Mittal, A. K., Cornel P., Rother, E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresour. Technol.* 97, 512-521, 2006.
4. Al-Degs Y., Khraishe M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res.* 34, 3, 927-935, 2000.
5. Jain, R., Sikarwar, S., Photocatalytic and adsorption studies on the removal of dye Congo red from wastewater, *Int. J. Environ. Poll.*, 27, 158-178, 2006.
6. Mahiudddin, Md., Fakhruddin, A. N. M., Abdullah-Al-Mahin, Degradation of phenol via meta cleavage pathway by *pseudomonas fluorescens* PU1, *ISRN Microbiol.*, 741820, 6, 2012.
7. Pal, S., Patra, A. S., Ghorai S., Sarkar A. K., Mahato V., Sarkar, S., Singh, R.P., Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and congo red dyes, *Bioresour. Technol.* 191, 291-299, 2015.
8. Xia, Y., Yang, P., Sun, Y., Wu, Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y., Kim, F., Yan H., One-Dimensional nanostructures: Synthesis, characterization and applications, *Adv. Mater.* 15(5), 353-389, 2003.
9. Davar, F., Salavati-Niasari, M., Mir N., Saberyan K., Monemzadeh M., Ahmadi E., Thermal decomposition route for synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles in presence of a novel precursor, *Polyhedron* 29, 1747-1753, 2010.

10. Garcia, M., Arias, A., Hanson, J. C., Rodriguez, J. A., Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties, *Chem. Rev.* 104, 4063–4104, 2004.
11. Zhang, F., Zhang X. G., Hao. L., Solution synthesis and electrochemical capacitance performance of Mn_3O_4 polyhedral nanocrystals via thermolysis of a hydrogen-bonded polymer, *Mater. Chem. Phys.*, 126, 853-858, 2011.
12. Kong, F., Longo, C. R., Zhang, H., Liang, C., Zheng, Y., Cho, K., Charge-transfer modified embedded-atom method for manganese oxides: Nanostructuring effects on MnO_2 nanorods, *Comput. Mater. Sci.*, 121, 191-203, 2016.
13. Franchini C., Podlucky, R., Paier, J., Marsman, M., Kresse, G., Ground state properties of multivalent manganese oxides: density functional and hybrid density functional calculations, *Phys. Rev. B* 75, 195128, 1-12, 2007.
14. Liu, J., He, W. X., Wei, X. J., Diao, A. Q., Xie, J. M., Lü X. M., Ag-embedded MnO nanorod: facile synthesis and oxygen reduction *Cryst. Eng. Comm.*, 17, 7646-7652, 2015.
15. Hao, X., Zhao, J., Li Y., Zhao, Y., Ma, D., Li, L., Mild aqueous synthesis of octahedral Mn_3O_4 nanocrystals with varied oxidation states, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 374, 42-47, 2011.
16. Salavati-Niasari, M., Davar F., Mazaheri M., Synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles by thermal decomposition of a [bis(salicylidiminato)manganese(II)] complex, *Polyhedron*, 27, 3467-3471, 2008.
17. Li, L., Seng, K. H., Chen, Z., Liu, H. K., Ivan P. Nevirkovets, Synthesis of Mn_3O_4 -encapsulated graphene sheet nanocomposites via a facile, fast microwave hydrothermal method and their supercapacitive behaviour, *Electrochim. Acta*, 87 801-808, 2012.
18. Mehdizadeh, R., Saghatforoush, L. A., Sanati, S., Solvothermal synthesis and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodiscs and Mn_3O_4

- nanoparticles with 1,10-phenanthroline, *Superlattices Microstruct.*, 52, 92-98, 2012.
19. Sharma, J. K., Srivastava, P., Ameen, S., Akhtar, M. S., Singh, G., Yadava, S., Azadirachta indica plant-assisted green synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles: Excellent thermal catalytic performance and chemical sensing behavior, *J. Colloid Interface Sci.*, 472, 220-228, 2016.
 20. Dhaouadi, H., Ghodbane, O., Hosni, F., Touati, Fathi., Mn_3O_4 nanoparticles: synthesis, characterization, and dielectric properties, *ISRN Spectroscopy*, 706398, 1-8, 2012.
 21. Chen, Z.W., Lai, J.K.L., Shek C.H., Shape-controlled synthesis and nanostructure evolution of single-crystal Mn_3O_4 nanocrystals, *Scr. Mater.*, 55, 735-738, 2006.
 22. Vazquez-Olmos, A., Redon, R., Fernandez-Osorio, A.L., Saniger, J.M. Room-temperature synthesis of MnO nanorods, *Appl. Phys. A* 81, 1131-1134, 2005.
 23. Yang, L. X., Zhu Y. J., Tong, H., Wang W. W., Feng, G., Cheng Low temperature synthesis of Mn_3O_4 polyhedral nanocrystals and magnetic study, *J. Solid State Chem.*, 179, 1225-1229, 2006.
 24. Ristic, M., Music, S., Popovic, S., Dragcevic, D., Marcius, M., Ivanda, M., Synthesis and long-term phase stability of Mn_3O_4 nanoparticles, *J. Mol. Struct.*, 1044, 255-261, 2013.
 25. Ahmad, T., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E., Ganguli, A. K., Nanorods of manganese oxalate: a single source precursor to different manganese oxide nanoparticles (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4), *J. Mater. Chem.* 14, 3406-3410, 2004.
 26. Du, J., Gao, Y., Chai, L., Zou, G., Li, Y., Qian, Y., Hausmannite Mn_3O_4 nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties, *Nanotechnol.*, 17, 4923-4928, 2006.
 27. Gibot, P., Laffont, L., Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn_3O_4 particles, *J. Solid State Chem.*, 180, 695-701, 2007.

28. Zhang, Y. C., Qiao, T., Hu, Y. X., Preparation of Mn_3O_4 nanocrystallites by low-temperature solvothermal treatment of g-MnOOH nanowires, *J. Solid State Chem.*, 177, 4093-4097, 2004.
29. Silverstein, M. S., PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 39, 199-234, 2014.
30. Lissant K. J., Mayhan K. G., A study of medium and high internal phase ratio water/polymer emulsions, *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 201-208, 1973.
31. Williams, J.M, Gray, A.J., Wilkerson, M. H., Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions, *Langmuir*, 6, 437-444, 1990.
32. Mert, E. H., Slugovc, C., Krajnc, P., Tailoring the mechanical and thermal properties of dicyclopentadiene polyHIPEs with the use of a comonomer, *EXPRESS Polym. Lett.*, 9, 344-353, 2015.
33. Ikem, V. O., Menner, A., Bismarck, A., High-Porosity macroporous polymers synthesized from titania-particle-stabilized medium and high internal phase emulsions, *Langmuir*, 26 (11), 8836-8841, 2010.
34. Ramsden, W., Separation of solids in the Surface-layers of solutions and 'suspensions'-Preliminary Account, *Ray. Soc. Proe*, 48, 127-140, 1890.
35. Pickering, S. U., J. Pickering emulsions, *Chem. Soc. Trans.*, 91, 2001-2021, 1907.
36. Binks, B. P., Lumsdon, S. O., Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size, *Langmuir*, 17, 4540-4547, 2001.
37. Kovavic, S., Matsko, N B., Ferk, G., Slugovc, C., Nanocomposite foams from iron oxide stabilized dicyclopentadiene high internal phase emulsions: Preparation and bromination, *Acta Chim. Slov.*, 61, 208-214, 2014.
38. Du, F., Sun, L., Zhen, X., Nie, H., Zheng, Y., Ruan, G., Li, J., High-internal-phase-emulsion polymeric monolith coupled with liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for

- enrichment and sensitive detection of trace cytokinins in plant samples, *Anal Bioanal Chem.*, 407, 6071-6079, 2015.
39. Kovacic, S., Kren, H., Krajnc, P., Koller, S., Slugovc C., The use of an emulsion templated microcellular poly(dicyclopentadiene-co-norbornene) membrane as a separator in lithium-Ion batteries, *Macromol. Rapid Commun.*, 34, 581-587, 2013.
 40. Kovacic, S., Matsko, N. B., Ferk G., Slugovc C., Macroporous poly(dicyclopentadiene) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite foams by high internal phase emulsion templating, *J. Mater. Chem. A*, 1, 7971-7978, 2013.
 41. Peng S, Chang K, Ma, Junying., Pan, B., Zhang J., Niu, Q., Silica /polydicyclopentadiene nanocomposites: Preparation, characterization, and mechanical properties, *Ferroelectr.*, 523, 32-40, 2018.
 42. Kovacic, S., Anzlovar, A., Erjavec, B., Kapun, G., Matsko, N. B., Zigon, M, Zagar, E., Pintar A., Slugovc C., Macroporous ZnO foams by high internal phase emulsion technique: Synthesis and catalytic activity, *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 19075-19081 2014.
 43. Sutthasupa, S., Shiotsuki, M., Sanda, F., Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials, *Polym. J.*, 42, 905-915, 2010.
 44. Huang, J., Schanz, H. J., Stevens, E. D., Nolan, S. P., Influence of sterically demanding carbene ligation on catalytic behavior and thermal stability of ruthenium olefin metathesis catalysts, *Organomet.*, 18, 5375-5380 1999,
 45. Trost, B. M., The atom economy-A search for synthetic efficiency, *Science, New Series*, 254, 5037, 1471-1477, 1991.
 46. Wagener, K. B., Boncella, J. M., Nel, J.G., Acyclicdiene metathesis (ADMET) polymerization, *Macromol.*, 24, 10,2649-2657, 1991.
 47. Calderon, N., The Olefin metathesis reaction, *Acc. Chem. Res.*, 5, 4, 127-132, 1972.
 48. Dandachi, H., Nouveaux complexes oligomeres cycliques de salens chiraux pour la catalyse asymetrique, 2005.

49. Bielawski, W. C., Robert H., Grubbs living ring-opening metathesis polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 32, 1-29, 2007.
50. Dall'Asta G, Mazzanti G, Natta G, Porri L. Anionic coordinated polymerization of cyclobutene, *Makromol. Chem.*, 56, 224-227, 1962.
51. Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., Ziller J.W., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. *J. Am. Chem. Soc.*, 114(5), 3974-3975, 1992.
52. Bielawski C.W., Benitez D., Morita T., Grubbs R.H., Synthesis of end-functionalized poly(norbornene)s via ring-opening metathesis polymerization, *Macromol.*, 34(8), 8610-8618, 2001.
53. Dias E.L., Nguyen S.T., Grubbs R.H., Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: mechanism and activity, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3887-3897, 1997.
54. Herrmann W.A., Kocher C., N-heterocyclic carbenes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 2163, 1997.
55. Scholl M., Ding S., Lee C.W., Grubbs R.H., Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands, *Org. Lett.* 1, 953-956, 1999.
56. Bielawski C.W., Grubbs R.H., Highly efficient ring-opening metathesis polymerization (ROMP) using new ruthenium catalysts containing N-heterocyclic carbene ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 2903-2906, 2000.
57. Scherman O.A., Grubbs R.H., Polycyclooctatetraene (polyacetylene) produced with a ruthenium olefin metathesis catalyst, *Synth. Met.*, 124, 431-434, 2001.
58. Sanford M.S., Love J.A., Grubbs R.H., A versatile precursor for the synthesis of new ruthenium olefin metathesis catalysts, *Organomet.*, 20, 5314, 2001.

59. Correia, V. M., Stephenson, T., Judd, S. J., Characterisation of Textile Wastewaters-A Review, *Environ. Technol.*, 15, 917-929,1994.
60. Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S., An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination* 276, 13-27, 2011.
61. Bien H.S., Stawitz J., Wunderlich K., Anthraquinone dyes and intermediates. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
62. Gregory P., Classification of dyes by chemical structure. In: Waring DR, Hallas G (eds) *The chemistry and application of dyes*. Plenum Press, New York, USA, 1990.
63. Thimiopoulos A., Vogiatzi A., Simandiras E.D., Mousdis G.A., Psaroudakis N., Synthesis, characterization and theoretical studies of novel phthalocyanine complexes. *Inorg. Chim. Acta.*, 412, 121-127, 2014.
64. Khandal R.K., *Organic chemistry, synthetic polymers and dyes*. ShriRam institute for industrial research, Delhi, India, 1–72, 2006.
65. Hunger K., *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
66. Ferus, C. M., Control of the adsorption of dyes on cotton. Ph. D. Thesis, University of Leeds, Leeds, UK, 2002.
67. Burkinshaw S.M., *Physico-chemical aspects of textile coloration*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2016.
68. Ayad, M.M., El-Nasr, A. A., Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite. *J. Nanostruct. Chem.* 3, 2–9, 2012.
69. Considine D.M., *Van Nostrand's scientific encyclopedia*, Springer, New York, USA, 1995.
70. Vadivelan, V., Kumar, K. V., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 90-100, 2005.

71. Kumar K. V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, *J. Colloid Interface Sci.*, 284, 14-21, 2005.
72. Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff K. N. A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments*, 75, 143-149, 2007.
73. Zhang, W., Yang, Z., Wang. X., Zhang, Y., Wen. X., Yang. S., Large-scale synthesis of b-MnO₂ nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye, *Catal. Commun.*, 7, 408-412, 2006.
74. Zulmajdi, S. L. N., Ajak, S. N. F. H., Hobley, J., Duraman, Harunsani, N. M. H., Yasin, H. M., Nur, M., Usman A., Kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous dispersions of TiO₂ nanoparticles under UV-LED irradiation, *Am. J. Nanomat.*, 5, 1-6, 2017.
75. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B: Environ.*, 31, 145-157, 2001.
76. Gupta, V. K., Pathania, D., Agarwal, S., Singh, P., Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin–CuS nanocomposite under solar light, *J. Hazard. Mater.*, 243, 179-186, 2012.
77. Safardoust-Hojaghan, H., Salavati-Niasari, M. Degradation of methylene blue as a pollutant with N-doped graphene quantum dot/titanium dioxide nanocomposite, *J. Cleaner Product.*, 148, 31-36, 2017.
78. Shanmugam, M., Alsalmeh, A., Alghamdi, A., Jayavel, R., Enhanced photocatalytic performance of the graphene-V₂O₅ nanocomposite in the degradation of methylene blue dye under direct Sunlight, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 14905–14911, 2015.

79. Ursachi, I., Stancu, A., Vasile, A., Magnetic Fe₂O₃/MCM-41 nanocomposites: Preparation, characterization, and catalytic activity for methylene blue degradation, *J. Colloid Interface Sci.*, 377, 184-190, 2012
80. Saravanan, R., Mansoor, K. M., Gupta, V. K., Mosquera E., Gracia, F., Narayanan, V., Stephen, A., ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents, *J. Colloid Interface Sci.*, 452, 126-133, 2015.
81. Teh, C. M., Mohamed A. R., Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Compd.*, 509, 1648-1660, 2011.
82. Basha, K. M., Rajendran, A., Thangavelu V., Recent advances in the biodegradation of phenol: A review, *Asian J. EXP. Biol. Sci.*, 1, 219-234, 2010.
83. Karim, F., Fakhrudin, A. N. M, Recent advances in the development of biosensor for phenol: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol* 11, 261-274, 2012.
84. Rappoport, Z., The chemistry of phenols. Edited by The Hebrew University, Jerusalem, 2003.
85. Liotta, L.F., Gruttadauria, M., Di Carlo, G., Perrini, G., Librando, V., Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *J. Hazard. Mater.*, 162, 588-606, 2009.
86. Teh, C. M., Mohamed A. R., Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review, *J. Alloys Compd.*, 509, 1648-1660, 2011.
87. Robinson T., Mc Mullan, G., Marchant, R., Nigam P., Remediation of dyes in textile euent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255, 2001.

88. Mishra, G., Tripathy, M., A critical review of the treatments for decolourization of textile euent. *Colourage* 40, 3-38, 1993.
89. Kumar, M.N.V.R., Sridhari, T.R., Bhavani, K.D., Dutta, P.K., Trends in color removal from textile mill euent. *Colorage* 40, 25-34, 1998.
90. Raghavacharya, C., Colour removal from industrial euent $\pm$ a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World* 32, 53-54, 1997.
91. Gahr, F., Hermanutz, F., Opperman, W., Ozonation an important technique to comply with new German law for textile wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 30, 255-263, 1994.
92. Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez M., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034-1042, 2002.
93. Hoigne, J., Bader, H., Rate constant sofre action of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. *Water Res.*, 17, 185-94, 1983.
94. Glaze, W. H., Kang, J. W., Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 1573-80, 1989.
95. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671-98, 1983.
96. Guittoneau, S., De Laat, J., Duguet, J.P., Bonnel, C., Dore, M., Oxidation of parachloronitrobenzene in dilute aqueous solution by O_3+UV and H_2O_2+UV : a comparative study, *Ozone Sci. Eng.*, 12, 73-94, 1990.
97. Bigda RJ., Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, 91, 62-6, 1995.
98. Gimenez, J., Curco, D., Marco, P., Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. *Water Sci. Tech.*, 35, 207-13, 1997.

99. Mohandes, F., Davar, F., Salavati-Niasari, M., Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate, *J. Phy. Chem. Solids*, 71, 1623-1628, 2010.
100. Seo, W. S., Jo, H. H., Lee, K., Kim, B., Oh, S. J., Park, J. T., Size-Dependent magnetic properties of colloidal Mn_3O_4 and MnO nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1115-1115, 2004.
101. Davidson, T. A., Wagener, K. B., Priddy, D. B., Polymerization of dicyclopentadiene: A tale of two mechanisms, *Macromol.*, 29, 786-788, 1996.
102. Vidavsky, Y., Navon, Y., Ginzburg, Y., Gottlieb, M., Lemcoff N. G., Thermal properties of ruthenium alkylidene-polymerized dicyclopentadiene. *Beilstein J. Org. Chem.*, 11, 1469–1474, 2015.
103. Rhadfi T., Piquemal, Y. J., Sicard, L., Herbst, F., Briot, E., Benedetti M., Atlamsani, A., Polyol-made Mn_3O_4 nanocrystals as efficient Fenton-like catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 386, 132-139, 2010.
104. Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tade, M. O., Wang, S., A comparative study of spinel structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 407, 467-473, 2013.
105. Mesram, S., Limaye, R., Shailesh, G., Nigam, S., Sanowane, S., Chikate, R., Continious flow photocatalytic reactor using ZnO-bentonite nonocomposite for degradation of phenol, *Chem. Eng. Jour.* 172, 1008-1015, 2011.
106. Shaarai, N., Tan, S. H., Mohamed, A.R., Synthesis and Characterization of CNT/Ce-TiO₂ nanocomposite for phenol degradation, *J. Rare Eart.* 30, 651, 2012.
107. Hassini, F., Kasaeian, A., Paurfayaz, F., Sheikhpour, M., Wen, D., Novel ZnO-Ag/MWGNT nanocomposite for the photocatalytic degradation of phenol, *Mater. Sci. Semi. Pros.* 83, 175-185, 2018.

108. Yu, L., Chen, J., Liang, Z., Xu, W., Chen, U., Ye, D., Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-fenton catalyst, Sep. Purif. Technol. 171, 80-87, 2016.



ÖZGEÇMİŞ

AD-SOYAD: Rabia YEŞİL

DOĞUM TARİHİ/YER: 15.07.1992 / FELAHİYE

YABANCI DİL: İNGİLİZCE

EĞİTİM DURUMU

LİSANS: KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ/KİMYA/2015

GÖREV ALDIĞI PROJELER:

- Yeni bir Mn₃O₄-tabanlı nanokompozit sentezi ve ileri oksidasyon proseslerinde katalitik uygulaması, Kırıkkale Üniversitesi Araştırma Projesi, Proje No 2017/073, Yardımcı Araştırmacı, 2017-2019

SUNULMUŞ BİLDİRİLER:

- YEŞİL R., ÇETİNKAYA S., " Synthesis OH Mn₃O₄containing nanocomposities for efficient oxidative degradation of methylene blue", 1st International Balkan Chemistry Conference IBCC-2018, Edirne, Turkey, M22-PS7-20255, 192, 2018.
- YEŞİL R., ÇETİNKAYA S., " Synthesis of Mn₃O₄/PolyDCPD nanocomposite materials by HIPE and ROMP approaches", 4th Edition of International Conferance on Polymer Science and Technology, Prague, Czech Republic, P-05, 60, 2018.
- YEŞİL R., ÇETİNKAYA S., " Comparison and Characterization of Mn₃O₄ Nanocrystals Preparation and Characterization", CPH-EICC4 EuCheMs Inorganic Chemistry Conference, Copenhagen, Denmark, PO-64, 2017.