KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİMERİK NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK UYGULAMASI VE BAND BOŞLUK ENERJİ DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

BİLGE BUDAK

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİMERİK NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK UYGULAMASI VE BAND BOŞLUK ENERJİ DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

BİLGE BUDAK

Prof. Dr. Sibel ZOR		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**……..……..**
Prof. Dr. Sevil VELİ		
Jüri üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**……..……..**
Prof. Dr. Olcay MERT		
Jüri üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**……..……..**
Prof. Dr. Ali KARA		
Jüri üyesi,	**Uludağ Üniversitesi**	**……..……..**
Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ		
Jüri üyesi,	**Düzce Üniversitesi**	**……..……..**

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.01.2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler KOU/BAP/ tarafından FDK-2021-2478 ve FMP-2022-2958 no'lu projeler kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

. Bilge BUDAK

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki makale, kitap, tebliğ, lisans, patent gibi çalışmalarda kullanımı, danışmanımın isim hakkı saklı kalmak koşuluyla ve her iki tarafın bilgisi dahilinde bana ait olacaktır. Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projemin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Bilge BUDAK

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez yazım sürecim boyunca beni destekleyen, ilgisini ve yardımını esirgemeyen, engin tecrübesi ile her zaman yol gösteren, çalışma azmini, disiplinini örnek aldığım, bilimsel çalışmalara ömrünü adayan ve sayısız öğrenci yetiştiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sibel ZOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışma sürecim boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Sevil VELİ ve Prof. Dr. Olcay MERT 'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin ölçüm ve karakterizasyon aşamasında yardımını esirgemeyen teyzem, Prof. Dr. Şenay ŞİMŞEK'e teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, benim için her türlü fedakarlığı yapan ve desteğini her daim yanımda hissettiğim canım annem Selma KAYMAKÇI ve canım babam Mehmet KAYMAKÇI'ya minnettarım.

Ayrıca her daim yanımda hissettiğim ve bundan sonraki çalışmalarımızda birbirimize destek olacağımız değerli eşim Fatih BUDAK'a sonsuz teşekkür ederim. Bana kattıkları yaşama sevinci ve onlara daha iyi bir anne olabilmek için çaba gösterdiğim hayatıma giren kıymetlilerim, oğullarım Girayhan ve Bilgehan' a da teşekkür ederim.

FDK-2021-2478 ve FMP-2022-2958 nolu projeler ile maddi destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Araştırma Fonu (KOU/BAP) ve tez süresince 100/2000 Öncelikli Alan Doktora Bursu desteği sağlayan Yüksek Öğretim (YÖK) kurumuna teşekkür ederim.

Doktora tezimin, gelecekte konumuzla ilgili yapılacak olan çalışmalarda yol gösterici olmasını dilerim…

Aralık -2024 Bilge BUDAK

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
TABLOLAR DİZİNİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiv
ÖZET xvi
ABSTRACT xvii
1. GİRİŞ 1
1.1. İletken Polimerler……..……..…….3
1.2. İletken Polimerleri Sentezleme Yöntemleri……..…….....8
1.2.1. Kimyasal Yöntem……..…….....9
1.2.2. Elektrokimyasal Yöntem……..…….....10
1.3. İletken Polimerlerin Özellikleri……..…….....10
1.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları……..12
1.5. İlaçlar ve İlaç Etken Maddeleri……12
1.6. Organik Kirleticileri Giderme Yöntemleri…….……..15
1.6.1. Fotokatalitik……...……..…..18
1.6.2. Fotokatalitik Malzemeler ve Özellikleri…….....20
1.7. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzotermleri…….22
1.7.1. Adsorpsiyon kinetiği…….…….....25
2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ……...28
2.1. FT-IR (Fourier Transform Infra-red)……...28
2.2. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)……..……..29
2.3. TGA (Termogravimetrik Analiz)……...……..30
2.4. XRD (X-Işını Kırınım Spektrofotometri)…….31
2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)…….32
2.6. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)……...33
2.7. UV-VIS (Ultraviyole-Görünür Bölge) Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometri...…….……..…..33
2.8. Foto-kabin……..…..34
2.9. XPS Analizi……..35
2.10. Zeta Potansiyeli ve Boyut Analizörü (Zetasizer)……36
3. FOTOKATALİTİK VE ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK ATIK SULARIN ARITILMASI İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ...……..38
4. DENEYSEL…….46
4.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller……..……....46
4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar…….....47
4.3. Materyal ve Metot……....47
4.4. Polimerik Nanokompozit Sentezi…….48
4.5. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonları……...……...51
5. BULGULAR VE TARTIŞMA……52
5.1. FT-IR Sonuçları……..…..52
5.2. FE-SEM ve HR-TEM Sonuçları……..…….....55

5.3. TGA Sonuçları…….57
5.4. DSC Sonuçları……..68
5.5. XRD Sonuçları…….71
5.6. XPS Sonuçları……..…76
5.7. Zeta Potansiyeli Sonuçları ve Kompozitlerin Zeta Boyutları……..80
5.8. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları…….…..84
5.8.1. Maksimum Dalga Boyu ve Kalibrasyon Eğrisi…….….84
5.9. Saf Nanometal Oksitler İçin Fotokatalitik Aktivite Denemeleri……121
5.10. Fotokatalizörlerle Yapılan Kinetik Çalışmalar……...….124
5.10.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli……..124
5.10.2. Yalancı İkinci Mertebe Denklem…….……....124
5.10.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli…….……....125
5.11. Fotokatalitik Bozunma Mekanizması……..….126
5.12. Fotokatalitik Denemelere pH'ın Etkisi……132
5.13. Fotokatalitik Denemelere Sıcaklık Etkisi…….....134
5.14. Adsorpsiyon İzotermleri……..…..137
5.15. Band Boşluk Enerjisi Tayini……..…142
5.15.1. PANI, PEDOT ve PANI-PEDOT Polimerik Nanokompozitleri İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini……143
5.15.2. NiO İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini……..145
5.15.3. SnO_2 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini……...147
5.15.4. ZrO_2 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini……...150
5.15.5. WO_3 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini……152
5.15.6. Fe_2O_3 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini……..155
5.16. Fotokatalitik Degradasyon ve Adsorpsiyon Sonrası FT-IR Verileri…….158
6. SONUÇLAR……..…163
KAYNAKLAR…….……170
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER…….…..189
ÖZGEÇMİŞ……...190

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polianilinin farklı yapısal formları a) lökoemeraldin formu, b) emeraldin formu c) pernigranilin formu…….....6
Şekil 1.2. PEDOT'un sentezi ve kimyasal yapısı…….....8
Şekil 1.3. İletken polimer sentezleme yöntemleri…….....8
Şekil 1.4. İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik skalası……11
Şekil 1.5. Naproksenin kimyasal yapısı…….....14
Şekil 1.6. Dirençli organik kirliliklerin mikroorganizmalar üzerine etkisinin şematik gösterimi…….....16
Şekil 1.7. Genel olarak organik kirleticileri giderme yöntemleri…….……17
Şekil 1.8. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması…….....18
Şekil 1.9. Heterojen fotokatalitik proses örneği…….……...19
Şekil 1.10. Adsorpsiyon sürecine etki eden faktörler……..……24
Şekil 2.1. Bir IR cihazının a) çalışma prensibi, b) görünümü……...28
Şekil 2.2. DSC hücresinin a)şematik gösterimi, b) görünümü……..….....29
Şekil 2.3. TGA cihazının a)şematik gösterimi, b) cihazın görünümü…….....30
Şekil 2.4. a) Bir kristal tarafından soğurulan X-ışını, b) XRD cihazının görünümü…….31
Şekil 2.5. a) SEM çalışma prensibi, b) bir SEM cihazı…….32
Şekil 2.6. a) TEM çalışma prensibi, b) TEM cihazı…….……33
Şekil 2.7. a) UV-Visible Spektrofotometresi çalışma modeli b) bir spektrofotometre…….34
Şekil 2.8. a) Fotokabin tasarımı, b) deneylerde kullandığımız fotokabin…….35
Şekil 2.9. XPS cihazının a)şematik düzeni, b) görünümü…….36
Şekil 2.10. a) Zeta metre çalışma prensibi, b) bir zetasizer cihazı……...37
Şekil 4.1. PANI ve PANI/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) polimerik nanokompozitlerinin sentez şeması…….49
Şekil 4.2. PEDOT ve PEDOT/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) polimerik nanokompozitlerinin sentez şeması……50
Şekil 5.1. PANI, PANI/Fe_2O_3, PANI/ZrO_2, PANI/WO_3, PANI/SnO_2, PANI/NiO polimerik nanokompozitleri için FT-IR spektrumları……...52
Şekil 5.2. PEDOT, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/WO_3, PEDOT/SnO_2, PEDOT/NiO polimerik nanokompozitleri için FT-IR spektrumları……54
Şekil 5.3. PEDOT/PANI(Co), Co-Fe_2O_3, Co-ZrO_2, Co-WO_3, Co-SnO_2, Co-NiO polimerik nanokompozitleri için FT-IR spektrumları…….....54
Şekil 5.4. a) PANI, b) PANI/ZrO_2, c) PANI/WO_3, d) PANI/NiO, e) PANI/SnO_2, f) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için SEM görüntüleri……58
Şekil 5.5. a) PEDOT, b) PEDOT /ZrO_2, c) PEDOT /WO_3, d) PEDOT/NiO, e) PEDOT /SnO_2, f) PEDOT /Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için SEM görüntüleri……..……59
Şekil 5.6. a) PEDOT-PANI (co-polymer), b) Co-ZrO_2, c) Co-WO_3, d) Co-NiO, e) Co-SnO_2, f) Co-Fe_2O_3 polimerik

nanokompozitleri için SEM görüntüleri ……..60
Şekil 5.7. a) PANI, b) PANI/ZrO_2, c) PANI/WO_3, d) PANI/NiO, e) PANI/SnO_2, f) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için TEM görüntüleri……...…61
Şekil 5.8. a) PEDOT, b) PEDOT/ZrO_2, c) PEDOT/WO_3, d) PEDOT/NiO, e) PEDOT/SnO_2, f) PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için TEM görüntüleri…….....62
Şekil 5.9. a) PEDOT-PANI (co-polymer), b) Co-ZrO_2, c) Co-WO_3, d) Co-NiO, e) Co-SnO_2, f) Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için TEM görüntüleri……...63
Şekil 5.10. a) Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/Fe_2O_3, PANI/WO_3) TGA eğrileri, b) düz çıkan verilerin büyütülmüş hali (PANI/NiO ve PANI/SnO_2)…….....64
Şekil 5.11. Polimerik nanokompozitlerin (PEDOT, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/WO_3) TGA eğrileri ……66
Şekil 5.12. a) PANI-PEDOT kopolimeri ve PANI-PEDOT/metal oksitler b) düz çıkan kopolimerler için TGA ‘nın büyütülmüş hali……..67
Şekil 5.13. Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/Fe_2O_3, PANI/WO_3) DSC eğrileri…….……69
Şekil 5.14. Polimerik nanokompozitlerin (PEDOT, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/WO_3) DSC eğrileri…….....70
Şekil 5.15. Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PEDOT ve PANI/PEDOT) DSC eğrileri……....70
Şekil 5.16. PEDOT-PANI (co-polymer), Co-ZrO_2, Co-WO_3, Co-NiO, Co-SnO_2,Co-Fe_2O_3 Polimerik nanokompozitlerinin DSC eğrileri……...71
Şekil 5.17. PANI ve PANI/ metal oksit (PANI/Fe_2O_3, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/WO_3, PANI/ZrO_2) polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü……72
Şekil 5.18. PEDOT ve PEDOT/ metal oksit (PEDOT /Fe_2O_3, PEDOT /NiO, PEDOT /SnO_2, PEDOT /WO_3, PEDOT /ZrO_2) polimerik nanokompozitlerinin XRD Görüntüsü…….73
Şekil 5.19. PANI-PEDOT (Co) ve Co/ metal oksit (Co/Fe_2O_3, Co /NiO, Co /SnO_2, Co /WO_3, Co /ZrO_2) polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü……75
Şekil 5.20. XPS spektrumları a) PANI-NiO ve PANI-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum b) PEDOT-NiO ve PEDOT-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum c) Co-NiO ve Co-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum……..78
Şekil 5.21. Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları..……...83

Şekil 5.22. Naproksen için a) dlga boyu taraması b) kalibrasyon eğrisi…….85
Şekil 5.23. PANI ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi
b) ışıksız ortamda naproksen giderimi…….....86
Şekil 5.24. PANI/Fe_2O_3 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……87
Şekil 5.25. PANI/NiO ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……...88
Şekil 5.26. PANI/WO_3 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……89
Şekil 5.27. PANI/ZrO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……..90
Şekil 5.28. PANI/SnO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi…….....91
Şekil 5.29. PEDOT ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi…….....92
Şekil 5.30. PEDOT/Fe_2O_3 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……93
Şekil 5.31. PEDOT/NiO ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……...94
Şekil 5.32. PEDOT/ZrO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……..…95
Şekil 5.33. PEDOT/SnO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……..….96
Şekil 5.34. PEDOT/WO_3 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……97
Şekil 5.35. Co-polimer (PANI/PEDOT) ile a) UV ışıması altında
naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi…….....98
Şekil 5.6. Co-Fe_2O_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi
b) ışıksız ortamda naproksen giderimi…….……..…..99
Şekil 5.37. Co-SnO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen
giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi…….100
Şekil 5.38. Co-NiO ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi
b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……....101
Şekil 5.39. Co-WO_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi
b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……....102
Şekil 5.40. Co-ZrO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi
b) ışıksız ortamda naproksen giderimi……103
Şekil 5.41 PANI giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda
%C -t grafiği……..104
Şekil 5.42. PANI-Fe_2O_3 giderimi için UV ışıması altında ve
ışıksız ortamda %C -t grafikleri……..105
Şekil 5.43. PANI-NiO giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız
ortamda %C -t…….105
Şekil 5.44. PANI-WO_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız
ortamda %C -t grafikleri……..……...106
Şekil 5.45. PANI-ZrO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız
ortamda %C -t grafikleri…….106

Şekil 5.46. PANI-SnO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……107
Şekil 5.47. PEDOT giderimi için UV ışıması altında ve ışıks ortamda %C -t grafikleri……..……..107
Şekil 5.48. PEDOT-Fe_2O_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……108
Şekil 5.49. PEDOT-NiO giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……108
Şekil 5.50. PEDOT-WO_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……109
Şekil 5.51. PEDOT-ZrO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……109
Şekil 5.52. PEDOT-SnO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……110
Şekil 5.53. PANI-PEDOT giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……110
Şekil 5.54. Co-Fe_2O_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……...111
Şekil 5.55. Co-NiO giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……111
Şekil 5.56. Co-WO_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……112
Şekil 5.57. Co-ZrO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……112
Şekil 5.58. Co-SnO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri……113
Şekil 5.59. Polimerik nanokompozitler kullanılarak yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri için q_e-t grafikleri a) PANI, b) PANI/Fe_2O_3, c) PANI/NiO, d) PANI/WO_3, e) PANI/ZrO_2, f) PANI/SnO_2, g) PEDOT, h) PEDOT/Fe_2O_3, i) PEDOT/NiO, j) PEDOT/WO_3, k) PEDOT/ZrO_2, l) PEDOT/SnO_2, m) PANI/PEDOT(Co), n) Co-Fe_2O_3, o) Co-NiO, p) Co-WO_3, r) Co-ZrO_2, s) Co-SnO_2…….....114
Şekil 5.60. a) Fe_2O_3, b) NiO, c) WO_3 d) ZrO_2, e) SnO_2 nano metal oksitleri ile yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri……121
Şekil 5.61. a)PANI içeren polimerik malzemeler için fotokatalitik reaksiyon mekanizması, b) PEDOT içeren polimerik malzemeler için fotokatalitik reaksiyon mekanizması……...131
Şekil 5.62. Bazı numuneler için %C-pH grafikleri a) PEDOT-NiO, b) PEDOT-ZrO_2, c) PEDOT-SnO_2, d) PEDOT-WO_3……..133
Şekil 5.63. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PANI polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri ……134
Şekil 5.64. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PANI-NiO polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri……...135

Şekil 5.65. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PEDOT polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri……..……...135
Şekil 5.66. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PEDOT-NiO polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri…….136
Şekil 5.67. a) PANI, b) PEDOT, c) PANI-PEDOT polimerik nanokompozitleri için Tauc eğrileri……....143
Şekil 5.68. a) NiO için Tauc plot, b) PANI/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi…….145
Şekil 5.69. a) SnO_2 için Tauc plot, b) PANI/ SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co- SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi…….148
Şekil 5.70. a) ZrO_2 için Tauc plot, b) PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi……..150
Şekil 5.71. a) WO_3 için Tauc plot, b) PANI/ WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co- WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi…….153
Şekil 5.72. a) Fe_2O_3 için Tauc plot, b) PANI/ Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co- Fe_2O_3polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi…….155
Şekil 5.73. PEDOT polimerik nanokompoziti kullanılarak UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve ışıksız ortamdaki

naproksen giderimi ile elde edilen
FT-IR spektrumu……....159
Şekil 5.74. PEDOT-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak
UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve
ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen
FT-IR spektrumu……..……..160

Şekil 5.75 PEDOT- SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak
UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve
ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen
FT-IR spektrumu……161
Şekil 5.76 PEDOT-WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak
UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve
ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen
FT-IR spektrumu……....161
Şekil 5.77. PEDOT-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak
UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve
ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen
FT-IR spektrumu……....162

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. En yaygın kullanılan polimerlerin kimyasal yapıları ve iletkenlik değerleri……..…..5
Tablo 1.2. İletken polimerlerin kullanılabileceği potansiyel uygulama Alanları…….13
Tablo 1.3. Naproksenin kimyasal özellikleri……15
Tablo 1.4. Çalışmamızda kullanılan metal oksitler, kimyasal yapıları ve genel özellikleri……..21
Tablo 1.5. Adsorpsiyon izotermleri ve açıklamaları……..22
Tablo 5.1. PANI-NiO için XPS verileri…….79
Tablo 5.2. PEDOT-NiO için XPS verileri…….79
Tablo 5.3. Co-NiO için XPS verileri……..……80
Tablo 5.4. Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları ve zeta potansiyelleri……....84
Tablo 5.5. Sentezlenen polimerik nanaokompozitler için % giderim ve giderim süreleri……..117
Tablo 5.6. Fotokatalitik ve adsorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen yalancı birinci derece kinetik modeline ait sabitler…….…128
Tablo 5.7. Fotokatalitik ve adsorpsiyon deneylerinden elde edilen yalancı ikinci derece kinetik modele ait denklem sabitleri……..129
Tablo 5.8. Fotokatalitik ve adsorpsiyon deneylerinden elde edilen parçacık içi difüzyon kinetik modeline ait sabitler…….…130
Tablo 5.9. Polimerik nanokompozitlere uygulanan izoterm modelleri……....137
Tablo 5.10. Sentezlenen polimerik nanaokompozitler için band boşluk enerjisi ve maksimum dalga boyu…..…….157

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

θ	: Faz açısı
ε	: Molar absorpsiyon katsayısı, (L mol^{-1} cm^{-1})
π	: P orbitallerinin dikey olarak örtüşmesi ile oluşan bağ
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu, (Absorbans)
ε_{max}	: Maksimum enerji
ΔG	: Serbest enerji değişkeni
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi farkı
A	: Absorbans
b	: Işının aldığı yol
C	: Analit derişimi
Ce	: Adsorbatın denge anındaki derişimi, (mg/L, mol/L)
Co	: Adsorbatın başlangıç derişimi, (mg/L, mol/L)
d.nm	: Partikül boyutu
eV	: Elektron Volt Değeri
hν	: Enerji seviyesi
m	: Adsorbentin ağırlığı, (g)
mV	: Milivolt Değeri
Mw	: Moleküler kütle
P	: Örnek hücresinden geçen ışığın şiddeti
pH	: Hidrojen gücü
p_o	: Örnek hücresine gelen ışığın şiddeti
pK_a	: Asitlik sabiti
R^2	: Korelasyon sabiti
V	: Çözelti hacmi, (L)
q_e	: Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g, mol/g)

Kısaltmalar

Ani	: Anilin
AOP	: Advanced Oxidation Process (İleri Oksidasyon Prosesleri)
CAS	: Calibrated Airspeed (Kalibre Edilmiş)
CB	: Conductivity Band (İletkenlik Bandı)
CCE	: Constant Current Electrolysis (Sabit Akım Elektrolizi)
CPE	: Controlled Potentiostatic Electrolysis (Kontrollü Potansiyostatik Elektroliz)
CR	: Kresol Kırmızısı
Co	: Kopolimer
DIC	: Digital Imaging Calorimeter (Dijital Görüntüleme Kalorimetresi)
DSC	: Differantial Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EDOT	: Etilendioksitiyofen

ESCA : Elektron spektroskopisi
FDA : Food and Drug Administration- Gıda ve İlaç Dairesi
FT-IR : Fourier Transform (IR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HTNM : Modifiye edilmiş verimli bir TN fotokatalizörü
IUPAC : Uluslararası Temel Uygulamalı Kimya Birliği
JCPDS : Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi
KOİ : Kimyasal oksijen ihtiyacı
LC-MS : Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LED : Işık saçan diyotlar
NPX : Naproksen
NSAİD : Non Steroidal Antienflamatuar İlaçlar
P-25 : TiO_2 formu
PA : Poliasetilen
PAN : Poliakrilonitril
PANI : Polianilin
PAP : Fenazopiridinin
PF : Polifuran
PP'ler : Poli (fenilen)ler
PPP : Poli(p-fenilen)
PTh : Politiofen
PPV : Poli(p-fenilenvinilen)
Ppy : Polipirol
PVP : Polivinilpirolidon
PEDOT : Poli(3,4-Etilendioksitiyofen)
SD-PAn : Talaş polianilin Kompoziti
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TEM : Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TOK : Toplam Karbon
UV-VIS : Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometre
UV : Ultraviyole
VB : Valens Band (Değerlik Bandı)
XPS : X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınım Spektrofotometri)

POLİMERİK NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, FOTOKATALİTİK UYGULAMASI VE BAND BOŞLUK ENERJİ DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, atık sularda yer alan ilaç etken maddelerinden olan naproksenin gideriminde, kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlediğimiz polimerik nanokompozitlerin fotokatalitik etkinlikleri ve adsorban özellikleri araştırılmıştır.
Bu amaçla, kimyasal oksidasyon yöntemiyle PANI (polianilin), PANI/Fe_2O_3, PANI/ZrO_2, PANI/ NiO, PANI/SnO_2, PANI/WO_3, PEDOT (Poli(3,4-etilendioksitiyofen), PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/WO_3 polimerik nano kompozitleri sentezlenmiştir. Ayrıca PANI ve PEDOT'un modifikasyonu sağlanarak, kopolimer sentezlenmiştir. Bu kopolimerler: Co-Fe_2O_3, Co-ZrO_2, Co-NiO, Co-SnO_2, Co-WO_3 'tür.
Sentezlenen tüm polimerik nanokompozitlerin karakterizasyonları TGA (Termo-Gravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), XRD (X-Işını Difraktometresi), XPS (X-Işını Fotoelektron Spektrometresi) ve FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) yöntemleri ile yapılmıştır ve nanokompozitlerin zeta potansiyelleri belirlenmiştir. UV-A ışıması altında fotokatalizör olarak ve ışıksız ortamda ise adsorban olarak polimerik nanokompozitlerin naproksen giderimindeki etkinliği araştırılmıştır ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca en iyi adsorban özellik gösteren polimerik nanokompozitler için adsorpsiyon izotermleri uygulanmıştır. Çalışmamızda, Naproksenin fotokatalitik giderimlerdeki band boşluk enerji değişimleri UV spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir.
Fotokatalitik çalışmalar sonucu en etkin fotokatalizör olan PEDOT/NiO, ışıklı ve ışıksız ortamda kısa sürede %100 'e yakın giderim sağlayarak en etkin fotokatalizör ve adsorban olmuştur.
Band boşluk enerjisi tayini sonuçları, PEDOT ile sentezlenen polimerik nanokompozitlerin band boşluk enerjisini azalttığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir. Ayrıca, reaksiyonların yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu ve bu modelde tüm polimerik nanokompozitler için korelasyon sağlandığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon reaksiyonlarının Langmiur ve Freundlich Adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu belirlenmiştir.
Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin üretim kolaylığı, uygun maliyeti ve kısa işlem süresi göz önüne alındığında hem fotokatalizör hem de adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Fotokatalitik, Naproksen, PANI, PEDOT.

POLYMERIC NANOCOMPOSITE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, PHOTOCATALYTIC APPLICATION AND INVESTIGATION OF BAND GAP ENERGY CHANGES

ABSTRACT

In this study, the photocatalytic activities and adsorbent properties of polymeric nanocomposites synthesized by chemical oxidation method in the removal of naproxen, one of the active pharmaceutical ingredients in wastewater, were investigated.
For this purpose, PANI (polyaniline), PANI/Fe_2O3, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/WO_3, PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/WO_3 polymeric nano composites were synthesized by chemical oxidation method. In addition, copolymers were synthesized by providing modification of PANI and PEDOT. These copolymers are: Co-Fe_2O_3, Co-ZrO_2, Co-NiO, Co-SnO_2, Co-WO_3.
The characterizations of all synthesized polymeric nanocomposites were carried out by TGA (Thermo-Gravimetric Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry), SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscope), XRD (X-Ray Diffractometer), XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry) and FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) methods were used and the zeta potentials of the nanocomposites were determined.
The effectiveness of polymeric nanocomposites in naproxen removal as photocatalysts under UV-A irradiation and as adsorbents in the absence of light was investigated and kinetic studies were conducted. In addition, adsorption isotherms were applied for polymeric nanocomposites with the best adsorbent properties. In our study, the band gap energy changes in photocatalytic removals of naproxen were investigated using the UV spectroscopy method.
As a result of photocatalytic studies, PEDOT/NiO, the most effective photocatalyst, provided nearly 100% removal in a short time in the absence of light and became the most effective photocatalyst and adsorbent.
The band gap energy determination results show that the polymeric nanocomposites synthesized with PEDOT reduce the band gap energy and thus increase the pollution removal rate. In addition, it was determined that the reactions fit the pseudo-second-order kinetic model and that this model provided correlation for all polymeric nanocomposites. It was determined that the adsorption reactions were compatible with the Langmiur and Freundlich Adsorption isotherm.
Considering the ease of production, reasonable cost and short processing time of the synthesized polymeric nanocomposites, it was concluded that they have the potential to be used both as photocatalysts and adsorbents.

Keywords: Adsorption, Photocatalytic, Naproxen, PANI, PEDOT.

1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı sanayileşmeyle birlikte ve insanların mevcut kaynakları giderek daha fazla kullanması nedeniyle, yeraltı ve yerüstü sularına verilen organik atık yükü artmış olup, su kirliliği acil bir küresel çevre sorunu haline gelmiştir. Tehlikeli atıkların neden olduğu kirlilik nedeniyle nehir ve yeraltı sularının kalitesi büyük ölçüde bozulmaya başlamış, bu toksik kirleticiler insan sağlığını ve ekosistemin kalitesini olumsuz yönde etkilemiştir (Duran-Alvarez ve diğ., 2016; Azzouz ve Ballesteros, 2013 Ebele ve diğ., 2017). Su kirliliğinin ana kaynakları arasında ağır metal iyonları, boyar maddeler, fenoller, farmasötikler, pestisitler, haloasetik asitler, poliklorlu bifeniller, sülfat, klorit, klorat … dezenfeksiyon yan ürünleri ve diğer sentetik kimyasallar bulunmaktadır (Yang ve diğ., 2017; Grenni ve diğ., 2013; Benotti ve diğ., 2018; Marotta ve diğ., 2013; Vidal-Dorsch ve diğ., 2012; Largitte ve diğ., 2016). Bu kirliliklerden olan ilaç etken maddeleri, atık sulardaki kirliliğin ana kaynaklarındandır. İlaç etken maddeleri sulu ortamda stabil olmamakla beraber, suda serbestçe çözünebilmektedirler. Bu nedenle de insan sağlığına ve mikroorganizmalara zararlı etkileri bulunmaktadır (Duran-Alvarez ve diğ., 2016; Azzouz ve Ballesteros, 2013; Ebele ve diğ., 2017; Yang ve diğ., 2017). İlaç etken maddelerinin balıkların gelişimini engellediği ve su canlılarının sinir sistemine zarar verdiği yapılan çalışmalar sonucu belirlenmiştir. Özellikle içme suları ve besin zinciri için risk teşkil eden ilaç kalıntılarının çevresel döngüde yer alması önemli bir sorundur (Marotta ve diğ., 2013).

İlaç etken maddelerinden biri olan naproksen, antipiretik ve analjezik etkilere sahip, romatoid artrit tedavisinde kullanılan ve ağrı kesici özelliği bulunan nonsteroidal antiinflamatuar bir ilaçtır (Grenni ve diğ., 2013). Yapılan çalışmalar sonucunda, naproksen, yüzey sularında, yer altı sularında ve içme sularında 10 ngL^{-1} ile 10 $\mu g\ L^{-1}$ arasında değişen çok farklı miktarlarda ve yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Benotti ve diğ., 2018; Marotta ve diğ., 2013; Vidal-Dorsch ve diğ., 2012). Sulu ortamda bulunan naproksenin canlılarda, büyüme, gelişme ve üreme gibi yaşamsal faaliyetleri olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılması için de pek çok yöntem üzerinde çalışılmaktadır.

Atık sularda bulunan dirençli organik kirleticilerin giderilmesi veya iyileştirilmesi için ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri •OH radikalleri

gibi kuvvetli yükseltgen üretilmesi temeline dayanır. Elde edilen bu radikaller kirliliğe neden olan maddeyi son ürünlere kadar parçalayabilirler. UV, görünür ışık, mikrodalga ve güneş ışığı gibi çeşitli ışık kaynakları kullanılarak, ileri oksidayon teknikleri sayesinde organik safsızlıkların uzaklaştırılması, OH ve O_2^- gibi reaktif türlerin üretimiyle gerçekleştirilir. İleri oksidasyon işlemlerinin kalıcı organik safsızlıkların tamamen ayrışmasında ozmoz, adsorpsiyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi ve kimyasal çöktürme... gibi geleneksel arıtma işlemlerinden üstün olduğu belirlenmiştir (Arany ve diğ., 2013; Ma ve dig., 2014; Zheng ve diğ.,2012; Lan ve diğ., 2012; Felis ve diğ. 2007; Jallouli ve diğ., 2016; Romeiro ve diğ., 2018; Fan ve di., 2020; Li ve diğ., 2019; Huaccallo-Aguilar ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2013; Pelaez ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2014). Bu teknikler arasında yer alan fotokatalitik bozunma, bir ışık kaynağı ve bir fotokatalizör malzeme kullanılarak organik kirleticileri zararsız son ürünlere dönüştürme yöntemidir. Su arıtma proseslerinde katalizör olarak literatürde genellikle TiO_2, Nb_2O_5, ZnO, WO_3, SnO_2, V_2O_5, MnO_2, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 gibi inorganik metal oksitler kullanılmaktadır (Aslam ve diğ., 2015; Fei ve diğ., 2008; Mano ve diğ., 2011; Rodrigues ve diğ., 2020; Souza ve diğ., 2016). Yarı iletken özellikli bu fotokatalizörlerin düşük maliyetli ve çevre dostu olması, atık su arıtımında tercih edilmelerinin en önemli nedenlerindendir (Zor ve Budak, 2020; Tauc ve diğ., 1966; Davis ve Mott, 1970; Mott ve Davis, 2012; Pankove, (1971; Kubelka ve Munk, 1931). Bu malzemelerin daha hızlı elektron rekombinasyonu ve geniş bant aralığı (Lopez ve Gomez, 2012; Zhu ve diğ., 2011; Karami ve diğ., 2020; Tanzifi ve diğ., 2017) gibi avantajları yanında, düşük kuantum verimliliğine sahip olmak ve yalnızca ultraviyole ışınla etkinleştirilebilmek gibi dezavantajları da vardır (Pelaez ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2014).

Yarı iletken özellikli polimer malzemeye metal oksit katkısı ile yarı iletken nanometal oksitlerin dezavantajları en aza indirilir ve yüksek fotokatalitik aktivite sağlayan, stabil fotokatalizörler sentezlenebilir. Son zamanlarda PANI (polianilin), yarı iletken nanometal oksitlerin dezavantajlarını en aza indirmek ve bunların fotokatalitik etkinliğini sağlamak için tercih edilen iletken polimerlerden biri olmuştur. Polianilinin yarı iletkenliği, esnekliği, kararlılığı, geniş pH aralığı ve redoks aktivitesi gibi pek çok önemli özelliği vardır. Yarı iletken polimerlere, yarı iletken metal oksitlerin (TiO_2, ZnO, ZrO_2 ... gibi) katkılanmasıyla, görünür bölgede bant boşluk enerjisi değeri azaltılır. Bant boşluk

değerinin azalması ile elektronların iletkenlik bandına geçişi kolaylaşarak fotokatalitik etki sağlanmış olur (Zor ve Budak, 2020; Siqi ve diğ., 2018; Alama ve diğ.,2013; Zhu ve diğ., 2011). Bu polimerik nanokompozitlerin görünür bölgedeki fotokatalitik etkinliğinin fazla olmasının yanında, adsorban olarak da son derece etkili malzemeler olduğu belirlenmiştir (Ayranci ve diğ., 2017).

PEDOT, PANI gibi yarı iletken polimer olmakla beraber günümüzde umut vaat eden bir malzeme haline gelmiştir. Yüksek elektriksel iletkenliği ve iyi oksidasyon direnci en önemli özellikleri olup, çalışmamızda kullanılan bir diğer polimerik malzemedir.

Naproksenin fotokatalitik olarak uzaklaştırılmasına ilişkin olarak polimerik kompozitlerin kullanımıyla alakalı az sayıda çalışma bulunmaktadır (Benotti ve diğ., 2018; Marotta ve diğ., 2013; Vidal-Dorsch ve diğ., 2012; Largitte ve diğ., 2016; Arany ve diğ., 2013; Ma ve diğ., 2014). Bu çalışmada, atık sularda yer alan ilaç etken maddelerinden olan naproksenin gideriminde, sentezlediğimiz polimerik kompozitlerin adsorban özelliği ve fotokatalitik etkinliği araştırılmıştır. Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin karakterizasyonları (TGA, DSC, XRD, XPS, FT-IR, SEM ve TEM) yapılmıştır. Fotokatalitik degradasyon denemeleri yapılmış olan kompozitler için kinetik çalışmaları yapılmıştır. Çalışmamızda, Kubelka Munck fonksiyonu ve Tauc eğrisi yardımı ile kompozitlerin band boşluk enerjisi değişimleri incelenmiştir.

1.1. İletken Polimerler

Kendi örgüsü içindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenlik sağlayan polimerlere iletken polimerler denir. Polimerlerin elektriksel olarak iletken olabilmesi için polimer örgüsü içinde, zincir boyunca elektronların taşınmasına olanak sağlayan uygun kısımların olması gerekir. Bu koşul konjüge çift bağlar tarafından sağlanır. 2000 yılında MacDiarmid, Shirakawa ve Heeger'in Kimya alanında Nobel Ödülünü kazanmasıyla iletken polimerler önem kazanmıştır (MacDiarmid, 2001; Shirakawa, 2001; Heeger, 2001). Elektriksel özellikleri, kontrol edilebilir kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri ve işlenebilirliklerinin kolaylığı gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle, çeşitli iletken polimerler, nanobilim ve nanoteknoloji alanında özel ilgi görmüştür (Lu ve diğ., 2010; Stejskal ve diğ., 2010; Little, 1964). Bu polimerler

poliasetilen (PA), Polianilin (PANI), Poli(p-fenilen) (PPP), polipirol (PPY), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), poli (fenilen)ler (PP'ler), poli(p-fenilenvinilen) (PPV), polifuran (PF) ve politiofen (PTh) türevleri gibi malzemelerdir.

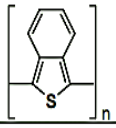
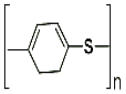
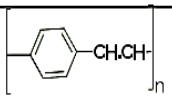
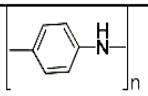
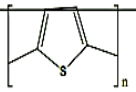
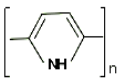
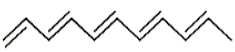
En basit konjüge polimer poliasetilendir ve yapılan çalışmalar sonucunda bir metal gibi elektriği iletebildiği keşfedilmiştir. Poliasetilenin keşfedilen iletkenlik özelliği sayesinde önceden süre gelen polimerlerin yalıtkan malzemeler olduğu fikri tamamen değişti. Polimerlerin iletkenlik özelliklerinin keşfinden sonra yeni polimerlerin sentez çalışmaları giderek arttı, bu durum akademik çalışmalarda ve teknolojik uygulamalarda umut verici oldu. Yarı iletken malzemeler, iletken özellik taşımakla beraber oldukça düşük maliyetli ve çevreciydiler (Fichou, 1999; Hsieh ve Wei, 1999; Hadziioannou ve diğ., 2000; Perepichka ve Perepichka, 2009; Skotheim ve Reynolds, 2007). Özellikle çevre dostu oluşları onları daha da cazip hale getirdi.

Polimer yapısında konjuge çift bağların bulunması iletken polimerlerin en önemli özelliğidir. Polimer yapısında yer alan karbon arasındaki bağlar tek ve çift bağ olarak sıralanarak konjüge olurlar. Konjügasyonda, lokalize sigma (σ) bağları ve delokalize pi (π) bağları bulunur ve π bağlarındaki elektron yapıda kuvvetli bir bağ oluşturmaz. Böylece elektronlar kolayca yerlerinden ayrılarak polimerde elektriksel iletkenliğe neden olurlar. Bir polimerin iletken olması için konjugasyon yanında yük taşıyıcıların hareket etmelerine izin verecek bir orbital sisteme de sahip olmaları gerekmektedir. İletken polimerler karbon sp^2 hybritleşmesi yaparlar (Hadziioannou ve diğ., 2000; Perepichka ve Perepichka, 2009; Skotheim ve Reynolds, 2007).

En yüksek dolu bant olan değerlik bandı ile en düşük dolu olmayan bant olan iletkenlik bandı arasındaki enerji farklılığına band boşluğu denilir. Elektronlar, belirli bir enerjiye sahip olmalıdır ve değerlik bandından iletim bandına hareket edebilmesi için ekstra enerji gerekmektedir. Konjüge polimerlerin band aralığı daha dardır ve doplama onların band yapılarını değiştirir. Doping işlemi, valans bandından elektronları alarak (p-doping) ya da iletim bandına elektron ekleyerek (n-doping) yapılır. Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilir. Boşluk, komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda, yeni bir boşluk oluşturulur ve bu durumun böyle

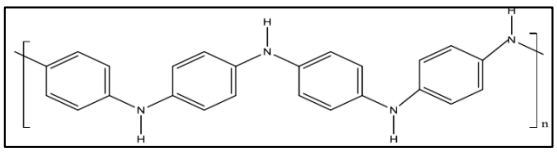
devam etmesiyle yükün uzun mesafe göç etmesi sağlanır. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar (Heeger, 2001; Lu ve diğ., 2010; Stejskal ve diğ., 2010; Little, 1964). Bazı iletken polimerlerin özellikleri Tablo 1.1.'de sunulmaktadır.

Tablo 1.1. Yaygın olarak kullanılan polimerlerin kimyasal yapıları ve iletkenlik değerleri

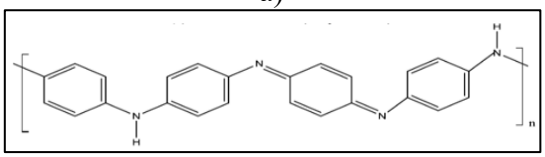
İletken Polimer	Kimyasal Formülü	İletkenlik Değeri (S/cm)	Kullanılan Dopant	İletkenlik Değeri (S/cm)
Poly isothi-anaphtene		50	BF_4^-, ClO_4^-	$5x10^3$
Poly –p- phenelyne sulfide		20	AsF_5	$5x10^2$
Poly phenylene vinylene		1	AsF_5	10^4
Polyaniline		10	HCL	$2x10^2$
Polythiophene		200	BF_4^-, ClO_4^-, Tosylate	10^3
Polypyrrole		600	BF_4^-, ClO_4^-	$5x10^2$ -$75x10^2$
Poly-acethylene		10^5	I_2, Br_2, AsF_5,Na, Li	10^4

PANI, formlar arasında geçiş yapabilmesi nedeniyle en çok çalışılan ikinci iletken polimerdir. PANI'nin tarihi 1816 ile 1876 yılları arasına dayanır. Henry Letheby, 1862'de polianilini, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemler kullanılarak oksidatif polimerizasyon yoluyla kolayca sentezlenebilen toz ve film halinde elde edilebilen anilin (Ani) siyahı olarak isimlendirdi (Hsieh ve Wei, 1999; Hadziioannou ve diğ., 2000; Perepichka ve Perepichka, 2009). Polianilinin farklı yapısal formları Mac Diarmid tarafından önerildi. Lökoemeraldin (tamamen indirgenmiş hal), Zümrüt bazı (yarı oksitlenmiş hal) ve Pernigranilin (tamamen oksitlenmiş hal) olmak üzere oksidasyon

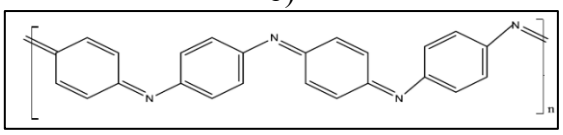
seviyelerine bağlı olarak üç farklı form içermektedir (Fritzsche, J. 1840). PANI'nin farklı formları Şekil 1.1.'de yer almaktadır. PANI'nin iletken formda meydana gelen tek oksidasyon formu olan emeraldin tuzu, oda sıcaklığında kararlı haldedir. Diğer formları ise yalıtkan özelliklidir ve havada oksitlenebildikleri için kararsız yapıdadır. Leukoemeraldin renksiz veya berraktır ve emeraldin hali baz formunda mavi ve tuz formunda yeşil renkken, Pernigranilin mavi veya mor renklidir (Fritzsche, J. 1840). PANI' nin bu renk dönüşüm özelliği, sensör uygulamaları, elektro-kromik cihaz ve dijital görüntü kolorimetrisi (DIC) uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Bu polimer malzeme yarı iletken oluşu, esnek ve kararlı yapısı, geniş ve kontrol edilebilir pH aralığı, güçlü redoks aktivitesi gibi özellikleri sayesinde önemli bir polimer türü haline gelmektedir. Kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak, fotokimyasal hücrelerde, elektromik cihazlarda ve iyon değişim kromotografisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve çeşitli uygulama alanları için umut verici bir malzeme türü haline gelmiştir (MacDiarmid ve diğ., 1987; Michael ve diğ., 2007; Hjerten ve diğ., 1956; Letheby, 1862). Polimer zincirinde hem kinoit hem de benzenoid halkalarının olması oksitlenmiş üç formunun oluşmasına sebep olur. Lökoemeraldin bir kinoit, pernigranilin bir benzenoid ve kararlı iletken form ise eşit oranda benzenoid ve kinoit halkalarını içerir. PANI katkılandığında, katkı maddesi ve ana polimer zinciri arasında herhangi bir bağ oluşturmayacağı için kimyasal özellikleri değişmez.



a)



b)



c)

Şekil 1.1. Polianilinin farklı yapısal formları a) lökoemeraldin formu, b) emeraldin formu c) pernigranilin formum (MacDiarmid ve diğ., 1987).

Anilinin oksidasyonu yoluyla, PANI sentezi kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Denklem 1.1) (Hjerten ve diğ., 1956).

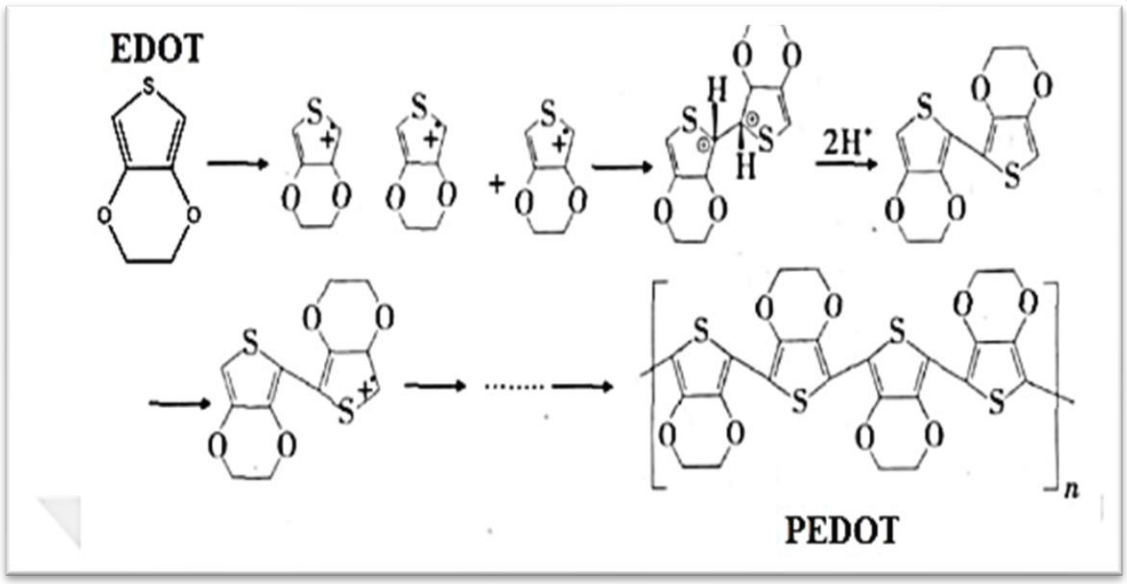
$$n\ C_6H_5NH_2 + [O] \rightarrow [C_6H_4NH]_n + H_2O \quad (1.1)$$

Anilinin asidik ortamda elektrokimyasal ve kimyasal oksidasyon ürünlerini inceleyen Henry Lee tarafından ilk olarak 19. yüzyılın ortalarında PANI yapısı açıklanmıştır (Letheby, 1862) Lee ve arkadaşları, elektrot malzemesinin, aktif bir poli (o-antranilik asit) ince filme dayalı uçucu olmayan dirençli bellekli bir cihazın elektriksel anahtarlama tipi üzerindeki etkisini araştırmıştır (Lee, 2008). Daha sonra, Athawale ve arkadaşları, PANI ve PANI' nin metanol, etanol, propanol, bütanol ve heptanol gibi sensörler olarak kullanılan türevlerini incelemiştir (Athawale ve Kulkarni, 2000). Crawley, PANI/$CuCl_2$'nin sensör olarak üretimini ve çalışmasını araştırdı (Misra ve diğ., 2004). DeSurville, elektrokimyasal polimerizasyonla sentezlediği PANI'nin sahip olduğu yüksek iletkenlik değerini bildirdi (Crowley ve diğ., 2010). Aynı şekilde, 1980'de Diaz ve Logan, elektrot olarak kullanılabilen PANI'nin elektroaktif filmlerini sentezledi (Banerjee ve diğ., 2014; Surville ve diğ., 1968; Diaz ve Logan, 1980).

PEDOT, 3,4-etilen dioksil tiyofen monomerinden elde edilen bir iletken polimerdir. Bu polimerin oksitlenmiş filmlerde optik şeffaflık, çok yüksek kararlılık ve makul bant aralığı ve düşük redoks potansiyeli gibi avantajları vardır (Kirchmeyer ve Reuter, 2005; Groenendaal ve diğ., 2000; Bello ve diğ., 2007; Senthil ve diğ., 2005).

PEDOT, güneş pili (Zielke, 2015), kapasitörler ve depolama cihazları (Yu ve diğ., 2015; Nuramdhani, 2018), dedektörler gibi uygulamalar (Xu ve diğ., 2013) ve ayrıca ışık yayan diyot (Sharbati, 2016; Mello, 2008) uygulamaları gibi çok çeşitli alanlarda kullanılır. PEDOT, icadından sonra antistatik malzeme olarak ilk kez 1980'li yılların sonlarına doğru fotoğraf endüstrisinde kullanılmıştır (Nuramdhani, 2018). PEDOT'un tarihsel gelişimi boyunca kimyasal özellikleri değiştirilerek birçok farklı uygulamada kullanılmıştır. Neme karşı dayanıklılığı nedeniyle endüstriyel uygulamalar için oldukça uygun bir malzemedir (Mirsakiyeva, 2017) Son derece etkili renk değiştirme özelliği ile elektrokromik cihazlarda IR bariyer maddesi olarak kullanılabilir. EDOT'un protonsuz hale getirilmesiyle neredeyse tam camsı görünüme sahip olarak sentezlenmesiyle üretilen

eşsiz bir polimerdir (Nuramdhani, 2018). Her ne kadar PEDOT olarak bilinse de bazen PEDT olarak da anılmaktadır. PEDOT, EDOT'un, varsa organik maddeler için çoğunlukla polimerizasyon tekniği olarak kullanılan elektro kaplama ve kimyasal oksidasyonlar gibi uygun bir yöntemle polimerleştirilmesiyle elde edilir (Kirchmeyer ve Reuter, 2005) EDOT'un hem monomer hem de polimerize yapıları Şekil 1.2.'de verilmiştir. Polimerize EDOT güçlü elektrokimyasal özelliklerin işareti olan güçlü oksidasyon ve redüksiyon özelliklerine sahiptir (Elschner ve diğ., 2010; Zielke, 2015).

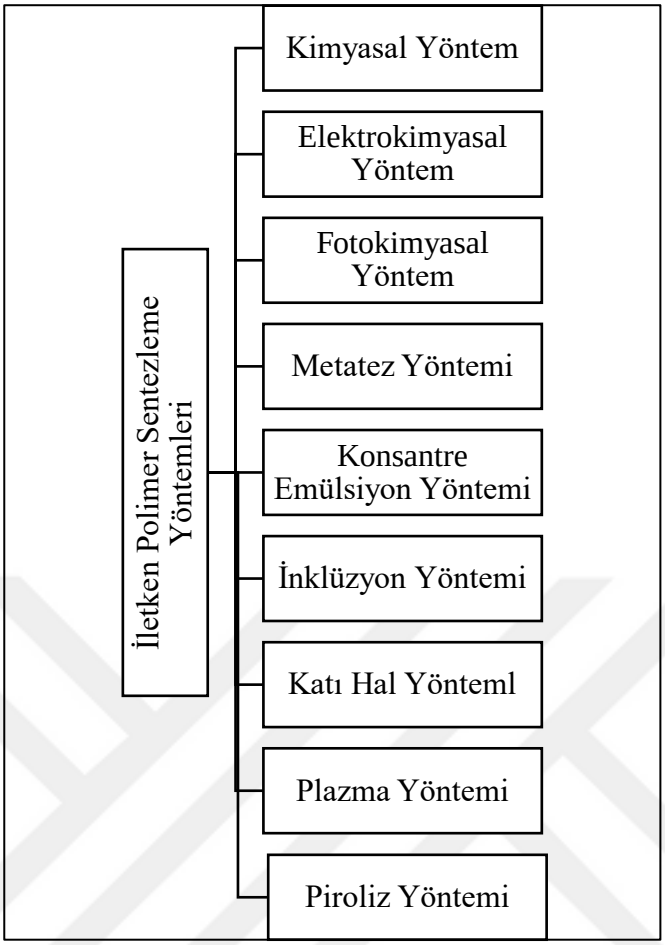


Şekil 1.2. PEDOT'un sentezi ve kimyasal yapısı

1.2. İletken Polimerleri Sentezleme Yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için pek çok yöntem bulunmaktadır. İletken polimerlerin sentez yöntemleri Şekil 1.3.'te özetlenmektedir. Bu sentez yöntemleri arasında en çok kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri kullanılır. İletken polimerleri sentez yöntemleri; kimyasal yöntem, elektrokimyasal yöntem, fotokimyasal yöntem, metatez yöntemi, konsantre emülsiyon yöntemi, inklüzyon yöntemi, katı hal yönteml, plazma yöntemi ve piroliz yöntemidir.

Çalışmamızda kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerik nanokompozit sentezi yapılmıştır.



Şekil 1.3. İletken polimer sentezleme yöntemleri (Cao ve diğ., 1989).

1.2.1. Kimyasal Yöntem

İletken polimerler, monomerlerin oksidasyonu veya indirgenmesiyle, monomerlerin polimerizasyonu yoluyla kimyasal olarak sentezlenirler. Bu yöntemde öncelikle monomerin uygun bir çözücüde çözünmesi sağlanır. Daha sonra, katalizör kullanılarak uygun bir asit, baz ya da tuzla indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirilir. Asidik ortamda yapılan sentezde, amonyum peroksidisülfat, demir iyonları, potasyum dikromat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit, serik nitrat gibi maddeler yükseltgeyici olarak kullanılır (Compos ve diğ., 1999; Malınauskas, 2001). Kimyasal polimerizasyon, çözeltinin tamamında meydana gelir ve sonuçta üretilen polimerler genelde çözünmeyen katı maddeler halinde çöker. Polimerizasyon çözelti renginin değişmesiyle izlenir (Malınauskas, 2001). Bu polimerizasyonun avantajlarından biri, makul bir fiyatla seri

üretim şansı sunmasıdır. Oksidatif polimerizasyon yöntemi ile elde edilen ürünün verimini ve kalitesini artırmak ilr alakalı çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Sharma ve diğ., 2012).

Kimyasal polimerizasyon yönteminde konjugasyondan sonraki temel ihtiyaç malzemenin stabilitesidir. Başarılı polimerizasyon için yeterli miktarda reaktif gerekir ve malzemenin çözünür olmasını gerektirir. Başarısız bir kimyasal polimerizasyon, beklenen moleküler ağırlığına ulaşılmadan önce sona erer ve bu durum reaksiyon kabı duvarlarında mekanik olarak kararsız bir kaplamanın meydana gelmesine sebep olur. Konjüge polimerlerin tamamı kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenebilmektedir.

1.2.2. Elektrokimyasal Yöntem

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi, basit ve uygun maliyetli bir tekniktir. Tek bölümlü bir cam hücrede gerçekleştirilebildiği, tekrarlanabilir olduğu ve üretilen filmlerin gerekli kalınlığa ve tekdüzeliğe sahip olduğu için, bildirilen farklı sentez yöntemleri arasında en önemlilerindendir. En yaygın kullanılan elektrokimyasal teknik, uygun elektroaktif fonksiyonel monomerlerin anodik oksidasyonudur. Anodik oksidayona oranla katodik indirgeme çok daha az kullanılır (Guay ve Diaj,1992). Genellikle iletken polimerlerin kimyasal sentezi, potansiyostatik ve galvanostatik elektrolizlerle gerçekleştirilebilir. Akımın kontrol edildiği elektroliz yöntemi, Sabit Akım Elektrolizidir (CCE, Galvanostatik). Sabit Potansiyel Elektrolizi (CPE, Potansiyostatik) ise potansiyel sabitken akım değişimine olanak sağlar.

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri, endüstride ve bilimsel araştırma laboratuvarlarında polimer sentezinin ana prosedürleri olmuştur (Gomes ve diğ., 2012; Deronzier ve Moutet, 1996).

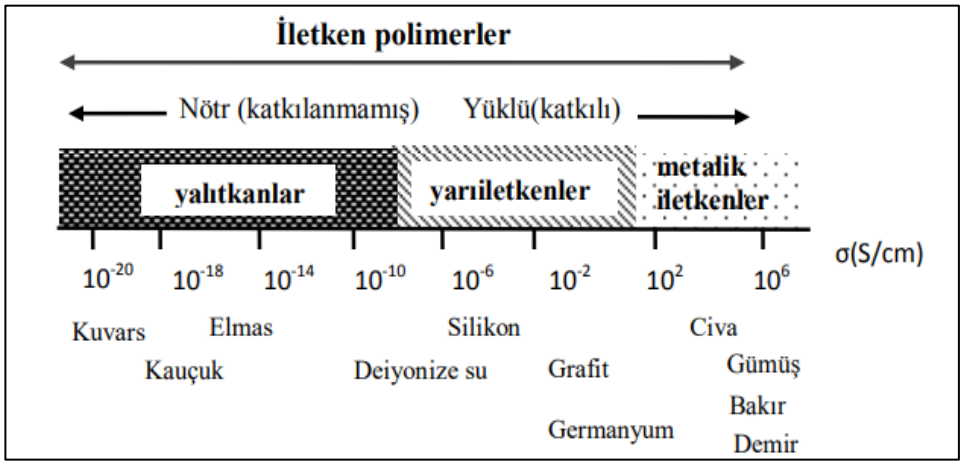
1.3. İletken Polimerlerin Özellikleri

İletken polimerler iletkenlik, elektronik, manyetik, ıslatma, mekanik, optik ve mikrodalga emici özellikler gösterir. Bu çeşitli özellikleri onları bilimsel çalışmalarda ilgi çekici hale getirmiştir.Özellikle iletkenlik özelliği elektriksel uygulamalarda ve bir çok alanda önem arzetmektedir.

Buna göre, polimerlerin iletkenliği, doping yüzdesine, polimer zincirlerinin düzenlenmesine, konjugasyon uzunluğuna ve numunelerin saflığına bağlıdır. Yüksek iletkenliğin doğası, polimerler ve inorganik yarı iletkenler için farklıdır. Polimerlerdeki dopinge bağlı olan yüksek iletkenlikler, polaronlar, solitonlar ve bipolaronlar gibi kendi kendine yerleşmiş eksitonların oluşturulmasıyla ilişkilidir. Bu parçacıklar, doping sonucu elde edilen zincirdeki yükler arasındaki güçlü bir etkileşimden oluşur.

Elektriksel iletkenliği etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar; yük taşıyıcılarının yoğunluğu, yük taşıyıcılarının hareketlilikleri, yön, doping malzemelerinin varlığı ve sıcaklıktır.

Polimerin iletken özellik sergileyebilmesi polimerlerdeki elektronların serbestçe hareket etmesi ile sağlanır (Inzelt, 2008). Polimer zincirdeki konjügasyonu sağlayan π-bağlı elektronların delokalizasyonu elektriksel iletkenliğe neden olur (Dykstra, (2008). Modifiye edilmemiş konjuge polimerlerde iletkenliği 10^{-10} -10^{-5} S/cm iken modifiye edilmiş durumda 1-10^{4} S/cm arasında olabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, yeni iletken polimerler ile iletkenliğin arttırılması sağlanmıştır (Shirakawa, 1977; Chiang ve diğ., 1978; Leung ve diğ., 2002; Tanaka ve diğ.,1991; Tanaka ve Danno, 1987; Begin ve diğ., 1989; Kamoto ve Takahari, 1991; Matasushita ve diğ., 1999; Long ve diğ., 2004; Huang ve diğ., 2006; Sarma ve diğ., 2002; Chapman, 1999). Şekil 1.4.'de iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik skalası yer almaktadır.



Şekil 1.4. İletken polimerlerin elektriksel iletkenlik skalası (Polat, 2012).

1.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerin kullanılabileceği pek çok uygulama alanı vardır. Bunlar Tablo 1.2.'de yer almaktadır (Basar, 2006). Organik solar paneller, antistatik kaplama malzemeleri süperkapasitörler, transistörler, sensörler ve ambalaj malzemeleri, ışık saçan diyotlar (LED, OLED), radar algılama sistemleri, bilgisayar gibi elektronik aletler için elektromanyetik koruyucular… gibi pek çok alanda kullanılırlar. Ayrıca, düşük akımlı ve uzun ömürlü oluşları sebebiyle kalp pillerinde elektrot olarak, yarı iletken çiplerde ve ilaç taşıma sistemlerinde kullanılırlar.

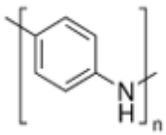
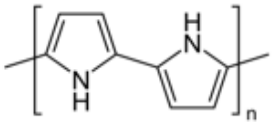
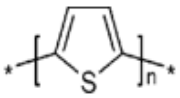
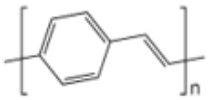
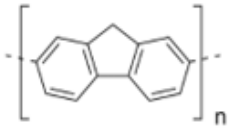
1.5. İlaçlar ve İlaç Etken Maddeleri

İlaç etken maddeleri hatalıkları tedavi ya da iyileştirme amacıyla kullanılan kimyevi maddelerdir. İlaçlar fizyolojik sistemleri veya patolojik durumları, tedavi etmek veya araştırmak adına kullanılabilen maddelerdir. Buna göre, ilaç bir veya birkaç tane ilaç etken maddesinden oluşan, tedavi edici son üründür (Basar, 2006; Zielke, 2015). İlaç etken maddeleri doğal kaynaklardan elde edilebildiği gibi kimyasal sentez ile de elde edilebilir. İlaç etken maddeleri, kimyasal yapılarına ve terapötik etkilerine göre ikiye ayrılırlar.

Kimyasal yapıya göre sınıflandırma, yapı içinde yer alan fonksiyonel gruplardaki benzerlik ya da halka sistemlerindeki benzerlik ile alakalı olup; asitler, alkoller, eterler, fenoller, esterler, karbonhidratlar, amino ve nitro bileşikleri, amitler, amino eterler ve amino alkoller, aminoasitler, tiyoüreler, alkaloitler ve steroitler…gibi belirli fonksiyonel grupların baz alındığı bileşiklerin oluşturduğu kategorileridir.

Genelde ilaç etken maddelerinin kimyasal yapıları farklı olsa bile terapötik etkileri aynı olduğundan, maddenin hangi ilaç kategorisine ait olduğunu saptamak zordur. İlaç etken maddeleri kimyasal yapısı benzer olsa da farklı terapötik özellikler sergileyebilirler. Bu tip sınıflandırma kimyasal özelliklerin ve sentetik metotların incelenmesinde kullanılır. Terapötik özelliğine göre maddeler kemoterapötikler, farmakodinamikler ve vitaminler-hormonlar olmak üzere üçe ayrılırlar.

Tablo 1.2. İletken polimerlerin kullanılabileceği potansiyel uygulama alanları (Basar, 2006).

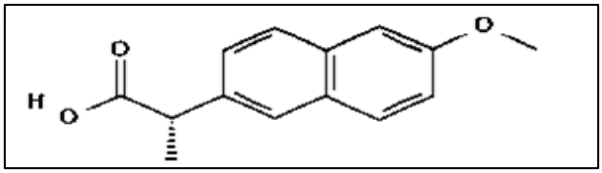
İletken Polimer ve Yapıları	**Uygulama Alanları**
Polianilin ve Türevleri 	• Elektrokromik Cihazların Ekranları • Tekrar şarj edilebilir piller ve bataryalar • Elektrokimyasal Kapasitörler ve Sensörler • Korozyon Önleyici Malzemeler
Polipirol ve Türevleri 	• Elektrokromik Cihaz Ekranı • Taşınabilir Piller/ Bataryalar • Sensörler • Güneş Enerji Hücreleri • Yakıt Hücreleri
Politiyofen ve Türevleri 	• Elektrolüminesans (EL Görüntüleme) • Fotovoltaik (PV) Güneş Hücreleri • Elektrokimyasal Kapasitörler • Bataryalar için Karşıt Elektrotlar • Sensörler • Korozyon Önleyiciler
Poli(p-fenilenvinile) ve Türevleri 	• Elektroluminesans (EL Görüntüleme) • Foto İletken Malzemeler • Güneş Enerjili Paneller
Polifloren ve Türevleri 	• Elektrokromik Cihazların Ekranı • Taşınabilir Bataryalar/ Piller • Yeniden Şarj Edilebilir Bataryalar • Işık Saçan (Light Emitting) Diyotlar (LED) • Sensörler

Hastalığa sebep olan parazitlerin ya da organizmaların konak dokuya zarar verilmeden yok edilmesine kemoterapi denilmektedir. Patojenin neden olduğu hastalığa bağlı olarak da bazı kategorilere ayrılırlar. Bunlar; antimalaryal, antibakteriyel, antibiyotik, antifungal, antiprotozoal, antihelmentik, antiseptik, antitüberkülozdur.

Farmakodimaikler, vücudun biyokimyasını değiştiren ve düzenleyen ilaç etken maddeleridirler. Merkezi sinir sistemi, periferik sinir sistemi, kardiyovasküler sistem, hematopoetik sistem, renal sistem gibi vücudun herhangi bir kısmı üzerinde seçici etkilere sebep olurlar. Biyokimyasal fonksiyonları dokulardaki özel reseptörler sayesinde etkileşerek değiştirir ya da düzenlerler.

Çalışmalarda en çok kullanılan ilaç etken maddeleri: ibuprofen, salisilik asit, parasetamol, diklofenaksodyum ve naproksen… gibi etken maddelerdir. Çalışmamızda en çok kullanılan etken maddelerden biri olan naproksen kullanılmıştır.

Naproksen ($C_{14}H_{14}O_3$), nonsteroidal antienflamatuvar (NSAİD) bir ilaçtır ve ağrı, ateş ve osteoartrit, romatoid artrit, psoriyatik artrit, gut, yaralanma, aybaşı krampları ve tendinit gibi hastalık ya da durumların tedavisinde kullanılır. Naproksen albumine kuvvetlice bağlandığından dolayı diğer ilaçlara göre kanda daha uzun bir yarılanma süresine sahiptir. Naproksen ilk kez Naprosyn ismiyle 1976' da reçete ilacı olarak piyasaya sürülüp, satılıldı. Naproksen sodyum ise ilk kez 1980 yılında Anaprox adıyla satılmaya başlandı. ABD'deki Food and Drug Administration (FDA- Gıda ve İlaç Dairesi) 1991'de ilacın reçetesiz şekilde satılmasını onaylasa da Kanada dahil olmak üzere dünyanın pek çok ülkesinde bu ilaç reçete ile satılmaktadır. Arilasetik asit ailesinin üyesi olan naproksen, beyaz kristalize yapıda ve kokusuzdur. Erime noktası 153 °C'dir. Düşük pH seviyesindeki suda çözünmez, lipid çözünürdür ve pH 6 ya da daha yüksek olduğundasuda çözünebilir (Cleuvers, 2004). Naproksenin kimyasal yapısı Şekil 5 ‘te, genel özellikleri ise Tablo 1.3.’de yer almaktadır.



Şekil 1.5. Naproksenin kimyasal yapısı

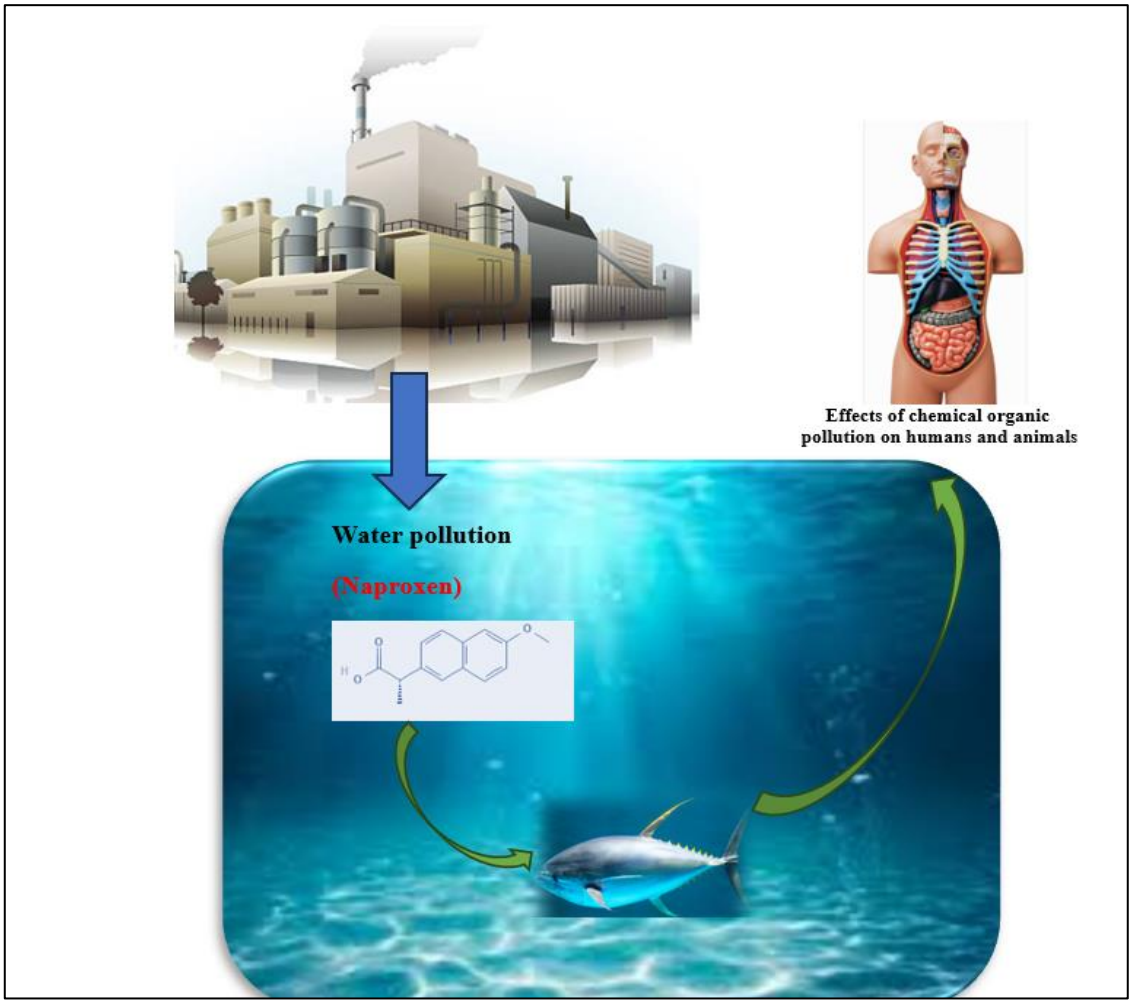
Tablo 1.3. Naproksenin kimyasal özellikleri

Molekül Formülü	$C_{14}H_{14}O_3$
Mol Kütlesi	230,26 g/mol
Şekil	Kristal toz
Renk	Beyaz
Yoğunluk	1,064 g/cm^3
Erime noktası	152-153˚C
Kaynama noktası	403,9˚C (20 mm-Hg)
Çözünürlük(25˚C)	15,9 mg/ml
Zehirli Bozunma Ürünleri	O-desmethylnaproxen and salicylate

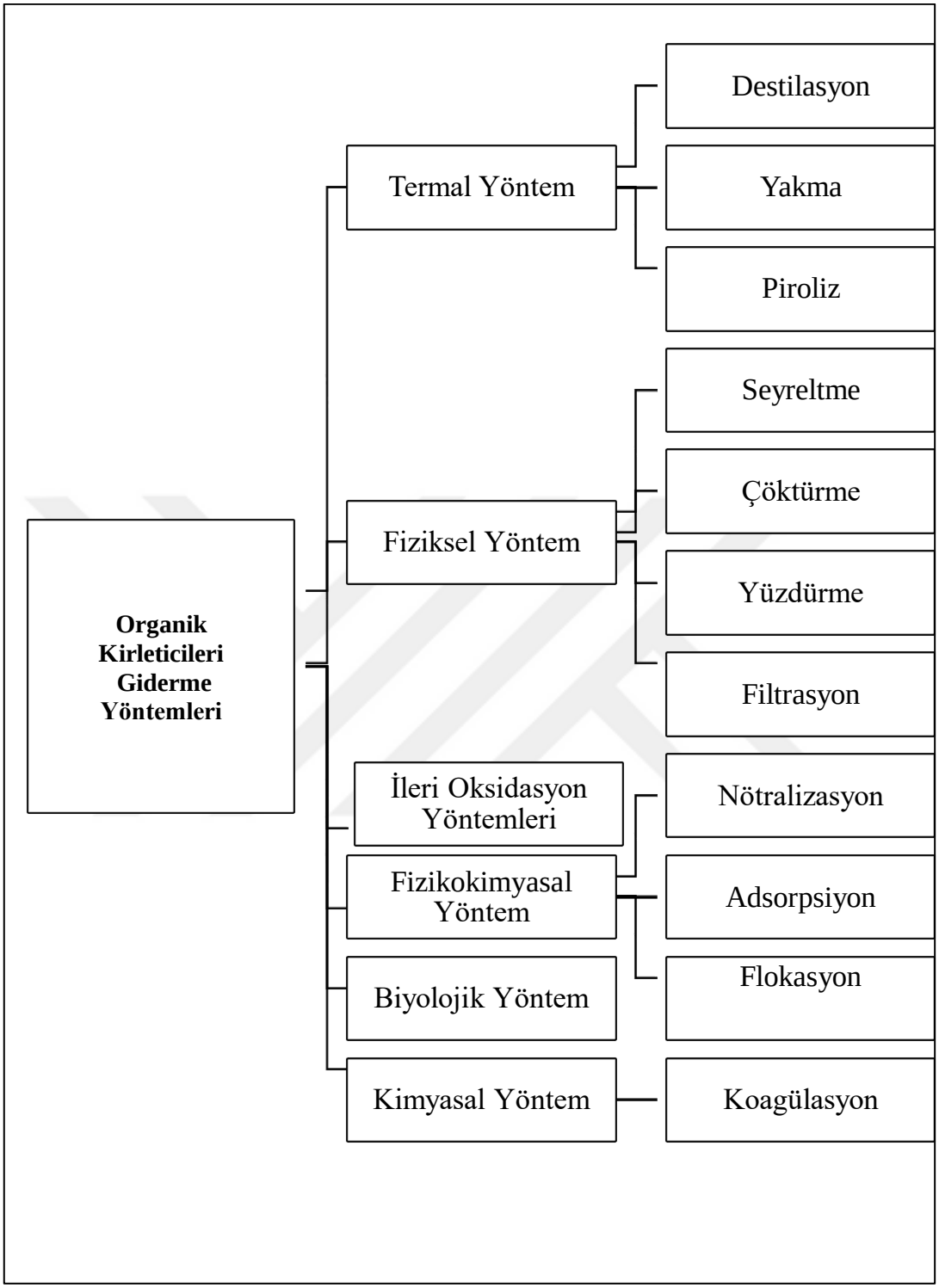
1.6. Organik Kirleticileri Giderme Yöntemleri

Dirençli organik kirliliklerin hayatı olumsuz etkilemesi ve çevre kirliliğine yol açmasından dolayı, bu kirliliklerin giderilmesi amacıyla farklı teknikler geliştirilmeye başlanmıştır. Son zamanlarda çevre politikaları çerçevesinde uluslararası ve ulusal çevre standardizasyonlarının da etkisiyle kirliliklerin atık sulardan giderilmesi çalışmaları arttırılmışır. Bu yöntemlerden biri olan ileri oksidasyon prosesleri, organik kirliliklerin gideriminde önemli hale gelmiştir. Su döngüsü ve buhar döngüsü gibi faktörler ile çevreye karışan dirençli organik kirlilikler ekosistem de canlı hayatını olumsuz etkilemektedir. Bu etkinin şematik olarak gösterimi Şekil 1.6. ‘da yer almaktadır. Dirençli organik kirliliklerin mikroorganizmalar üzerinde büyüme ve gelişmeyi engellediği bilinmektedir. Bu durum ekosistemi olumsuz etkilemektedir. İlaç etken maddeleri de bu dirençli organik kirleticilerin başında yer almaktadır. İleri oksidasyon proseslerinden biri olan fotokatalitik degradasyon yöntemi ile kirliliklerin yol açtığı bu tip sorunlara çözüm getirilmesi hedeflenmektedir. Termal yöntem, fiziksel yöntem, fizikokimyasal yöntem, biyolojik yöntem, kimyasal yöntem ve ileri oksidasyon yöntemleri, organik kirleticileri gidermede kullanılan yöntemlerdendir (Dos Santos ve diğ., 2007). Dirençli organik kirleticileri giderme yöntemleri kısaca Şekil 1.7.’de özetlenmektedir. Dirençli organik kirleticileri giderme yöntemleri genel olarak altıya ayrılır. Bunlar; termal yöntem (destilasyon, yakma ve piroliz), fiziksel yöntem (seyreltme, çöktürme, yüzdürme ve

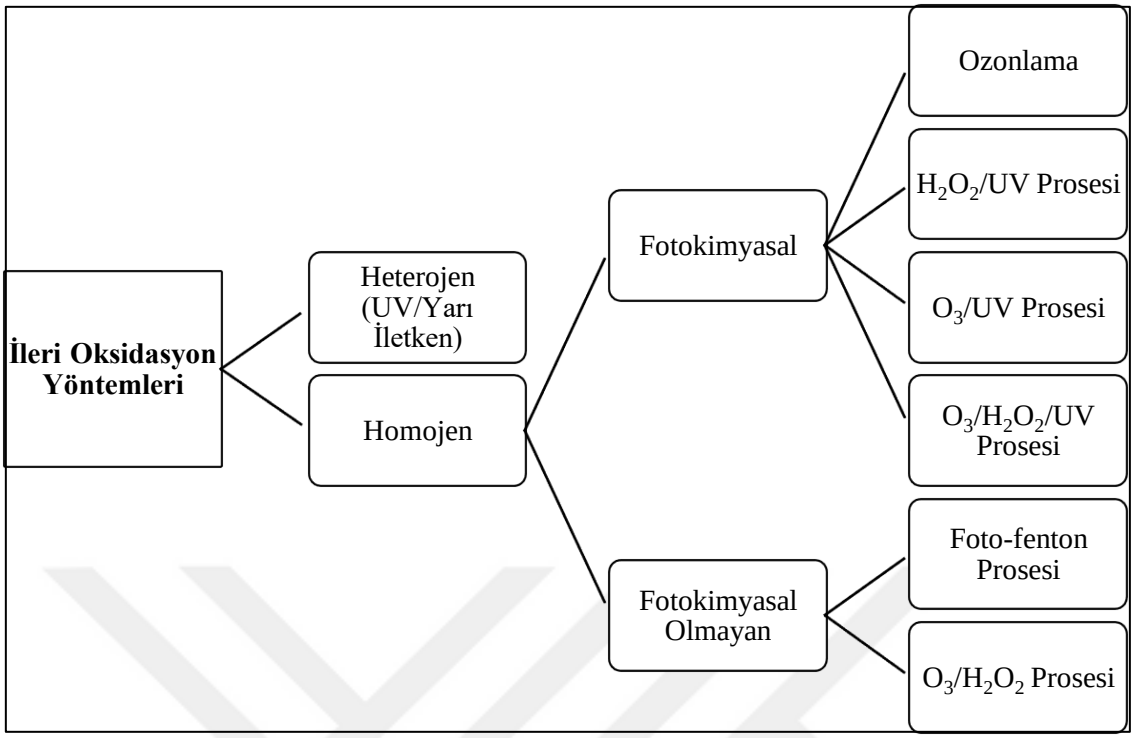
filtrasyon), kimyasal yöntem (koagülasyon), fizikokimyasal yöntem (nötralizasyon, adsorpsiyon ve flokasyon), biyolojik yöntem ve ileri oksidasyon yöntemleridir. Çalışmamızda kullanılan organik kirlilikleri giderme yöntemlerinden olan ileri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması da Şekil 1.8. ‘de yer almaktadır. İleri oksidasyon yöntemleri de homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılır.



Şekil 1.6. Dirençli organik kirliliklerin mikroorganizmalar üzerine etkisinin şematik gösterimi



Şekil 1.7. Organik kirleticileri giderme yöntemleri (Dos Santos ve diğ., 2007).

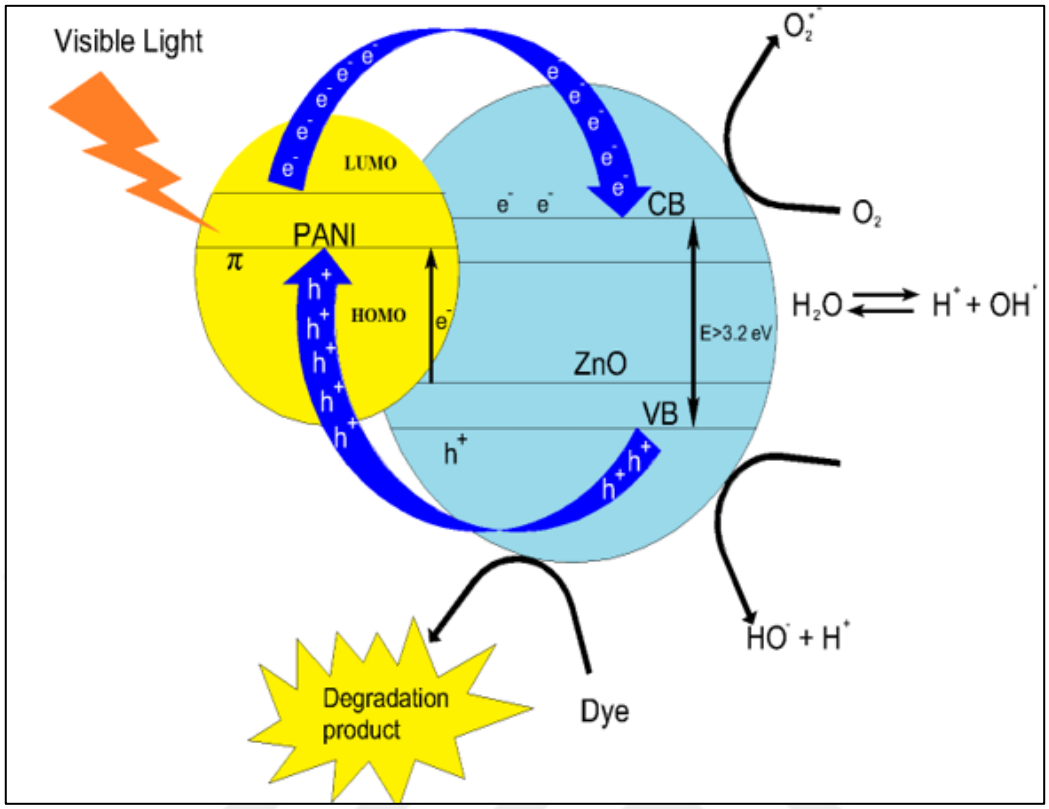


Şekil 1.8. İleri oksidasyon proseslerinin sınıflandırılması (Dos Santos ve diğ., 2007).

1.6.1.Fotokatalitik

Fotokatalitik, su içerisinde yer alan organik atıkların uzaklaştırılması ve zararsız hale gelmesi için UV (ultraviyole) ışığın ve yarı iletken malzemelerin birlikte kullanılması temeline dayanan bir yöntemdir. Fotokatalizör maddelerin etkin olabilmesi için ışık ile uyarılması gerekir. Fotokatalizör, ışık kaynağı ile uyarıldığında aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ya da indirgen yüzeyler oluşturan yarı iletken malzemedir. Kullanılan fotokatalitik malzemenin sentezlenme aşamalarına ve kimyasal özelliğine bağlı olarak düşük maliyetli ve çevre dostu bir yöntem olan bu teknik, son zamanlarda dikkati çeken ve umut vaat eden bir yöntem haline gelmiştir.

Heterojen fotokatalitik proses, Şekil 1.9.'da gösterilmektedir. Fotokatalitik süreç, yarı iletkenin bant aralığı enerjisinden (Eg) daha yüksek veya ona eşit enerjiyle (hυ) uyarılmasından sonra başlar (Rys ve Zollinger, 1972; Başer ve İnanıcı, 1972; Van ve diğ., 2007).



Şekil 1.9. Heterojen fotokatalitik proses örneği (Zor ve Budak, 2020).

Büyük organik moleküllerin CO_2, H_2O ve çeşitli küçük moleküllere parçalanması güneş ışığının etkisiyle gerçekleşir (Meschke, 2001; Muruganandham ve Swaminathan, 2006). Fotokatalitik arıtmada ışık etkisi önem kazanmaktadır. Yani ışık etkisiyle suda bulunan organik atıklar parçalanarak zararsız hale gelmektedir. Yarı iletken malzemeler ile gerçekleştirilen, fotokatalitik bozunma reaksiyonlarının maksimum seviyede etkili olabilmesi için bazı parametreler optimize edilmiş olmalıdır. Bu parametreler; katalizörün miktarı ve türü, ortam pH seviyesi, başlangıç derişim, organik kirlilik yapısı, ışığın yoğunluğu, ortamda bulunan organik ve inorganik bileşikler gibi pek çok parametre etkilemektedir.

UV ışınlarının UV-A, UV-B ve UV-C olmak üzere farklı dalga boylarına sahip çeşitli türleri vardır. UV-A ışınları, 315-400 nm dalga boyu aralığında yer alırken, 280-315 nm dalga boyu aralığında ise UV-B ışınları yer almaktadır. Atmosferik kirliliğe neden olan kimyasallar sonucu ozon tabakasının hasar görmesinden dolayı UV-B ışınları yeryüzüne kadar ulaşmaktadır. UV-B ışınları DNA yapısını bozarak, çeşitli tiplerdeki kanserlere

neden olmaktadır (Zor ve Budak, 2020). UV-C ışınları 280 nm ‘den daha kısa dalga boylarıdır ve UV-B ışınlarından daha tehlikeli olup, ozon tabakasının üst kısmında yer alır.

1.6.2. Fotokatalitik Malzemeler ve Özellikleri

Fotokatalizörlerin etkili olabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar; çevresel faktörlerden etkilenmemeli, UV ışınları veya görünür ışık ile aktif hale gelebilmeli, düşük maliyetli ve kolay sentezlenebilir olmalı, yüksek fotokatalitik etkinlikli, büyük yüzey aktif alanlı, saf yapılı ve boyut olarak da nano ölçekli ve kristal yapılı olmanın yanında çevre dostu olmalıdır.

Buna göre en çok kullanılan fotokatalizörler; TiO_2 (titanyum dioksit), ZnO (çinko oksit), Fe_2O_3(demir (III) oksit), CdS (kadmiyum sülfür), WO_3 (tungsten oksit) gibi yarı iletken maddelerdir. Çalışmamızda kullanılan metal oksitler, Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2 ve WO_3 olup genel özellikleri Tablo 1.4 ‘te yer almaktadır.

Demir (III) oksit (Fe_2O_3) demir ve oksijen atomlarından oluşan, pembemsi kırmızı bir renge ve metalik parlaklığa sahip bir bileşiktir. Demir (III) oksit oda sıcaklığında katıdır ve nispeten yüksek bir erime noktasına sahip olmakla beraber suda ve asidik çözeltilerde çözünür. Boyalarda ve plastiklerde pigment olarak, mineral takviyesi olarak ve çimento üretiminde de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılır. Ayrıca siyanür zehirlenmesine karşı panzehir olarak da tıbbi uygulamalarda da kullanılmaktadır (Tokoro ve diğ., 2021).

Zirkonyum Dioksit (ZrO_2) oldukça geniş (5,1 eV) bir band boşluk enerjisine sahiptir. Fotokatalizör olarak ve nano ölçekli yapıların imalatında kullanılır (Zor ve Budak, 2020).

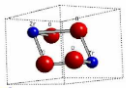
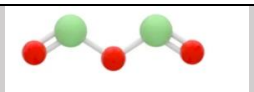
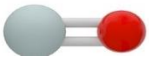
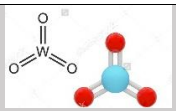
Nikel oksit (NiO) $NiCO_3$, $Ni(OH)_2$ veya $NiNO_3$'ün termal ayrışmasından oluşan yeşil renkli bir tozdur. Solunması halinde bir takım sağlık sorunlarına neden olabileceğinden ve kanserojen olmasından dolayı hazırlanmasında ve kullanımında dikkatli olunmalıdır. Seramik endüstrisinde ve porselen sır yapımında kullanılır ve ısıtıldığında sarı renk olur. Sıcak veya soğuk suda çözünmez, ancak asitlerde kolayca çözünür ve NaCl ile aynı kristal

yapıya sahiptir. Nikel oksidin mineral formu bunsenit olarak bilinir ve oldukça nadirdir. (Patel ve diğ., 2013).

Kalay oksit (SnO_2) hem sentetik hem de mineral formlarda bulunur. Ham kalaydan türetilen birincil cevherdir ve sıcak havanın erimiş malzeme üzerinden akıtılmasıyla sentetik olarak üretilir. Bileşik, çeşitli oksidasyon proseslerinde ticari olarak kullanılabilir. Endüstriyel cilalarda, cam ve seramik kaplamalarda, çok çeşitli inşaat malzemelerinde ve gaz sensör cihazlarında kullanılabilir (Punnoose ve diğ., 2005).

Tungsten oksit (WO_3) nanopartikülleri, nanoakışkanlar veya manyetik özellik sergileyen, yüksek yüzey alanlı oksit parçacıklar formunda bulunmaktadır. Bu parçacıkların mevcut olduğu diğer formlar ise dispers, şeffaf, yüksek saflıkta ve kaplanmış formlardır. İletken ve yarı iletken malzemelerin üretiminde, optik ve mekanokimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır (Patel ve diğ., 2013).

Tablo 1.4. Çalışmamızda kullanılan metal oksitler, kimyasal yapıları ve genel özellikleri

Metal oksit adı	**Kimyasal yapı**	**Genel özellikleri**
Demir III oksit (Fe_2O_3)		**Mol kütlesi**:159,687 g·mol $^{-1}$ **Yoğunluk:** 5,25 g/ cm^3 **Erime noktası:** 1,539 °C
Zirkonyum Dioksit (ZrO_2)		**Mol kütlesi**:123,218 g·mol $^{-1}$ **Yoğunluk:** 5,68 g/ cm^3 **Erime noktası:** 2,715 °C
Nikel II oksit (NiO)		**Mol kütlesi**:74,6978 g·mol $^{-1}$ **Yoğunluk:** 6,67 g/ cm^3 **Erime noktası:** 1,955 °C
Kalay (IV) oksit (SnO_2)		**Mol kütlesi**:150,708 g·mol $^{-1}$ **Yoğunluk:** 6,85 g/ cm^3 **Erime noktası:** 1,630 °C
Tungsten (VI) Oksit (WO_3)		**Mol kütlesi**:231,84 g·mol $^{-1}$ **Yoğunluk:** 7,16 g/ cm^3 **Erime noktası:** 1,473 °C

1.7. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzotermleri

Atık sularda mevcut olan ve çözünmüş haldeki kirleticilerin bir katı yüzeye bağlanarak tutulmasına adsropsiyon denir (Orbak, 2009). Adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Denge halindeki çözeltide yer alan çözünen derişimine karşı, birim adsorplayıcı ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarının, sabit sıcaklıkta, grafiği elde edilerek adsorpsiyon izotermi denilen sonuç fonksiyonu bulunur. Adsorpsiyon prosesi, içme suyu ve atıksudaki kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynar.

Adsorpsiyonun türünü belirlemek için kullanılan en önemli parametrelerden birisi de adsorpsiyon izotermleridir. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki sabit sıcaklıkta elde edilen bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon işlemine etki eden faktörler, ortamın pH değeri, gözenek buyutu, karıştırma hızı, sıcaklık ve yüzey alanı gibi faktörler olup, Şekil 1.10'da şematize edilmektedir. En çok kullanılan adsorpsiyon izotermleri ile ilgili açıklamalar Tablo 1.5.'te özetlenmektedir. Burada izoterm adı, izotermin matematiksel ifadesi, belirtilen izotermin genel özellikleri ve formüllerde kullanılan simgeler açıkça belirtilmiştir. En çok kullanılan adsorpsiyon izotermleri, Freundlich İzotermi, Langmiur İzotermi, Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) İzotermi, Sips İzotermi, Toht İzotermi, Temkin İzotermi ve Redlich-Peterson İzotermidir.

Tablo 1.5. Adsorpsiyon izotermleri ve açıklamaları

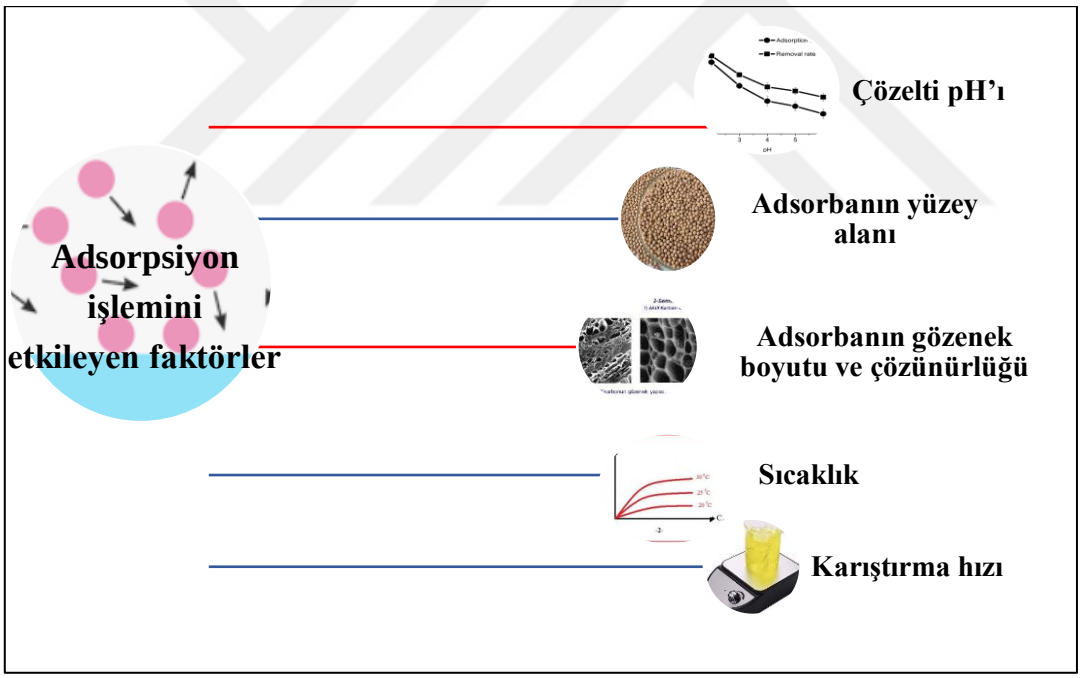
Adsorpsiyon İzotermleri			
İzoterm adı	**Matematiksel ifadesi**	**Açıklama**	**Simgeler**
Freundlich (Orbak, 2009)	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	Atık suların arıtılmasında kullanılan ve adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan izotermdir.	q_e= adsorplanan madde miktarı Ce= adsorplanan maddenin derişimi KF= Freundlich kapasite faktörü n = Freundlich yoğunluk parametresi

Tablo 1.5. (Devam) Adsorpsiyon izotermleri ve açıklamaları

Langmuir (Langmuir, (1916)	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e}$	Adsorban maddenin adsorbent yüzeyinde tek katmanlı homojen bir tabaka oluşturduğunu varsayar. Her molekülün adsorpsiyonunun eşit aktivasyon enerjisine sahip olduğu kabul edilir. Yüzeyin monomoleküler olduğunu kabul eder.	q_e= adsorplanan madde miktarı q_m= adsorplanan maksimum madde miktarı C_e= adsorplanan maddenin derişimi; b=adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabittir.
Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) (Brunauner ve diğ., 1962)	$v = v_m \frac{c \cdot P}{(Po - P) \cdot \left[1 + \frac{(c-1) \cdot P}{P_0}\right]}$	Katıların yüzey alanı tayininde kulanılır. Bir katı yüzeyi, moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce, çoklu moleküler tabakalar oluşturmaktadır. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir.	V= hacim P_o=gazın doymuş buhar basıncı V_m= yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumundaki adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri C= verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabittir.
Temkin (Aharoni ve Sparks, 1991)	$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot ln(A_T \cdot C_e)$	Freundlich eşitliğin bulunan adsorpsiyon enerji düşüşünün üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımına dayanan izotermdir.	A_T= Temkin izoterm sabiti (l/mmol) b_T=Temkin izoterm sabiti R=gaz sabiti (J/mol K) T=mutlak Kelvin sıcaklığıdır.
Redlich-Peterson (Redlich, ve Peterson, 1959)	$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + A_{RP} \cdot C_e^{br}}$	Freundlich ve Langmuir izotermlerinin birleştirilmesi ile elde edilen eşitliktir. K_{RP}/A_{RP} oranı adsorpsiyon kapasitesini gösterir.	K_{PR}(l/g), A_{PR}(l/g) ve b_R Redlich-Peterson izoterm sabitidir. b değeri 1'e eşit olduğunda denklem Langmuir izotermine, 1'den çok büyük olduğunda ise Freundlich izotermine indirgenir.

Tablo 1.5. (Devam) Adsorpsiyon izotermleri ve açıklamaları

Toth (Toth, 1971)	$q_e = \frac{K_t \cdot c_e}{(a_1 + c_e)^{1/t}}$	Heterojen yapılı adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında kullanılan bir izotermdir.	Kt, at ve t izoterm sabitleridir.
Sips (Dany ve diğ., 2004)	$\frac{d\theta}{dt} = k_e \cdot c(1-\theta)^2 - k_d\theta^2$	Yüzeyin adsorplanan madde molekülleri tarafından kaplanmış kısmı θ, adsorpsiyon $(1-\theta)^2$ ve desorpsiyon hızı θ^2 ile orantılı olduğu varsayılırsa bu izoterm elde edilir.	Denklemde bazı kabullenmeler yapılarak Langmuir ve Freundlich izotermine dönüşümü sağlanır.



Şekil 1.10. Adsorpsiyon sürecine etki eden faktörler

Çözeltide yeralan hidronyum ve hidroksil iyonları adsorban yüzeyine adsorbe olduklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Çözeltide adsorplanacak iyonların yükü de adsorbant yüküne bağlı olarak farklı pH değerlerinde adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Yüksek pH'ta hidroksil iyonlarının

bulunması nedeniyle negatif yüklenen adsorbant ile katyonik iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini arttıracaktır. Aynı şekilde, anyonik iyonlar ise düşük pH ta hidrojen iyonlarının bulunması nedeniyle pozitif yüklenen adsorbant ile elektrostatik etkileşim sonucu daha fazla adsorpsiyon olacaktır.

Adsorpsiyonda kullanılacak olan adsorbanın yüzey alanının genişliği önem arzetmektedir. Yüzey alanı geniş olduğunda, daha fazla adsorban molekülleri yüzeyde tutulacağından adsorpsiyon kapasitesi de buna bağlı olarak artacaktır (Othmer, 2008).

Adsorbanın gözenek boyutu ne ölçüde mikro ise adsorpsiyon o kadar kolay gerçekleşir. Adsorbanlar gözenek büyüklüğüne göre IUPAC tarafından, mikro (0,8-2 nm), mezo (2-50 nm) ve makro (50 nm'nin üzerindekiler) olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır (Othmer, 2008).

Adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın etkisi, reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına göre belirlenir. Endotermik reaksiyonlarda, artan sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon miktarı artarken, ekzotermik (ısı veren) reaksiyonlarda artan sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon miktarı azalmaktadır (Li ve diğ., 2008).

Çözücü içerisinde çözünen maddenin yüksek oranda çözünmesi önemlidir. Adsorplanacak olan maddenin yeterince çözünmemesi durumunda etkili bir adsorpsiyon gerçekleşmez.

Adsorpsiyon prosesinde çözelti yüzeyinde istenmeyen tabaka meydana gelmesi adsorpsiyon işlemini sınırlandıracağından dolayı optimum karıştırma hızının sağlanması önemlidir. Optimum koşulların sağlandığı bir adsorpsiyon reaksiyonunda karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artar.

1.7.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik, adsorpsiyonun reaksiyon hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının açıklanması için önemlidir. Adsorplayıcı yüzeyinde tutunmuş olan adsorbanın üzerinde yer alan fonksiyonel gruplar ve metal iyonları arasında meydana gelen kimyasal etkileşimler büyük oranda adsorpsiyon işlemini etkilemektedir. Kütle transferinde sıvı filmde meydana gelen difüzyon ve taşınım olayları da adsorpsiyon prosesinin

mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen parametrelerdendir (Mutlu, 2008). Bu nedenle adsorpsiyon mekanizması ve kinetiğinin belirlenmesi için kinetik modeller öne sürülmüştür (Lagargren, 2015).

Bunlar;

-Yalancı birinci mertebeden hız modeli,

-Yalancı ikinci dereceden hız modeli,

-Elovich modeli,

-Bangham modeli,

-Modifiye Freunlich modeli,

-Molekül içi difüzyon modelidir.

Çalışmamızda yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve molekül içi difüzyon kinetik modelleri kullanıldığından bunlar açıklanmaktadır.

Yalancı birinci dereceden hız denklemi, Lagargren tarafından önerilen adsorpsiyon hız eşitliğidir. Bu denklem matematiksel olarak (Denklem 1.2) (Lagargren, 2015).;

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot [q_e - q] \qquad (1.2)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada eşitliğin t=0 da q=0 ve t=t de $q=q_t$ sınır şartlarına göre integrasyonu yapılırsa (Denklem 1.3);

$$log(q_e - q_t) = log_{qe} - \frac{k_1}{2.303} t \qquad (1.3)$$

haline gelir. q_t, birim adsorbanda t zamanında adsorbe edilen madde miktarı (mg/g); q_e, denge anında adsorbe edilen miktarı miktarı (mg/g); k_1, yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti (dk^{-1}) 'dir.

Burada t'nin log (q_e-q_t)'ye karşılık grafiği çizildiğinde, grafiğin eğiminden $k_1/2{,}303$, grafiğin kaymasından $logq_e$ elde edilen edilir (Ho ve McKay,1999).

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi, Ho ve Mckay tarafından sunulmuş olup (Denklem 1.4),

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dt} = k_2 \cdot [q_e - q]^2 \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilir (Ho ve McKay, 1998). Denklem t=0 → q=0 ve t=t → q=qt koşullarında yeniden düzenlenip integre edilirse (Denklem 1.5);

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (1.5)$$

Halini alır. k_2, yalancı ikinci derecede reaksiyon hız sabiti (g/mg dk) 'dir.

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe aktarılır. Elde edilen doğrunun eğimi q_e değerini, kayma değeri ise hız sabiti (k_2) değerini vermektedir. Bu veriler kullanılarak h. Değeri belirlenir (Denklem 1.6).

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (1.6)$$

Burada, h, adsorpsiyon hızı (mg/gdk) 'dır.

Molekül içi difüzyon modeli ise, Weber ve Morris tarafından geliştirilmiş olup, birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ile belirlenemeyen difüzyon reaksiyon mekanizmalarında kullanılabilmektedir. Metematiksel olarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir (Denklem 1.7) (Skoog ve diğ., 1992) :

$$q_t = k_{id} t^{\frac{1}{2}} + c \quad (1.7)$$

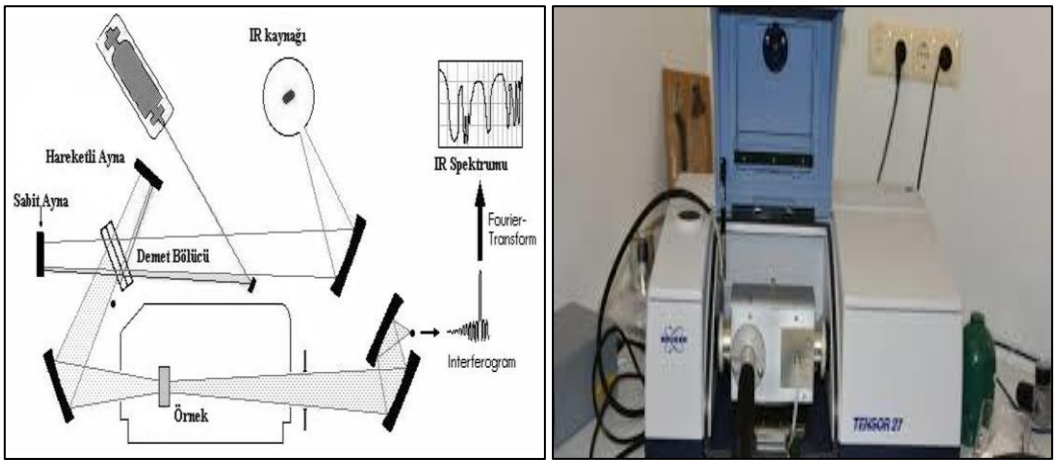
Burada, k_{id}, tanecik içi difüzyonun reaksiyon hız sabiti (mg g^{-1} $min^{-1/2}$); C, sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabit (mg g^{-1})' tir. q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiği çizilir ve çizilen grafiğin eğimi k_{id}, kesim noktasından da C değeri saptanır.

2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

2.1. FT-IR (Fourier Transform Infra-red)

FTIR analiz yöntemi, polimerik, organik ve inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılan bir analitik tekniktir. Numuneleri taramak ve kimyasal özelliklerini gözlemlemek için kızılötesi (14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1}) ışık kullanır. Kısaca, ışığın infrared yoğunluğunun dalga sayısına karşı ölçüldüğü analiz yöntemidir. Kızılötesi bölgesi üç ana bölgeden oluşmaktadır; 4000 cm^{-1} -14000 cm^{-1} arası yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR), 400 cm^{-1} -4000 cm^{-1} arası orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR) ve 4 cm^{-1} -400 cm^{-1} arası uzak dalga boylu kızıl ötesidir (FIR) (Skoog ve diğ., 1992).

Kızılötesi spektroskopide bir numuneden IR radyasyonu iletilir. Numune kızılötesi enerjinin bir kısmını emer ve bir kısmı da aktarılır. Elde edilen spektrum, molekülün numuneye özel moleküler bir sinyal sunar. Bu sinyal de her bir numune için bir parmak izi niteliğindedir. FT-IR spektrometreleri genellikle polimer biliminde, organik sentezde, ilaç sektöründe, petrokimya mühendisliğinde ve gıda analizinde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, FT-IR spektrometre ile kimyasal reaksiyonların mekanizması belirlenebilir ve kararsız bileşiklerin tespiti de sağlanabilir. Bir IR cihazının çalışma şeması ve görünümü Şekil 2.1.'de yer almaktadır.



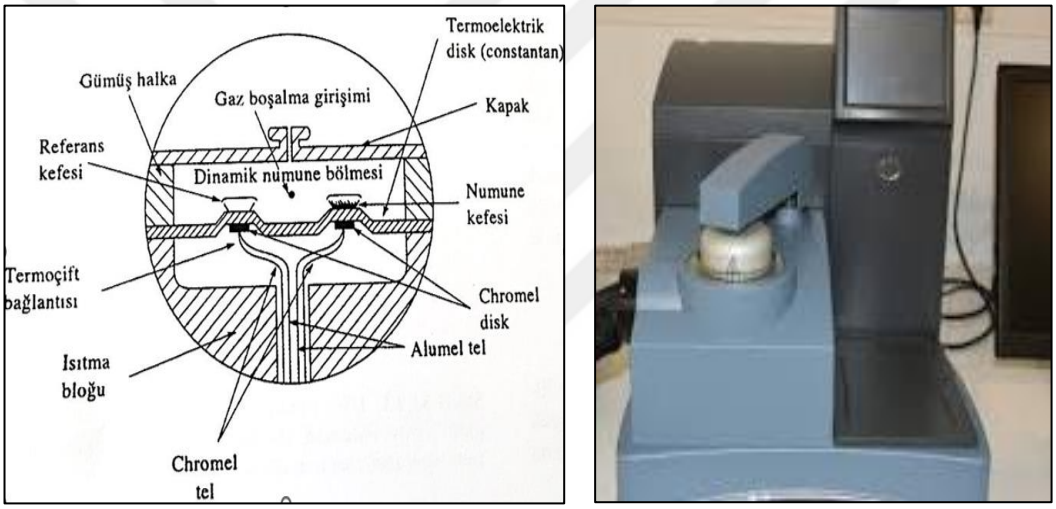
a) b)

Şekil 2.1. Bir IR cihazının a) çalışma prensibi, b) görünümü

2.2. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)

DSC analizi, numune ve referans madde arasındaki ısı akışı farkını, sıcaklık fonksiyonu olarak inceleyen termal bir analiz metodudur. Sıcaklık farkı ve enerji farkının ölçümüne dayanan kalorimetrik bir yöntemdir ve termal yöntemler arasında en çok kullanılanıdır (Skoog ve diğ., 1992).

Polimer endüstrisindeki birçok uygulamada ve akademide yaygın olarak kullanılır. Örnekler arasında camsı geçiş sıcaklığının (Tg) tayini ve kimyasal reaksiyonların, erime ve kristalleşme davranışının araştırılması amacıyla kullanılır. Şekil 2.2. ‘de ısı akışlı DSC hücresinin şematik gösterimi ve görünümü yer almaktadır.

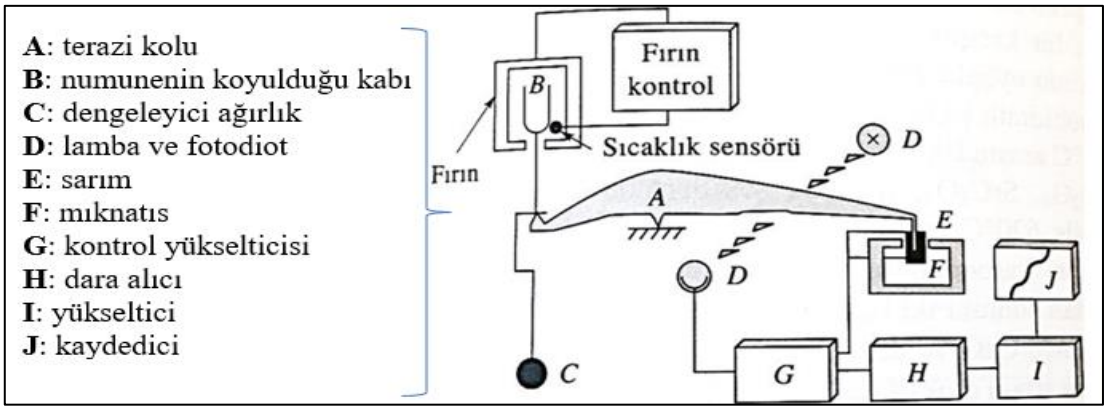


a) b)

Şekil 2.2. DSC hücresinin a) şematik gösterimi b) görünümü

2.3. TGA (Termogravimetrik Analiz)

Bir numune kütlesinin, sıcaklık ya da zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilmesi ile TGA grafikleri elde edilir. TGA ‘nın kullanıldığı alanlardan biri de polimerlerin karakterizasyonudur. Elde edilen TGA eğrileri, polimerlerin sıcaklığa bağlı olarak bozunma mekanizması ile ilgili bilgi verebilir. Karakteristik yapıya sahip olan bu bozunmalar polimerlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Skoog ve diğ., 1992). TGA çalışma prensibi ve görünümü Şekil 2.3. ‘te gösterilmektedir.



a)

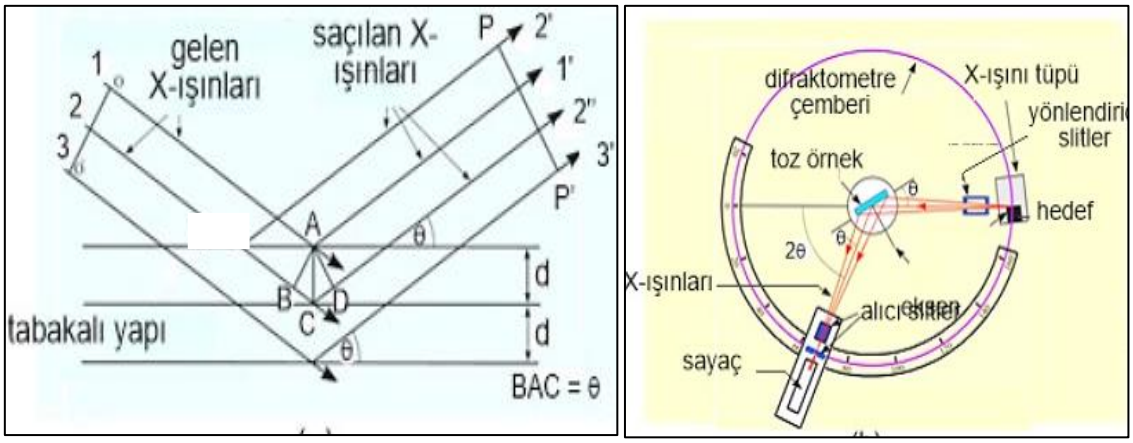


b)

Şekil 2.3. TGA cihazının a)şematik gösterimi, b) cihazın görünümü

2.4. XRD (X-Işını Kırınım Spektrofotometrisi)

Malzemelerin fiziksel özelliklerinin anlaşılmasına katkı sağlayan bu analiz yöntemi, kristal malzemenin atomlarının geometrik düzeni ve bu atomlar arasındaki mesafe hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılır. X- ışınları kırınımı, bileşiklerin kristal yapısının kalitatif yani nicelik olarak belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir (Skoog ve diğ., 1992). Şekil 2.4.'de XRD çalışma prensibi ve görünümü yer almaktadır. X-Işınları difraksiyonu özellikle mineral tanımlaması yapılırken kullanılır. Kayaç içerisindeki mineralleri çözümlemede- tanımlamada çok işe yarayan bir yöntemdir. Özellikle kil minerallerinin analizinde kesin sonuçlar vermesinden dolayı önemi büyüktür.



a)

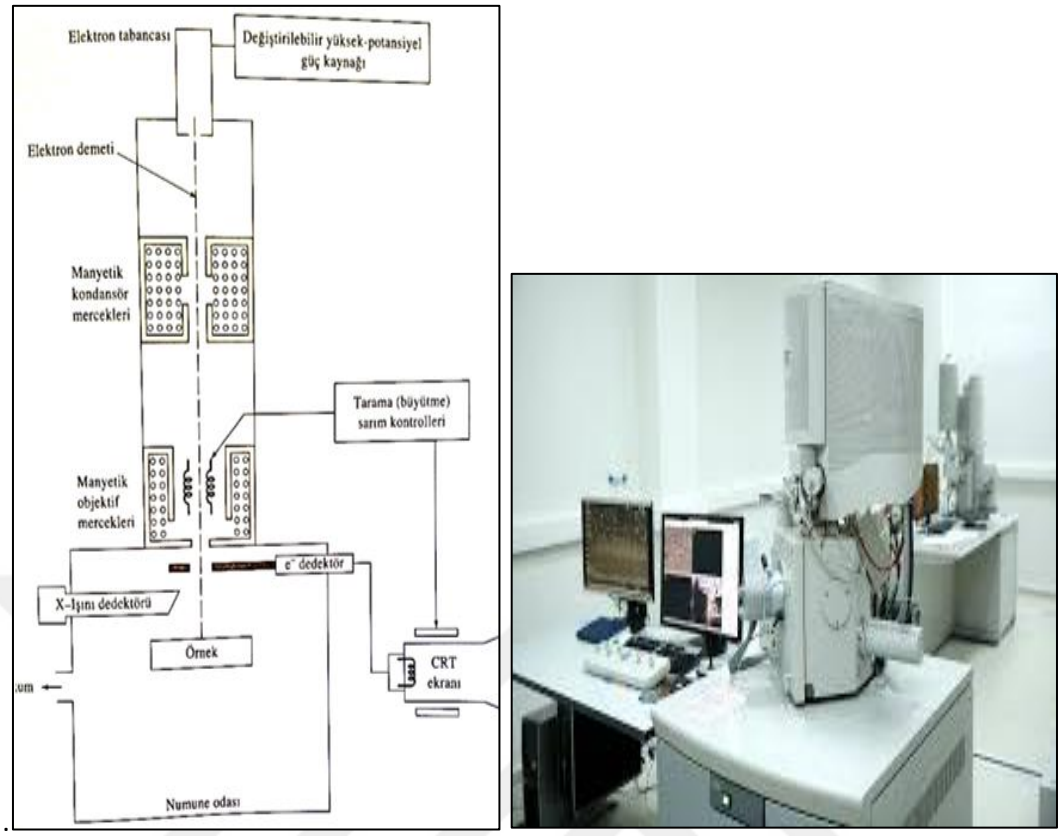


b)

Şekil 2.4. a) Bir kristal tarafından soğurulan X-ışını, b) XRD cihazının görünümü

2.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Numunenin yüzeyinde fotonlar sayesinde farklı türde sinyaller oluşturulur. Saçılmış elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları, ikincil elektronlar gibi değişik enerjili fotonlar kullanılır. SEM'de katı mazlemenin yüzeyi yüksek enerjili bir elektron ışın demeti ile taranır. Böylece malzemenin yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olunulur (Skoog ve diğ., 1992). Şekil 15'de SEM cihazının çalışma prensibi ve görünümü sunulmaktadır.

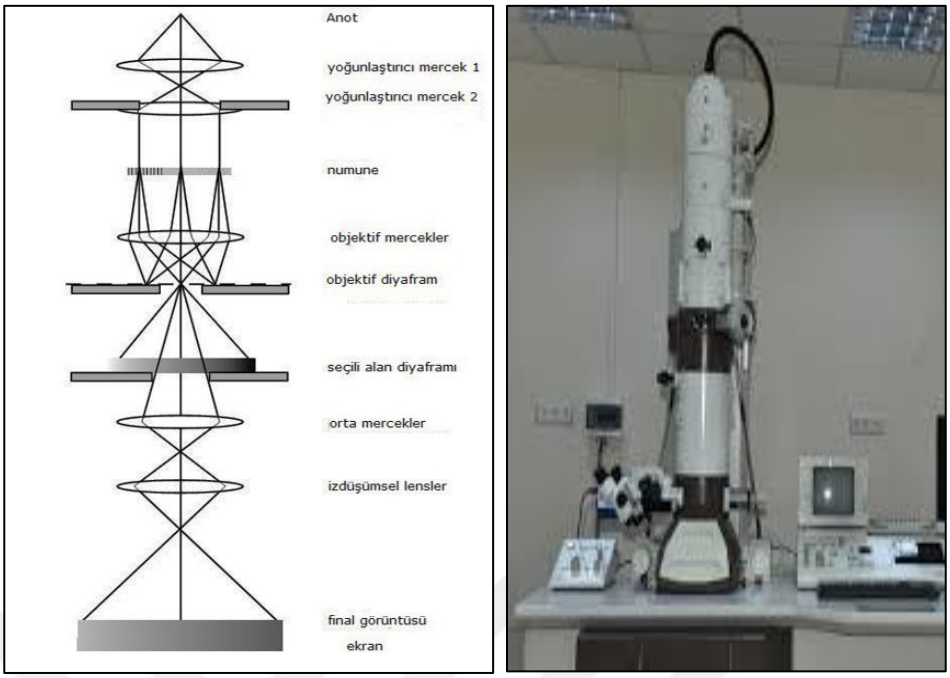


a) b)

Şekil 2.5. SEM cihazının a) çalışma prensibi b) SEM cihazı

2.6. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)

TEM ‘de optik mikroskop ile benzer bir çalışma prensibinde olup, ışık ışını yerine, elektron ışını kullanılır. Çalışma prensibi optik mikroskoptan farklı olan bu yöntemde, optik mercekler yerine elektron mercekleri kullanılır. Elektronlar kolayca yollarından sapabilme özelliğine sahip olduğundan, analiz işlemi ve görüntünün sağlanması tamamen bir vakum içerisinde gerçekleştirilir (Gündüz, 2007). TEM cihazının çalışma prensibi ve görünümü Şekil 2.6.’da gösterilmektedir. Geçirimli Elektron Mikroskobu, inorganik ve organik malzemelerin eş zamanlı mikro-nano ölçekte, kristal yapısının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Özellikle biyolojik, polimerik ve nano yapılı malzemelerin yüksek çözünürlük (HR) ya da yüksek kontrast (HC) modunda görüntülenmesi için uygundur. TEM analizi sonuçları genellikle SEM analizi ile desteklenir ve nu teknik polimerik malzeme sentezinde yaygın olarak kullanılır.



a) b)

Şekil 2.6. TEM cihazı a) çalışma prensibi b) TEM cihazı

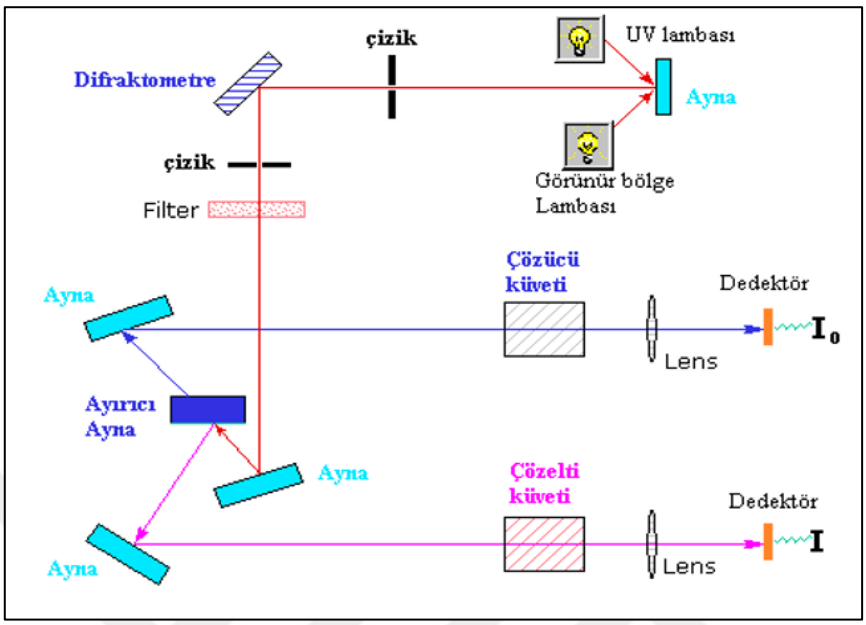
2.7. UV-VIS (Ultraviyole-Görünür Bölge) Moleküler Absorpsiyon Spektrofotometrisi

İncelenecek numuneden ultraviyole ışık ya da görünür ışık geçirilmesi ile bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında kullanılan yöntem moleküler spektrofotometridir. Numuneden geçen ışın demetinin, bir kısmı numune tarafından absorbe edilirken bir kısmı numunenden geçer. Absorbans değeri, analitin derişimi ile doğrusal olarak değişkenlik gösterir, bu değişimin sonucu elde edilen Lambert Beer Yasası matematiksel olarak (Denklem 2.1) (Gündüz, 2007);

$$A = -\log T = \log (P_o/P) = \varepsilon bC \qquad (2.1)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada, T, numunenin geçirgenlik değeri; –logT, absorbans değeri; C, analit derişimi; b, ışığın aldığı yol; ε, molar absorptivite; Po, örnek hücresine gelen ışık şiddeti; P, örnek hücresinden geçen ışık şiddetidir.

UV veya görünür bölgede absorpsiyon, bağ elektronlarının uyarılmasıyla meydana gelir (Gündüz, 2007). Şekil 2.7.'de UV-Visible Spektrofotometresi yer almaktadır.



a)



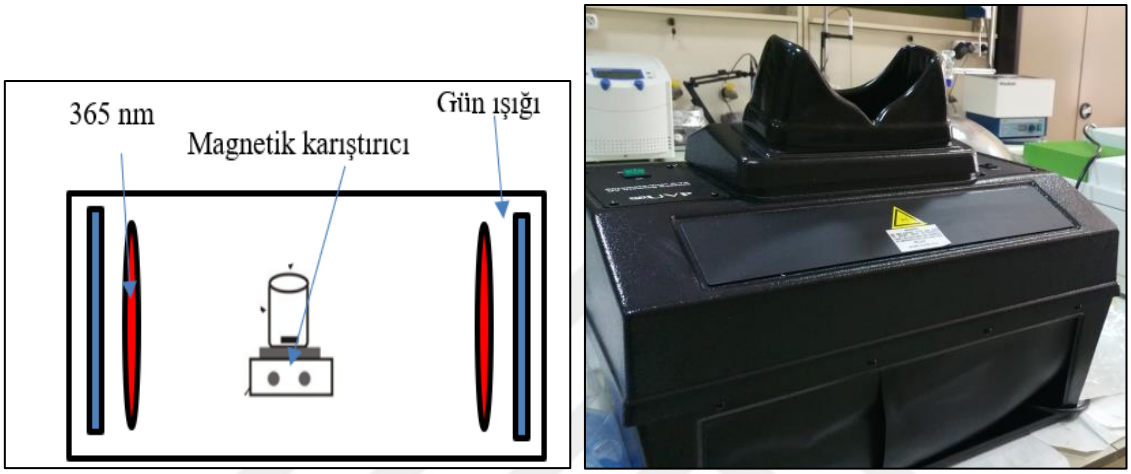
b)

Şekil 2.7. a) UV-Visible Spektrofotometresi çalışma modeli (Weiguang ve diğ., 2013), b) bir spektrofotometre

2.8. Foto-kabin

Foto kabin sayesinde fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşeceği izole bir ortam sağlanmış olur. Ön bölümde numunenin rahat bir şekilde koyulabilmesi için bir bölme ve perde yer alır. Koyulan numunenin takibini yapabilmek için bulunan kısımda gözü zararlı UV ışınlarından korunmak için UV filtresi bulunur. Bu kısım darbeye dayanıklı plastikten

yapılmış olup kolay temizlenebilir olması için oynar yapıdadır. Kabin içinde 254 nm ve 365 nm dalgaboylu UV ışık kaynağı yer alır. Fotokabinin iç kısmına magnetik karıştırıcı yerleştirilerek, UV ışığı altında organik moleküllerin parçalama ve arıtma işlemi gerçekleşir. Deneyin gerçekleşme prosedürüne bağlı olarak, belli sürelerde içindeki malzemeden örnek alınır ve UV spektrofotometre yardımıyla absorbans değeri ve konsantrasyon verileri ölçülür. Bir fotokabin tasarımı Şekil 2.8.'de gösterilmektedir.



a) b)

Şekil 2.8. a) Fotokabin (Weiguang ve diğ., 2013) tasarımı, b) deneylerde kullandığımız fotokabin

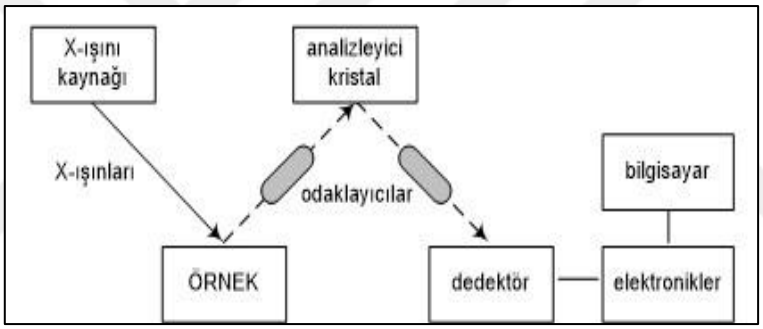
2.9. XPS Analizi (X-Işını Fotoelektron Spektrometresi)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi bir malzemenin yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan tekniktir. Elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da bilinir. XPS, sayesinde numunenin kimyasal, elektronik ve elemental bileşimi ölçülebilir (Johnston, 2012). XPS spektrumları, katı bir yüzeye bir X-ışını demeti uygulanarak, yayılan elektronların kinetik enerjisi ölçülerek elde edilir. Fotoelektron tepe noktalarının enerjileri ve yoğunlukları tüm yüzey elemanlarının tanımlanmasını sağlar. Yüzey elemanları tanısı hidrojen haricindeki atomlar için sağlanır. Bir XPS cihazının şematik düzeni ve görünümü Şekil 2.9.'da sunulmaktadır. Özellikle metallerin oksidasyon seviyelerinin belirlenmesinde; polimerlerin organik, inorganik, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde; ince filmlerin nitelik ve nicelik tayininde kullanılan bir tekniktir. Ayrıca metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikroanalizi, mineral yüzey çalışmaları, polimer

çalışmaları, tıbbi malzemelerinin analizi, yüzey araştırmaları, temel atomik fizik ve kimya çalışmaları gerçekleştirilebilmektedir.

2.10. Zeta Potansiyeli ve Boyut Analizörü (Zetasizer)

Zeta metre çalışma prensibi ve bir zetasizer cihazı Şekil 2.10.'da yer almaktadır. Zetasizer Nano cihazı, sıvı bir ortamda parçacıkların veya moleküllerin parçacık boyutu, zeta potansiyeli ve moleküler ağırlık karakteristiklerini ölçme olanağı sağlar. Numunenin yüzey dağılımı ve topaklanmaya olan eğiliminin saptanmasını sağlar. Zeta potansiyeli, tanecikler arasındaki çekme veya itme değerinin ölçümüdür. Taneciklerin sıvı içerisindeki davranışları yüzeyinde yer alan elektrik yükü ile değil zeta potansiyel değerleri ile belirlenir (Tantra ve diğ., 2010). Bu analiz, kolloidler, nanopartiküller ve proteinlerin yapı tayininde kullanılır.

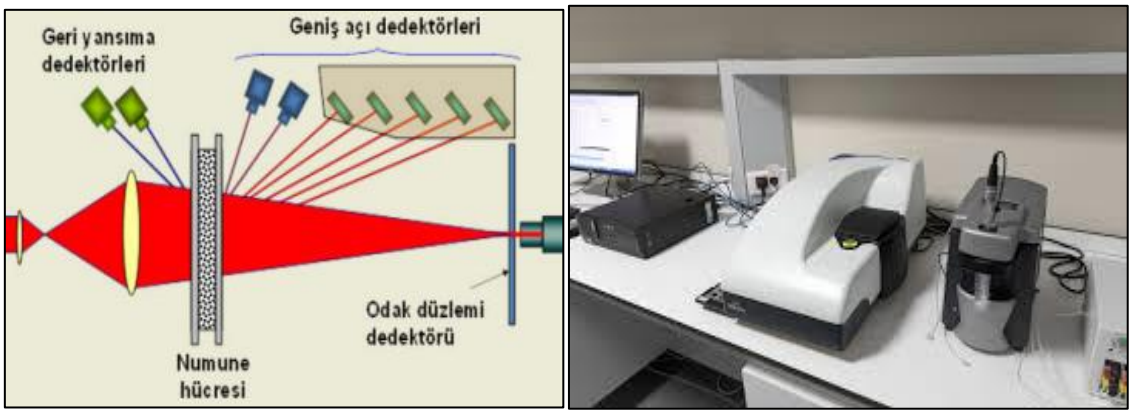


a)



b)

Şekil 2.9. XPS cihazının a)şematik düzeni b) görünümü



a) b)

Şekil 2.10. Zeta metre a) çalışma prensibi b) bir zetasizer cihazı

3. FOTOKATALİTİK VE ADSORPSİYON YÖNTEMLERİ KULLANILARAK ATIK SULARIN ARITILMASI İLE İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Chatzitakis ve arkadaşlarına ait çalışmada, bir antibiyotik ilacı olan kloramfenikolün fotokatalitik degradasyonu, n-tipi oksit yarı iletkenlerini içeren fotokatalizör yardımı ile sulu heterojen çözeltilerde araştırılmıştır. Langmuir-Hinshelwood modeline göre yalancı birinci dereceden kinetik çalışmalar gerçekleştirildi. Fotokatalizör olarak TiO_2 P-25 ile, organik molekülün kantitatif degradasyonunun 4 saatlik ışınlanmasından sonra meydana geldiği gözlenmiştir. Bu süre boyunca, substratın klorsuzlaşması tamamlanırken, organik azot, nitrat ve amonyum iyonları formunda geri kazanılır. Sıcaklığın kloramfenikolün bozunma hızı üzerindeki etkisi, hem TiO_2 P-25 hem de ZnO fotokatalistleri için benzer aktivasyon enerjileri sergilemektedir (Chatzitakisa ve diğ., 2008).

Nosrati ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çekirdek-kabuk yapısındaki ZnO/poliyanilin nanokompozit, ZnO nanoparçacıklarının polianilin zincirlerinin yapısı üzerindeki sentezi ve adsorpsiyonu ile hazırlanmıştır. Nanokompozit malzemenin bileşimi ve yapısını karakterize etmek için FT-IR, XRD, EDX, TEM ve UV-Vis spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Nanokompozit, sulu çözeltideki ampisilinin fotodegradasyonu için fotokatalizör olarak kullanılmıştır. UV-Vis spektroskopisi çalışma sonuçları, ZnO/poliyanilin nanokompozitin, görünür ışık yanında ultraviyole spektrumunu emdiğini böylece, görünür ve ultraviyole ışık altında foto-aktifleştirilebildiğini göstermiştir. ZnO/polianilin çekirdek-kabuk formundaki nanokompoziti, ZnO nanoparçacıklarına ve polianiline oranla daha yüksek fotokatalitik aktivite sergilemiştir. pH, ZnO/poliyanilin nanokompozit miktarı ve ampisilin konsantrasyonu gibi farklı deneysel koşullarda ZnO/polianilin nanokompozit kullanılarak ampisilinin fotokatalitik bozunması araştırıldı. Optimum deney koşulları altında, güneş ışığı ışınlanmasıyla 120. Dakikada bozunma verimliliği % 41 değerine ulaştı (Nosrati ve diğ., 2012).

Martinez ve arkadaşları, TiO_2 ve ZnO katalizör olarak, süspansiyonların ara maddelerini tanımlamak ve bozunma mekanizmasını aydınlatmak için kullandı. Bu çalışmada fotokatalitik işlemin kinetiklerini etkileyen faktörler karşılaştırılmıştır. Örneğin fotokatalizörün tipi ve yükü, çözünmüş oksijen varlığı veya oksidanların (H_2O_2) ilavesi karşılaştırılmıştır. Degradasyon için optimum koşullarda, hız sabitleri elde edildi.

CBZ'nin tamamen bozunmasıyla fotokatalitik işlemin etkinliği gösterildi. CBZ'nin foto ürünü, literatürdeyer alan ve en önemlilerinden olan 10,11-dihidro-CBZ-10,11-epoksit kullanılarak yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi ile tayin edildi (Martínez ve diğ.,2011).

Madhavan ve arkadaşlarına ait bir çalışmada, diklofenak (DF) kirletici olarak kullanılmıştır. DF, yaygın kullanımından dolayı sulu ortamlarda bir kirletici olarak bulunan bir antienflamatuar ilaçtır. TiO_2, ZnO ve Fe–ZnO fotokatalizörleri kullanılarak DF'nin sonolitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik degradasyonu incelendi. DF degradasyonu, birinci dereceden kinetik modelle araştırıldı. UV-ışıması altında TiO_2 kullanılarak yapılan sono-fotokatalitik bozunma, ana bileşiğin bozunmasında hafif sinerjistik bir artış gösterdi. Fe-ZnO 'da ise hem bozunma hem de mineralizasyon, katkı maddesi etkisi gösterdi. Diklofenak, metoprolol, estron ve kloramfenikolün fotokatalitik oksidasyonu, piyasada bulunan farklı TiO_2 formları kullanılarak bir tüp reaktörde test edilmiştir. Fotokatalizörlerin karakterizasyonları BET, XRD ve SEM yöntemleri kullanılarak yapıldı. Anataz TiO_2'nin diklofenak, kloramfenikol ve estronun fotokatalitik oksidasyonunda en yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Rutil varlığı, metoprololün fotooksidasyonunu arttırdı. Ayrıca, diğer kirleticiler kullanıldığında, rutil foto-oksidasyon verimliliğini azaltmıştır. Arıtılmış suyun COD parametresinin azaltılmasında en etkili olan anataz formu olmuştur (Madhavan ve diğ.,2010).

Merkulov ve akadaşlarının çalışmaları da biyolojik olarak aktif bileşiklerin, farmasötiklerin ve pestisitlerin sudan uzaklaştırılması üzerineydi. Çalışmada TiO_2 nano partikülleri ve TiO_2 / polianilin (TP-50, TP-100 ve TP-150) nanokompozit tozları kullanıldı. Substratın moleküler yapısının degradasyon hızını nasıl etkilediğini araştırmak için, başlangıç substratlarının bozunma etkinliğini ve farmasötiklerin (propranolol ve amitriptilin) ve pestisitlerin (sülkotriyon ve klomazon) aktif bileşenleri için mineralizasyon derecesi karşılaştırıldı. Sonuçlar, propranolol ve amitriptilin fotokatalitik degradasyon etkinliğinin çevre sularında daha yüksek olduğunu göstermektedir (Merkulov ve diğ.,2018).

Raj ve arkadaşlarına ait çalışmada, $Ce(MoO_4)_2$ nanoküp/grafen oksit (CeM/GO) kompoziti kullanılarak antibiyotik ilaç olan kloramfenikolün (CAP) elektrokimyasal

analizi gerçekleştirilmiştir. CeM/GO kompoziti, basit hidrotermal muamele ile sentezlendi. CeM/GO kompozitin başarılı oluşumu birkaç analitik ve spektroskopik teknikle doğrulanmıştır. Ayrıca, bal ve süt gibi gerçek örneklerde CAP'yi analiz etmek için CeM/GO/ GCE kullanıldığında, umut verici iyileşme sonuçları elde edilmiştir. CeM/GO kompoziti CAP'ın fotodegradasyonu için mükemmel bir katalizördür. UV-vis spektroskopisinden elde edilen sonuçlar, CeM / GO kompozitinin bozulmamış Ce $(MoO_4)_2$ nanoküplerine kıyasla yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu açıkça göstermiştir. CeM/GO'nun CAP'ye karşı bozunma etkinliği, görünür ışınlama altında 50 dakika içinde yaklaşık %99 olarak belirlendi. Ayrıca, katalizörün tekrar kullanılabilirliği gözlemlenerek iyi bir stabiliteye sahip olduğu kanıtlandı (Raj ve diğ., 2017).

Naqvi ve arkadaşlarına ait bir çalışmada, disprosiyum katkılı (x = 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5) $Bi_4V_2O_{11}$ (Dy/BVO) nanopartikülleri sol jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Fotokatalist Dy/BVO nanoparçacıkları, tetrasiklin ilacının görünür ışık altında, BVO nanoparçacıklarına göre daha yüksek fotokatalitik verimlilik sergilediği saptandı. Dy/BVO'nun karakterizasyonu FTIR, TEM, XRD, EDX ve UV-vis spektroskopisi ile gerçekleştirildi. 100°C -600°C sıcaklık aralığında sentezlenmiş nanoparçacıkların iletim davranışını analiz etmek için ac empedans tekniği kullanılmıştır. Çalışmalar, Dy/BVO'nun fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde arttırdığını ortaya koydu. Bu çalışma, Dy/BVO'nun ilaç endüstrisinden gelen ve insan sağlığını tehdit eden ilaç atıklarını yok edebileceğine dair ilk rapor niteliğindendir (Naqvi ve diğ., 2018).

Zia ve arkadaşlarının çalışmalarında, iletken polimerin çeşitli yüklemeleri kullanılarak ilk kez stabil polipirol/vanadyum oksit (Ppy/V_2O_5) nanohidritlerin ultrason destekli kolay sentezi bildirilmektedir. IR ve XPS araştırmaları, Ppy'nin C'si ile V_2O_5'in O'su arasındaki sinerjistik etkileşim yoluyla nanohidritlerin oluşumunu doğruladı. HR-TEM, V_2O_5 nanorodlarının oluşumunu ve Ppy/V_2O_5 nanohidritlerinin morfolojisini gösterdi. XRD, nanohidritlerin kristalli morfolojisini gösterdi. Ppy'nin yüklenmesinin % 45'e kadar arttırılmasından sonra, V_2O_5'in katmanlı morfolojisi kısmen bozuldu. Ppy / V_2O_5 nanohidritlerinin bant aralığı, difüz yansımadan Ppy / V_2O_5-15 / 85 için 2,17 eV, Ppy / V_2O_5-30 / 70 için 2,16 eV ve Ppy / V_2O_5-45 / 55 için 2,14 eV olarak DRS çalışmaları ile hesaplandı. Yüzey alanları, Ppy / V_2O_5-15 / 85 için 25,91 m^2 / g, Ppy / V_2O_5-30 / 70 için 43,67 m^2 / g ve Ppy / V_2O_5-45 / G için 53,51 m^2 / g olarak BET analizi ile belirlendi.

Ppy/V_2O_5 nanohidritlerin fotokatalisti, 50 dakika içinde antibiyotiklerin-siprofloksasin (CIP) ve eritromisinin (E-mycin) %72 ve %76 oranında bozunmasını sağlamıştır. Radikal yakalama deneyleri fotojenere edilmiş hidroksil ve oksijen radikallerinin fotokatalitik bozunmadan sorumlu iki ana fotoaktif tür olduğunu doğruladı. Görünür ışık ışınlaması altında Ppy/V_2O_5 nanohidritleri kullanılarak fotokatalitik bozunma reaksiyon mekanizması da önerilmektedir. Ppy'nin, elektronların V_2O_5'in iletim bandına transferine yardımcı olan görünür ışık ile aktifleşen fotosensitizör görevi gördüğü saptanmıştır. Degrade edilmiş ilaç moleküüleri, LC-MS (Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) kullanılarak tanımlandı (Zia ve diğ., 2018).

Lu ve arkadaşları, Z-şeması sunulan $ZnFe_2O_4$/Ag/PEDOT fotokatalizörlerini sentezlediler. Katalizörler, mikrodalga polimerizasyon yöntemi ve yüzey baskı tekniği ile sentezlenmiştir. $ZnFe_2O_4$ /Ag/PEDOT ile basılmış Z-düzeni, 120 dakika güneş ışığı ışınlaması altında tetrasiklinin, Ag / PEDOT polimerinden yaklaşık 4,74 kat daha fazla, %71,77 oranında fotokatalitik aktiviteye sahipti. Bu çalışma, baskılı (imprinted) fotokatalizörler için yeni bir sentez stratejisi sağladı. Sulu ortamından kirleticilerin uzaklaştırılması için ilgi çekici oldu (Lua ve diğ.,2018).

Lu ve arkadaşlarının başka bir çalışmalarında, manyetik baskılı PEDOT/CdS heterojunction fotokatalitik nanoreaktörleri, mikrodalga destekli yüzey baskı tekniği ile sinerjik olarak sentezlendi. PEDOT tabakanın kaplaması, baskılı boşlukların oluşmasından dolayı danofloksasin mesilatın 3D (üç boyutlu) spesifik tanınmasına ve seçici fotokatalizine olanak sağlamaktadır. Fe_3O_4'ün PEDOT/CdS heterojonksiyonuna dahil edilmesi, elektron transferini kolaylaştırdı. Böylece fotokatalitik aktivite %84,84 oranına ulaşmış oldu (Lua ve diğ.,2019).

Munusamy ve arkadaşlarına ait bir çalışmada, yeni bir galyum nitrür/poli (3,4-etilendioksitiofen) -co-polipirrol (GaN/PEDOT-PPY) nanokompoziti sentezlenmiştir. GaN nanoparçacıkları süper kritik amonyak yöntemi kullanılarak sentezlendi. GaN/PEDOT–PPY nanokompozit kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. UV-görünür spektroskopisi ile p–p* etkileşimlerinin polimer zinciri boyunca elektronların delokalizasyonunu sağladığını ve hazırlanan nanokompozitin yüksek performans sergilediğini gösterir. GaN'nin XRD modelininde 2θ = 32,49˚, 34,62˚,

36,82˚, 48,15˚ 'e karşılık gelen pikler gözlendi. XPS, FESEM ve HRTEM karakterizasyon yöntemleri ile GaN ve PEDOT-PPY arasında bir etkileşim olduğu kanıtlandı. Morfolojik çalışmalar GaN nanoparçacıklarının yüzeyinde PEDOT-PPY nanospike oluşumunu doğruladı. Sentezlenen kompozit, bir antihelmintik ilaç olan mebendazolün oksidasyonu için elektrokimyasal bir katalizör olarak kullanıldı. Kresol kırmızısının (CR) fotokatalitik degradasyonu GaN/PEDOT-PPY kullanılarak araştırıldı. Hazırlanan yeni nanokompozitin, birçok teknolojik uygulamada yeni fırsatlar yaratabileceği sonucuna varıldı (Munusamy ve diğ., 2019).

Liu ve arkadaşlarına ait çalışmada, fenazopiridinin (PAP) fotokatalitik degradasyonu, TiO_2 nanofiberleri ve hibrid PEDOT infüzyonlu TiO_2 nanofiberleri kullanılarak araştırıldı. PEDOT infüzyonlu yeni bir TiO_2 nanofiber materyali, TiO_2'yi oluşturmak için elektrospinning ve kalsinasyon yoluyla, ardından buhar fazı polimerizasyonu kullanılarak PEDOT'un sokulmasıyla sentezlendi. PEDOT polimerizasyonundan önce ve sonra TiO_2 nanofiberlerinin fotokatalitik aktiviteleri, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak, UV ışıması altında, sulu çözeltide PAP konsantrasyonunun azaltılmasıyla ölçülmüştür. PEDOT ile modifiye edilmiş TiO_2 nanofiberleri, PAP'nin parçalanması için PEDOT olmayan muadillerine oranla gelişmiş bir fotokatalitik aktivite gösterdi. PEDOT infüzyonlu rutil nanofiber, diğer iki lif türüne kıyasla en fazla bozunma oranına sahiptir ve bozunma oranı %125'tir (Liu ve diğ., 2016).

Joanna ve arkadaşlarına ait çalışmada, karbon sorbentleri kullanarak naproksen sodyumun sulu ortamdan giderimi araştırıldı. Ölçümler WG-12, F-300 ve ROW 08 Supra isimli üç ticari aktif karbon için gerçekleştirildi. Adsorpsiyonun kinetiği incelendi. pH'ı 6-10 ve sıcaklığı 20 °C -40 °C olan çözeltilerden adsorpsiyon analizi yapıldı. pH ne kadar yüksekse adsorpsiyonun o kadar düşük olduğu belirlendi. Ayrıca sıcaklık ne kadar yüksekse naproksen sodyumun adsorpsiyonunun o kadar yüksek olduğu saptandı. Naproksen sodyumun en yüksek adsorpsiyonu F-300 aktif karbon için elde edilirken, en düşük adsorpsiyon ROW 08 Supra aktif karbon için elde edildi. Adsorpsiyon sonuçlarının birçok faktöre bağlı olduğu bulundu. Naproksen sodyumun karboksil grupları ile aktif karbon yüzeyindeki fenolik gruplar arasındaki hidrojen bağları ve naproksen sodyumun anyonları ile aktif karbonun negatif yüklü yüzeyi arasındaki elektrostatik itmenin adsorpsiyonu en çok etkileyen bileşen olduğu saptandı. Adsorpsiyon kinetiğinin sonuçları

yalancı-birinci derece, yalancı-ikinci derece, parçacık içi difüzyon ve Elovich modelleri ile belirlendi. Korelasyon katsayısı $R^{2'}$nin en yüksek değerleri yalancı ikinci derece ve Elovich modeli için elde edildi. Adsorpsiyon izotermi Freundlich, Langmuir ve Temkin modelleri kullanılarak tanımlandı. Adsorpsiyon yoğunluğu 1/n ve dağılım katsayısı R_L dikkate alınarak bu işlemin incelenen tüm aktif karbonlar ve araştırılan adsorpsiyon koşulları içinde Freundlich ve Temkin denklemleri için en iyi bir sağladığı bulunmuştur (Lach ve Szymonik, 2019).

Rafati ve arkadaşlarına ait bir çalışmada, polimer olarak β-siklodekstrin ile polivinilpirolidon (PVP) polimerizasyonu sağlanmıştır. Adsorpsiyon reaksiyonlarının verimliliği için temas süresi, pH, naproksen konsantrasyonu ve adsorban miktarı gibi parametreler araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği ve izotermleri de incelenmiştir. Sonuçlara göre adsorpsiyonun ilk naproksen çözelti konsantrasyonu, adsorban madde miktarı ve çözeltinin pH değeri gibi çeşitli parametrelerden etkilendiği belirlenmişir. Optimum adsorban dozajı 1 g, temas süresi 120 dk, ilk naproksen çözelti konsantrasyonu 10 mg/l ve pH değerleri ise 6 olarak saptandı. Ayrıca, maksimum adsorpsiyon verimliliği %92,2 'ye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun Elovich kinetik modeline uyum sağladığı belirlendi. Sonuç olarak, modifiye edilmiş nano kompozit kullanılanılarak yapılan adsorpsiyon işleminin, sulu çözeltilerden naproksenin uzaklaştırılması için etkili ve kolay bir yöntem olduğu belirlenmiştir (Rafati ve diğ., 2016).

Fan ve arkadaşlarına ait çalışmada, görünür ışıkla etkinleşen ve fotokatalitik aktivite sergileyen H_2O_2 (HTNM) ile modifiye edilmiş verimli bir TN fotokatalizörü bildirilmiştir. HTNM ile naproksenin (NPX) degradasyınunu etkileyen faktörler, kuantum verimi, reaksiyon kinetiği ve ara ürün dönüşüm yolları sistematik olarak incelenmiş ve NPX'in HTNM ile bozunma reaksiyon mekanizmasının basamakları da araştırılmıştır. Sonuçlar, görünür ışık altında fotokatalitik aktivitenin ve absorpsiyonunun TN'lerin H_2O_2 modifikasyonu ile önemli ölçüde geliştirilebileceğini göstermektedir. Görünür ışık altında, HTNM tarafından NPX'in uzaklaştırılma oranı 180 dakika içinde %99,9' a ulaştı ve bozunma birinci dereceden bir kinetik model ile belirlend. HTNM, sulu ortamdan NPX'in giderilmesi için saf titanyuma oranla daha iyi bir fotokatalitik aktivite sağlar sonucuna varılmaktadır (Fan ve diğ., 2019).

Önal ve arkadaşlarına ait çalışmada, Malatya ilindeki kayısı üretim tesislerinde atık olarak bulunan kayısı atıklarından, $ZnCl_2$ ile aktif karbonu (WA11Zn5) hazırlanmıştır. Aktif karbona ait BET yüzey alanı 1060 m^2/g olarak belirlenmiştir. WA11Zn5'in, adsorpsiyon ile atık sulardan naproksen sodyumu uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon için denge izotermleri deneysel olarak saptanmıştır. Sonuçlar, 298 K'de ş korelasyon katsayısı kullanılarak Langmiur, Freundlich denklemi ile analiz edilmiştir. Her bir izoterm için karakteristik parametreler belirlenmiştir. Langmiur denkleminin, naproksen sodyum-WA11Zn5 sistemleri için denge verilerini en iyi şekilde temsil ettiği bulunmuştur. WA11Zn5'in naproksen sodyum için tek tabaka adsorpsiyon kapasitesinin 298 K'de 106,38 mg/g olduğu saptanmıştır. Naproksen sodyumun adsorpsiyon kinetiği sözde birinci derece model, sözde ikinci derece model ve parçacık içi difüzyon modeli ile tartışılmıştır. Reaksiyonları kinetik parametreleri ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model ile adsorpsiyon kinetiğinin tanımlayabileceği gösterildi. $\Delta G°$, $\Delta S°$ ve $\Delta H°$ gibi termodinamik parametreler hesaplandı. Buna göre sisteminin termodinamiğinin endotermik olduğu sonucuna varılmaktadır (Önal ve diğ., 2007).

Dutra ve arkadaşları tarafından, PAni/MWCNT polimeri sentezlendi. İki malzemenin adsorban özelliklerini araştırmak ve sulu ortamdan farmasötik maddelerin adsorpsiyonunu sağlamak amacıyla polianilin/çok duvarlı karbon nanotüp (1:0,1 w/w) kompoziti geliştirildi. PAni/MWCNT polimeri, TEM, TGA ve FT-IR metotları ile karakterize edildi. Farmasötik olarak meloksikam (MLX) kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yürütüldü. pH, sıcaklık, iyonik güç, temas süresi ve konsantrasyondaki değişim gibi parametreler değerlendirildi. Adsorpsiyon reaksiyonlarının mekanizmasını değerlendirmek için kinetik ve izoterm modeller uygulandı. En iyi MLX adsorpsiyonu sonucu, 6 dakikalık temas süresiyle, pH 2'de elde edildi. Deneysel verilere uyum sağlayan kinetik modeller yalancı ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri oldu. Adsorpsiyon izotermi içinse Langmuir-Freundlich izotermleri korelasyon sağladı. PAni/MWCNT, literatürle karşılaştırıldığında 221,2 $mg.g^{-1}$'lik çok iyi bir değer olan bir adsorpsiyon kapasitesi sağladı (Dutra ve diğ., 2018).

Bajpai vearkadaşlarına ait çalışmada, antiinflamatuar ilaç olan diklofenak sodyumun (DS) sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için 20°, 30° ve 40°C'de potansiyel sorbent olarak

talaş polianilin (SD-PAn) kompoziti kullanılarak denge adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Kompozit malzeme FTIR ve SEM metotları ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Langmuir, Freundlic, Temkin ve Dubinin-Redushkevich (DR) izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık arttıkça azaldığı bulunmuştur, bu da adsorpsiyon reaksiyonlarının ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Termodinamik parametreler Langmuir, Flory-Huggins, Frumkin ve modifiye-Frumkin modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. ΔG_{ads}^{0} ve ΔH^{0}'ın negatif değerleri sırasıyla adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir (Bajpai ve diğ., 2020).

4. DENEYSEL

4.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Naproksen ($CH_3OC_{10}H_6CH(CH_3)$ CO_2H) ilaç etken maddesi: CAS:23981-80-8, 230,26 g/mol moleküler kütleli olup, Merck firmasından satın alınmıştır.

ANI (Anilin, C_6H_7N) monomeri; %99,5 saflıkta olup, 1,02 kg; 1L; Mw=93,13 g/mol'dür. Merck firmasından temin edilmiştir.

EDOT (3,4-Ethylendioksitiyofen, $C_6H_6O_2S$) monomeri; CAS: 126213-50, 142,18 g/mol moleküler kütleli olup, Aldrich firmasından satın alınmıştır.

HCl (Hidroklorik asit); %37 oranında, Merck firmasından temin edilmiştir.

ZrO_2 (Zirkonyum (IV) oksit) nano parçacıkları; 100 nm'den küçüktür. CAS: 1314-23-4, Mw=123,22 g/mol'dür. Merck şirketinden temin edilmiştir.

Fe_2O_3 (Demir (III) oksit) nano parçacıkları; 50 nm'demn küçük partikül boyutundadır. CAS:1309-37-1, Mw=159,68 g/mol olup, Aldrich şirketinden satın alınmıştır.

SnO_2 (Kalay (IV)) oksit) nano parçacıkları; 100 nm'den küçük partikül boyutundadır. CAS:18282-10-5, Mw=150,71 g/mol olup, Aldrich şirketinden satın alınmıştır.

WO_3 (Tungsten oksit) nano parçacıkları;100 nm'den küçük partikül boyutunda, CAS:1314-35-8, Mw=231,84 g/mol olup, Aldrich şirketinden satın alınmıştır.

NiO (Nikel oksit) nano parçacıkları;50 nm'den küçüktür. CAS:1313-99-1, Mw= 74,69 g/mol olup, Aldrich şirketinden satın alınmıştır.

Tüm kimyasallar saflaştırılmadan kullanılmıştır.

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

UV-Görünür spektrofotometresi, fotokatalitik denemeler boyunca çözeltideki ilaç etken maddesinin konsantrasyonu ve absorbans değerini ölçmek için kullanılmıştır. Kullanılan spektrofotmetre cihazının markası Perkin Elmer'dir.

Analitik Terazi; deneyler sırasında hassas tartım işlerinde kullanılmıştır. Hassas terazinin markası, ATX 224'tür.

Magnetik karıştırıcı; sabit sıcaklık ve karıştırma hızlarında adsorpsiyon ve fotokatalitik deneylerinde karıştırma işlemi için, IKA-CMAG HS7 model, kullanılmıştır.

Vakumlu Etüv; Adsorban ve fotokatalizör maddelerin kurutulmasında, EV 018 Nüve marka elektronik kontrollü olarak kullanılmıştır. Ayrıca deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin kurutulmasında için de kullanılmıştır.

Buhar banyosu ve sonikatör; polimerik nanokompozit sentezi sırasında dağılım sağlamak ve hava kabarcıklarını önlemek amacıyla kullanıldı.

4.3. Materyal ve Metot

İletken polimer (polianilin (PANI), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)), yarı iletkene (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) yüklenerek, polimerik nanokompozit sentezi yapılmıştır. İletken polimere yarı iletken katkılanarak fotokatalitik özellik kazandırılmıştır. Bu bağlamda PANI, PANI/Fe_2O_3, PANI/ZrO_2, PANI/ NiO, PANI/SnO_2, PANI/WO_3, PEDOT, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/WO_3 sentezi yapılmıştır. Ayrıca kopolimer sentezi yapıldı. Sentezlenen kopolimerler; PEDOT/PANI(Co) kopolimeri, Co-Fe_2O_3, Co-ZrO_2, Co-NiO, Co-SnO_2 ve Co-WO_3 'tür.

Polimerik nanokompozitlere ait sentez şemaları Şekil 4.1. ve 4.2.'de sunulmaktadır.

4.4. Polimerik Nanokompozit Sentezi

PANI kompozitinin sentezi:

- 70 ml HCl (2 M) çözeltisine damla damla 1 ml anilin çözeltisi ilave edildi.
- Çözelti 1 saat magnetik karıştırıcıda sabit hızda karıştırıldı.
- Sabit hızda karışmakta olan çözeltiye, 20 ml deiyonize suda çözünerek hazırlanan 2,5 g APS çözeltisi damla damla eklendi ve polimerizasyon başlatıldı. Tüm çözelti damlatıldıktan sonra, kimyasal polimerizasyon 5 saat boyunca oda sıcaklığında devam etti.
- Ürün hidroklorik asit, etil alkol ve saf su ile yıkandı ve süzüldü.
- Sentezlenen koyu yeşil toz polimer partikülleri 60°C de vakum altında kurutuldu (Katančić ve diğ.,2017). Sentez şeması Şekil 4.1.'de yer almaktadır.

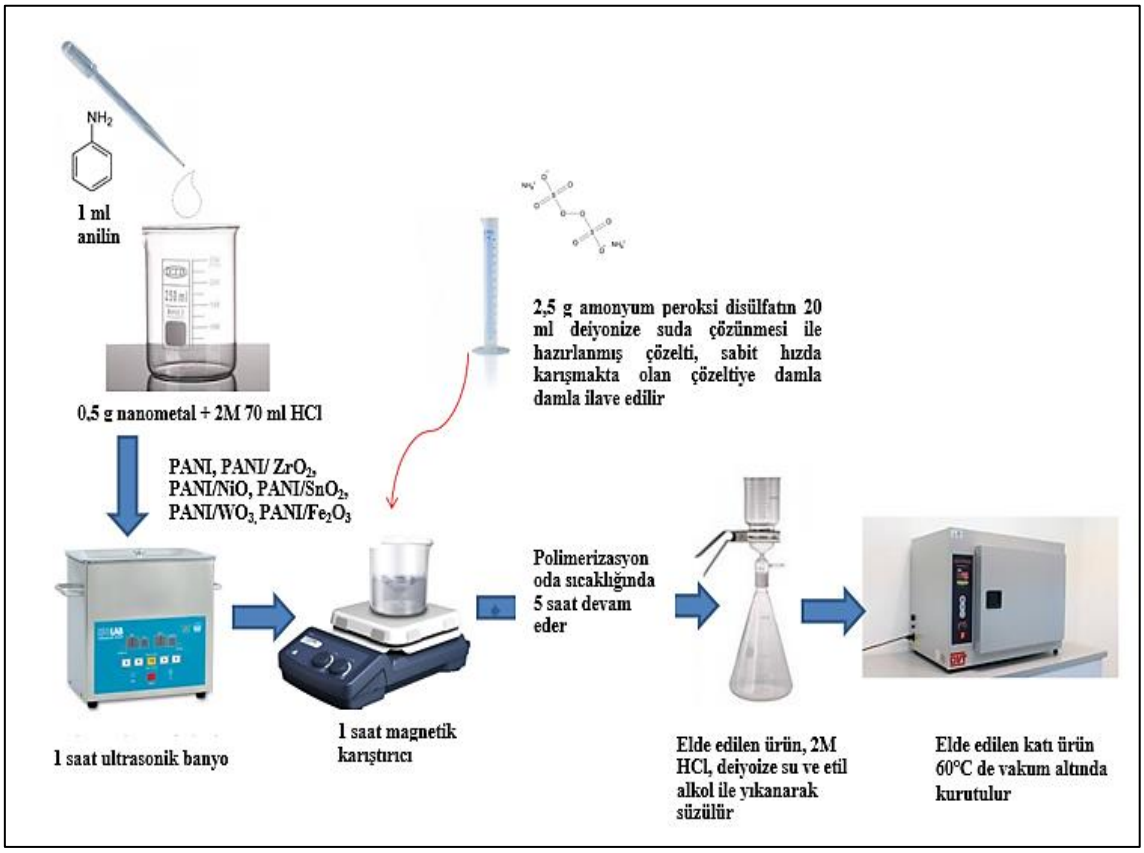
PANI/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) sentezi;

- 70 ml HCl (2 M) çözeltisine metal oksit nano parçacıkları (0,5 g) eklendi, çözelti üzerine 1 ml anilin çözeltisi eklendi.
- Karışım 1 saat boyunca da ultrasonik banyoda sonike edildi.
- Daha sonra, çözeltinin 1 saat magnetik karıştırıcıda sabit hızda karıştırılması sağlandı.
- 20 ml deiyonize suda 2,5 g amonyum peroksidiülfatın çözünmesi ile hazırlanan çözelti, sabit hızda karışan çözeltiye damlatıldı.
- Polimerizasyonun 5 saat oda sıcaklığında devam etmesi sağlandı.
- Ürün 2M HCl, damıtık su ve etOH ile yıkandı ve süzüldü.
- Sentezlenen katı ürün etüvde, 60°C'de kurutuldu (Katančić ve diğ.,2017).
- PANI sentezine benzer bir prosedür uygulandı.

PEDOT polimerinin sentezi:

- EDOT monomeri (0,009 mol) 150 mL su içinde dağıtıldı ve 30 dakika karıştırıldı.
- Daha sonra 100 mL APS çözeltisi (0,018 mol) ilave edildi ve polimerizasyon reaksiyonu oda sıcaklığında 24 saat daha gerçekleştirildi.
- Sentezlenen PEDOT nanokompozit çökeltisi, santrifüjleme ile elde edildi.

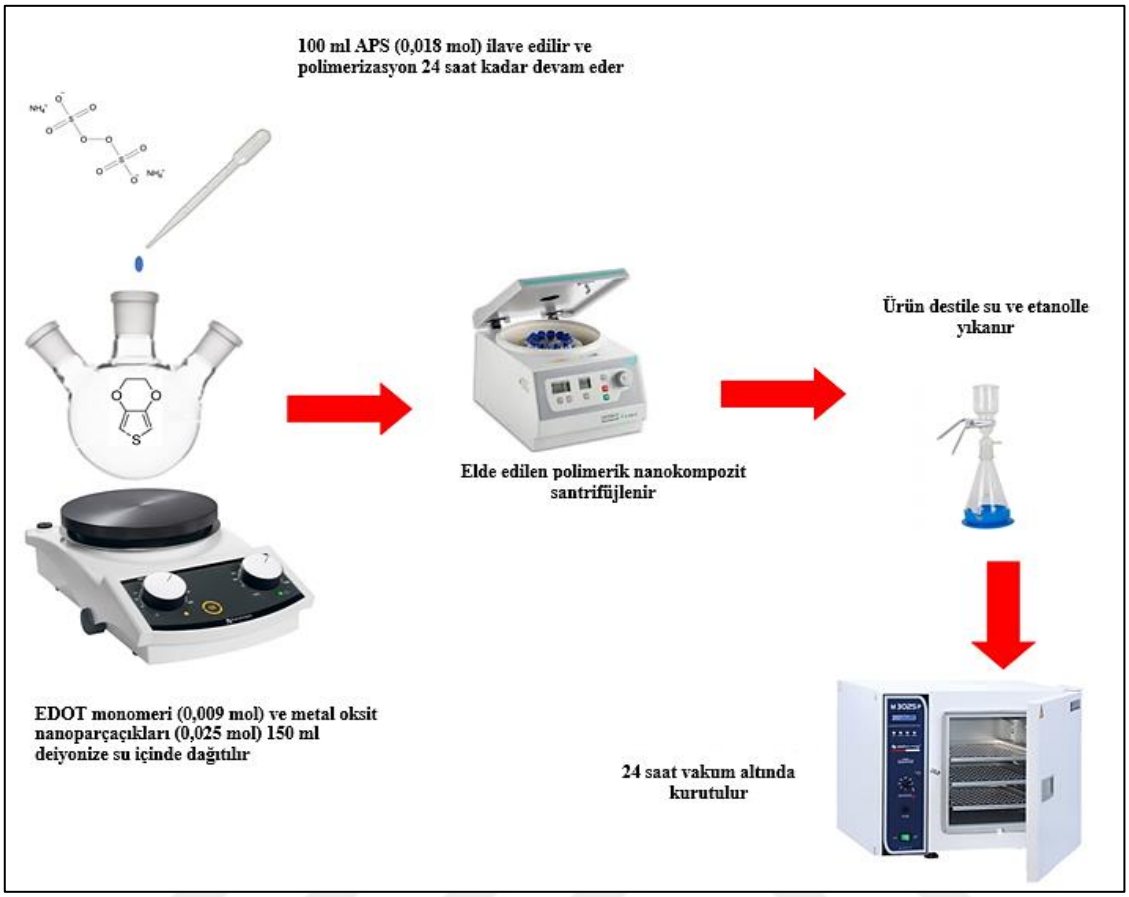
- İlave edilen yükseltgeyicinin fazlasını uzaklaştırmak için birkaç kez su ve etanol ile yıkandı. Numune, 24 saat boyunca vakum altında 60 ° C'de kurutuldu (Al-Obaidi ve diğ., 2018). Sentez şeması Şekil 4.2.'de yer almaktadır.



Şekil 4.1. PANI ve PANI/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) polimerik nanokompozitlerinin sentez şeması

PEDOT/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) sentezi;

- EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) monomeri (0,009 mol) ve metal oksit nanoparçaçıkları (0,025 mol) 150 ml deiyonize su içinde dağıtıldı.
- Çözelti 30 dakika karıştırıldı.
- Çözeltiye 100 ml APS (0,018 mol) ilave edilerek polimerizasyon sağlandı ve reaksiyon azot atmosferi altında, 24 saat boyunca ve oda sıcaklığında devam etti.
- 24 saatin sonunda sentezlenen polimerik nanokompozit santrifüjlendi.
- Ürün saf su ve etanolle yıkanarak 24 saat etüvde kurutuldu (Al-Obaidi ve diğ., 2018).



Şekil 4.2. PEDOT ve PEDOT/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, NiO, SnO_2, WO_3) polimerik nanokompozitlerinin sentez şeması

Kopolimer sentezi;

- 150 ml, 2M HCl çözeltisine 1ml, 0,2 M anilin ve 1 ml EDOT damla damla eklendi.
- Karışımın 1 saat magnetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında ve sabit hızda karışması sağlandı.
- 2,5 g amonyum peroksi disülfatın 20 ml deiyonize suda hazırlanmış çözeltisi, karışmakta olan çözeltiye damla damla ilave edildi.
- 5 saat boyunca buz banyosunda polimerizasyon sağlandı. Buzlar eridikçe değiştirildi.
- Elde edilen PANI-PEDOT kopolimeri vakum altında süzüldü.
- Saf su, HCl ve etOH ile yıkandı.
- Elde edilen katı ürün 60 °C ‘de etünde kurutuldu.

Metal oksit içeren kopolimer sentezi de aynı sentez presedürü kullanılarak gerçekleştirildi. 2M HCl çözeltisine 1ml anilin ve 1 ml EDOT damla damla ilave

edildikten sonra metal oksit eklendi ve karışımın oda sıcaklığında ve sabit hızda 1 saat magnetik karıştırıcıda karışması sağlandı. Ardından 1 saat de ultrasonik banyoda dağılımı sağlandı.

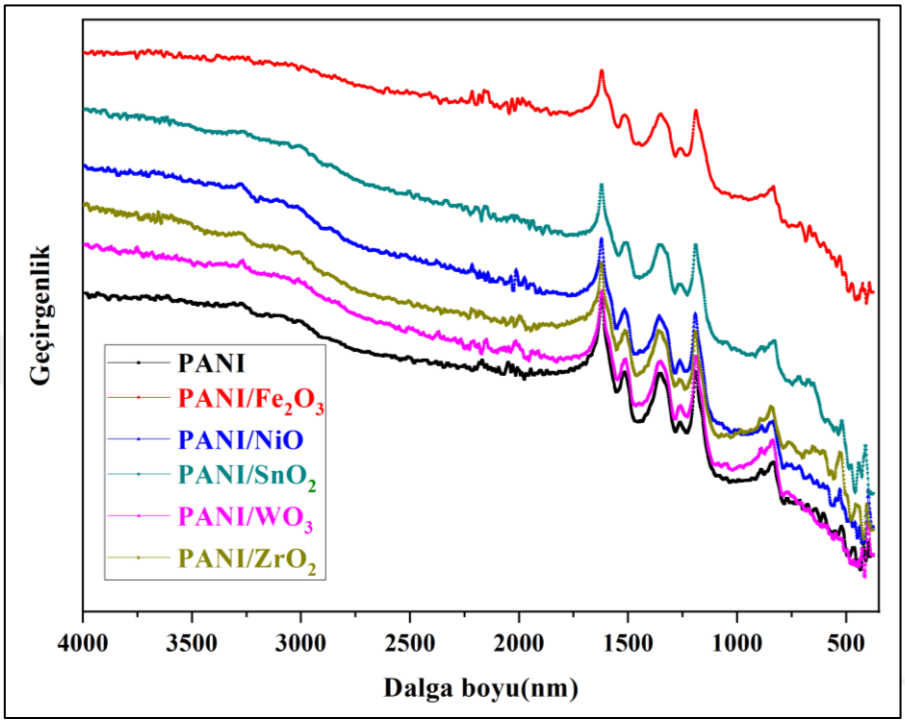
4.5. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonları

Bu çalışmada, kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezi yapılan polimerik nanokompozitler fotokatalizör ve adsorban olarak kullanıldı. Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu XRD, FT-IR, SEM, TEM, XRD ve XPS yöntemleri ile yapıldı ve termal analizleri de TGA ve DSC yöntemleri ile yapıldı. UV-spektroskopisi ile bant aralığı enerjileri belirlenmiştir. Numunelerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer-2000 kızılötesi spektrometresi ve KBr referans numunesi serisi kullanılarak 4000 cm^{-1} -600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Polimerik nanomompozitlerin SEM görüntülemeleri Cressington 208 C cihazı ile yapıldı. TEM analizi ise exploit JEOL-2100 LaB6 cihazı kullanılarak yapılmıştır. TGA ve DSC analizleri ise Mettler Toledo analizörlerinde, ısıtma hızı 10 ℃/dk'da yapılmıştır. Bruker Advaced D8 XRD cihazı ile numunelerin XRD değerlendirmeleri yapılmıştır. XPS analizi PHI 5000 VersaProbe kullanılarak gerçekleştirildi. Fotokatalitik aktivite çalışmaları Perkin Elmer UV Lambda 25 spektrofotometresi kullanılarak yapıldı. Polimerik nanokompozitler için zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Viscotek cihazı ile gerçekleştirildi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5. 1. FT-IR Sonuçları

Polimerik nanokompozitlerin FT-IR spektrumları Şekil 5.1.-5.3.'de sunulmaktadır.



Şekil 5.1. PANI, PANI/Fe_2O_3, PANI/ZrO_2, PANI/WO_3, PANI/SnO_2, PANI/NiO polimerik nanokompozitleri için FT-IR spektrumları

Şekil 5.1.'de görüldüğü gibi, PANI'nın FT-IR spektrumları 3266 cm^{-1}, 1590,9 cm^{-1}, 1294,9 cm^{-1}, 1166 cm^{-1}, 833,85 cm^{-1}'de ana karakteristik pikleri gösterdi (Tanzifi ve diğ., 2017). PANI için 1556 cm^{-1} 'deki pik, kinoid halkanın C=C gerilme titreşimi modu;1448 cm^{-1}'deki pik, benzenoid halkanın C=C gerilme titreşimi modu; 1281 cm^{-1}' deki pik, C-N gerilme titreşimi; 1124 cm^{-1}, 815 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler sırasıyla, C-H düzlem içi deformasyon ve C- H düzlem dışı deformasyonunu göstermektedir (Zor veBudak, 2020).

PANI-Fe_2O_3'ün FT-IR spektrumları, 447,88 cm^{-1} ve 546,7 cm^{-1}'de atfedilen Fe_2O_3 pikiyle PANI'ye benzer ana karakteristik pikleri göstermekle beraber PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitinde bazı kaymalar mevcuttur (Tanzifi ve diğ., 2017).

PANI/ZrO_2 spektrumunda ise N-H gerilmesi 3444 cm^{-1} 'dir. Bu kaymanın bir başka örneği, benzeneoid halkaların C-N germe modundaki kaymalardır. 3052 cm^{-1} ila 3500 cm^{-1} arası tepeler, polimer zincirlerinin çapraz bağlamasını gösterir. 500 cm^{-1}-600 cm^{-1}'de yer alan pik metal oksitlerin varlığını gösterir ve Zr-O gerilmesine atfedilir (Siqi ve diğ., 2018).

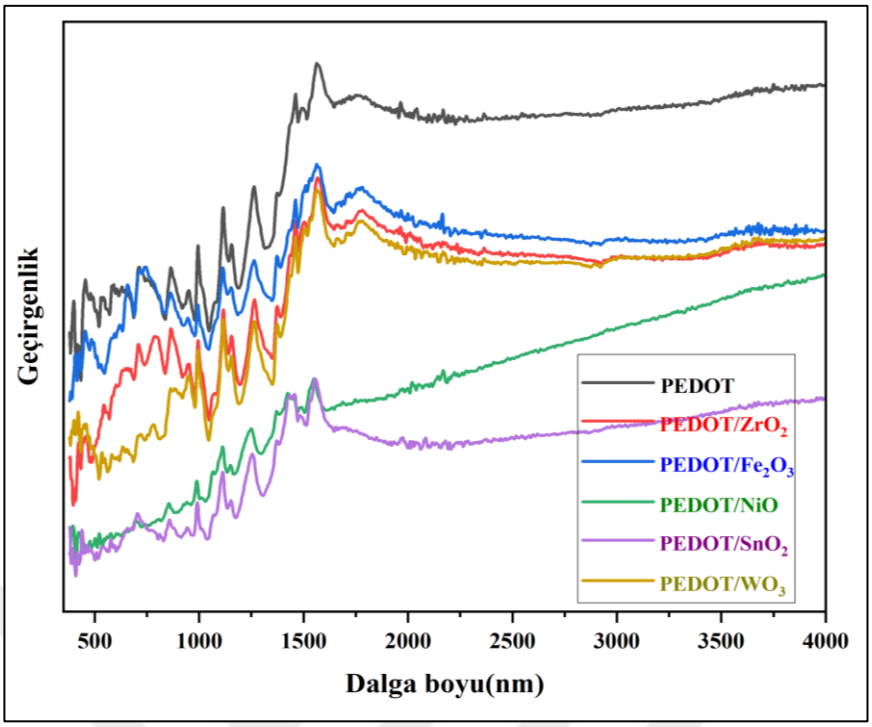
795 cm^{-1} ve 806 cm^{-1}' de bulunan karakteristik bant, WO_3'ün W-O-W germe titreşimine atfedilmiştir. PANI ile benzer olan bu pik PANI ve WO_3 arasında bir etkileşim olduğunu düşündürür (Alama ve diğ., 2013).

PANI/SnO_2'nin spektrumu 1400 cm^{-1},1625 cm^{-1}, 3259 cm^{-1}, 667 cm^{-1}, 559 cm^{-1} ve 437 cm^{-1}'de yeni zirveler sergilemektedir. 3259 cm^{-1}'deki tepe noktası N–H germe ve 1625 cm^{-1} N-H arası bükme titreşimi ile ilişkilendirilebilir. 667 cm^{-1}, 559 cm^{-1} ve 437 cm^{-1}'deki pikler Sn-OH, Sn-O–Sn bağına ve serbest oksi hidroksite karşılık gelir (Sonavane1 ve diğ., 2010).

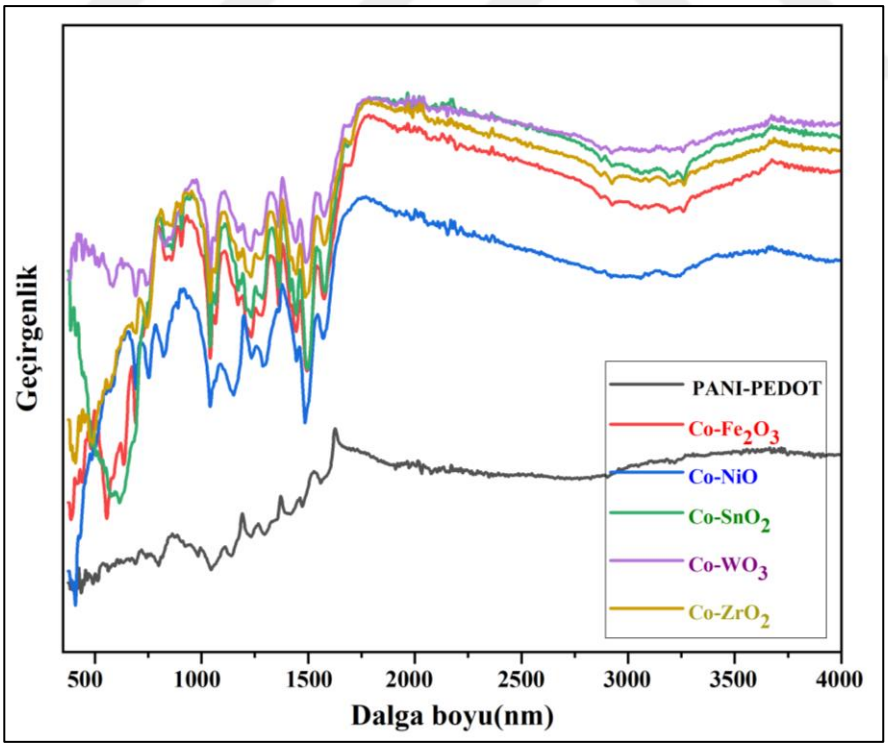
PANI/NiO'in spektrumunda, N-H gerilme titreşimi (3218 cm^{-1}), C = C kinoidin gerilmesi (1571 cm^{-1}), benzenoid halka (1492 cm^{-1}) ve PANI'nın karakteristik bantları gözlenmiştir. FTIR spektrumu PANI ile hemen hemen benzerdir, fakat bazı bantlarda hafifçe kaymalar mevcuttur (Deetuam ve diğ., 2014).

Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi, PEDOT için tipik FT-IR bantları mevcuttur. Bunlar: 1516 cm^{-1}, 1316 cm^{-1}, 1184 cm^{-1}, 1137 cm^{-1},1082 cm^{-1}, 1049 cm^{-1}, 971 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 674 cm^{-1} 'dir. Yaklaşık 1516 cm^{-1} ve 1316 cm^{-1}'deki bantlar, sırasıyla C = C'nin asimetrik germe moduna ve C-C'nin germe moduna atanır. 1184 cm^{-1}, 1138 cm^{-1}, 1082 cm^{-1} ve 1049 cm^{-1} civarında görünen bantlar, etilen dioksi grubundaki C-O-C bükülme titreşimine atfedilirken, 971 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 674 cm^{-1}' deki bantlar, gerilme titreşimlerinin karakteristik bantlarıdır ve C-S-C bağ tiyofen halkasının gerilme titreşimi modunun karakteristik bantlarıdır. Bu bantlar PEDOT' un polimerizasyonun başarılı olduğunun kanıtıdır (Cheng ve diğ., 2014; Xiao ve diğ., 2012; Popova ve diğ., (2019).

Şekil 5.3. 'de kopolimerler için FT-IR spektrumları görülmektedir. Karakteristik PEDOT zirveleri PANI-PEDOT spektrumlarında daha yüksek frekanslara geçti. Bu durum, anilin ve EDOT' un iyi kopolimerizasyonunu gösterir (Qiao ve diğ. 2009).



Şekil 5.2. PEDOT, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/WO_3, PEDOT/SnO_2, PEDOT/NiO polimerik nanokompozitleri için FT-IR spektrumları



Şekil 5.3. PEDOT/PANI(Co), Co-Fe_2O_3, Co-ZrO_2, Co-WO_3, Co-SnO_2, Co-NiO polimerik nanokompozitleri için FT-IR spektrumları

Co-NiO için, 600 cm^{-1} –700 cm^{-1} bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı Ni–O germe titreşim moduna atfedilir; soğurma bandının genişliği, NiO tozlarının nanokristaller olduğunu gösterir (Alves ve diğ., 2019). Co-Fe_2O_3 için elde edilen spektrum, 452 cm^{-1} ve 551 cm^{-1}'de Fe-O'nun enine gerilme titreşimleriyle ilgili yoğun bantları göstermektedir (Yakout ve Hassan, 2014). Co-ZrO_2 'de ise, 1124,8 cm^{-1} ve 800 cm^{-1}'deki zirveler, ZrO_2 'ye bağlı hidroksil gruplarının bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paramarta ve diğ. 2016). Co-SnO_2 içeren kopolimerin FT-IR sonuçlarına göre, O-Sn-O ve Sn-O germe titreşim modlarını gösteren 540 cm^{-1}-660 cm^{-1} aralığında SnO_2 'ye atfedilen pikler görünür (Li ve diğ., 2018). Co-WO_3'ün FT-IR sonuçlarına göre, 724 cm^{-1} ve 807 cm^{-1}'de bulunan karakteristik bant, WO_3'un W-O-W germe titreşimine atfedilmiştir (Zhu ve diğ., 2011).

5. 2. FE-SEM ve HR-TEM Sonuçları

Kimyasal polimerizasyon metodu ile sentezlenen polimerik nanokompozitlerin morfolojik yapı tayini için SEM ve TEM görüntülemeleri kullanılmıştır. Şekil 5.4. a'da PANI nanokompozitlerine ait SEM görüntülerinde küresel formdaki yapısı görülmektedir. Numunenin yüzeyde homojen yani tekdüze bir dağılım sergilediği görülmektedir. Burada polimerik kompozit malzemenin yapısında nano metal eklenmesiyle oluşacak farklılıklar gözlenmiştir.

ZrO_2 ilavesiyle metal oksit partiküllerinin polimerik ağ yapısına girdiği ve yüzeyde ZrO_2 nanopartiküllerinin sarmal yapı oluşturduğu görülmektedir. Bazı bölgelerde nano partiküllerin bir araya geldiği görülmektedir (Şekil 5.4.b), (Siqi ve diğ., 2018). WO_3 metal oksitinin çubuksu halde PANI polimerik ağında yer aldığı Şekil 5.4.c'de görülmektedir (Ayranci ve diğ. 2017). Ayrıca burada da bir aglomerasyon söz konusudur. NiO ilavesiyle metal oksitler yapıya girmiş ve bu durum TEM sonuçları ile de desteklenmeye çalışılmıştır. Polimerik ağ yapıdaki SnO_2 nanopartikülleri Şekil 5.4.d'de görülmektedir. SnO_2 kirstal şeklinde yapıda yer almaktadır. Şekil 5.4.f'deki SEM görüntüsünde de olduğu gibi Fe_2O_3 tabakaları, bazı bölgelerde çubuksu halde görülmektedir.

Şekil 5.5.a'da PEDOT için SEM sonuçları yer almaktadır. Burada PEDOT polimerinin gözenekli yapısı açıkça görülmektedir (Fayemi ve diğ. 2016). Polimere ZrO_2 ilavesi ile

nanopartiküllerin gözenekli yapıda yer aldığı görülmektedir. WO_3 nanopartikülleri çubuk benzeri yapısıyla polimerik ağda görülmektedir (Şekil 5.5.c) (Ayranci ve diğ. 2017). NiO metal oksit partikülleri de PEDOT yapısında kristal görünümde yer almaktadır. SnO_2 ve Fe_2O_3 partikülleri küresel parçacıklar halinde polimerin yapısında mevcuttur (Şekil 5.5. e ve f).

Şekil 5.6. a'da kopolimer ve metal oksitlerle modifiye edilmiş kopolimerlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. Kopolimerin SEM görüntülerine baktığımızda, daha çok küresel polimerik ağ yapı belli oluyor. Polimerik ağ içinde yapılar gözükse de spesifik metal oksit yapıları gözlemlenememiştir. Özellikle Şekil. 5.6. e ve f 'nin dış yüzeylerinde ince yapı halinde gözükmekle beraber nanokompozitlerin başarılı sentezi TEM verileri ile de desteklenmiştir.

Şekil 5.7.'de sentezlenen PANI içeren polimerik nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri bulunmaktadır. PANI moleküllerinin küçük, küresel ve birbirine yakın paketlenmiş parçacıklar halinde yapıda bulunması $\pi - \pi^*$ etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Masim-Wu ve diğ., 2019). PANI moleküllerinin bulutumsu şeklindeki ağ yapısı burada açıkça görülmektedir (Şekil 5.7.a). PANI içindeki ZrO_2 dağılımı Şekil 5.7. b'de verilmiştir. Bulut şeklindeki PANI'nin polimerik ağ yapısına, ZrO_2 metal oksit nano partiküllerinin kümesel olarak yerleştiği ve bazı bölgelerde aglomerasyona neden olduğu görülmektedir (Şekil 5.7. b) (Masim-Wu ve diğ., 2019).

Aynı şekilde PANI polimerik ağ yapısı içinde WO_3 nanopartikülleri de Şekil 5.7.c'de görüldüğü gibi hafif çubuk görünümüyle yer almaktadır (Zhu ve diğ., 2011; Channu ve diğ.,2018). PANI içindeki NiO naopartikülleri de küresel yapı halinde Şekil 5.7. d'de görülmektedir (Masim-Wu ve diğ., 2019). Polimerik ağ yapıdaki SnO_2 nanopartikülleri Şekil 5.7.e 'de görülmektedir. SnO_2 kirstal şeklinde yapıda yer almaktadır. Kırınım noktaları, SnO_2'nin dörtgen rutil yapısına endekslenebilir (Dong ve diğ., 2018). Şekil 5.7. f 'deki TEM görüntüsünde de olduğu gibi PANI/Fe_2O_3 nanopartikülleri tekdüze ve tek dağılımlıydı. Küresel formdaki Fe_2O_3 parçacıkları polimerik ağın yapısal şeklini bozmadan yapıda yer alır (Zhao ve diğ., 2014). Polimerik kompozite metal oksitlerin eklenmesi ile metal oksit partikülleri kompozit mazlemenin yapısına girdiği, bazı bölümlerde aglomere olduğu TEM görüntülemesi ile de kanıtlanmıştır.

PANI'de olduğu gibi PEDOT da $\pi - \pi^*$ etkileşimine bağlı olarak paket haldeki bulutumsu yapısı Şekil 5.8.a 'da görülmektedir (Shia ve diğ., 2019). ZrO_2 metal oksit parçacıkları da başarılı bir şekilde polimerin ağ yapısında yer almaktadır (Şekil 5.8.b). WO_3 'ün kendine has amorf yapısı TEM görüntülemesinde PEDOT polimer ağında yer aldığını göstermektedir (Zhang ve diğ., 2013). NiO ve SnO_2 partikülleri küresel parçacıklar halinde polimerin yapısında mevcuttur (Şekil 5.8. e ve f). Fe_2O_3 partikülleri küresel şekilde polimerin içinde yer almaktadır.

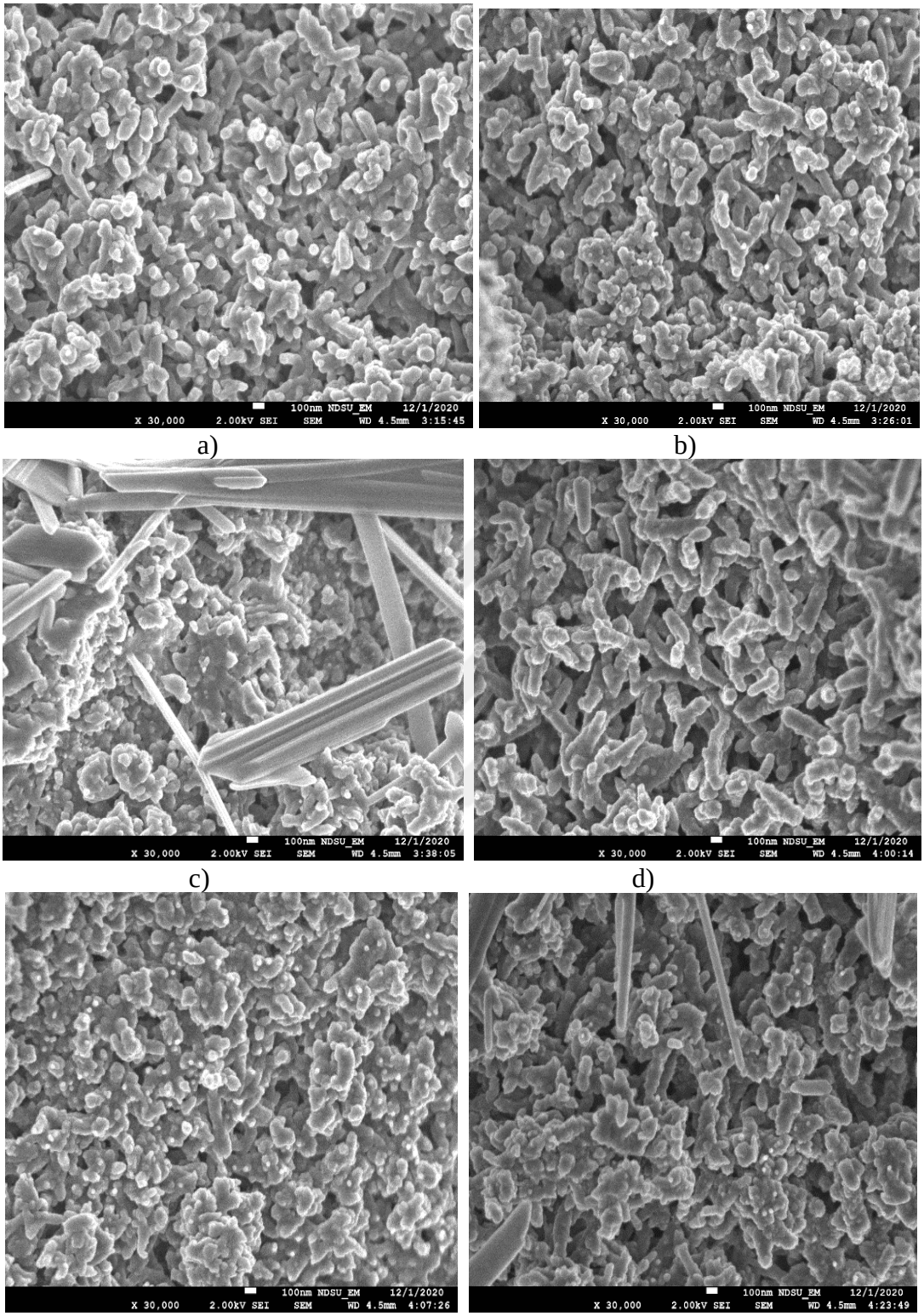
Şekil 5.9.' da kimyasal polimerizasyonla sentezlenen kopolimerlerin TEM görüntüleri mevcuttur. Şekil 5.9. b'de, ZrO_2 kristalleri, polimerik ağ yapısı içinde ve polimer yapının yüzeyinde açıkca görülmektedir. Ayrıca zaman zaman aglomerasyon da mevcuttur. Şekil 5.9. c'de, WO_3 nanopartikülleri polimerik ağ yapının içinde yer almakla beraber aglomere halde polimerik yapıda yer almaktadır. Şekil 5.9. d'de, NiO partikülleri ise yapıda dağınık halde bulunmaktadır. SnO_2 nanopartikülleri polimerik ağ içinde yer almakla beraber polimerin dış yüzeyinde de ince kristaller içinde yer almaktadır (Şekil 5.9. e). Aynı şekilde Fe_2O_3 nanopartikülleri de hem polimerik ağ yapıda hem de polimerin dış yüzeyinde bulunmaktadır (Şekil 5.9. f).

5.3. TGA Sonuçları

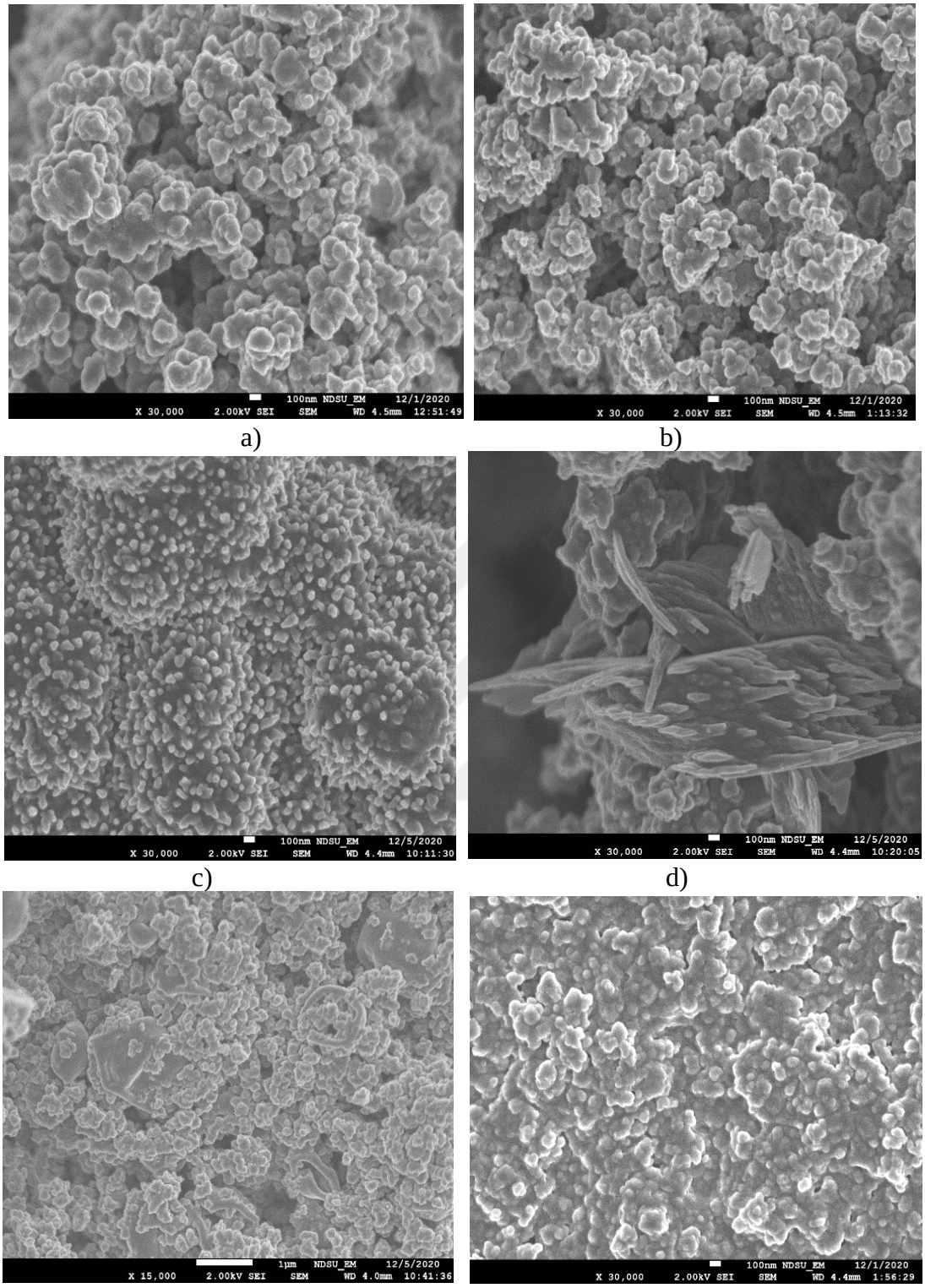
Nanokompozitlerin TGA analiz sonuçları Şekil 5.10-12 'da gösterilmektedir. Şekil 5.10.a' da PANI kompozitte termal kütle kaybı 3 aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama, polimerik yapıdaki suyun buharlaşmasıyla oluşan kütle kaybı; ikinci aşama, anyonların serbest kalması sonucu oluşan kütle kaybı; üçüncü aşamada gerçekleşen kütle kaybı ise polimerin ayrışmasıyla oluşmaktadır. Buna göre PANI'de, 230 ^oC' ye kadarki ısınmada çözücüden ve absorplanan nemden kaynaklanan %98 lik ağırlık kaybı görülmektedir.

ZrO_2 içeren nanokompozitte termal azalma tek kademeli olup, polimerin ayrışmasından kaynaklanmakta ve % 30 dur (Xu ve diğ., 2012).

TGA analiz verilerine göre, Fe_2O_3 içeren polimerik kompozitte de Fe_2O_3 'ün varlığı dolayısıyla termal kararlılık artmış olup kütle kaybı yaklaşık %40 tır (Liu ve diğ., 2013).



Şekil 5.4. a) PANI, b) PANI/ZrO_2, c) PANI/WO_3, d) PANI/NiO, e) PANI/SnO_2, f) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için SEM görüntüleri

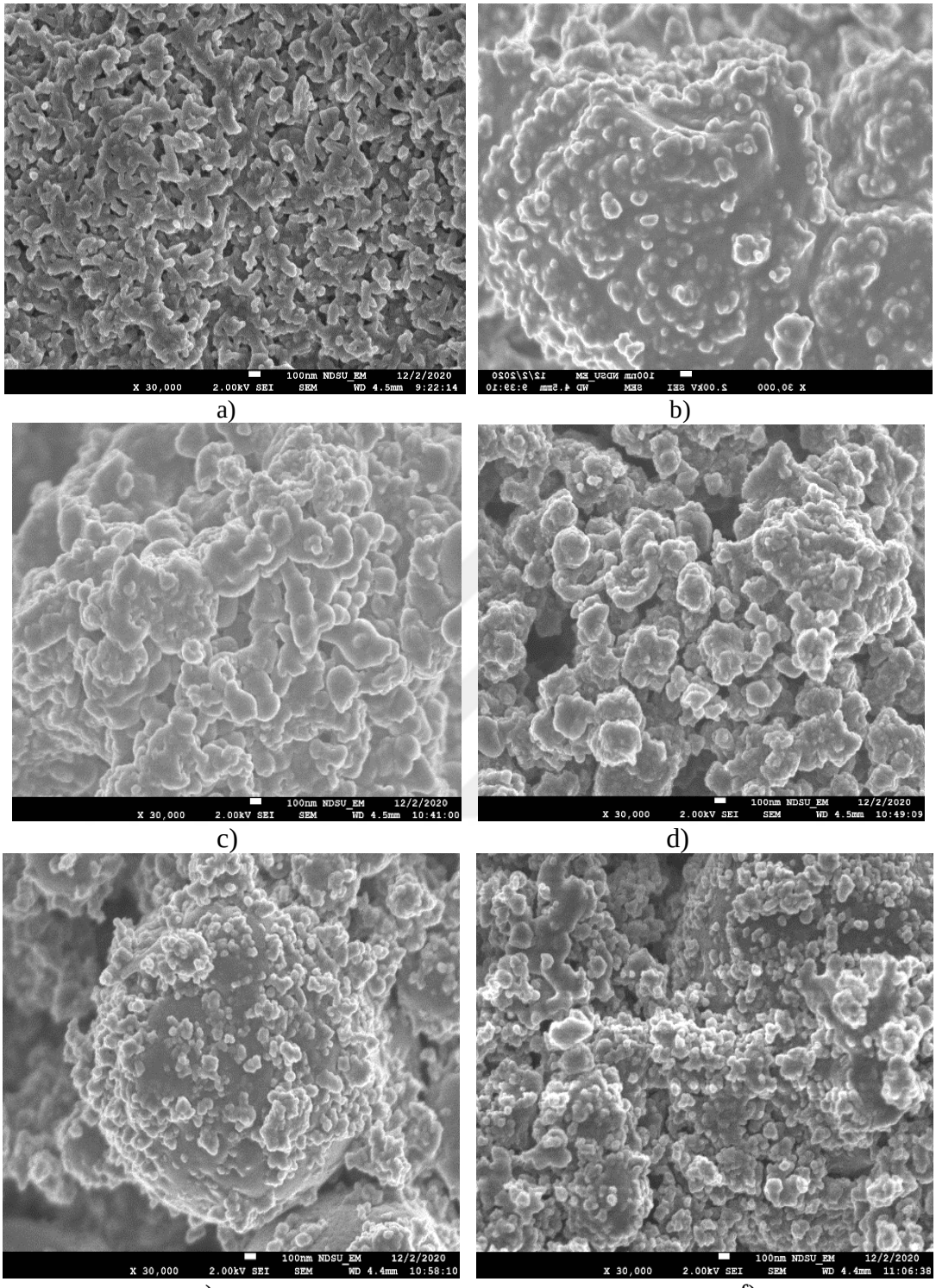


a) b)

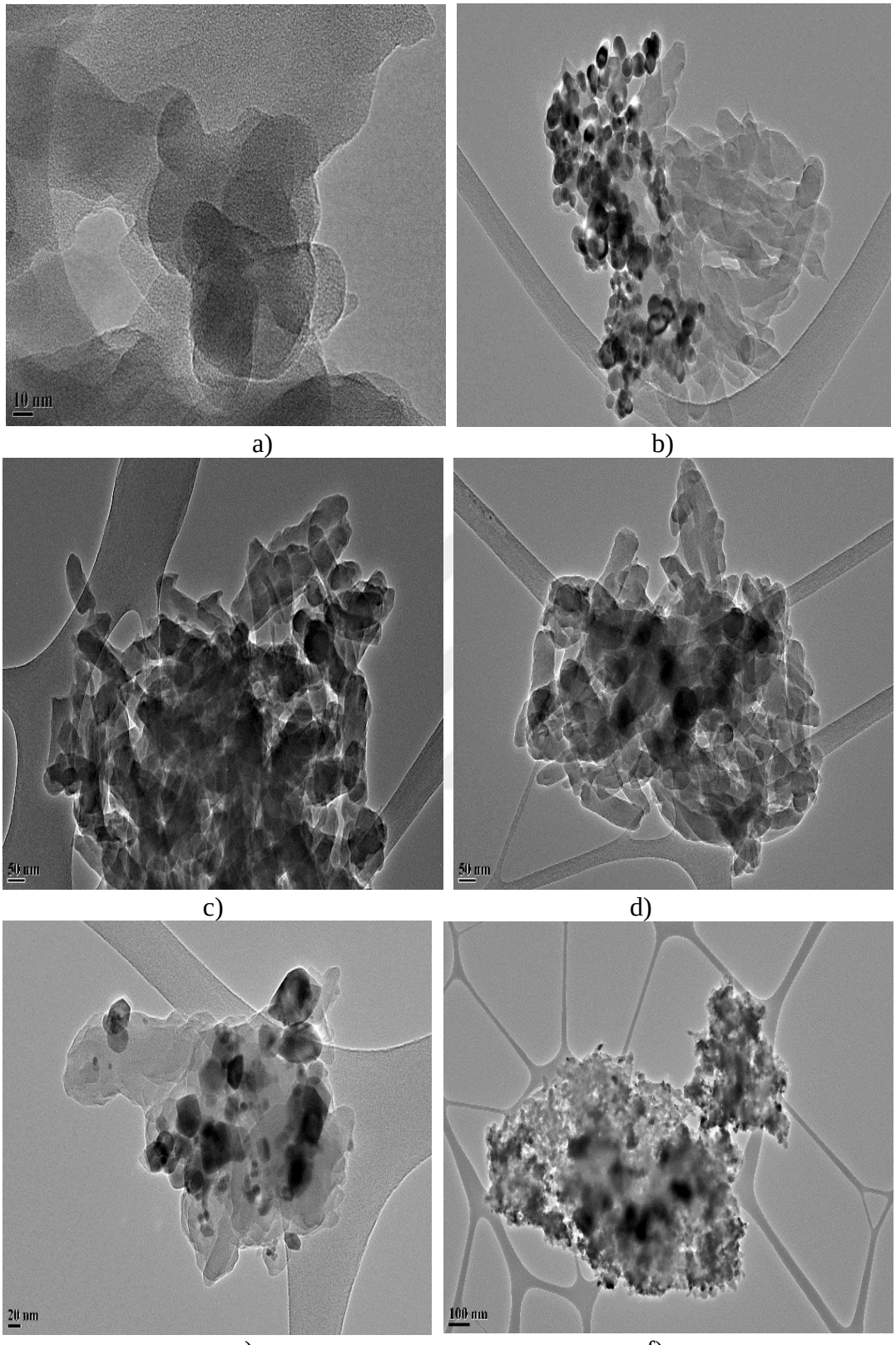
c) d)

e) f)

Şekil 5.5. a) PEDOT, b) PEDOT /ZrO_2, c) PEDOT /WO_3, d) PEDOT/NiO, e) PEDOT /SnO_2, f) PEDOT /Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için SEM görüntüleri



Şekil 5.6. a) PEDOT-PANI (co-polymer), b) Co-ZrO_2, c) Co-WO_3, d) Co-NiO, e) Co-SnO_2, f) Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için SEM görüntüleri

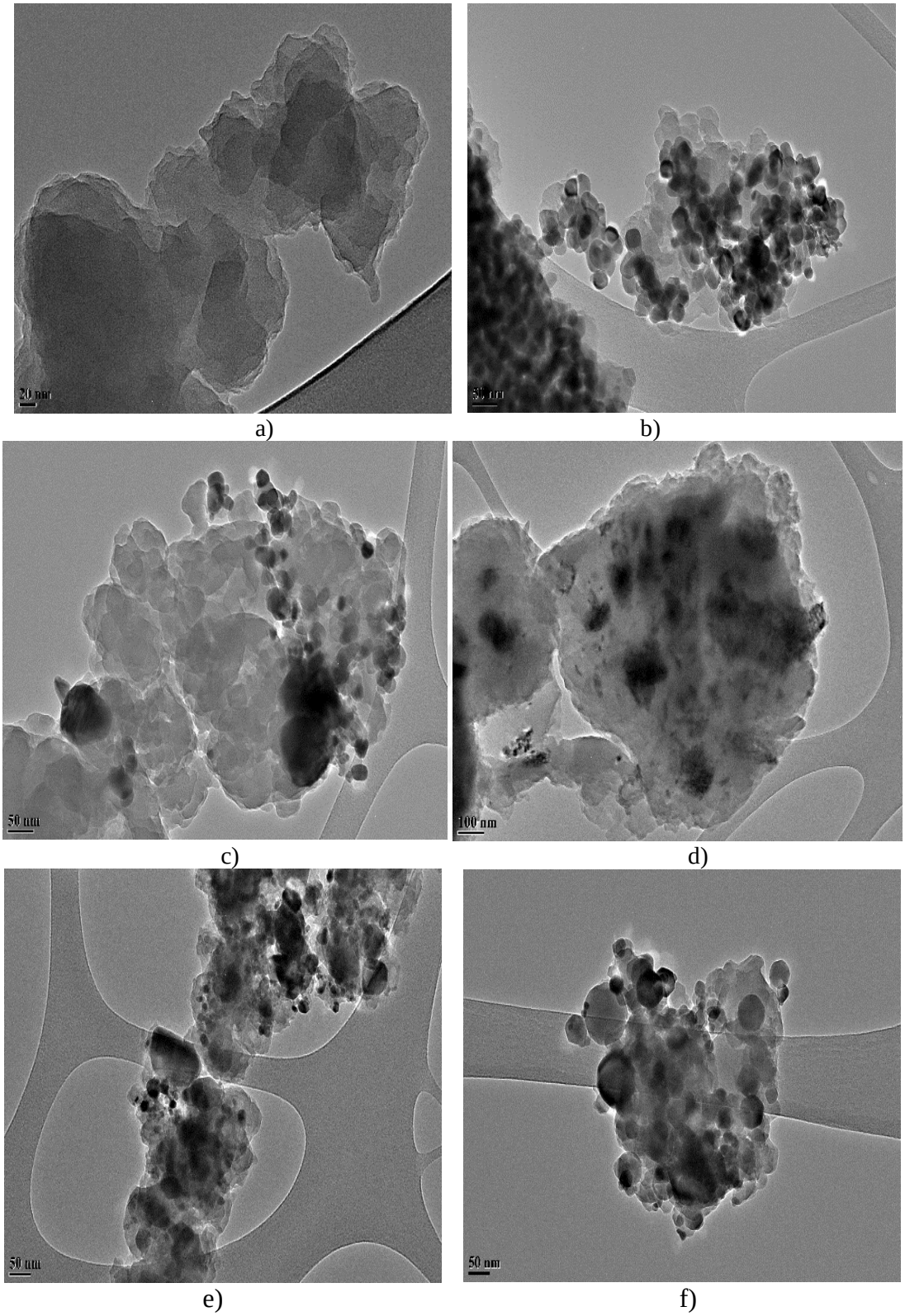


a) b)

c) d)

e) f)

Şekil 5.7. a) PANI, b) PANI/ZrO_2, c) PANI/WO_3, d) PANI/NiO, e) PANI/SnO_2, f) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için TEM görüntüleri

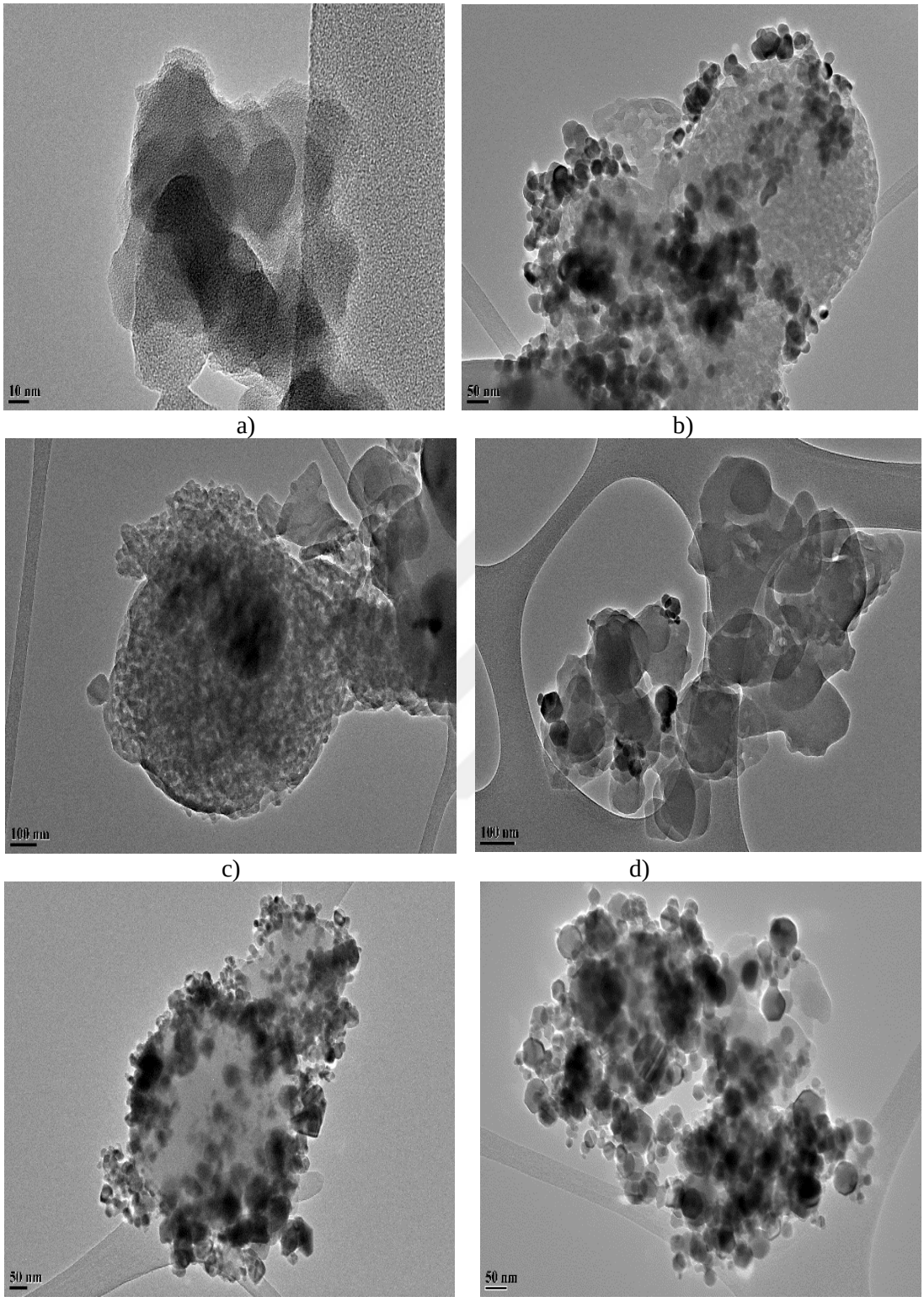


a) b)

c) d)

e) f)

Şekil 5.8. a) PEDOT, b) PEDOT/ZrO_2, c) PEDOT/WO_3, d) PEDOT/NiO, e) PEDOT/SnO_2, f) PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için TEM görüntüleri



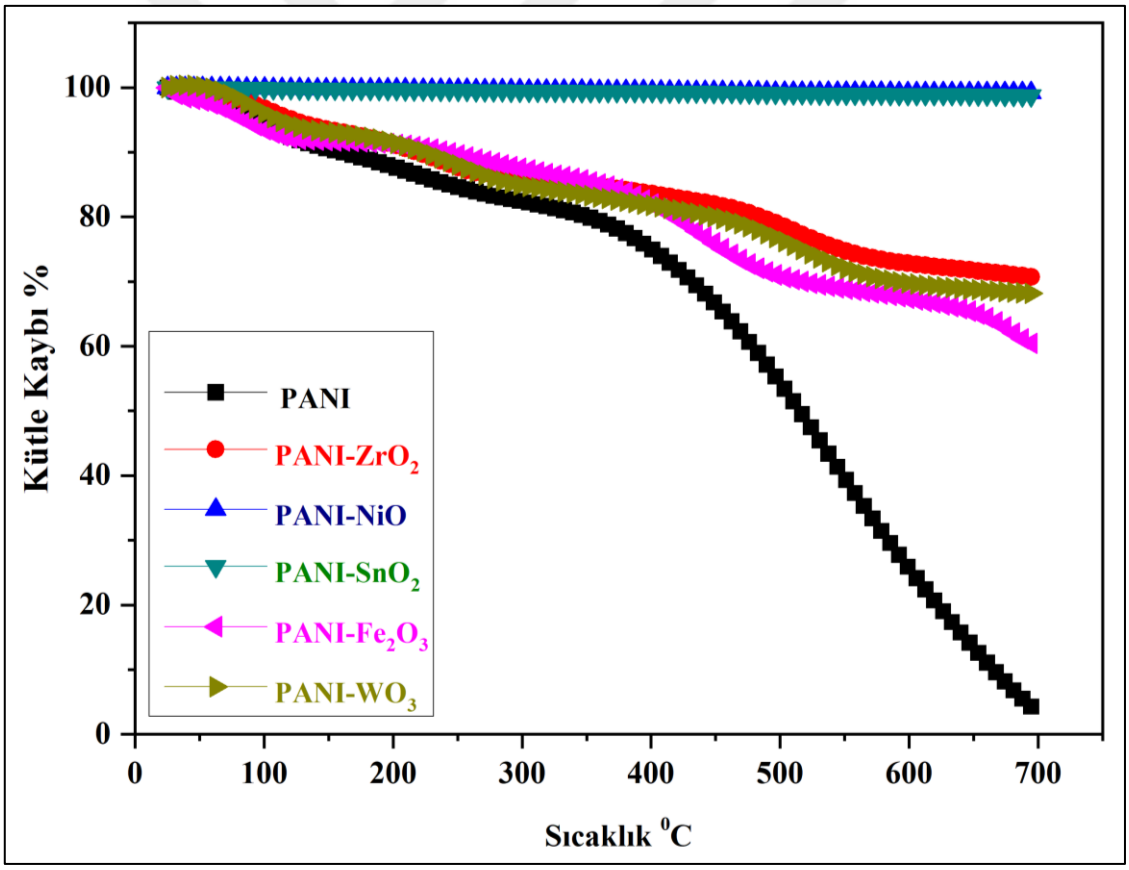
Şekil 5.9. a) PEDOT-PANI (co-polymer), b) Co-ZrO_2, c) Co-WO_3, d) Co-NiO, e) Co-SnO_2, f) Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitleri için TEM görüntüleri

TGA analiz verilerine göre, Fe_2O_3 içeren polimerik kompozitte de Fe_2O_3 'ün varlığı dolayısıyla termal kararlılık artmış olup kütle kaybı yaklaşık %40 tır (Liu ve diğ., 2013).

PANI/WO_3'te de ZrO_2 içeren nanokompozitte olduğu gibi termal azalma tek aşamalı olup kütle kaybı %35 tir. Tek aşamada meydana gelen bu bozunmanın da polimerin ayrışması ile meydana geldiği görülmektedir (Zhang ve diğ., 2012).

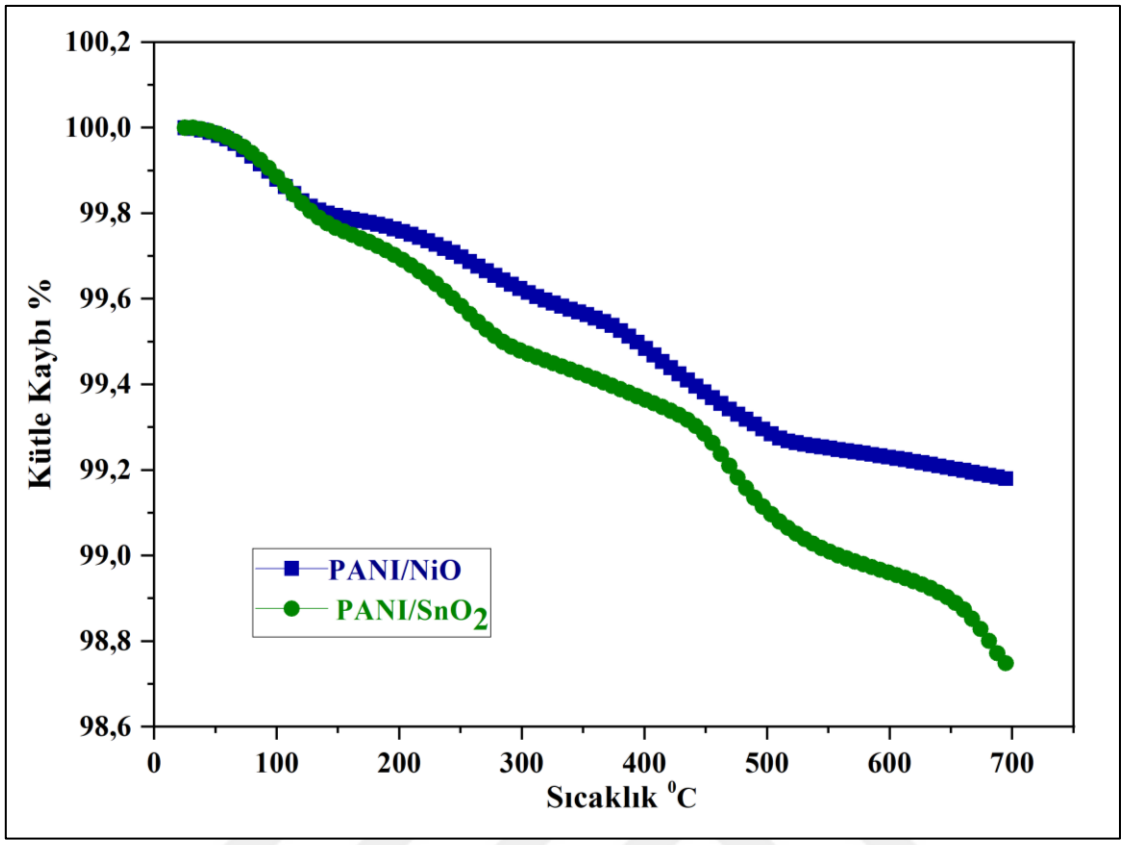
Şekil 5.10.b'de görüldüğü gibi, PANI/NiO ve PANI/ SnO_2 nanokompozitlerinde kütle kaybı yok denecek kadar az olup, sırasıyla %1 ve %2 olarak belirlenmiştir. Bu durum örneklerin termal dayanıklılığının ve termal kararlılığının fazla olduğunu gösterir.

PANI' ye göre kararlılık metal oksit içeren diğer polimerik nanokompozitlerde oldukça fazladır. İlave edilen nanopartiküller termal kararlılığı arttırarak kütle kaybını azaltmıştır.



a)

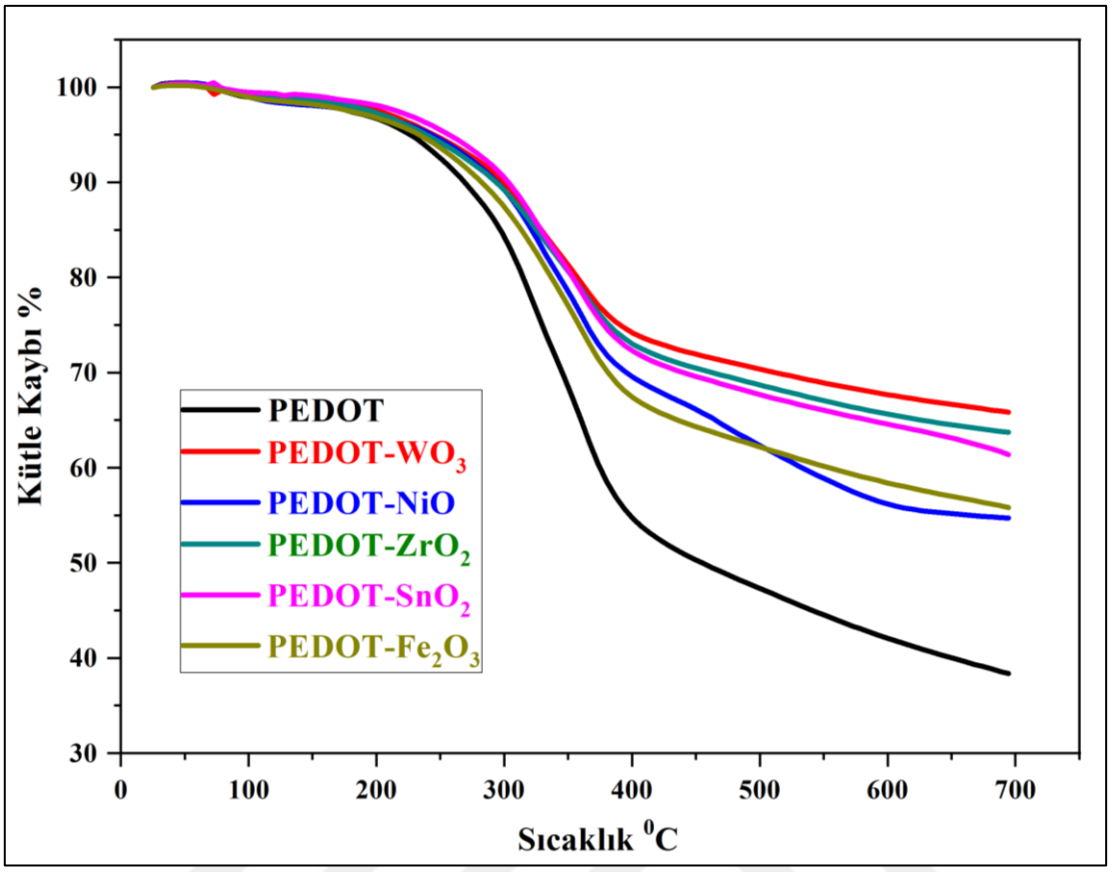
Şekil 5.10. a) Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/Fe_2O_3, PANI/WO_3) TGA eğrileri, b) düz çıkan verilerin büyütülmüş hali (PANI/NiO ve PANI/SnO_2)



b)

Şekil 5.10. (Devam) a) Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/Fe_2O_3, PANI/WO_3) TGA eğrileri, b) düz çıkan verilerin büyütülmüş hali (PANI/NiO ve PANI/SnO_2)

Şekil 5.11 'de gösterildiği gibi, PEDOT, kararlı yapısı nedeniyle yüksek sıcaklıkta düşük ağırlık kaybı ile PANI' ye göre mükemmel bir termal stabilite ortaya koymuştur. PEDOT ve PEDOT-metal oksit nanopartikülleri benzer TGA eğrileri gösterdi ve benzer bir bozunma prosedürünün gerçekleştiğini gösterdi. Ek olarak, 50 ila 150 ^oC arasındaki ağırlık kaybı, emilen neme bağlı olmakla beraber, majör ağırlık kaybı 350 ^oC'de başladı (Zhang ve diğ., 2012). Tüm PEDOT ve PEDOT-metal oksit içeren polimerik kompozitlerin TGA eğrilerinde termal azalma bir aşamalı olarak gerçekleşmektedir ve bu azalma polimerin ayrışması ile meydana gelmektedir (Shia ve diğ., 2019; Zhang ve diğ., 2013; Liu ve diğ., 2013).

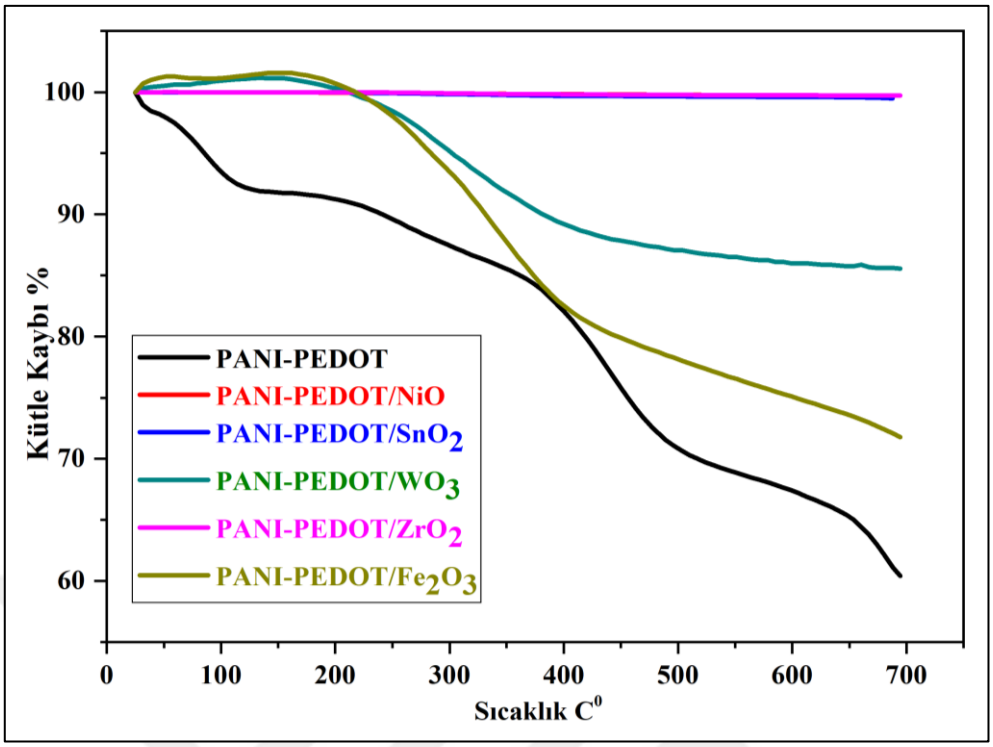


Şekil 5.11. Polimerik nanokompozitlerin (PEDOT, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/WO_3) TGA eğrileri

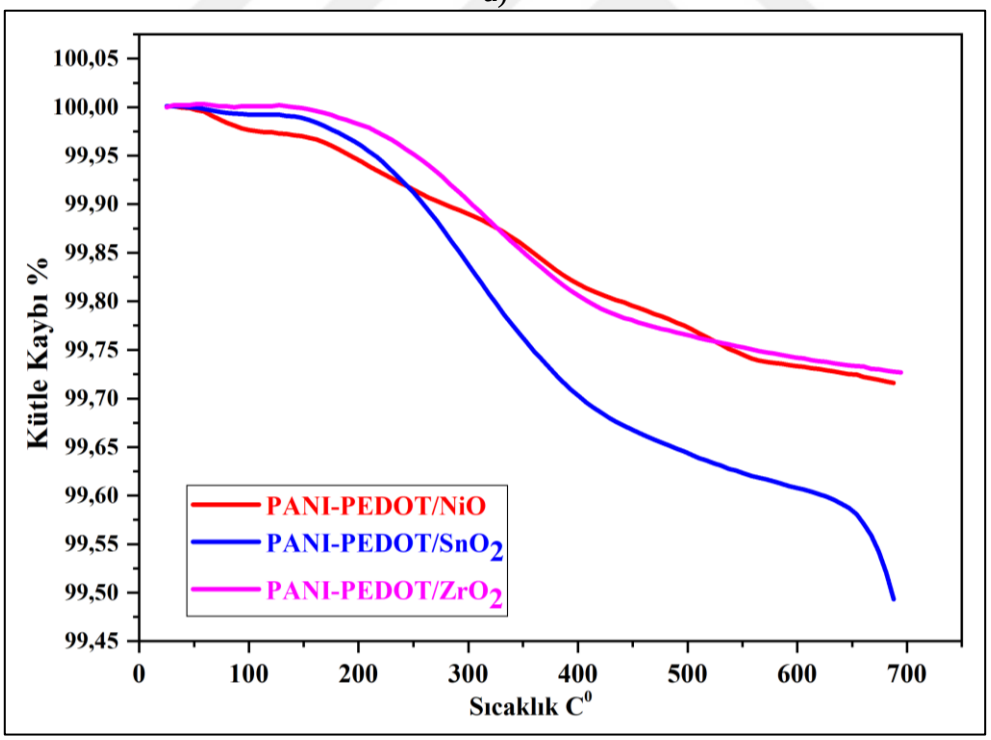
PANI-PEDOT kopolimerinde ise Şekil 5.12.a'da görüldüğü gibi kütle kaybı %40 civarındadır. Kütle kaybının iki polimerin kütle kaybı değerinin arasında olması polimerik nanokompozitinin başarılı sentezinin göstergesidir.

5.12.b'de yer alan TGA verilerine göre, NiO içeren kopolimerde bozunma yok denecek kadar az olup, %0,03 civarındadır. SnO_2 içeren kopolimerde de bozunma oranı %0,05, ZrO_2 içeren kopolimerde de kütle kaybı %0,03 civarındadır. Bu durum örneklerin termal dayanıklılığının yüksek olduğunu gösterir.WO_3 içeren kopolimerde kütle kaybı %15 civarındadır. Fe_3O_2 içeren kopolimer için kütle kaybı %30'a yakındır.

Kopolimerin bozunma sıcaklığı PANI'nin bozunma sıcaklığından daha düşük, PEDOT'un bozunma sıcaklığından daha yüksektir. Bu durum, kopolimerin ısıl kararlılığının bu iki homopolimer arasında olduğunu ve kopolimer yapısında her iki moleküler yapı biriminin de var olduğunu gösterir.



a)



b)

Şekil 5.12. a) PANI-PEDOT kopolimeri ve PANI-PEDOT/metal oksitler b) düz çıkan kopolimerler için TGA 'nın büyütülmüş hali

5.4. DSC Sonuçları

Şekil 5.13-5.16. 'da DSC analiz sonuçları sergilenmektedir. Bu analiz polimerik nanokompozitlerin ısıl davranışını belirlemek amacıyla yapılır. Ayrıca, kristallenme ve dekompozisyon için endotermik- ekzotermik piklerin elde edilmesini sağlar.

PANI'nin Şekil 5.13.'de yer alan DSC eğrilerine baktığımızda endotermik piki görülmektedir ve bu pikin su kaybından dolayı meydana geldiği görülmekte olup tek basamaklı bir endotermik geçiş gözlenmektedir. PANI için bir tane endotermik pik ve bir tane de ekzotermik pik görülmektedir. PANI/ZrO_2 içeren polimerik nanokompozitte ekzotermik geçiş bulunmamaktadır (Li ve diğ., 2015). PANI/NiO kompoziti 130 ^oC civarında endotermik pik sergilemektedir (Tao ve diğ., 2015). PANI/SnO_2 kompoziti de 145 ^oC civarında endotermik pik sergilemektedir. Bu da numunelerdeki fazla suya atfedilir (Chen ve diğ., 2011). PANI/Fe_2O_3 kompozitinde ise endotermik pik mevcut olup, ekzotermik geçiş yoktur (Linic ve diğ., 2011). PANI/WO_3 nanokompozitinde, 130 ^oC civarında keskin bir endotemik pik mevcuttur. Bu da suyun ayrışmasına ve gevşek bağlı koordineli suya atfedilebilir. 190 ^oC de bir ekzotermik pik görülmektedir (Weng ve diğ., 2014). PANI deki tüm pikler literatürle uyumludur.

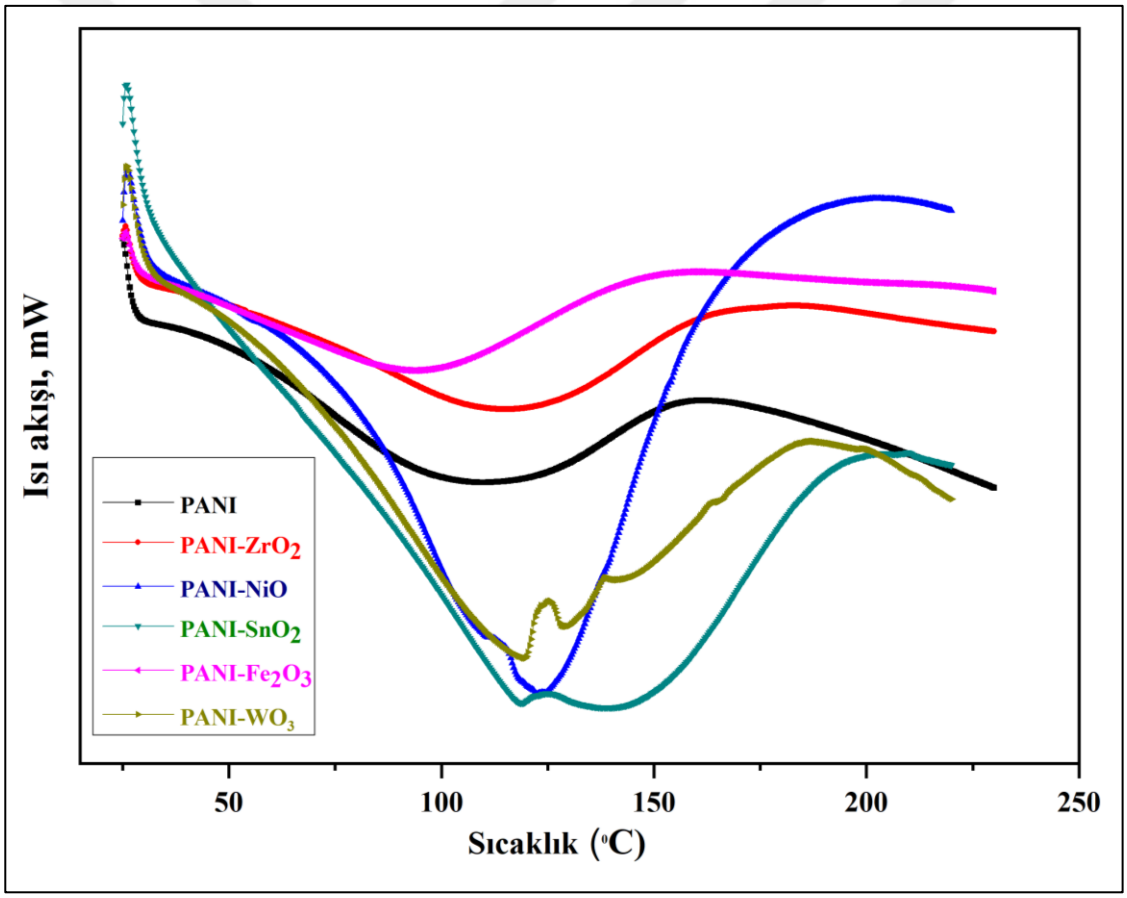
Şekil 5.14. daha önce bildirildiği gibi, iyi tanımlanmış bir camsı geçiş sıcaklığı göstergesi olmayan PEDOT polimeri için bu değer görülmektedir. PEDOT kristallerinin erimesiyle ilgili olarak 110 °C civarında endotermik bir tepe görülmektedir (Grabowska ve diğ., 2013).

PEDOT-SnO_2, PEDOT-NiO ve PEDOT-WO_3 polimerlerinde de hiçbir tepe gözlemlenmedi, bu da örneğin yeniden kristalleşmek için yeterli zamana sahip olmadığını gösterir (Grabowska ve diğ., 2013).

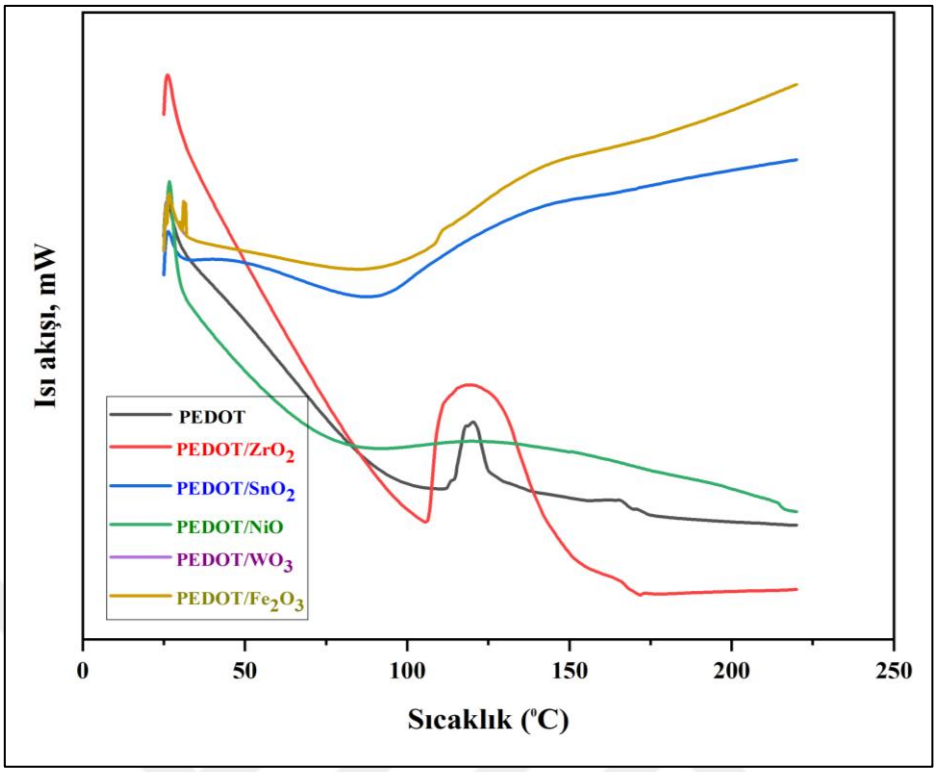
Şekil 5.15' de görüldüğü gibi PEDOT ve PANI polimerlerinde erime piki gözlenmemiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda deneme yapılabilir. PANI-PEDOT polimerinde 130°C civarında erime piki mevcut olup, PANI ve PEDOT 'da 100° C civarında gözlenmiştir.

Şekil 5.16'da olduğu gibi, PANI-PEDOT kopolimerinde 130°C civarında erime piki mevcuttur. Kopolimer metal numunelerinde, hiçbir tepe gözlemlenmedi, bu da örneğin yeniden kristalleşmek için yeterli zamana sahip olmadığını gösterir (Hoffmann ve diğ., 1995).

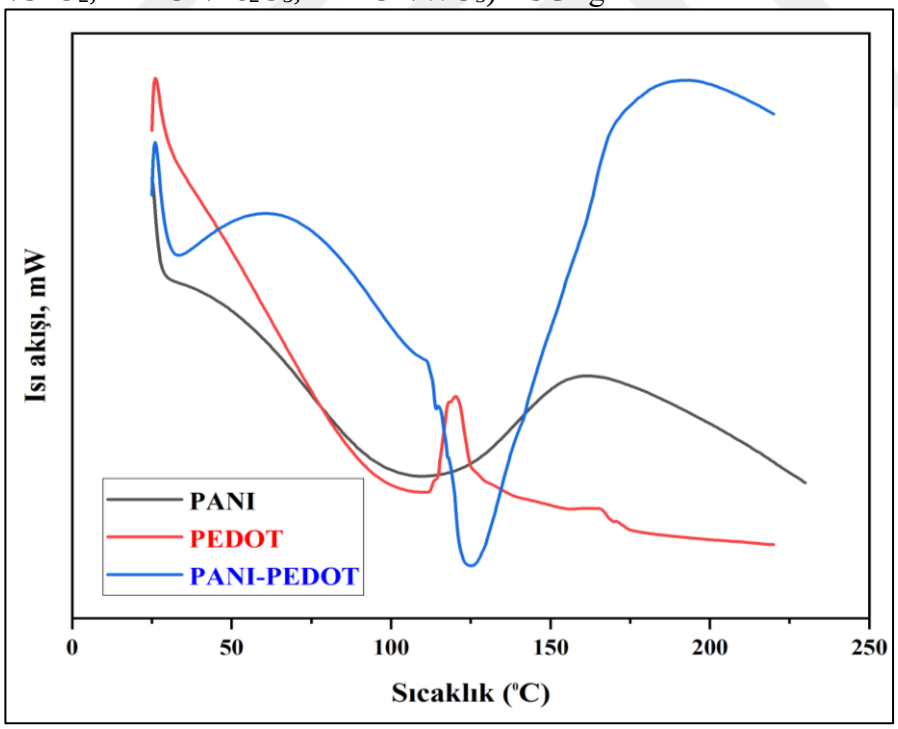
TGA sonuçlarından polimerik nanokompozitlerin, yüksek sıcaklıklarda düşük kütle kaybı gösterdiği ve buna bağlı olarak da termal stabilitesinin yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır. TGA sonuçları, DSC sonuçları ile de bu durumu desteklemektedir. Farklı yarı iletken malzemelerle oluşturulan polimerik nanokompozitler arasındaki farkın irdelenmesi için Şekil 5.15'de görsel olarak sunulmuştur.



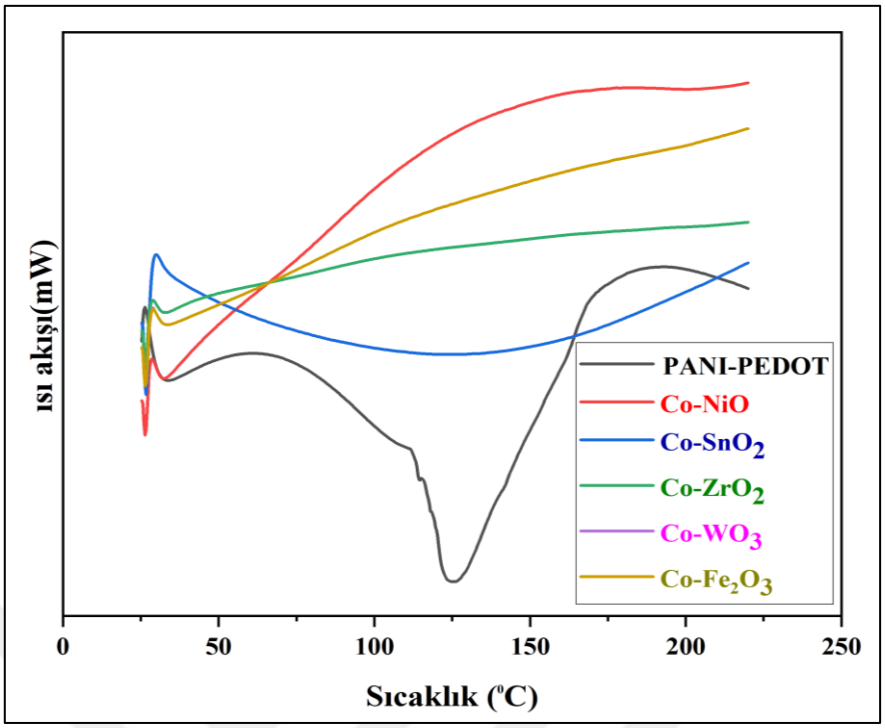
Şekil 5.13. Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/Fe_2O_3, PANI/WO_3) DSC eğrileri



Şekil 5.14. Polimerik nanokompozitlerin (PEDOT, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/WO_3) DSC eğrileri



Şekil 5.15. Polimerik nanokompozitlerin (PANI, PEDOT ve PANI/PEDOT) DSC eğrileri

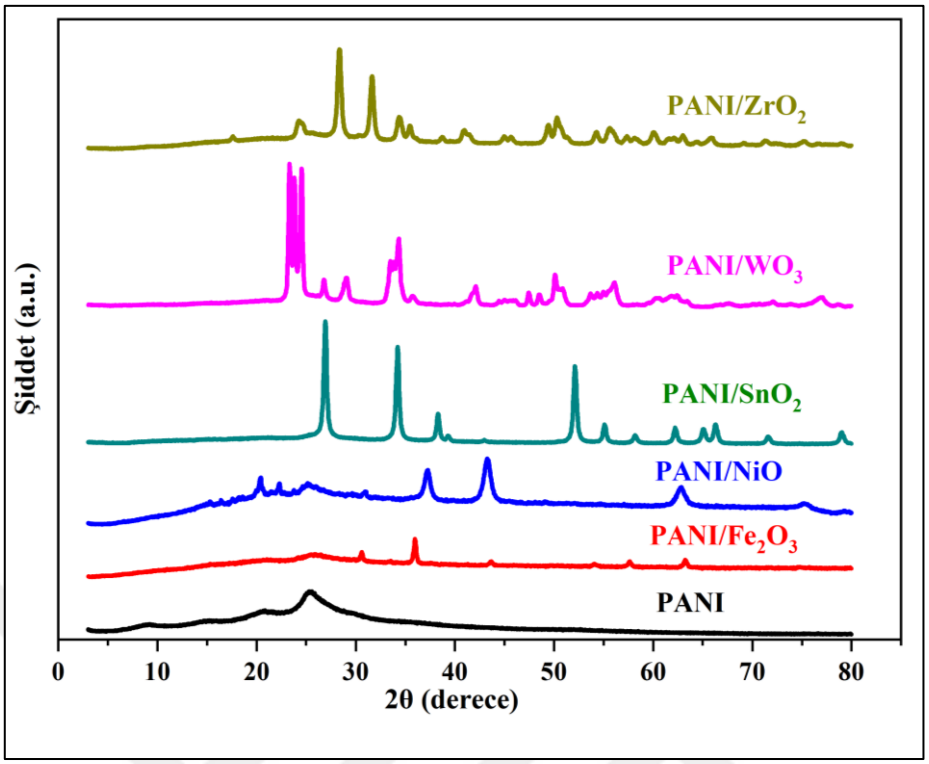


Şekil 5.16. PEDOT-PANI (co-polymer), Co-ZrO_2, Co-WO_3, Co-NiO, Co-SnO_2, Co-Fe_2O_3 Polimerik nanokompozitlerinin DSC eğrileri

5.5. XRD Sonuçları

Polimerik nanokompozitlerin XRD modellemeleri Şekil 5.17-5.19' da verilmektedir. PANI'nin XRD spektrasının 2θ açısında 14,785°, 20,023°, 24,863°, 35,435° olmak üzere 4 ana karakteristik pik bulunmaktadır. Bu değerler litertürde PANI polimeri için 20,3° ve 25,1° 'de gözlenmektedir. PANI polimeri, yapısındaki benzenoid ve kinoid fonksiyonel grupların düzlemsel yapısı nedeniyle kristal formdadır.

PANI/Fe_2O_3 kompozitinde elde edilen zayıf kırınım pikleri 2θ'de 24,33°, 33,28°, 35,77°, 40,92°, 49,56°, 54,17°, 62,55° ve 64,10°'de olup, yapıda yer alan Fe_2O_3'ün (JCPDS kartı No. 33-0664) bazı pikler (43,64° ve 63,201°) dışında, standart rutil fazı ile tutarlı olduğu gözlemlendi (Yajun ve diğ., 2013). Bu da Fe_2O_3 'ün polimer matrisine katkılandığının göstergesidir.



Şekil 5.17. PANI ve PANI/ metal oksit (PANI/Fe_2O_3, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/WO_3, PANI/ZrO_2) polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü

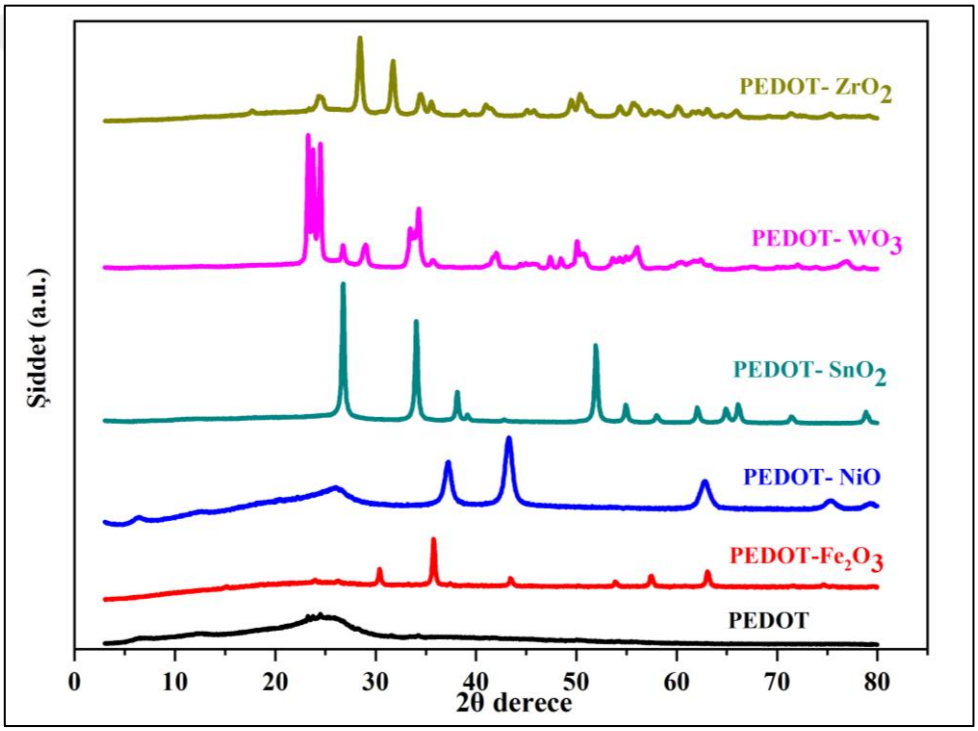
PANI/NiO kompozitini elde etmek için PANI matrisine NiO dahil edilmesiyle elde edilen polimere ait XRD pikleri sırasıyla 2θ=14 (zayıf), 20°, 25°,38°, 43° ve 62° 'da gözlenmiş olup, bu kırınım modeli kübik NiO'ya karşılık gelir ve standart JCPDS değerleriyle (JCPDS: 47-1049) (Zhou ve diğ., 2012) uyumludur.

PANI/SnO_2 nanokompozit ince için XRD desenleri, tetragonal yapıya sahip SnO_2'nin sırasıyla (110), (101) ve (211) düzlemlerine karşılık gelen 26,5, 38,28 ve 52,0'da belirgin yönlenme tepeleri göstermektedir (JCPDS: 41-1445) (Konstantinou ve Albanis, 2004; Morton, 2006).

PANI/WO_3 polimerik nanokompozitinin XRD pikinde ise, 33,5°'de gözlemlenen tepe uzantısı, polianilin ve WO_3 partikülleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan polianilin matrisinin kristal yapı değişikliğini gösterir. Bu kristal yapı değişikliği sebebiyle oluşan pik yoğunluğu, nanokompozitin morfolojik yapısından kaynaklanmaktadır ve 23,80°, 24,08° ve 26,92° 'de tepe noktaları, XRD veri kartındakilerle (JCPDS#43-1035) güçlü bir uyum sergilemektedir (Nocera, 2006; Lewis, 2007).

PANI/ZrO_2 nanokompozitinin ana karakteristik pikleri şöyledir; 2θ = 17,506°, 24,035°, 35,337°, 44,799° ve 50,123°'dir. ZrO_2 metal oksit yarı iletken partikülünün 2θ değerleri literatüde, 24,2°, 28,2°, 31,4° ve 34,3° 'dir. ZrO_2 ilavesiyle/modifiyesiyle sentezlenen nanokompozitlerin pik değerlerinde PANI'ye göre belirgin bir kaymalar görülmektedir (Roth, 1989). XRD kırınım modelinde gözlemlenen tüm piklerin monoklinik kristal faza (Baddeleyite-JCPDS 65-1025) karşılık geldiği belirlenmiştir (Albini ve Fagnoni, 2004).

XRD kırınım modellemelerine göre, metal oksitlerin eklenmesiyle hazırlanan nanokompozitlerin piklerinde PANI polimerine oranla kaymalar mevcut olup, elde edilen XRD verileri literatürle uyum içindedir.



Şekil 5.18. PEDOT ve PEDOT/ metal oksit (PEDOT /Fe_2O_3, PEDOT /NiO, PEDOT /SnO_2, PEDOT /WO_3, PEDOT /ZrO_2) polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü

Şekil 5.18. sırasıyla PEDOT ve PEDOT/metal oksit (PEDOT /Fe_2O_3, PEDOT /NiO, PEDOT /SnO_2, PEDOT /WO_3, PEDOT /ZrO_2), nanokompozitlerin XRD modellerini göstermektedir. Şekil 5.18.'de gösterildiği gibi, PEDOT polimer zincirindeki moleküller arası aralığına atfedilebilen veya (020) yansımasına atanabilen 2θ= 26,26°'de düşük

yoğunluklu geniş kırınım pikleri gösterir (Albini ve Fagnoni, 2008; Lewis ve Nocera, 2006).

PEDOT/NiO polimerik nanokompozitinin XRD sonuçları incelendiğinde 2θ = 43,34° değerinde en şiddetli pik değerini aldığı ve pikin (002) yöneliminde olduğu görülmüştür. NiO içeren kompozit için elde edilen pikler, literatür çalışmaları incelendiğinde pik değerlerine karşılık gelen açı değerlerinin literatüre çok yakın değerler aldığı görülmektedir. Polimerik nanokompozitin yapısının kristal bir yapıya sahip olduğu söylenebilir (Balzani ve diğ., 2008; Pelaez ve diğ., 2012). 2θ'daki karakteristik pikleri 37,189°, 43,243°, 62,739°, 75,21°, 79,30° değerlerine karşılık gelmekle beraber, kırınım değerleri (111), (200), (220), (311), (222) ile bunsenit formunda olduğu belirlenmiştir.

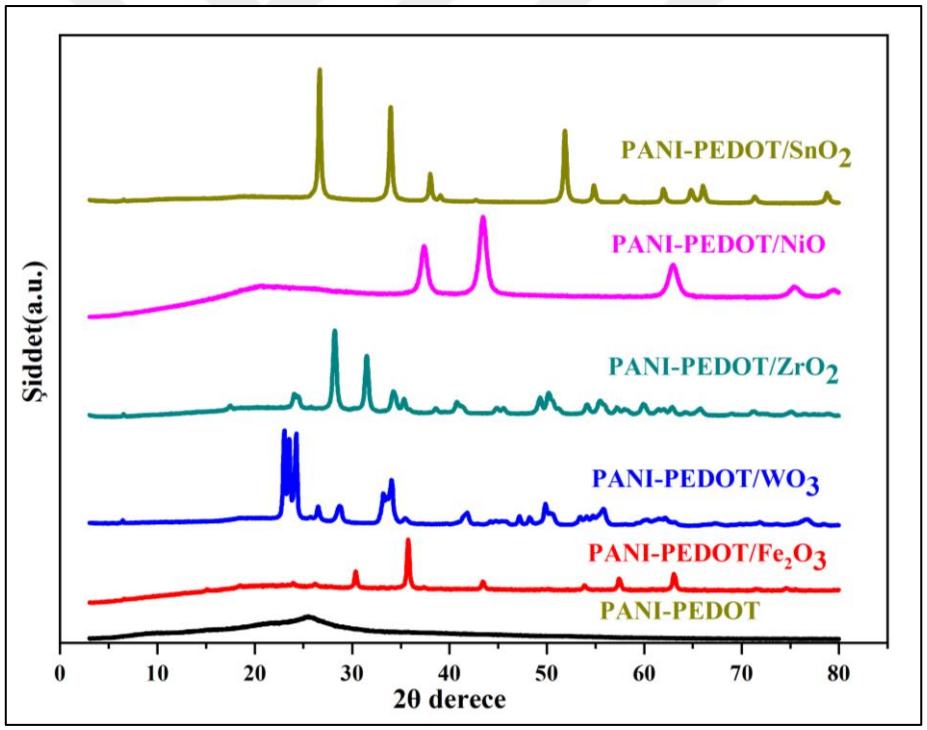
PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompozitinin XRD modelinde, 2θ=28,2°, 31,5°, 38,5°, 50,1° ve 59,8° değerlerinde karşılık gelir. [−111], [111], [120], [022] ve [131]'e karşılık gelen kristal kırınım tepelerine sahiptir. Bu kırınım noktaları da ZrO_2' nin momoklinik fazına karşılık gelmektedir (ICDD File No. 37-1484) (Xue ve diğ., 2018). Baddeleyit, çeşitli monoklinik prizmatik kristal yapılarında görülen nadir bir zirkonyum oksit mineralidir (ZrO_2). Yüksek kırılma indekslerine sahiptir ve bu kırınımlar da XRD modelinde açıkça yer almaktadır (Hernandez-Alonso ve diğ., 2009). Baddeleyit formuna karşılık gelen tepe noktaları 2θ= 31,703°, 35,518° ve 50,763° derecelerde açıkça görülmekle beraber bu tepelere karşılık gelen kırınım noktaları sırasıyla, [1 1 1], [2 0 0] ve [1 2 2]'dir.

PEDOT/WO_3 için, 2θ=22,4°, 23,5°, 24,7°, 26,5°, 29,3°, 33,7° ve 50,9°'da difraksiyon pikleri gözlenmektedir. LCPDS (Local Committe on Powder Diffraction Standards), numarasına göre, bu difraksiyon pikleri monoklinik fazların (002), (020), (200), (120), (112), (220) ve (400) düzlemlerine denk gelmektedir. 2θ=22,3° (002) civarındaki belirgin ve oldukça yüksek şiddetteki pikin yüksek kristallikte olduğunu göstermektedir (Marin ve diğ., 2012). PEDOT/WO_3 kompozitlerinin XRD kırınım modelleri WO_3 ile benzer bir görünüme sahip olmakla beraber karakteristik piklerinin şiddeti azalmıştır. Bu durum PEDOT ve WO_3 arasındaki etkileşimlere bağlı olabilmektedir. WO_3 ile karşılaştırıldığında, PEDOT/WO_3 nanokompozitlerinde, kristalin özellikler azalmış ve daha amorf yapılar meydana gelmiştir. Yapının amorf olması avantaj sağlamaktadır.

Çünkü amorf özelliğin üç boyutlu düzensizliği azalttığı daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Ding ve diğ., 2011).

PEDOT/SnO_2 polimerik nanokompozitinin XRD modeli, SnO_2'nin kasiterit fazının güçlü zirvelerini gösterdi. 2θ= 26,755°, 34,04°, 38,121° ve 51,930° derecede keskin piklere sahipti ve bu tepe noktalarına karşılık gelen kırınım değerleri de [1 1 0], [1 0 1], [2 0 0] ve [2 1 1]'dir (Barra ve diğ., 2001).

PEDOT /Fe_2O_3 'ün XRD modelinde 2θ=33°, 35,4° ve 63,9°'de gözlenen keskin tepeler kristal Fe_2O_3 kırınım piklerini sergiler ve Fe_2O_3'ün varlığını doğrular (Barra ve diğ., 2001). Sırasıyla, [2 2 0] (magnetit) ve [2 2 0] (demir oksit), [3 1 1] (magnetit) ve [1 1 3] (demir oksit), [4 4 0] (magnetit) ve [4 4 0] (demir oksit) kırınım noktalarına karşılık gelir.



Şekil 5.19. PANI-PEDOT (Co) ve Co/ metal oksit (Co/Fe_2O_3, Co /NiO, Co /SnO_2, Co /WO_3, Co /ZrO_2) polimerik nanokompozitlerinin XRD görüntüsü

Şekil 5.19.'da da kopolimerlere ait XRD sonuçları yer almaktadır ve 2θ=14,46° ve 26°'da kırınım tepeleri görülmektedir. İlki, kopolimerin ana zincirinde katkılı anilin birimleri

olduğunu gösterir ve ikincisi, kopolimer omurgasında EDOT birimlerinin varlığını gösterir, bu da kopolimer yapısını daha da doğrular.

5.6. XPS Sonuçları

XPS, malzemenin kimyasal element varlığını ve kimyasal karakterini belirlemek için kullanılan analizdir. Fotoelektronun karakteristik bağlanma enerjileri ile ilgili yapıda bulunan elementler tanımlanabilir ve tepe yoğunluğu numune yüzeyindeki atomik konsantrasyonla ilişkilendirilebilir. Polimerlerin ölçülen spektrumları, tüm numunelerde beklenen elementlerin varlığını ortaya koymaktadır. Bu durum da karakterizasyon çalışmalarında önemlidir. Katalizör ve reaktan arasındaki bağlanma enerjisi, katalitik aktivitenin birincil tanımlayıcısı olarak kabul edilir. Bu nedenle, maksimum aktiviteyi sağlayacak optimum bağlanma enerjisinin belirlenmesi, verimli katalizörlerin geliştirilmesi için temelde önemlidir.

Fotokatalitik aktivitesi en iyi sonuç veren üç polimerik nanokompozit olan PANI-NiO, PEDOT-NiO ve PANI-PEDOT-NiO polimerik nanokompozitlerinde naproksen ile muamale edildikten sonraki XPS sonuçları Şekil 5.20 a,b ve c' de görülmektedir.

1486,6 eV ile fotonlar sağlayan monokromatik bir Al (K alfa) X-ışını kaynağı kullanılarak, XPS spektrumları elde edildi. XPS deneysel koşulu, temiz Au 4f7/2 hattının maksimum yarısındaki, tam genişlik 0,65 eV olacak şekilde ayarlandı.

Fotokatalitik etki sonucunda, her polimerik nanokompozitin yüzeyine adsorplanan naproksen moleküllerindeki yapı değişimi XPS analizi ile incelenmiş olup, XPS spektrumları Şekil 5.20 a,b ve c 'de görülmektedir. Sentezlenen fotokatalizörde N, O, C ve S elementlerinin varlığını kanıtlayan spektrumlar yer almaktadır. Tüm fotokatalizörlerde bu 4 pik oldukça baskındır.

Farklı nötr ve pozitif nitrojen türlerinin yanı sıra PANI'nin çeşitli redoks durumları, N1s çekirdek seviyesi spektrumundan ölçülebilir (Sreedhar ve diğ., 2006). PANI'nin XPS taraması yapısındaki oksijen (535 eV), nitrojen (400 eV), karbon (285 eV), klor (299 eV) ve kükürt (168 eV) varlığını gösterir. Karbon ve nitrojen elementleri PANI polimerik ağ yapısından kaynaklanırken, klor elementi polianilinin hazırlanması sırasında kullanılan

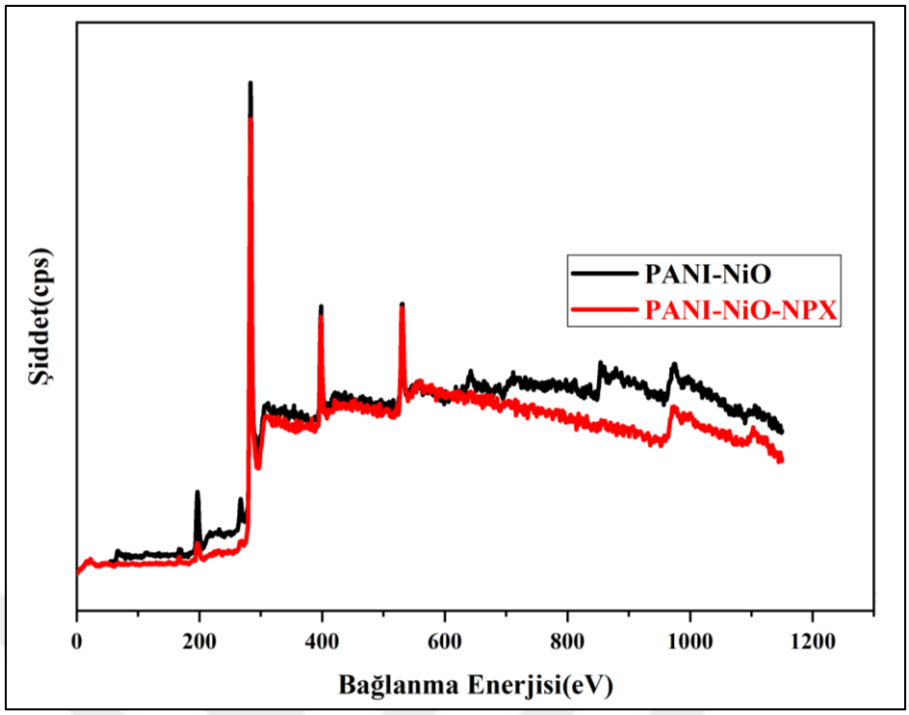
hidroklorik asitten gelir (Song ve diğ., 2016). Piklerin yoğunluğu yapıda bulunan türün bolluğu ile alakalı bir durumdur. Genel olarak, PANI'deki anilin birimleri için C/N oranı 6'dır. Ancak, bizim örneklerimizde toplam karbonun azota oranı teorik formülden biraz daha yüksektir $(C_6H_5N)_n$. Yüzeysel oksidasyon veya fazla suyun varlığından dolayı nispeten yüksek miktarda oksijen tespit edildi.

Polimerik nanokompozitler ve naproksen arasındaki etkileşimleri daha fazla araştırmak için, adsorpsiyondan öncesi ve sonrası numuneler analiz için kullanıldı. PANI-NiO ve naproksenle muamleme edildikten sonra PANI-NiO polimerik nanokompozitlerine ait atomik % verileri Tablo 5.1.'de sunulmaktadır.

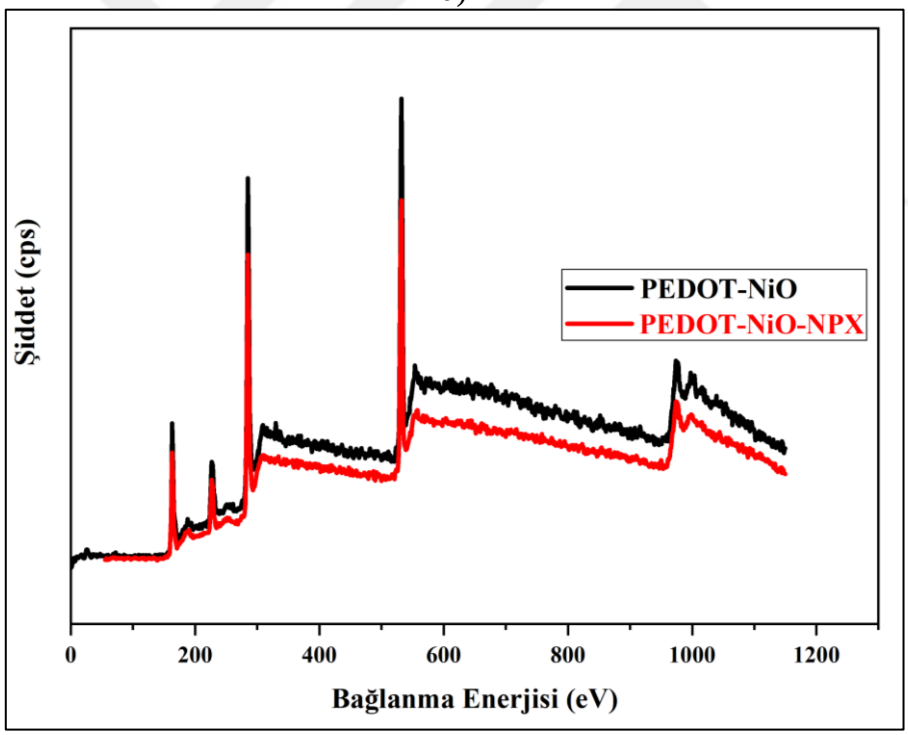
O1s'nin bağlanma enerjisinin 530,08 eV'de olduğunu göstermektedir, bu da kristal kafeste oksijenin varlığının kanıtıdır. Naproksen ile muamele edildikten sonra, C 1 s ve O 1 s'nin tepe yoğunlukları hafifçe azalır ve bağlanma enerjileri daha düşük bağlanma enerjilerine kayar.

Bu arada, C1s spektrumunun yüksek çözünürlüğü, sırasıyla C=C/C–C, C=N/C–N, C–O ve O–C=O'ya atfedilebilen 284,39, 285,31, 286,02 ve 289,15 eV'lik bağlanma enerjilerine sahip dört tepeye bölünür. Ayrıca, C–O ve O–C=O'nun pik alanları artarken C–N azalır, bu da O–C=O ve C–O'nun naproksenin adsorpsiyonu ile ilişkili olabileceğini gösterir (Song ve diğ., 2016; Saini ve diğ., 2013; Rodrigues ve diğ., 2001).

PEDOT-NiO ve naproksenle muamele edildikten sonnra PEDOT-NiO polimerik nanokompozitlerine ait XPS spektrumları Şekil 5.20. b'de ve atomik % verileri Tablo 5.2.'de sunulmaktadır. PEDOT' a ait tipik bir XPS C(1s) spektrumu, üç farklı karbon türüne ait pikleri içerir. Bunlar α konumunda C–S ve β konumunda C–O-C bağıdır. Dolayısıyla, C(1s) sinyali, eşdeğer olmayan 2 karbon atomuna karşılık gelen 2 farklı katkı ile oluşur: α (284,5 eV) ve β (285,7 eV). C1s için bağlanma enerjisi 300 eV civarındadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında benzer pikler görülmekle beraber yüksek frekanslara kaymalar mevcuttur (Liu ve diğ., 2013).

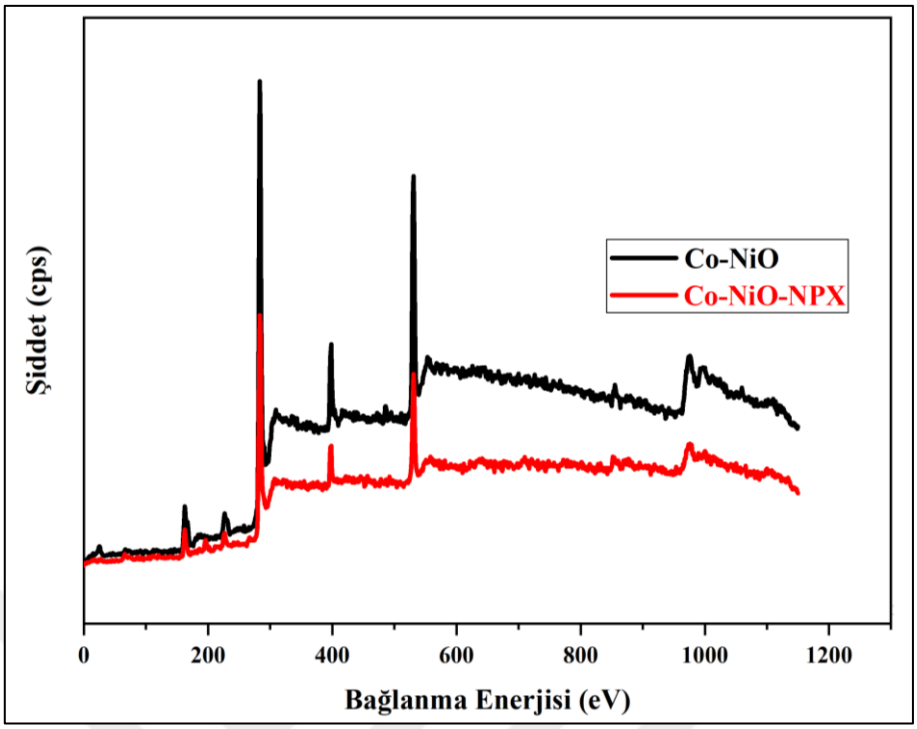


a)



b)

Şekil 5.20. XPS spektrumları a) PANI-NiO ve PANI-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum b) PEDOT-NiO ve PEDOT-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum c) Co-NiO ve Co-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum



c)

Şekil 5.20. (Devam) XPS spektrumları a) PANI-NiO ve PANI-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum b) PEDOT-NiO ve PEDOT-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektrum c) Co-NiO ve Co-NiO polimerik katalizörü ile Naproksen giderimi sonrası elde edilen spektru

Tablo 5.1. PANI-NiO için XPS verileri

PANI-NiO için %Atomik veriler		**PANI-NiO -NPX için %Atomik veriler**	
C1S	74,4	C1S	73,0
N1S	11,7	N1S	10,0
O1S	8,7	O1S	9,5
Cl2p	3,8	B1S	7,0
$Ni2p^3$	0,9	S2p	0,4
S2p	0,6	-	-

Tablo 5.2. PEDOT-NiO için XPS verileri

PEDOT-NiO için %Atomik verileri		**PEDOT-NiO-NPX için %Atomik verileri**	
C1S	63.5	C1S	64.6
O1S	26.8	O1S	26.3
S2p	9.7	S2p	9.1

Tablo 5.3. Co-NiO için XPS verileri

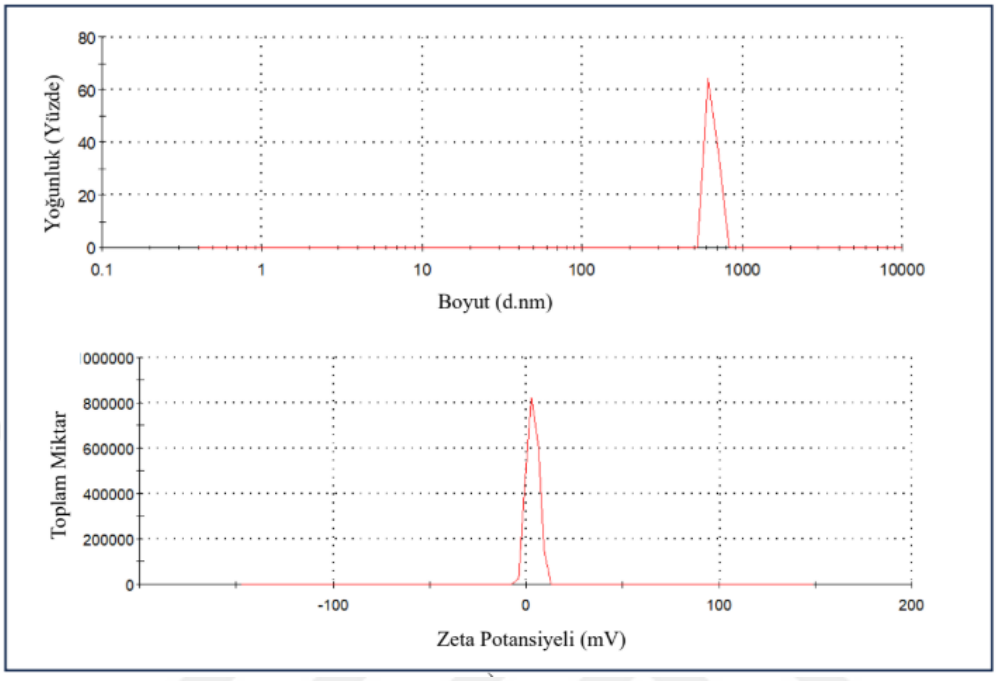
Co-NiO için %Atomik verileri		Co-NiO-NPX için %Atomik verileri	
C1S	69.5	C1S	71.0
N1S	9.9	N1S	13.5
O1S	16.1	O1S	9.5
S2p	3.9	B1S	6.1
$Ni2p^3$	0.6	S2p	2.6
		$Ni2p^3$	1.0

5.7. Zeta Potansiyeli Sonuçları ve Kompozitlerin Zeta Boyutları

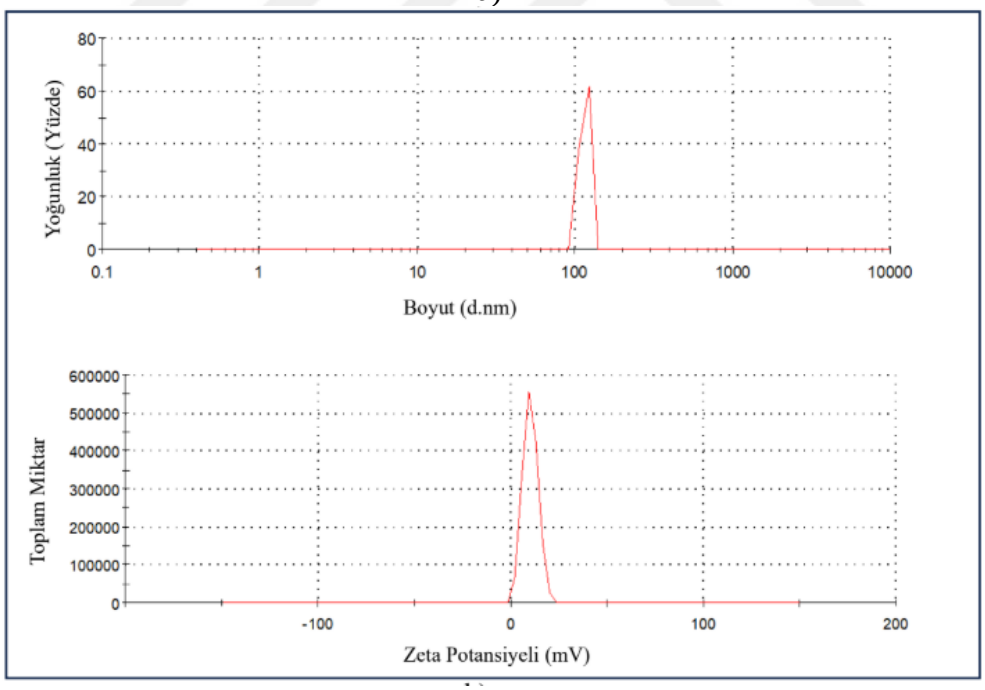
Şekil 5.21. çeşitli PEDOT - PEDOT/Metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, WO_3, NiO ve SnO_2) polimerik nanokompozitlerinin zeta potansiyeli ölçümlerini gösterir. Şekil 5.21. a 'da görüldüğü gibi PEDOT polimeri için zeta potansiyeli 3,65 mV olarak saptanmıştır. Zeta potansiyel değerinin pozitif olması, PEDOT polimerik iskeletinin oksitlenmiş formundan kaynaklanmaktadır (Zhang ve diğ., 2012). Şekil 5.21. b'de PEDOT-NiO polimerik nanokompozitinin zeta potansiyeli ise 10,3 mV olarak görülmektedir. Şekil 5.21.c 'de ise 8,87 mV zeta potansiyeli ile PEDOT-SnO_2 polimerik nanokompoziti yer almaktadır. PEDOT-WO_3 polimeri içinse zeta potansiyeli değeri 3,84 mV olup Şekil 5.21.d'de yer almaktadır. Şekil 5.21.e 'de ise PEDOT-Fe_2O_3 nanokompoziti için zeta potansiyeli 0,74 mV civarında görülmektedir. Şekil 5.21.f 'de ise PEDOT-ZrO_2 nanokompoziti için zeta potansiyeli değeri 8,69 mV'dir.

Negatif zeta potansiyeline sahip parçacıklar, pozitif yüklü yüzeye bağlanır veya bu durumun tersi de meydana gelebilir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, parçacığın kararlılığı hakkında bilgi verir. Zeta potansiyeli ne kadar yüksekse, elektrostatik itme de o kadar büyük olacağından, stabilite de buna bağlı olarak artar (Zhang ve diğ., 2012).

Naproksenin yüzey yükü -8,85 mV olmakla beraber bu durum deneysel sonuçları da desteklemektedir.

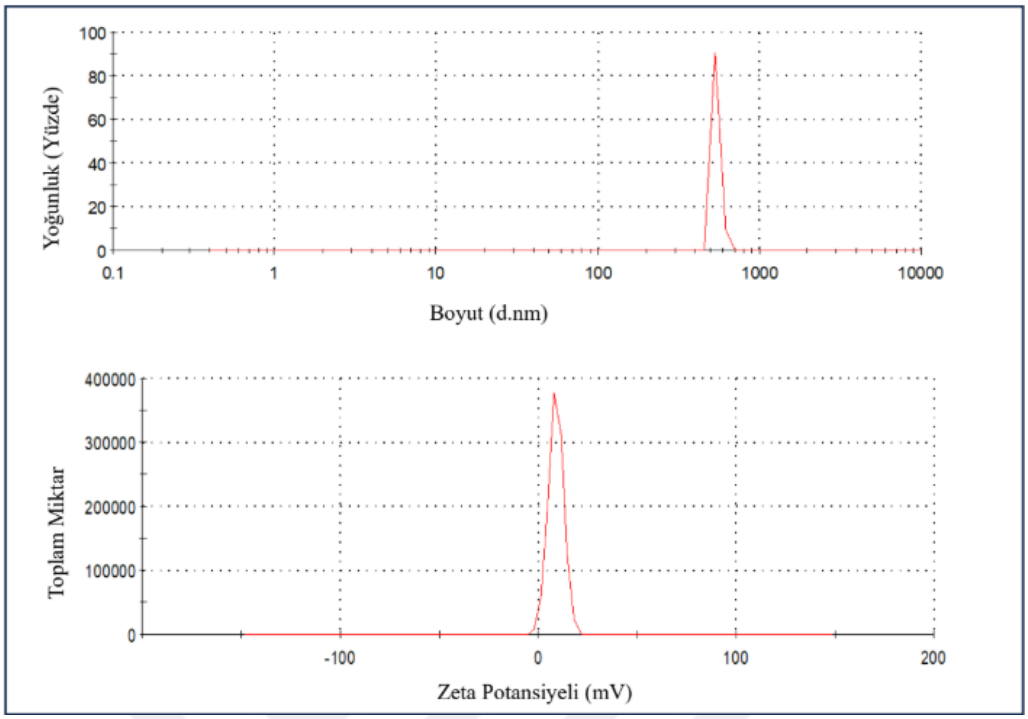


a)

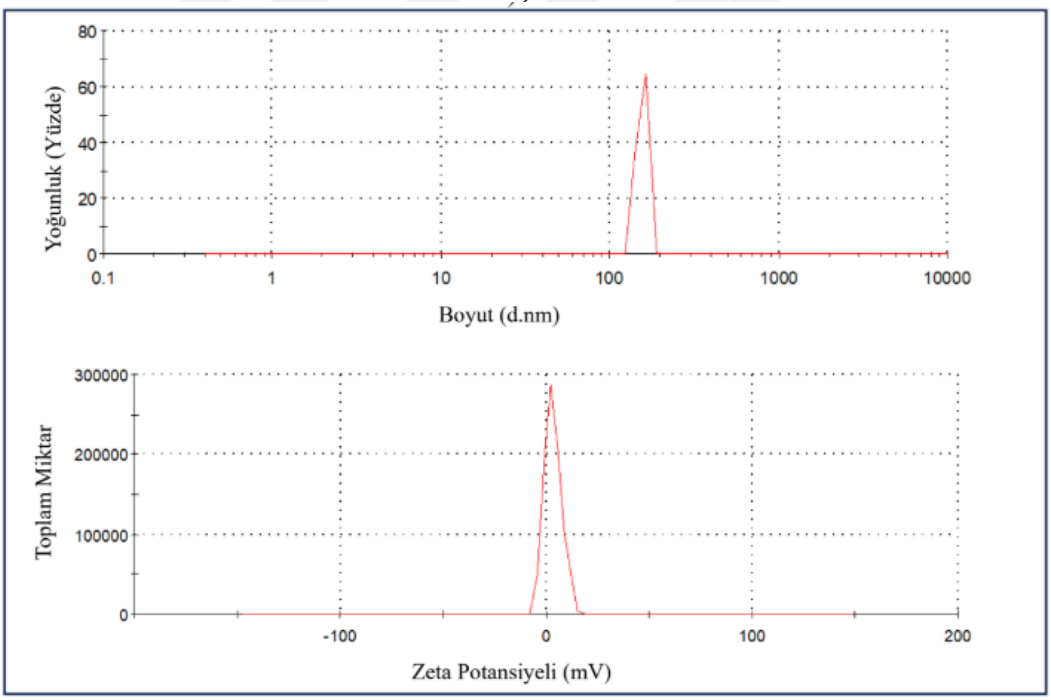


b)

Şekil 5.21. Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları ve zeta potansiyelleri; a) PEDOT, b) PEDOT-NiO, c) PEDOT-SnO_2, d) PEDOT-WO_3, e) PEDOT-Fe_2O_3, f) PEDOT-ZrO_2

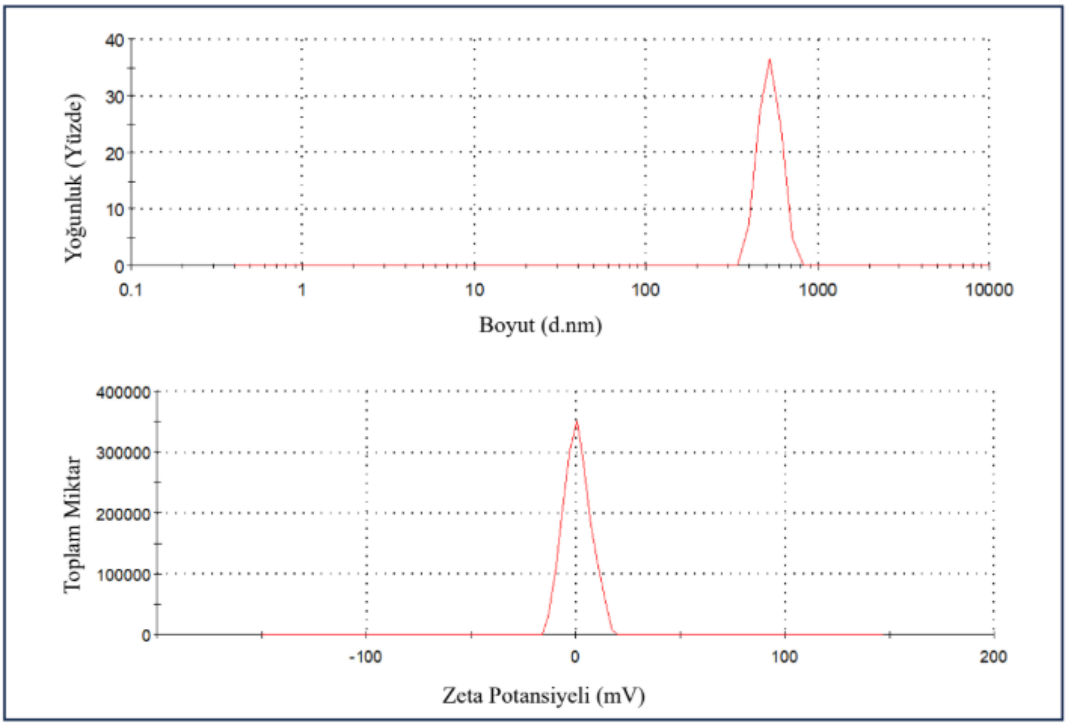


c)

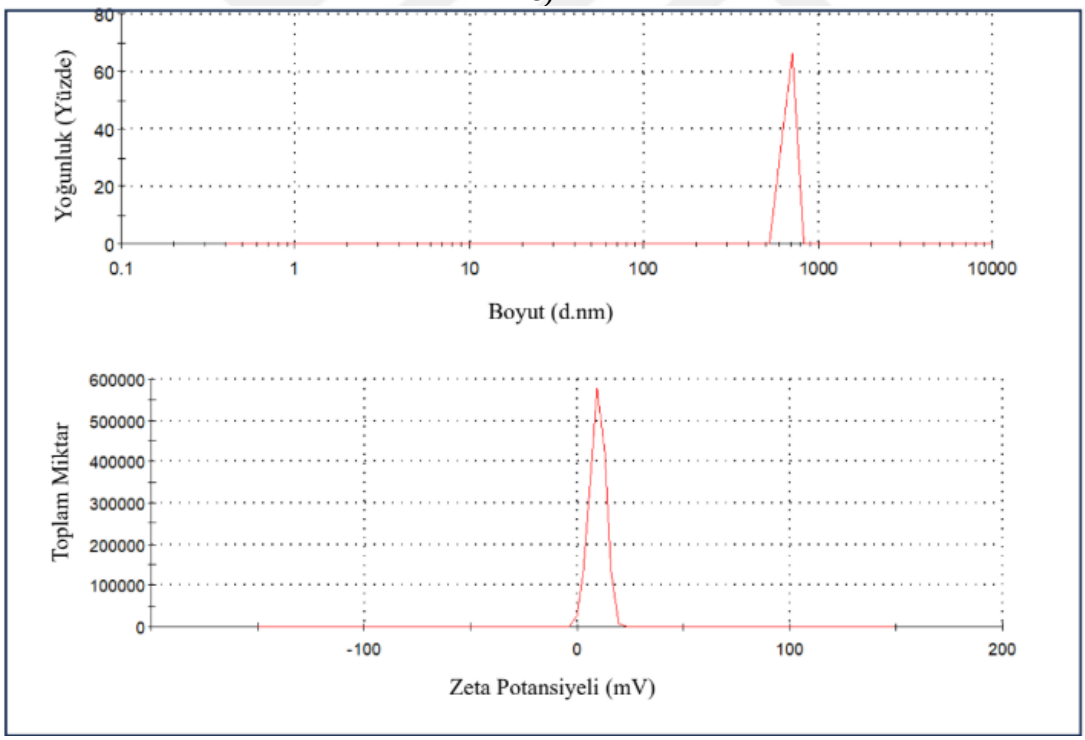


d)

Şekil 5.21. (Devam) Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları ve zeta potansiyelleri; a) PEDOT, b) PEDOT-NiO, c) PEDOT-SnO_2, d) PEDOT-WO_3, e) PEDOT-Fe_2O_3, f) PEDOT-ZrO_2



e)



f)

Şekil 5.21. (Devam) Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları ve zeta potansiyelleri; a) PEDOT, b) PEDOT-NiO, c) PEDOT-SnO_2, d) PEDOT-WO_3, e) PEDOT-Fe_2O_3, f) PEDOT-ZrO_2

Yeterince küçük moleküller ve parçacıklar için, yüksek bir zeta potansiyeli malzemeye kararlılık sağlamaktadır. Böylece çözelti veya dağılım topaklaşmaya karşı direnecektir. Nanoparçacıklar yani nanoyapılı malzemeler kararsız yapıda olduklarından dolayı bağ yapıp topaklanma eğilimindedirler. Topaklanan parçacıklar boyutları nedeniyle ürünün istenilen özellikte olmasına engel olurlar. Nanokompozit malzemenin dağılımı homojen olmayınca da üretilen malzeme için istenen özellikler elde edilemez. İstenen özellikte nanokompozit sentezlemek için monodisperse dağılım gereklidir. Bu nedenle, negatif ya da pozitif değerlikli yüksek zeta potansiyeline sahip kolloidler elektriksel olarak stabilize edilirken, düşük zeta potansiyeline sahip kolloidler pıhtılaşma veya topaklanma eğilimindedir (Li ve diğ., 2015; Chu ve Majumdar, 2012).

Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları Tablo 5.4.'de yer almaktadır. Sırasıyla polimerik nanokompozitler için zeta boyutlar; PEDOT, 650,1 dnm; PEDOT-NiO, 116 dnm; PEDOT-ZrO_2, 679,7 dnm; PEDOT-WO_3, 156,2 dnm ve PEDOT-SnO_2 için 538,9 dnm ve PEDOT-Fe_2O_3 için de 560,5 dnm'dir

Tablo 5.4. Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları ve zeta potansiyelleri

Polimerik Nanokompozit	**Ortalama Zeta Boyut (d.nm)**	**Zeta potansiyeli (mV)**
PEDOT	650,1	3,65
PEDOT-NiO	116	10,3
PEDOT-ZrO_2	679,7	8,69
PEDOT-WO_3	156,2	3,84
PEDOT-SnO_2	538,9	8,87
PEDOT-Fe_2O_3	560,5	0,74

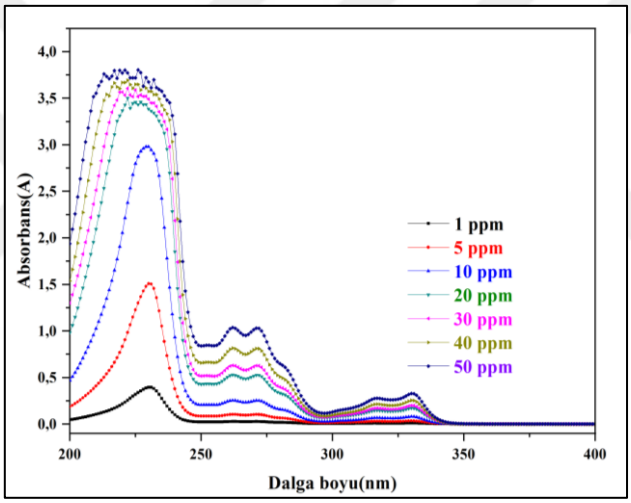
5.8. Fotokatalitik Aktivite Sonuçları

5.8.1. Maksimum Dalga Boyu ve Kalibrasyon Eğrisi

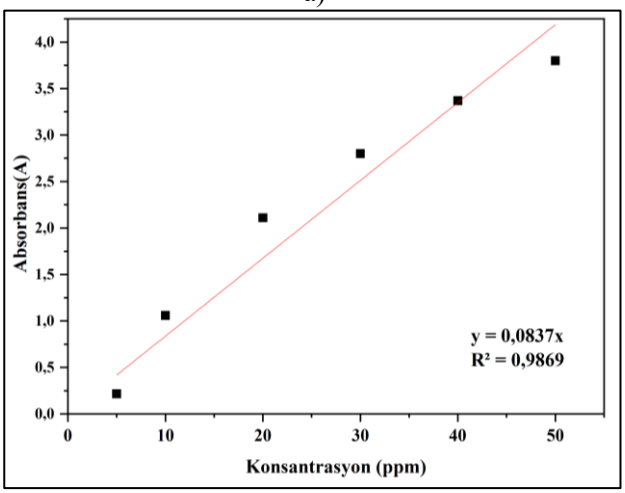
Öncelikle ilaç etken maddesi olarak tercih edilen Naproksen için maksimum dalga boyu taraması yapıldı ve 228 nm olarak saptandı (Chen ve diğ., 2012). Daha sonra kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Stejskal ve diğ.,2002). Naproksen için maksimum dalga boyu

tayini ve kalibrasyon eğrisi verileri Şekil 5.22.'de sunulmaktadır. Bu veriler kullanılarak spektrofotometre ile ölçümler yapılmıştır.

İlaç etken maddesi olan Naprokenin UV ışığı altında, 365 nm'de foto kabin ile fotokatalitik bozunma reaksiyonları gerçekleştirildi. Ayrıca ışıksız ortamda da adorbsiyon denemeleri aynı foto kabin kullanılarak gerçekleştirildi. Belli derişimde hazırlanan ilaç etken maddesi çözeltisine foto katalizörden eklenmesi ile degrade olması sağlandı ve UV kabinindeki deney düzeneğinde yer alan ana çözeltiden belli sürelerde şırınga yardımıyla numune alınarak UV sprektrofotometre ile konsantrasyon ve dalga boyu tayinleri yapıldı. Aynı işlem ışıksız ortamda için de tekrar edilerek adsorpsiyon denemeleri tamamlanmış oldu.



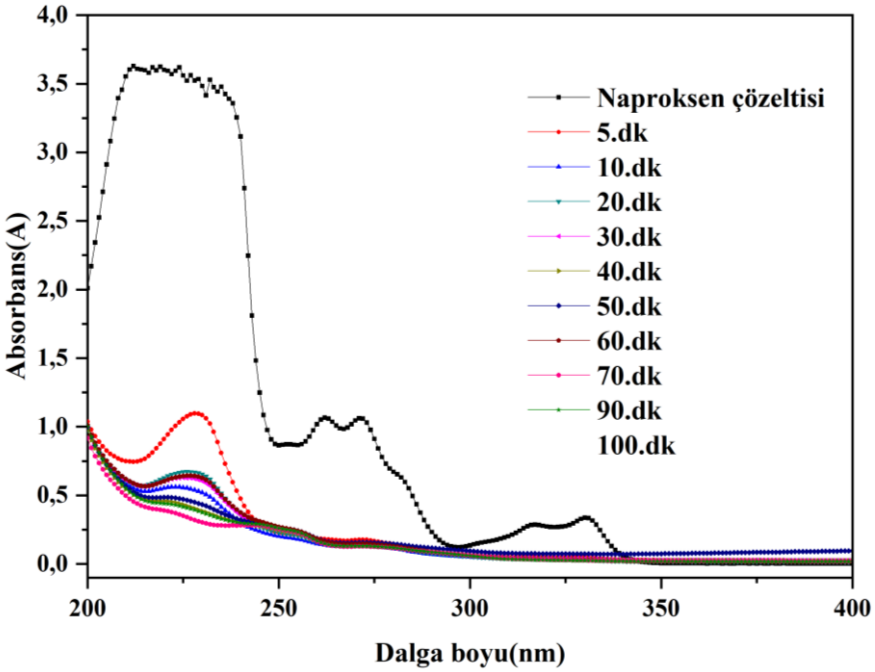
a)



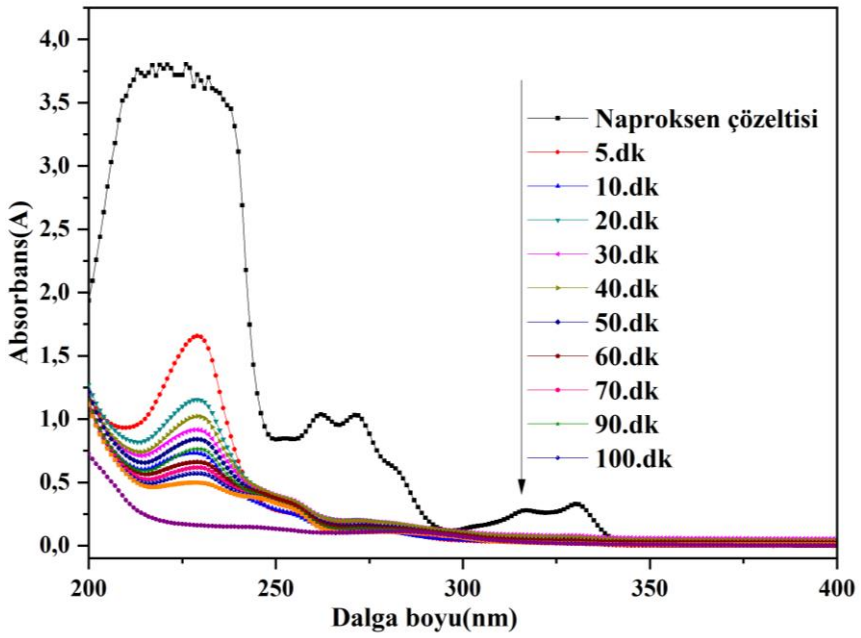
b)

Şekil 5.22. Naproksen için a) dalga boyu taraması b) kalibrasyon eğrisi

Naproksen ilaç etken maddesi kullanılarak yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri için dalga boyu ve absorbans grafikleri Şekil 5.23-5.40'ta yer almaktadır.

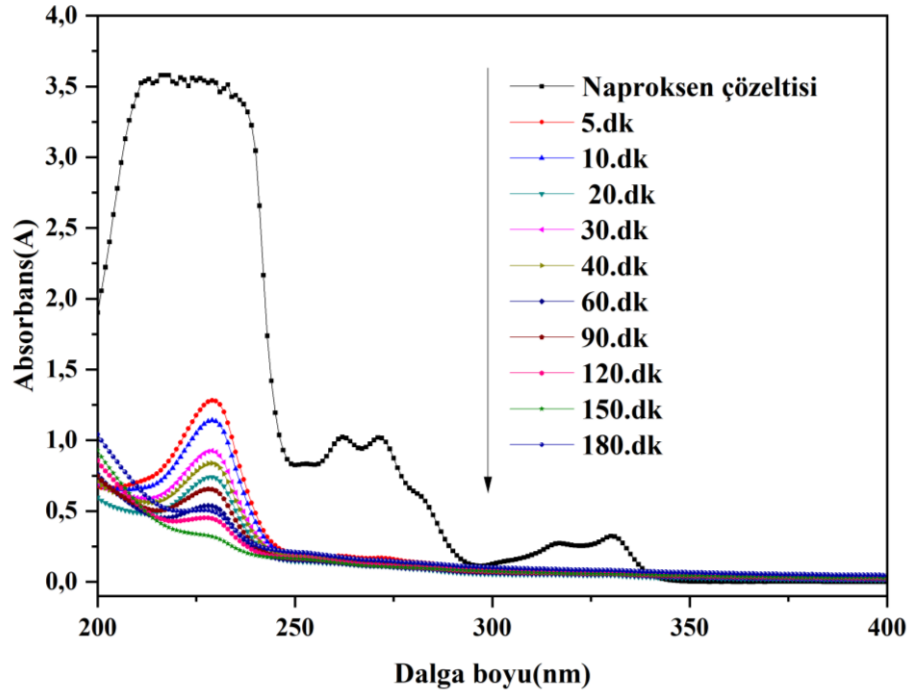


a)

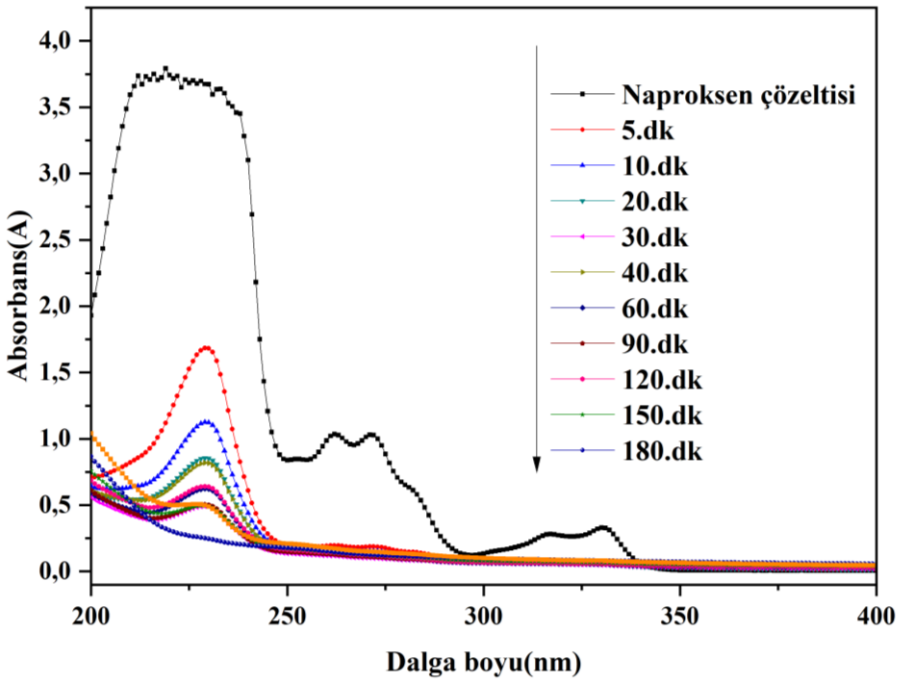


b)

Şekil 5.23. PANI ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

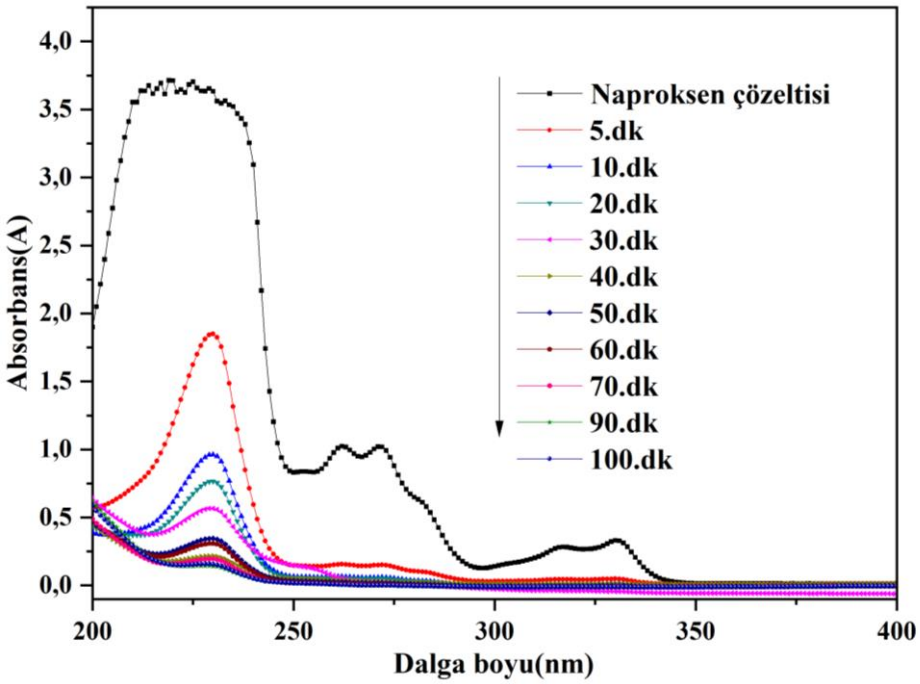


a)

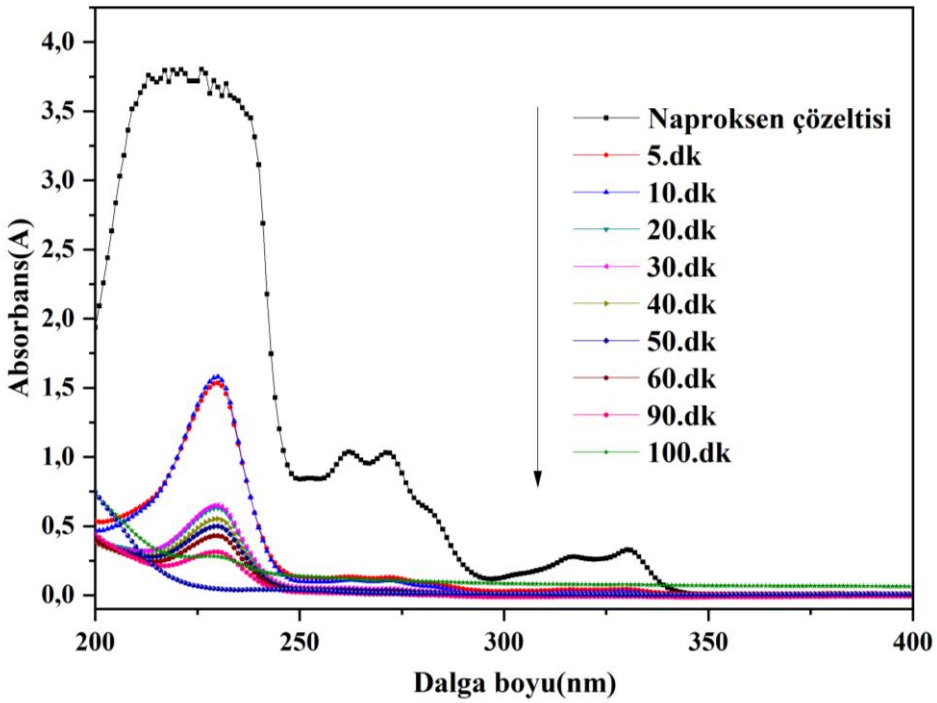


b)

Şekil 5.24. PANI/Fe_2O_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

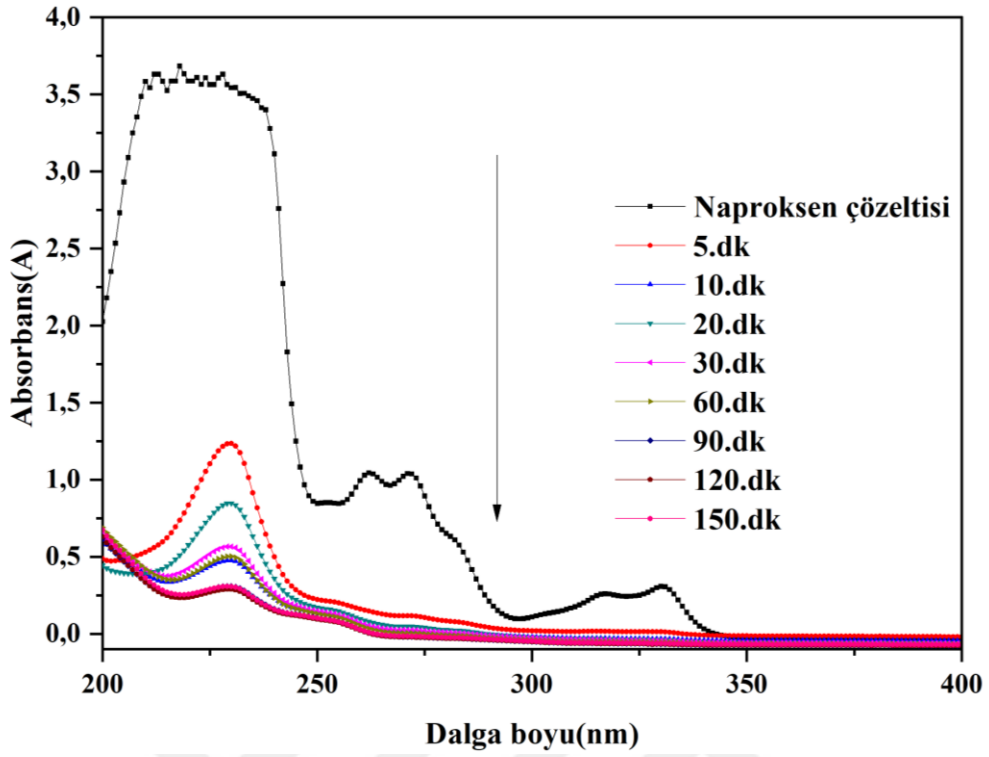


a)

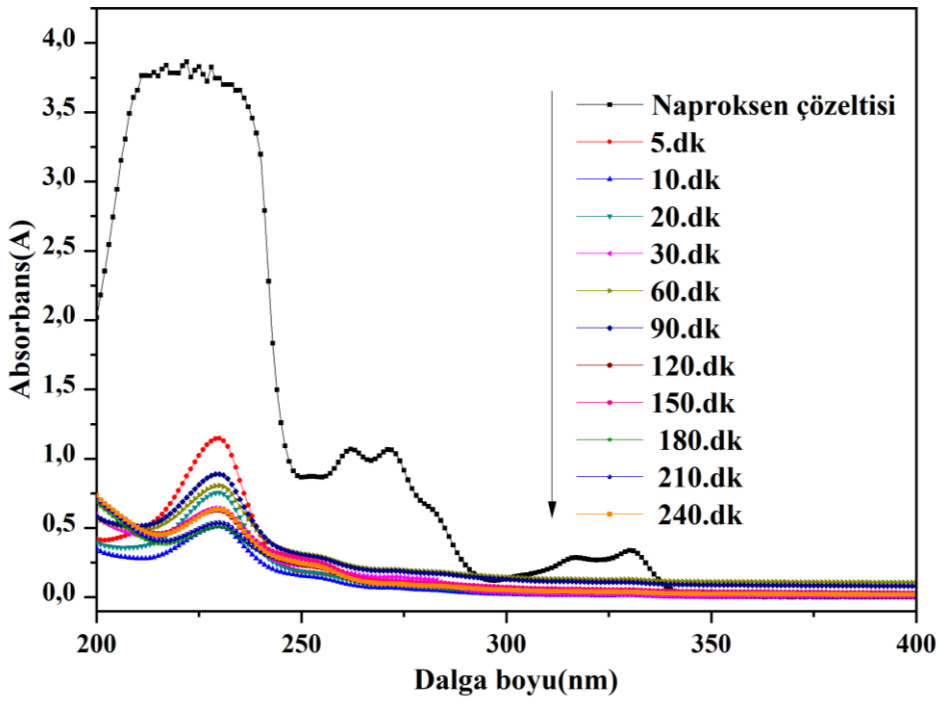


b)

Şekil 5.25. PANI/NiO ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

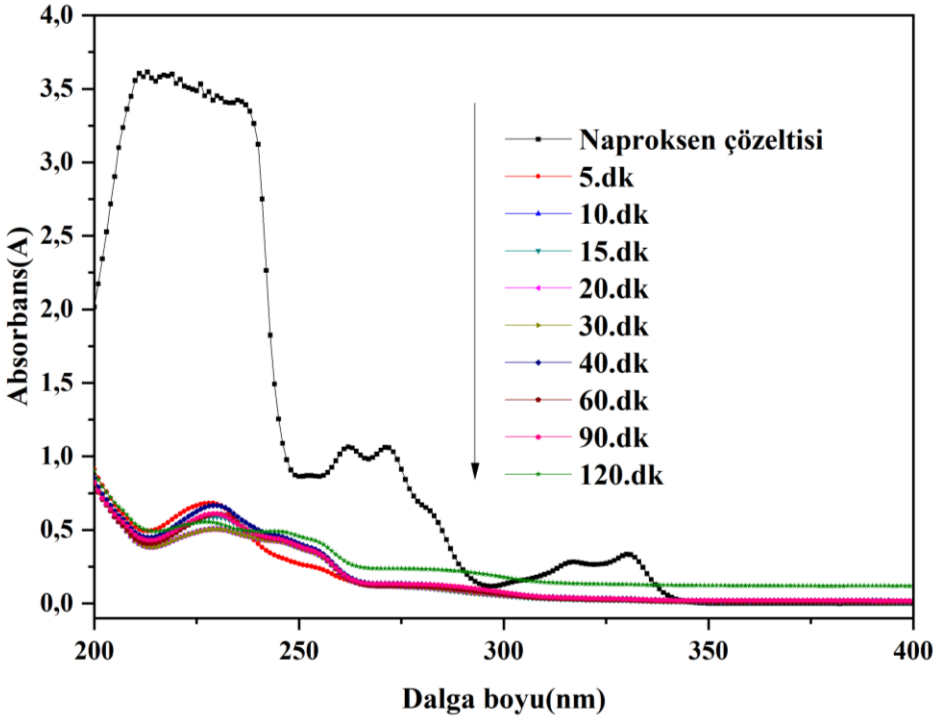


a)

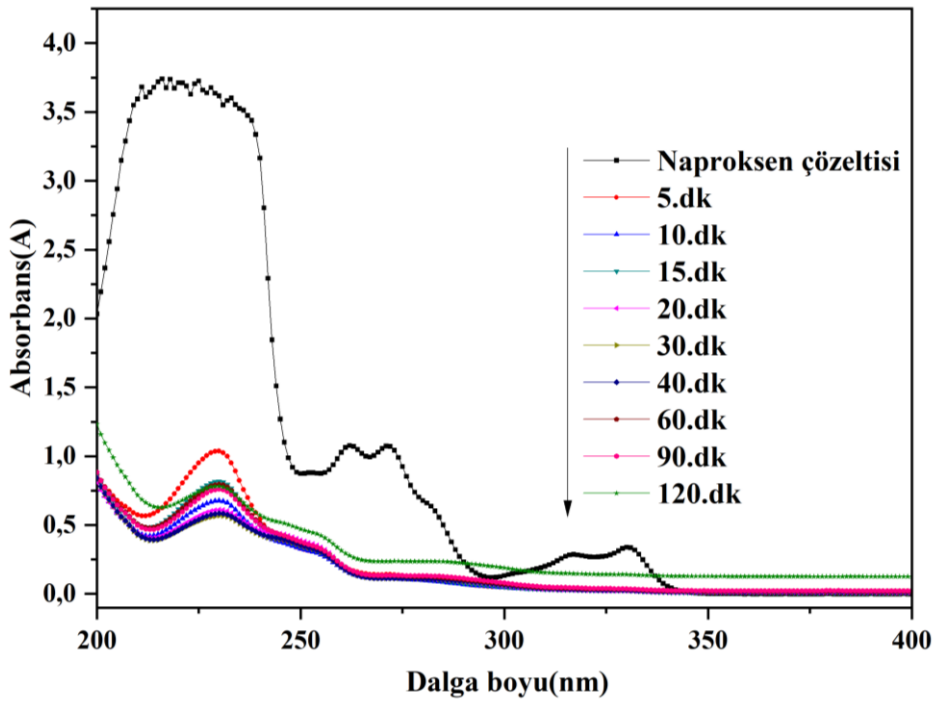


b)

Şekil 5.26. PANI/WO_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

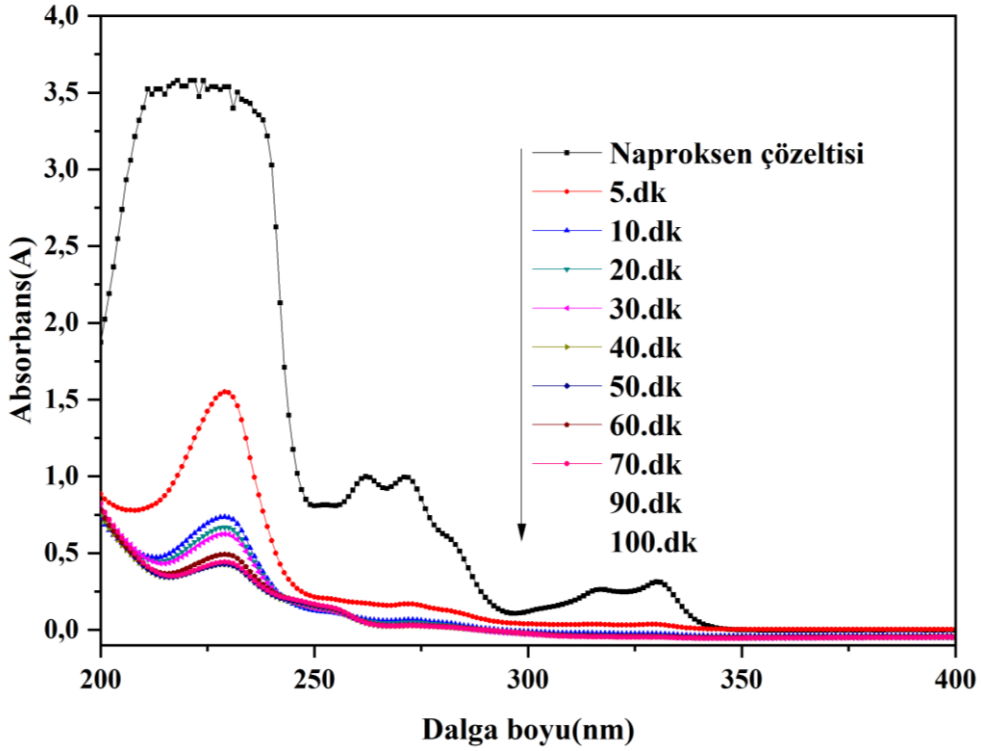


a)

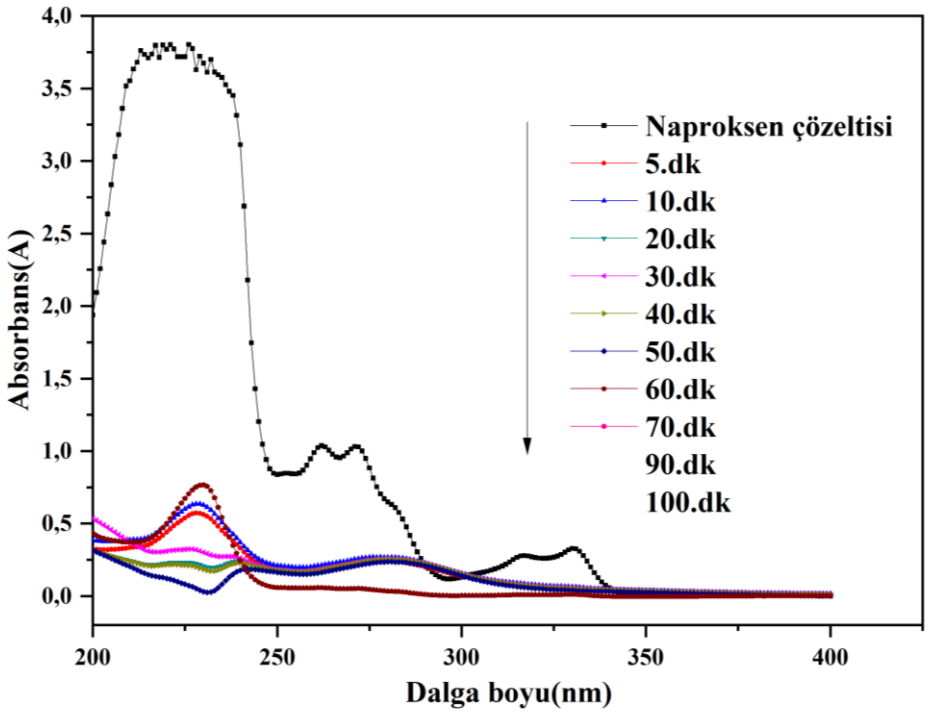


b)

Şekil 5.27. PANI/ZrO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi



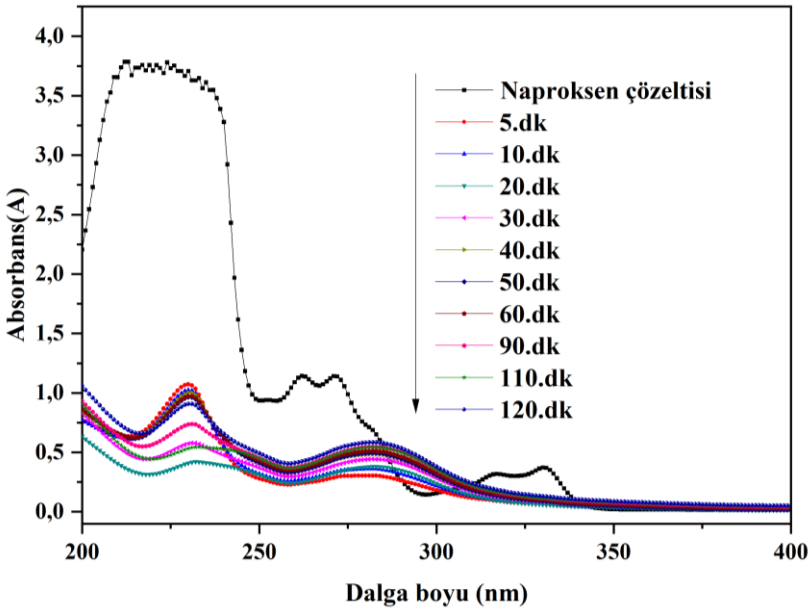
a)



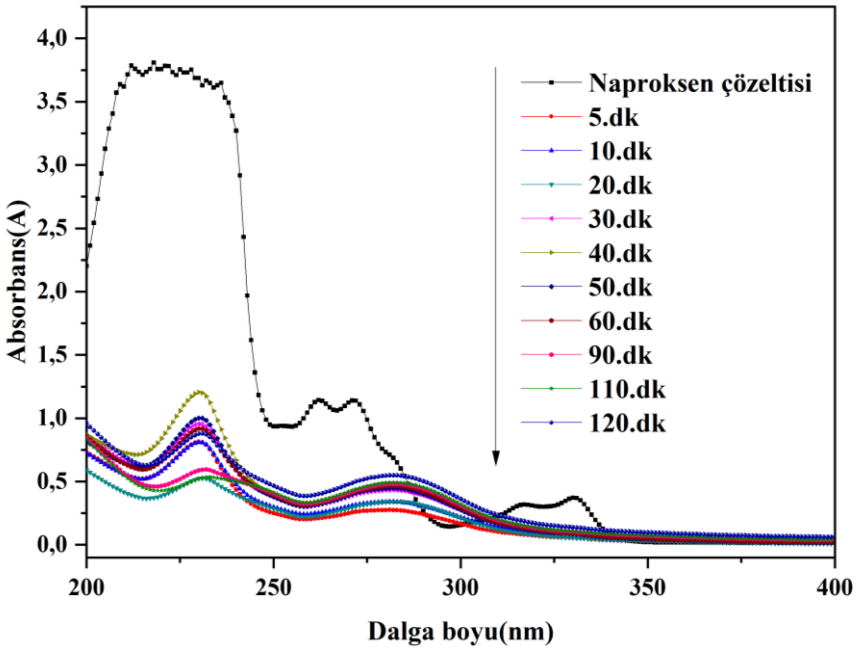
b)

Şekil 5.28. PANI/SnO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

PANI ve PANI/metal oksit içeren polimerik nanokompozitlerin fotokatalitik ve adsorpsiyon denemelerinden sonra PEDOT ve PEDOT/metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, WO_3, NiO, SnO_2)içeren polimerik nanokompozitler kullanılarak naproksen ilaç etken maddesinin UV ışıması altında fotokatalitik degradasyonu ve absorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

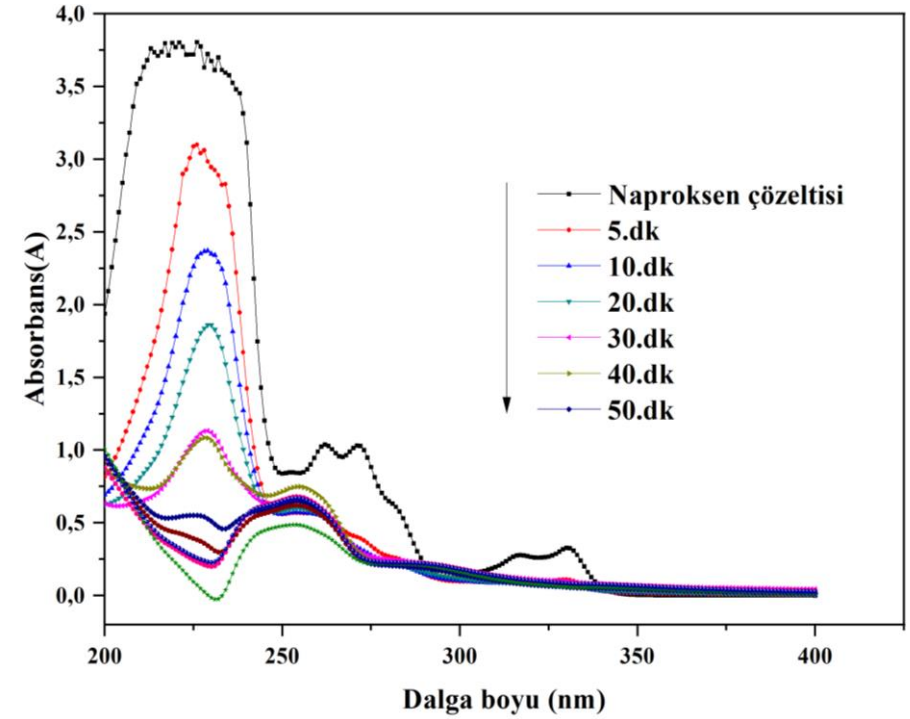


a)

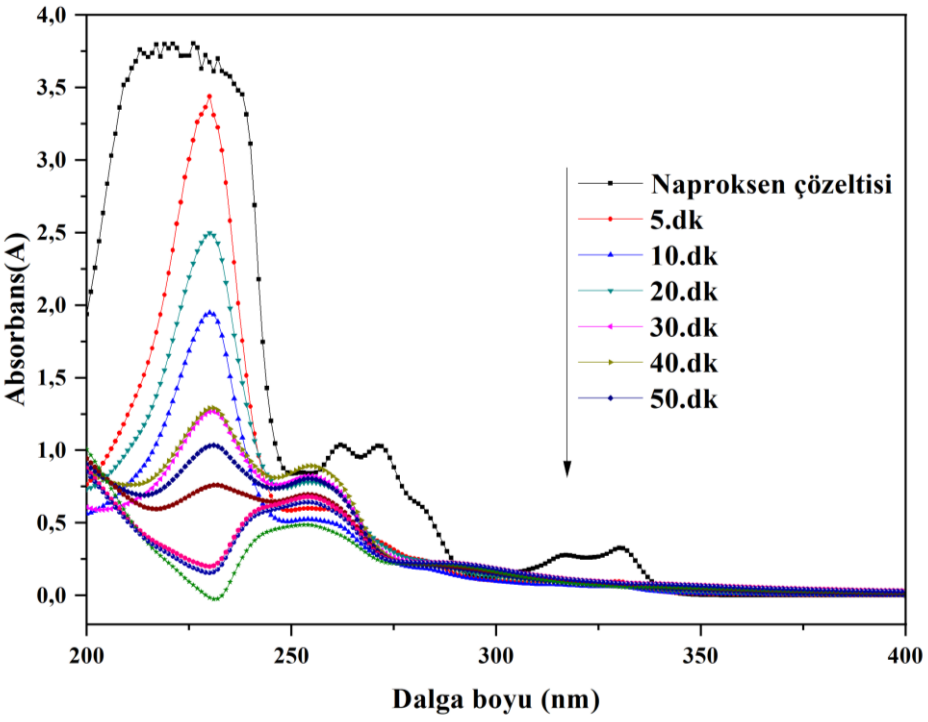


b)

Şekil 5.29. PEDOT ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

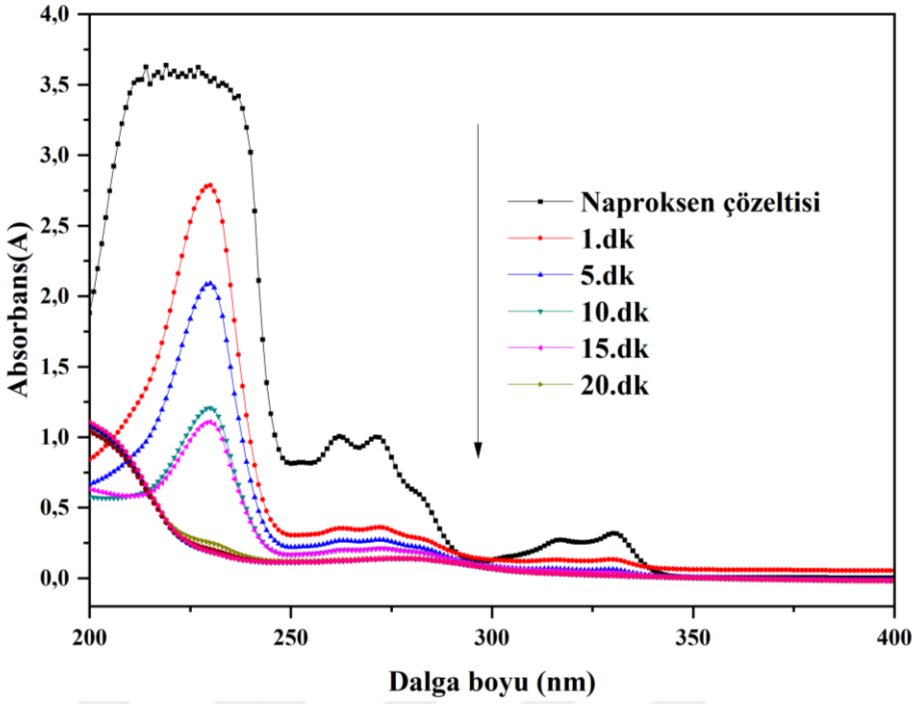


a)

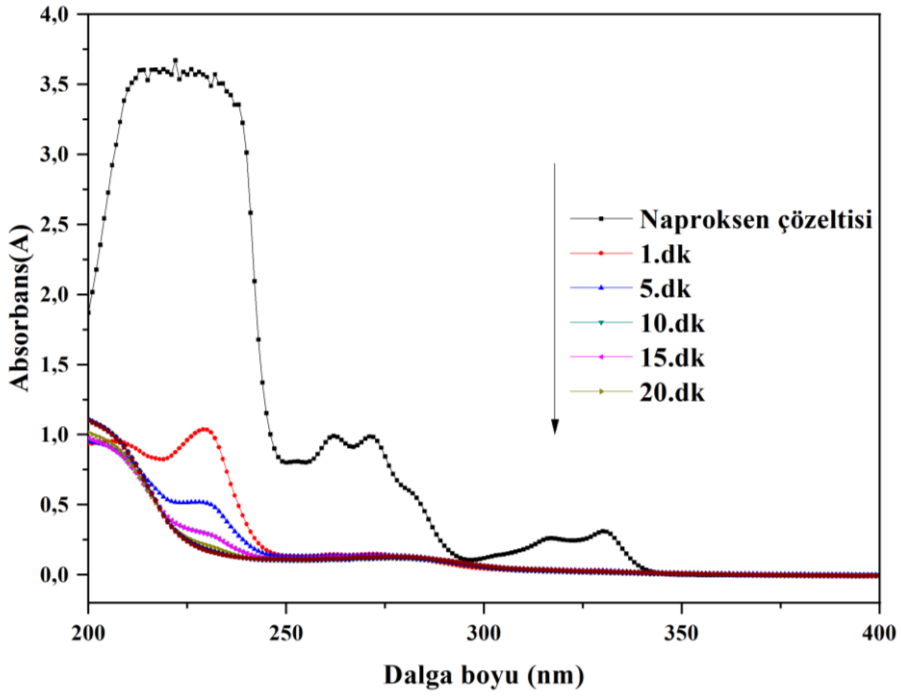


b)

Şekil 5.30. PEDOT/Fe_2O_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

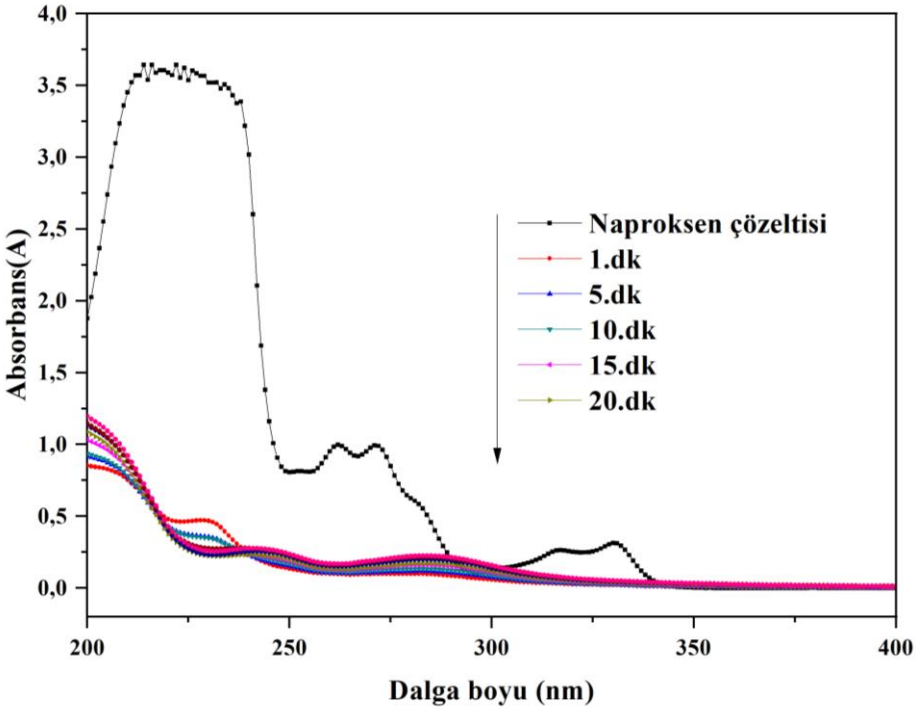


a)

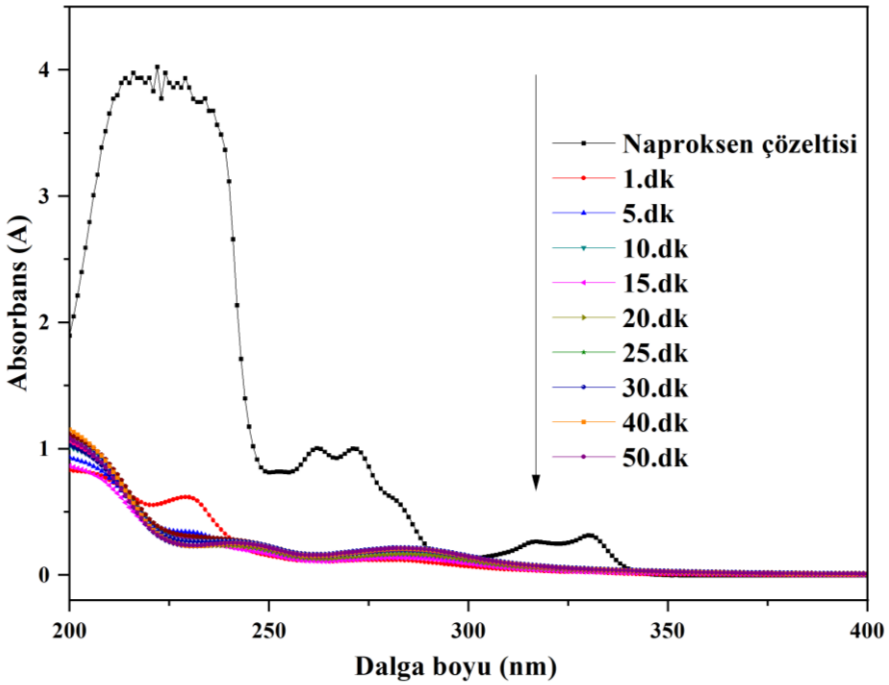


b)

Şekil 5.31. PEDOT/NiO ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

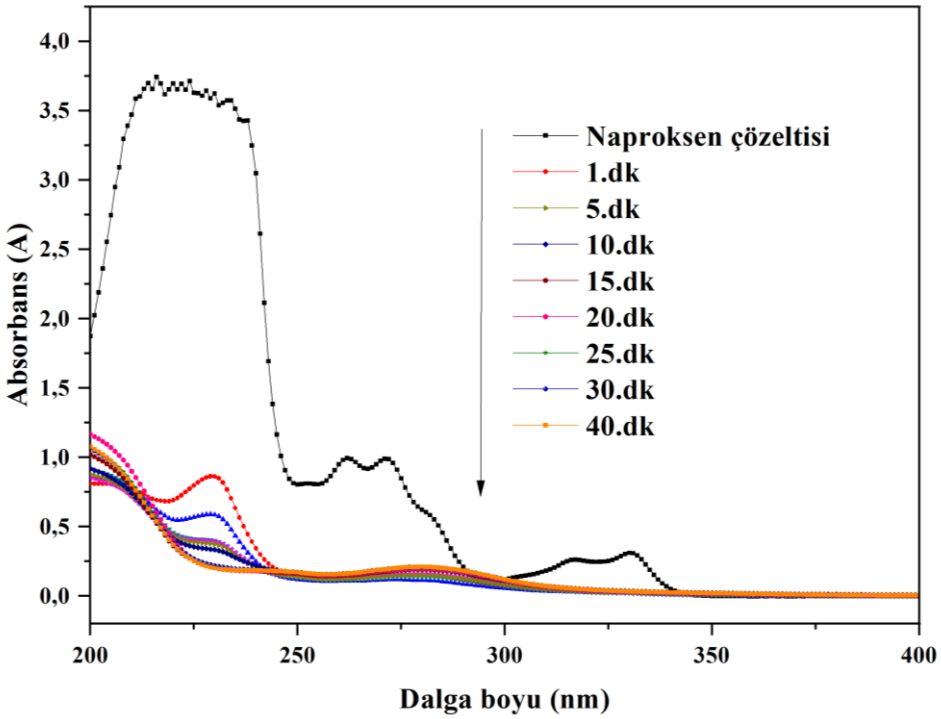


a)

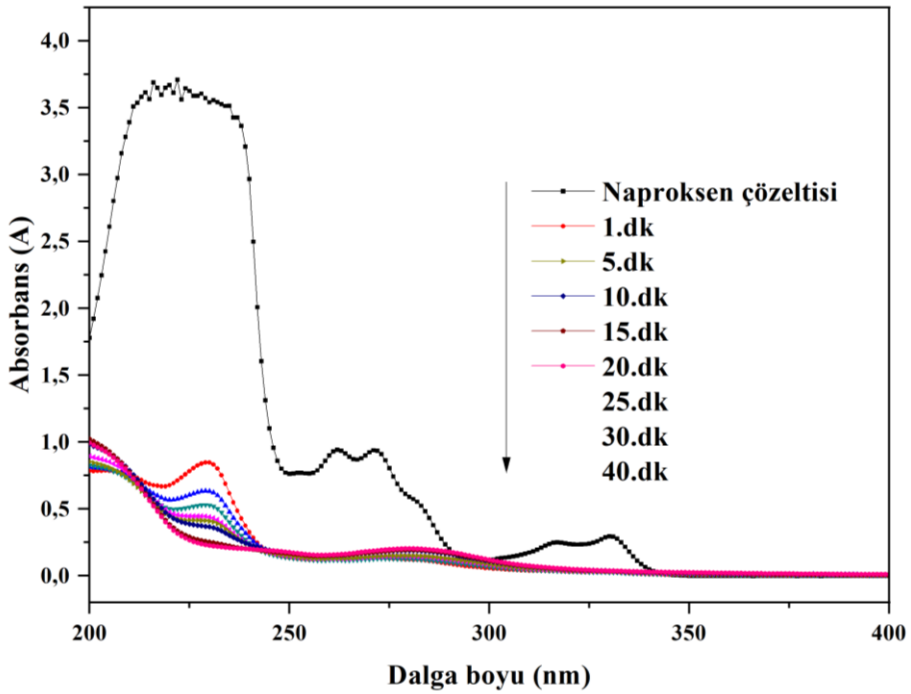


b)

Şekil 5.32. PEDOT/ZrO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

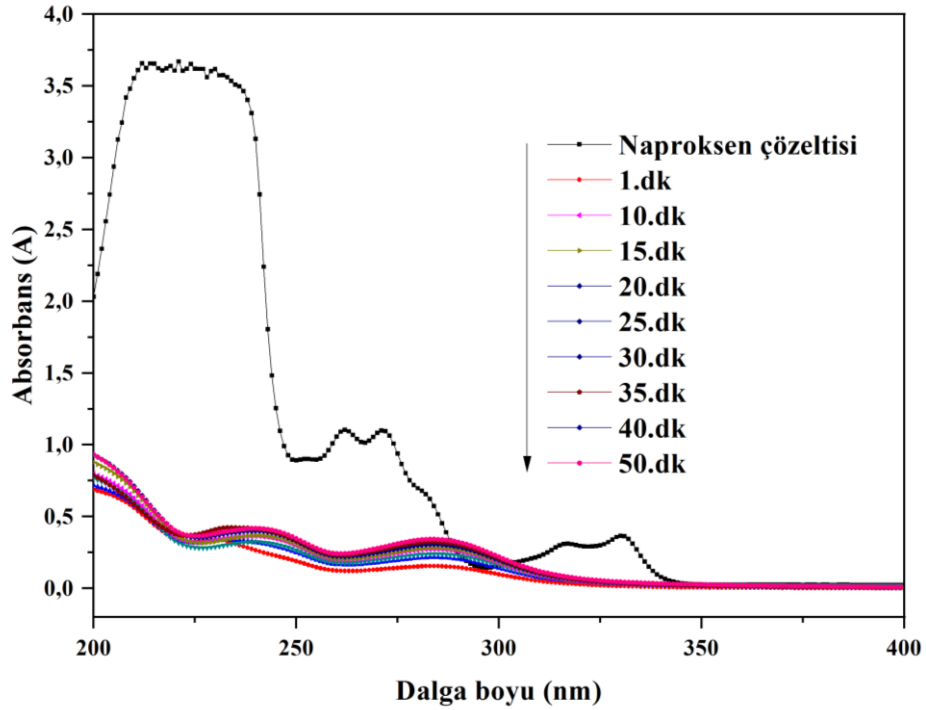


a)

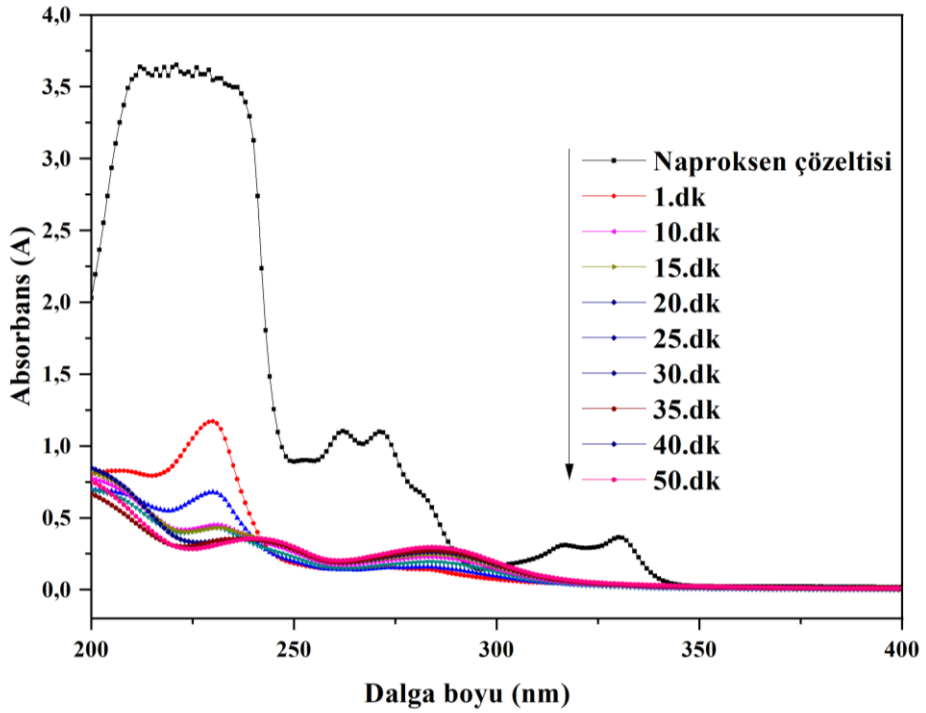


b)

Şekil 5.33. PEDOT/SnO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi



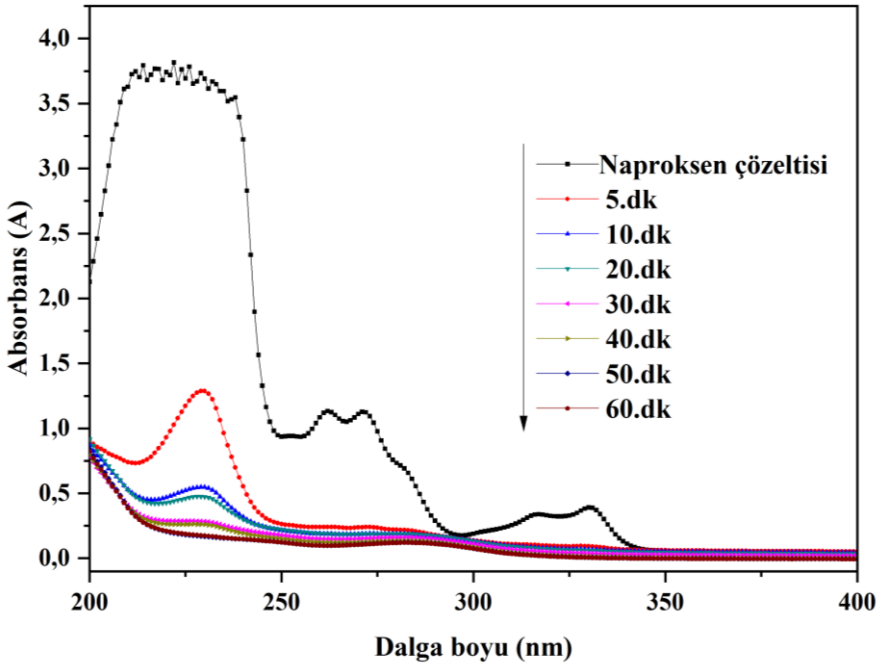
a)



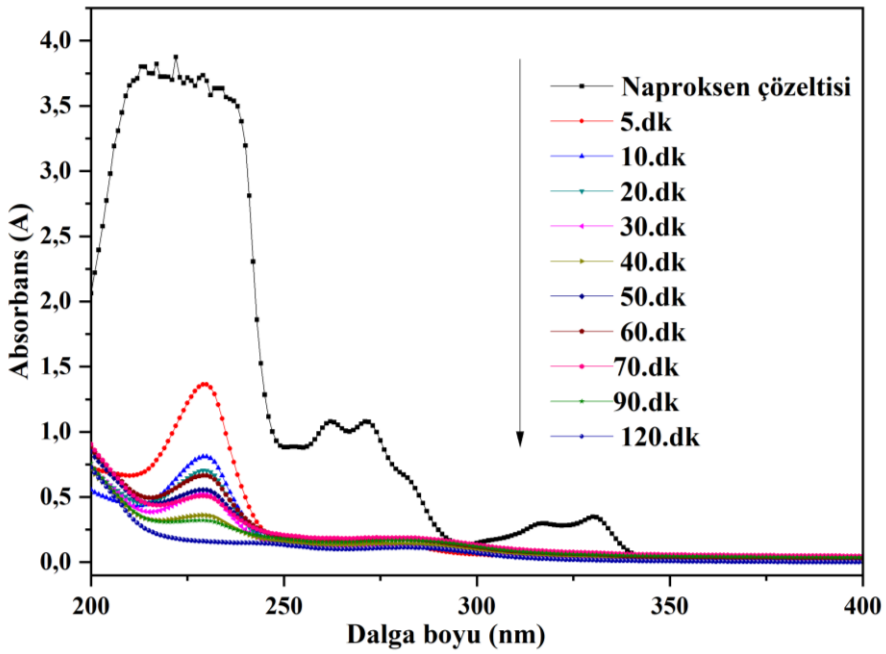
b)

Şekil 5.34. PEDOT/WO_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

Sonrasında Co-polimer ve Co (PANI/PEDOT) / metal oksit (Fe_2O_3, ZrO_2, WO_3, NiO, SnO_2)içeren polimerik nanokompozitler kullanılarak naproksen ilaç etlen maddesinin UV ışıması altında fotokatalitik degradasyonu ve absorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

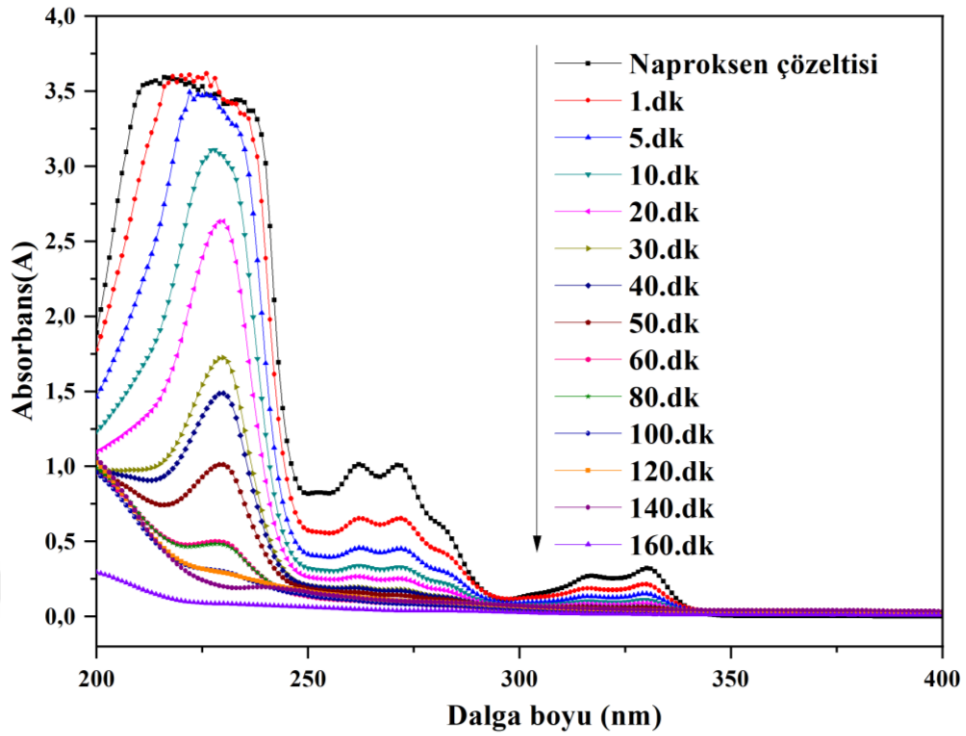


a)

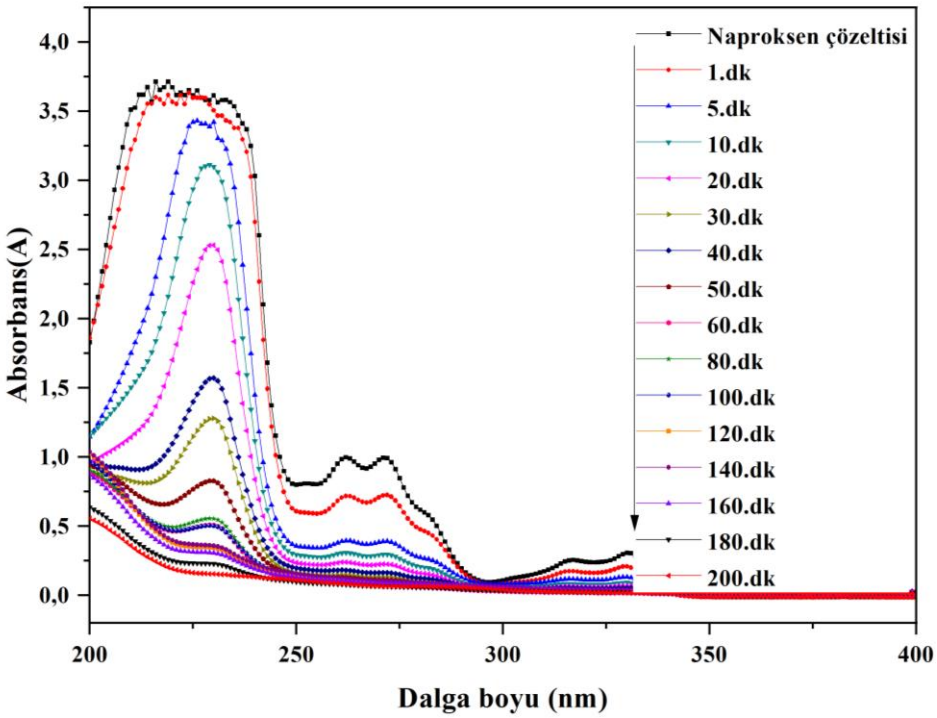


b)

Şekil 5.35. Co-polimer (PANI/PEDOT) ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

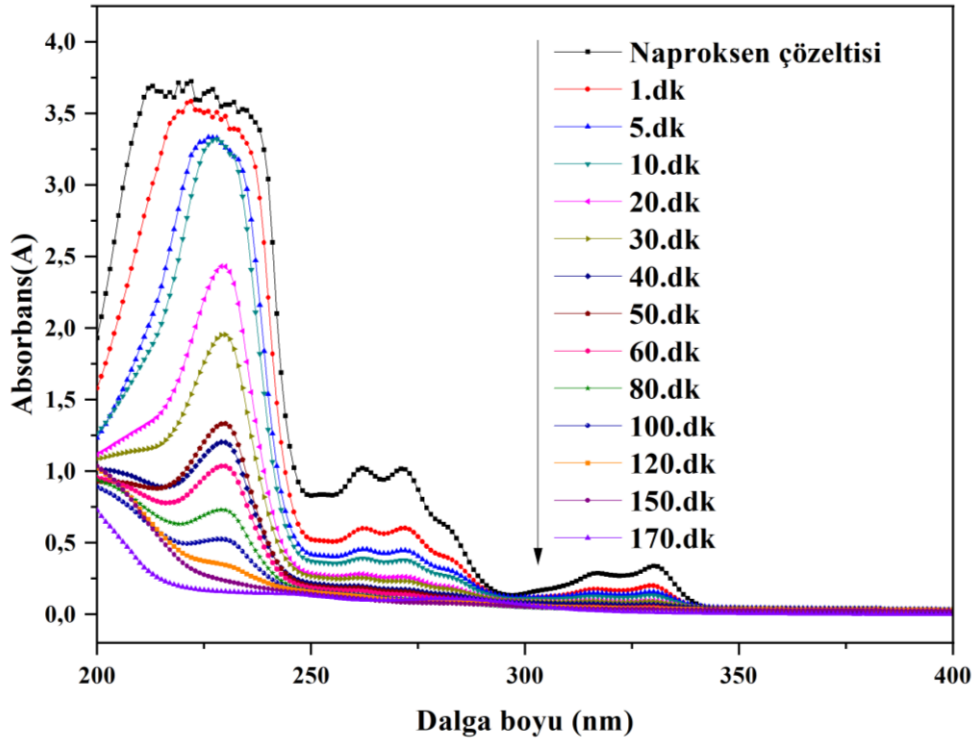


a)

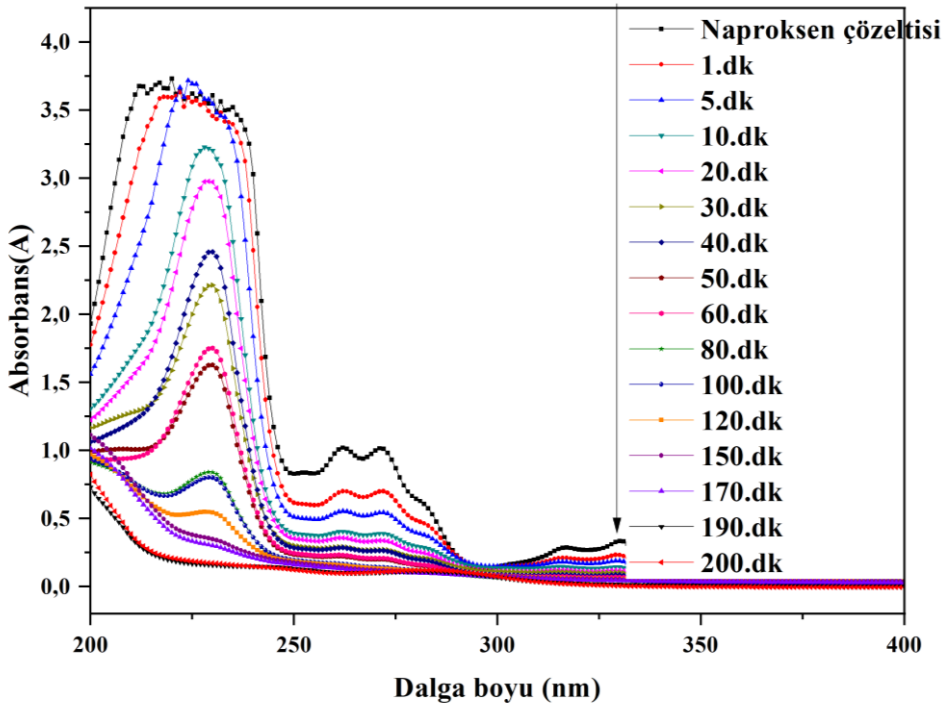


b)

Şekil 5.6. Co-Fe_2O_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

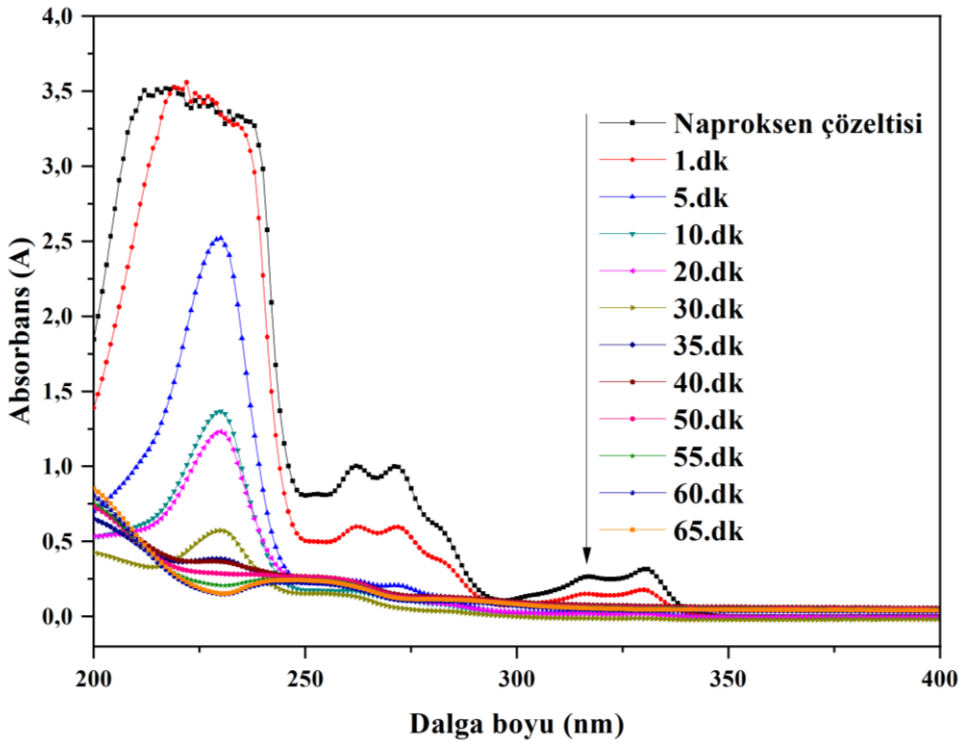


a)

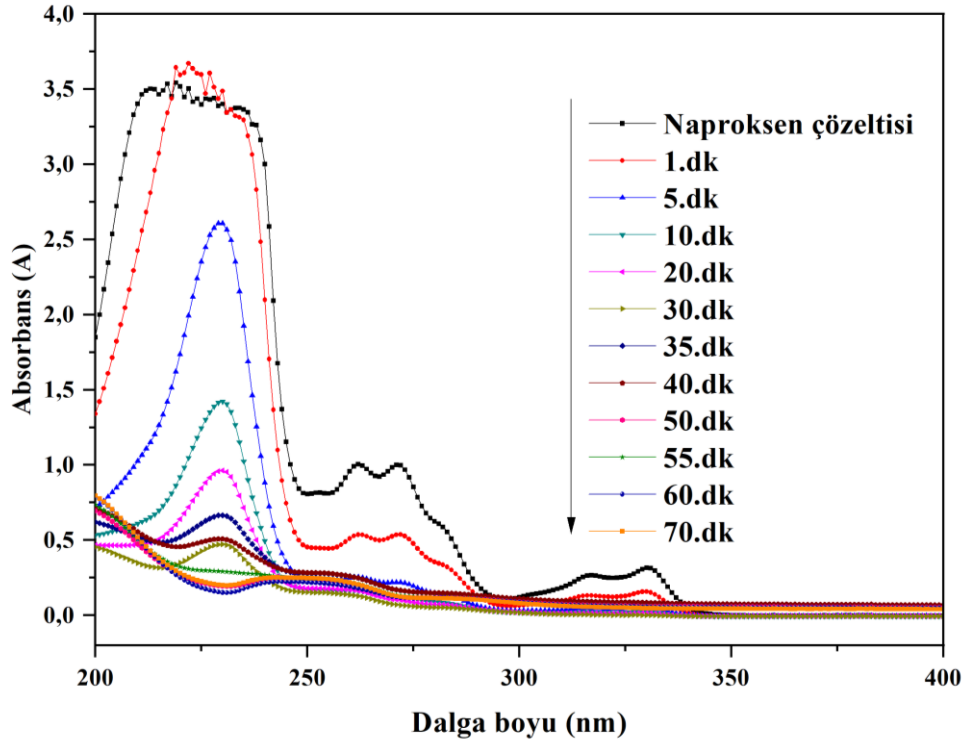


b)

Şekil 5.37. Co-SnO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

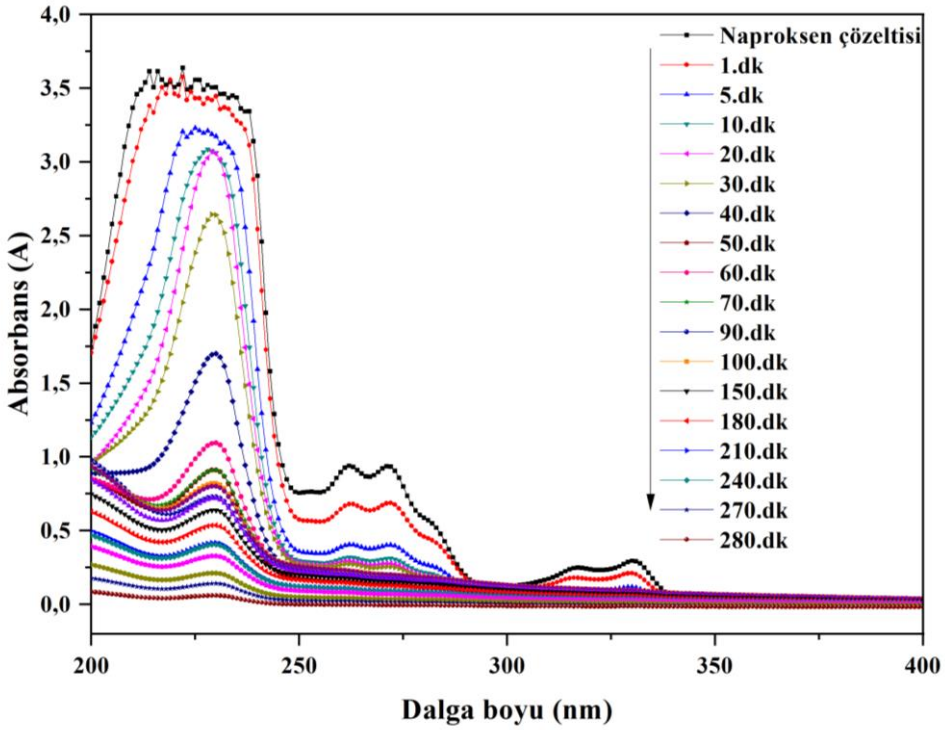


a)

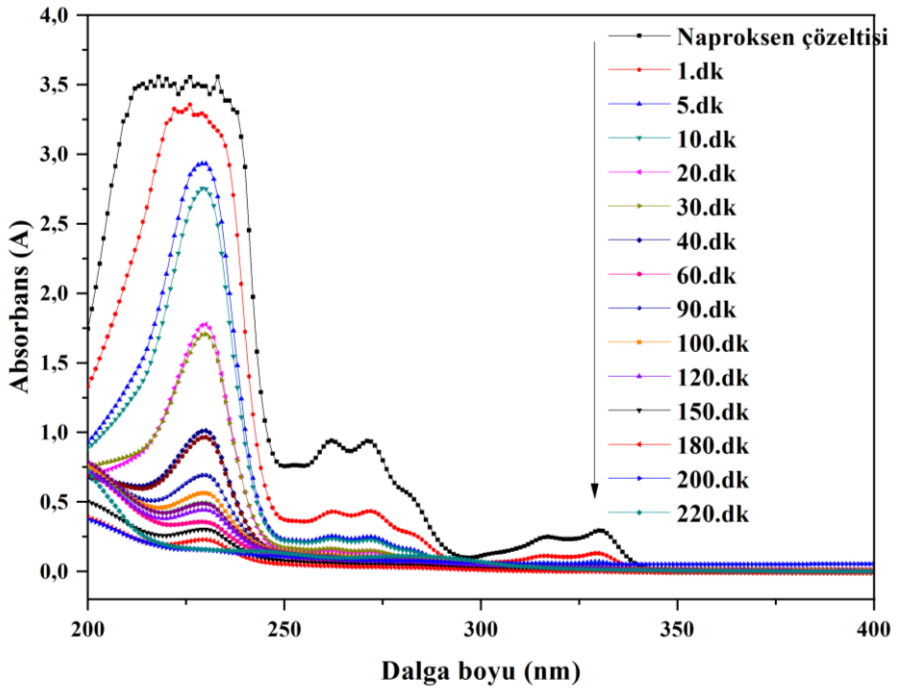


b)

Şekil 5.38. Co-NiO ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi

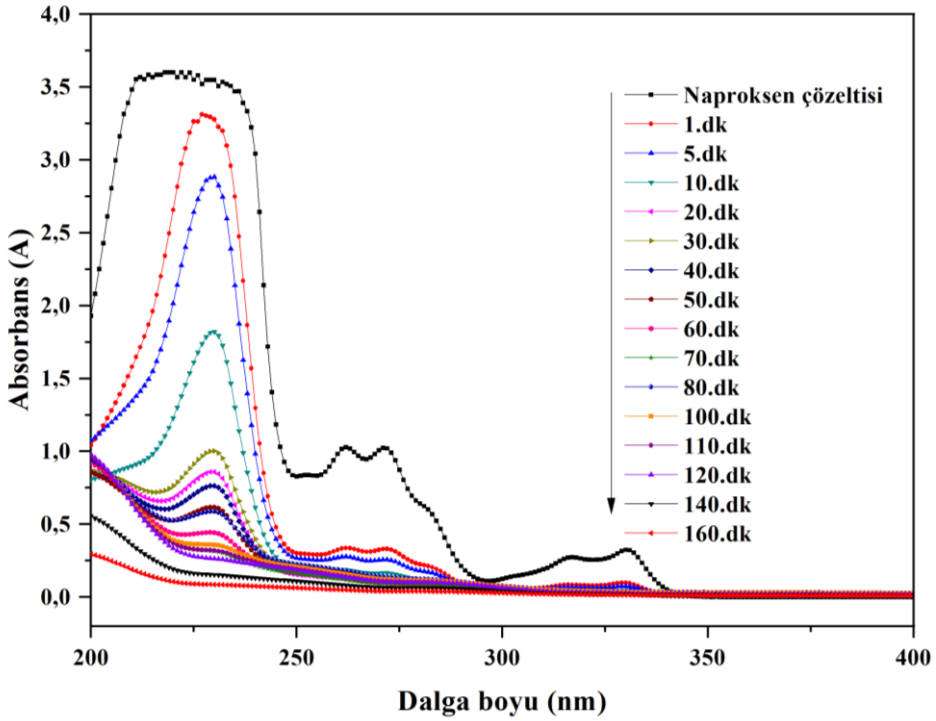


a)

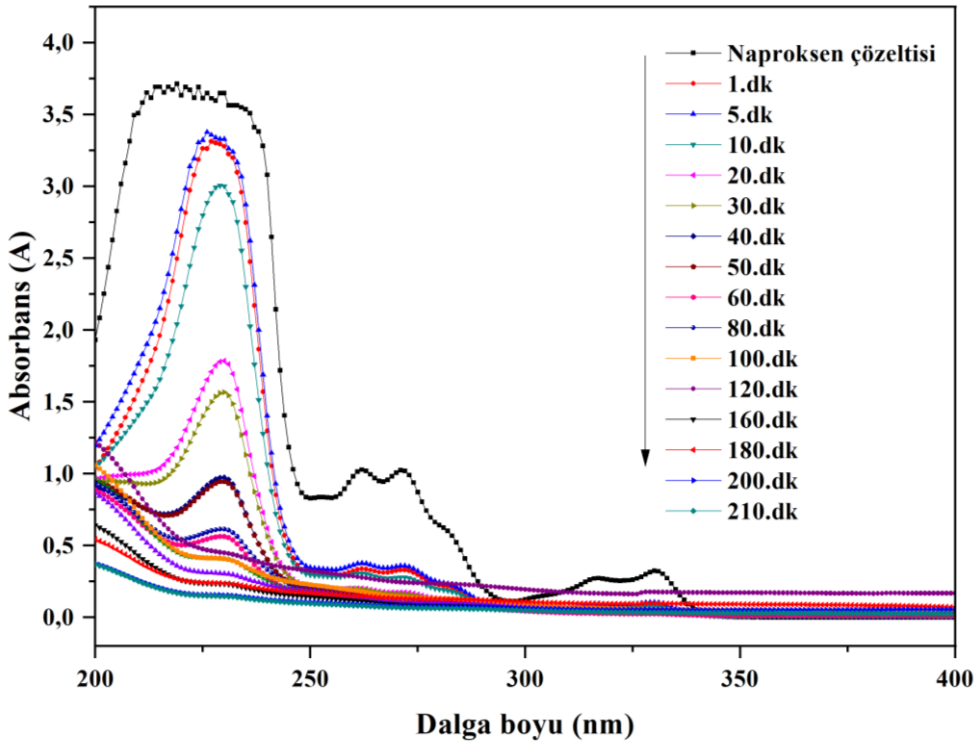


b)

Şekil 5.39. Co-WO_3 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b) ışıksız ortamda naproksen giderimi



a)



b)

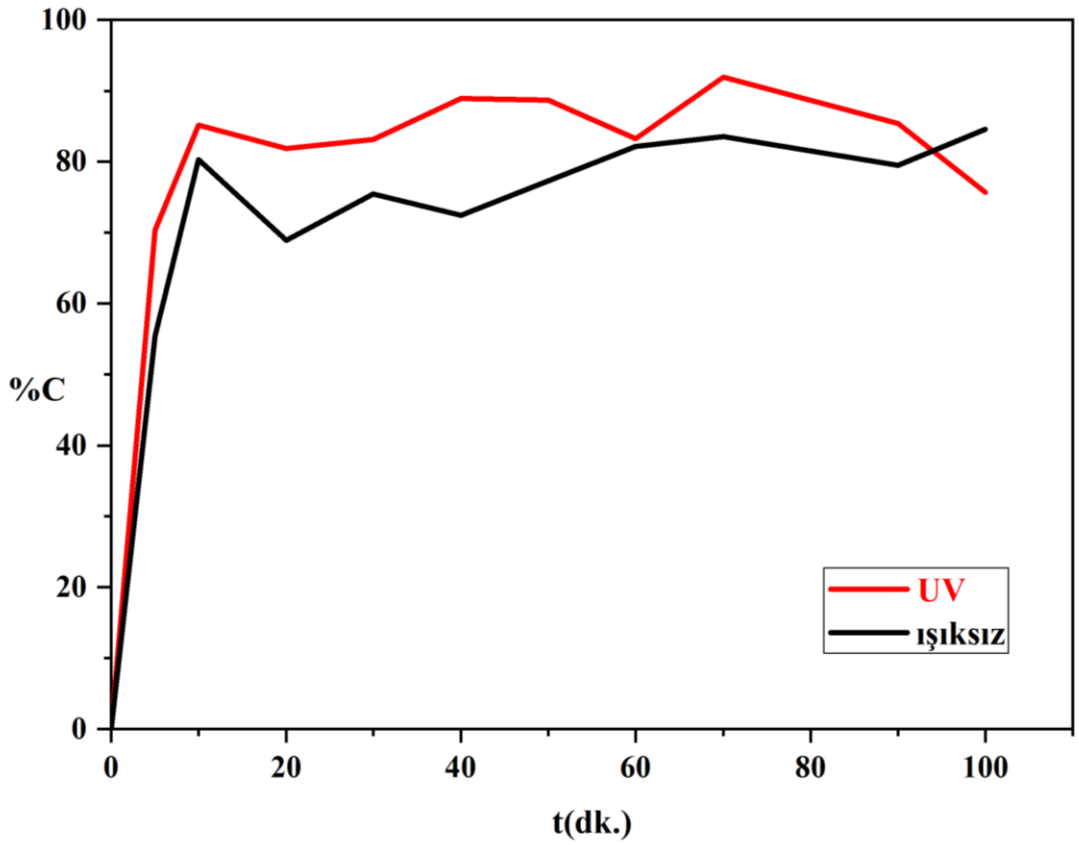
Şekil 5.40. Co-ZrO_2 ile a) UV ışıması altında naproksen giderimi b**)** ışıksız ortamda naproksen giderimi

Fotokatalitik ve adsorpsiyon proseslerinden sonra elde edilen verilerden ne kadar ilaç etken maddesinin gideriminin sağlandığı %C (%Ads) değeri ile hesaplanmıştır (Denklem 5.1). Bunun için,

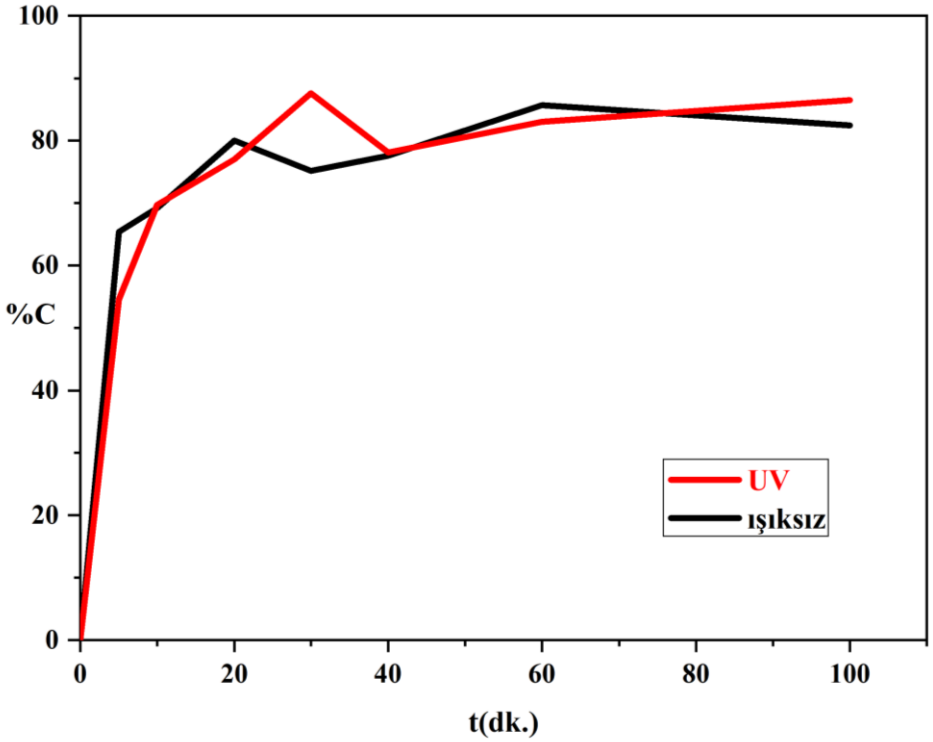
$$\% C = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (5.1)$$

Denklemi kullanılmıştır. Burada, C_0, çözeltinin başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/l); C_t, çözeltinin t anındaki konsantrasyonu (mg/l); % C, adsorplanan madde miktarıdır (Nosrati ve diğ., 2012).

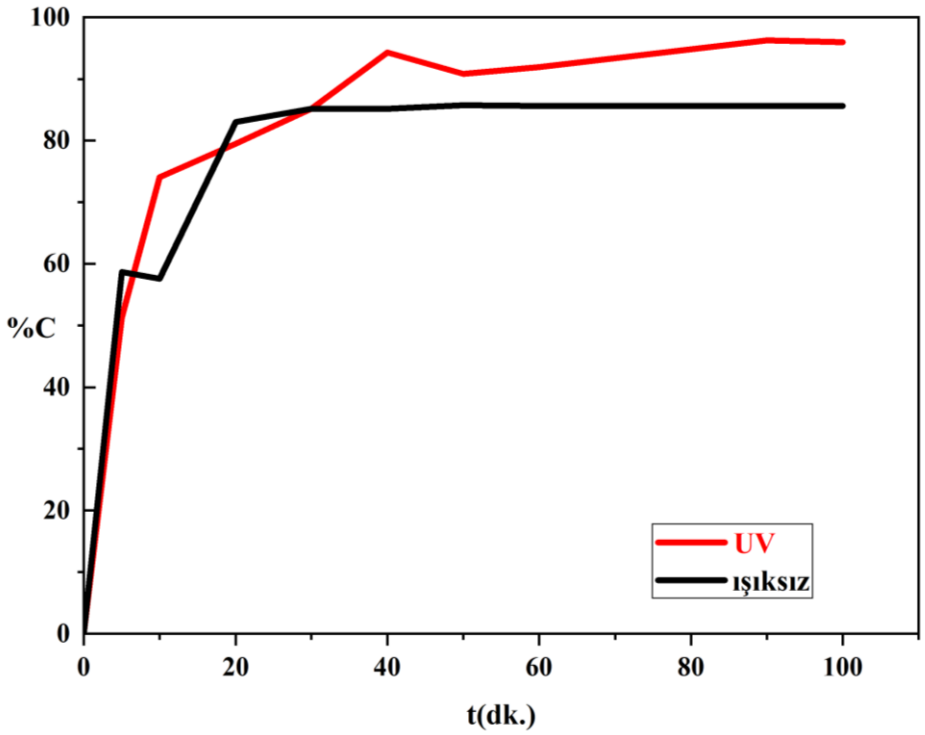
PANI, PANI/metal oksit, PEDOT, PEDOT/metal oksit, Copolimer ve Co-metal oksit kompozitleri kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik ve adsorpsiyon proseslerinden elde edilen sonuçlardan ne kadar ilacın giderildiği aşağıdaki grafiklerle açıklanmaktadır (Şekil 5.41-5.57).



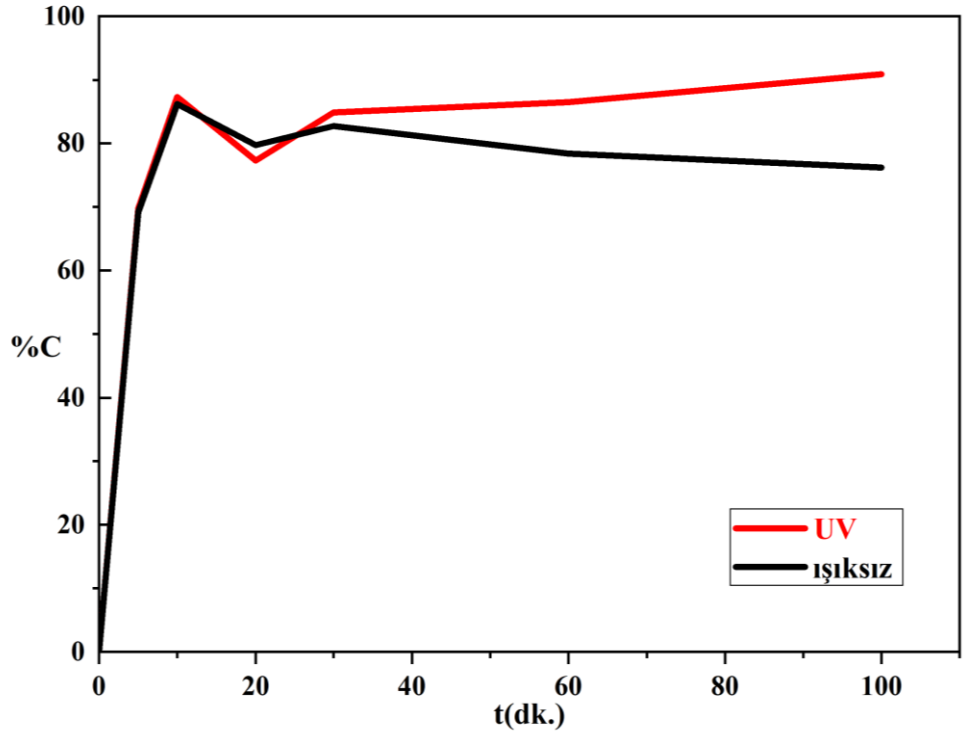
Şekil 5.41 PANI giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafiği



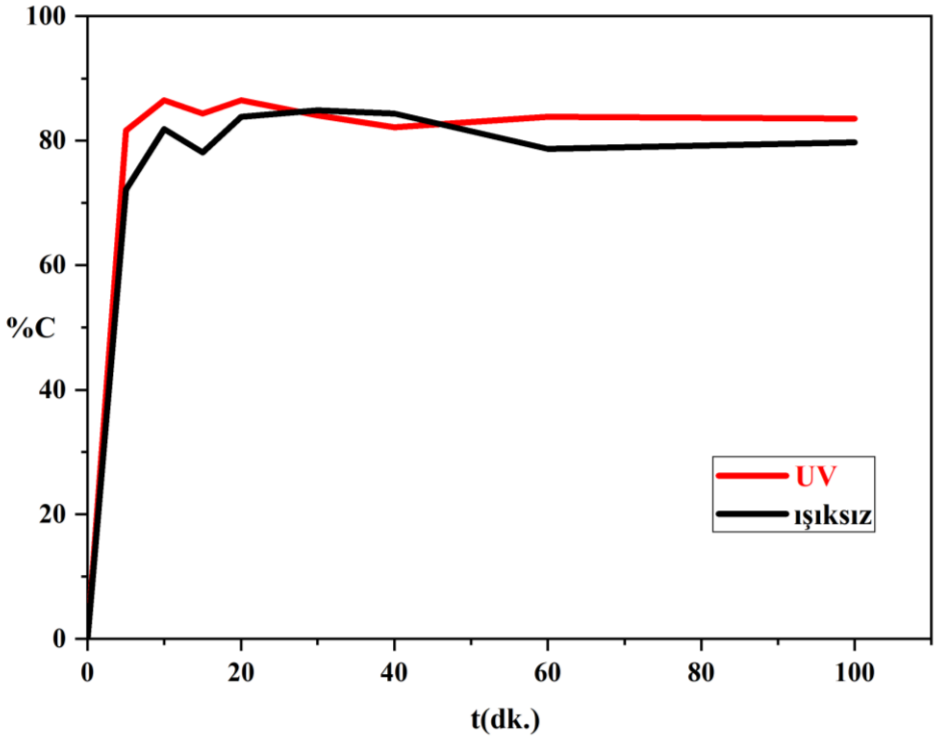
Şekil 5.42. PANI-Fe_2O_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



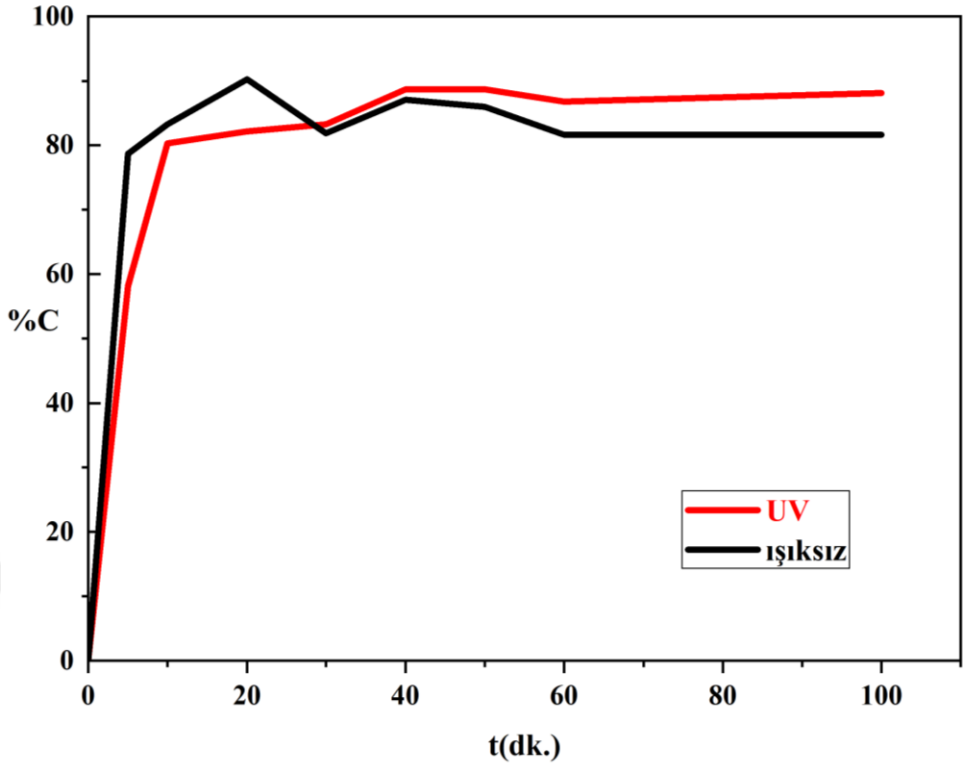
Şekil 5.43. PANI-NiO giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C-t grafikleri



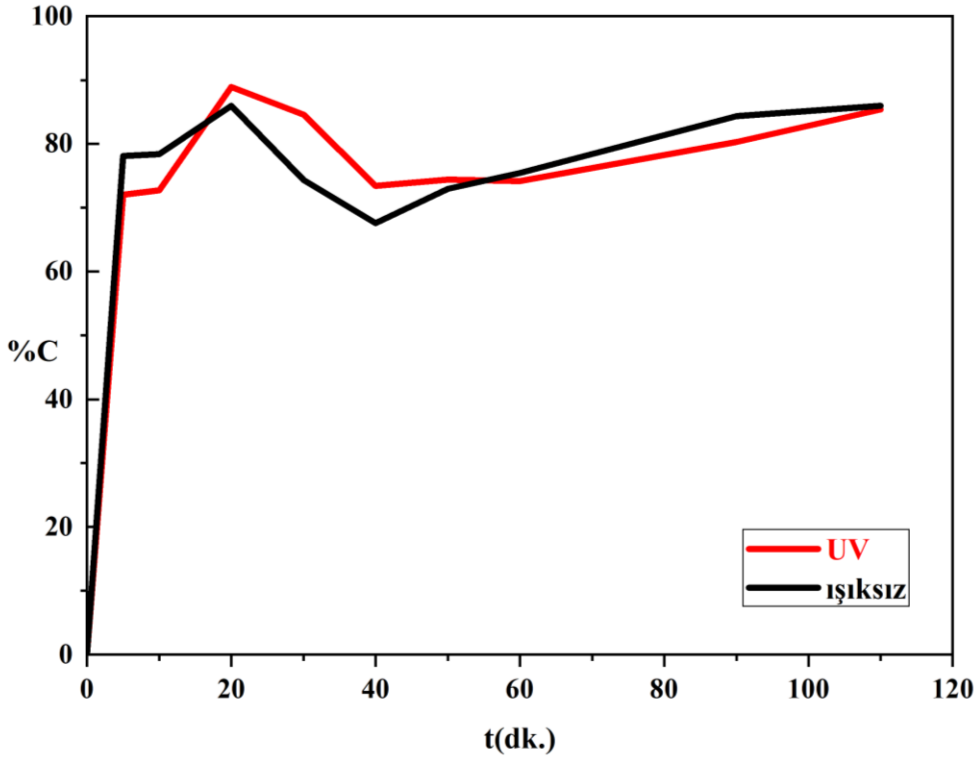
Şekil 5.44. PANI-WO_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



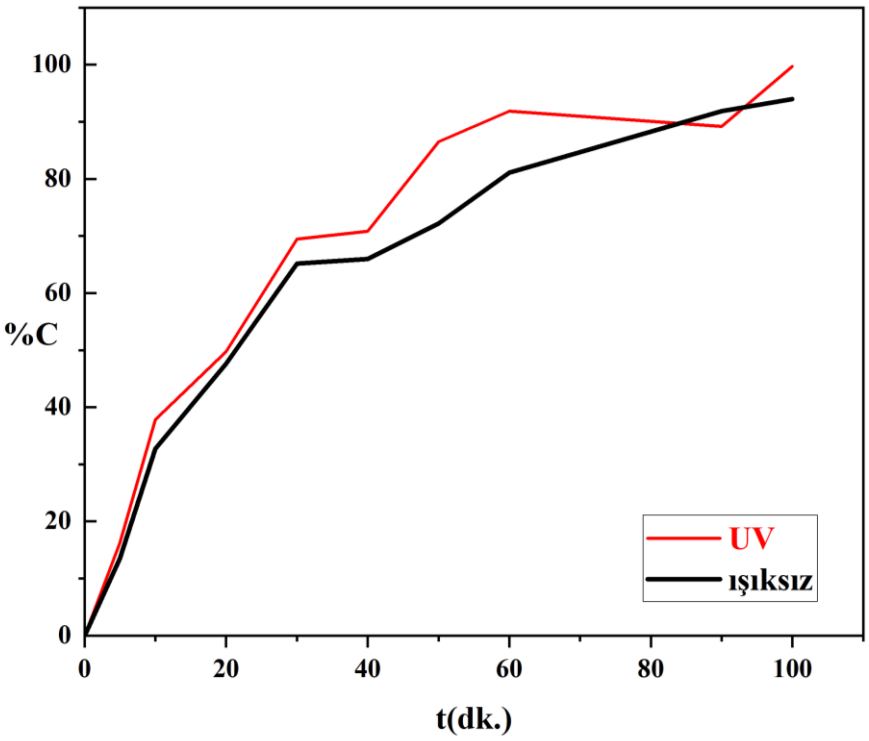
Şekil 5.45. PANI-ZrO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



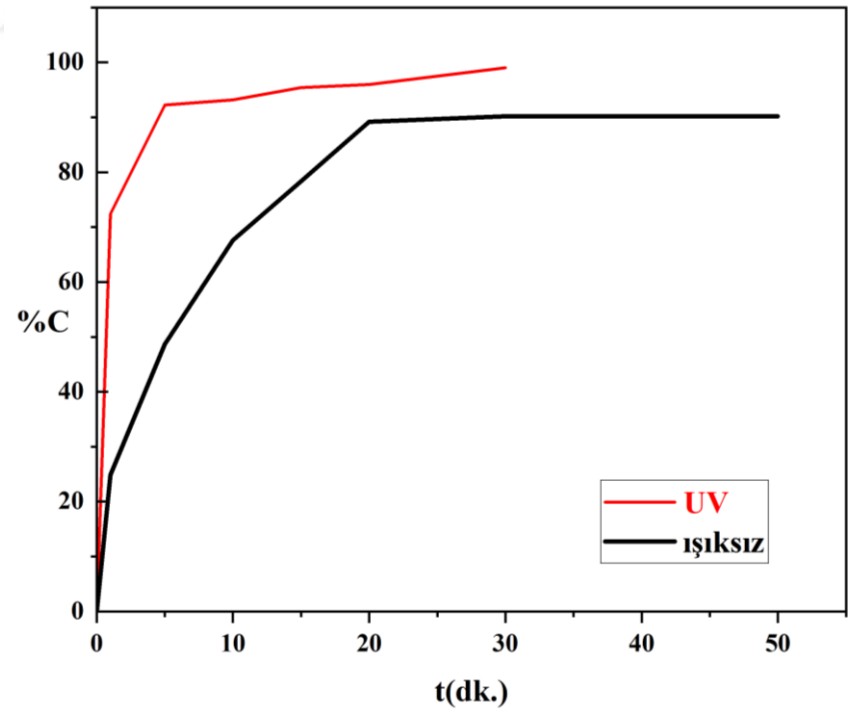
Şekil 5.46. PANI-SnO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



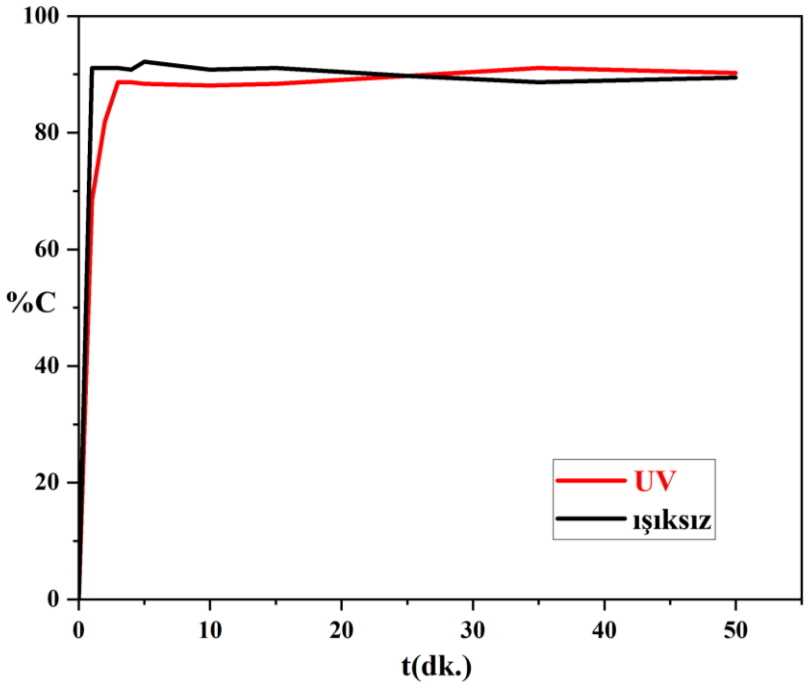
Şekil 5.47. PEDOT giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



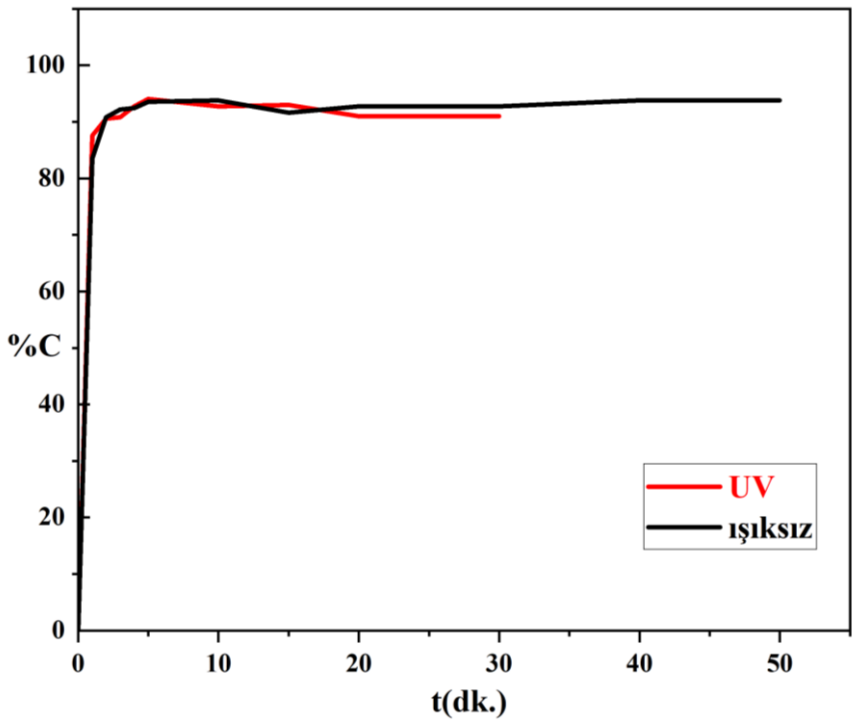
Şekil 5.48. PEDOT-Fe_2O_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



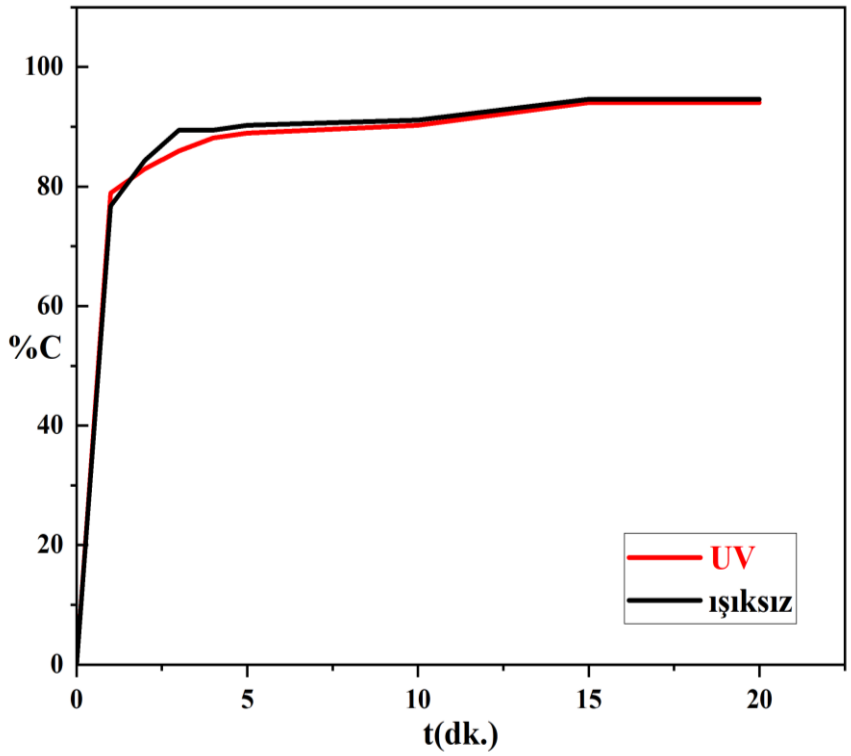
Şekil 5.49. PEDOT-NiO giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



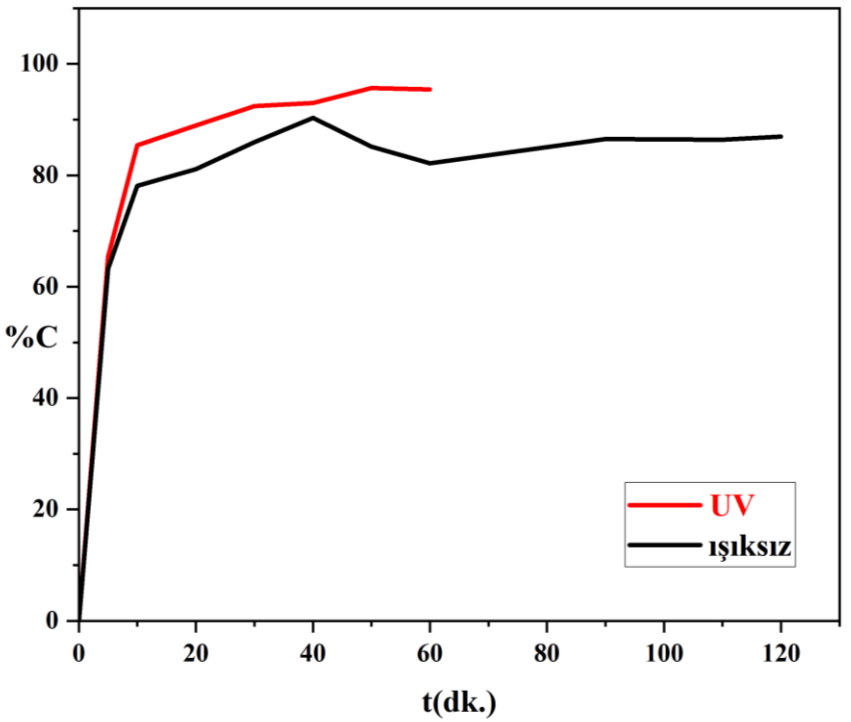
Şekil 5.50. PEDOT-WO_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



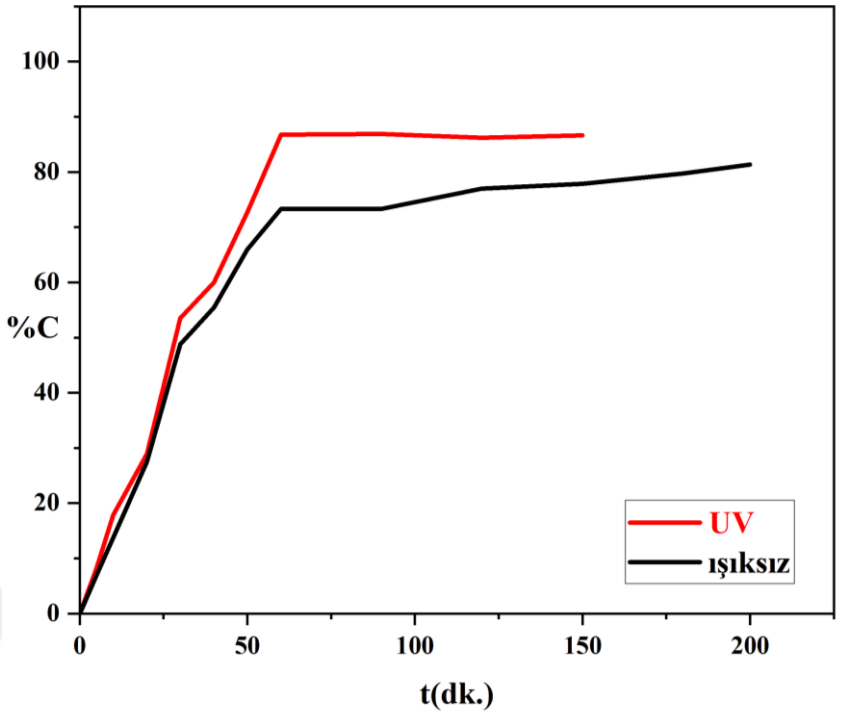
Şekil 5.51. PEDOT-ZrO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



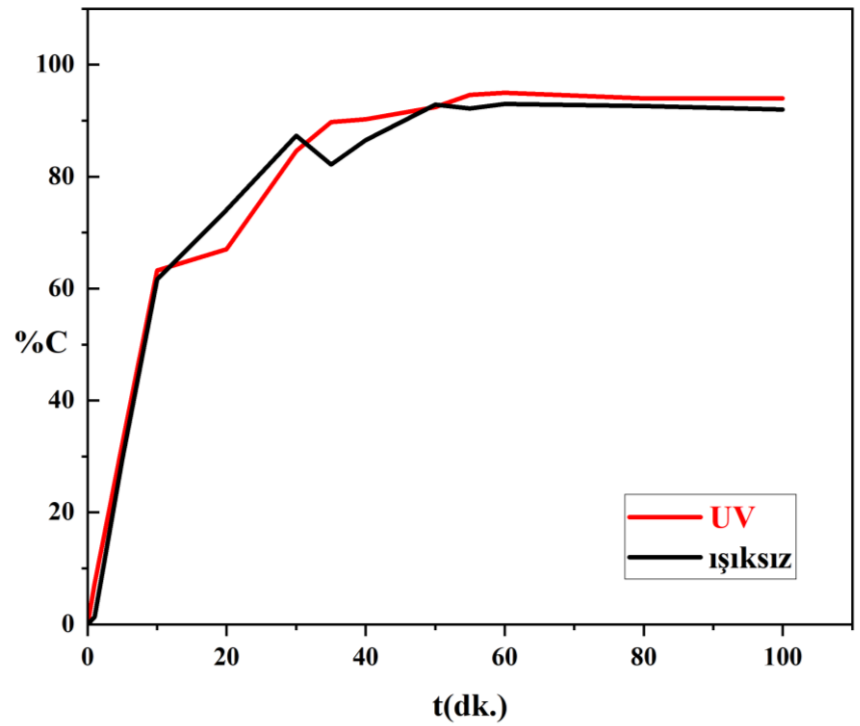
Şekil 5.52. PEDOT-SnO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



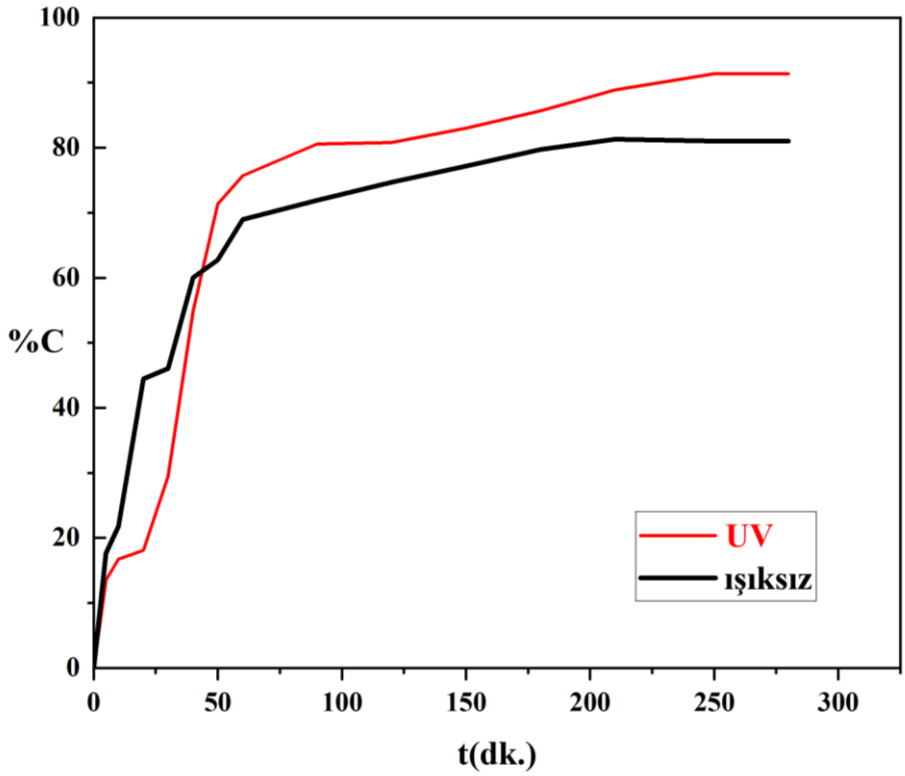
Şekil 5.53. PANI-PEDOT giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



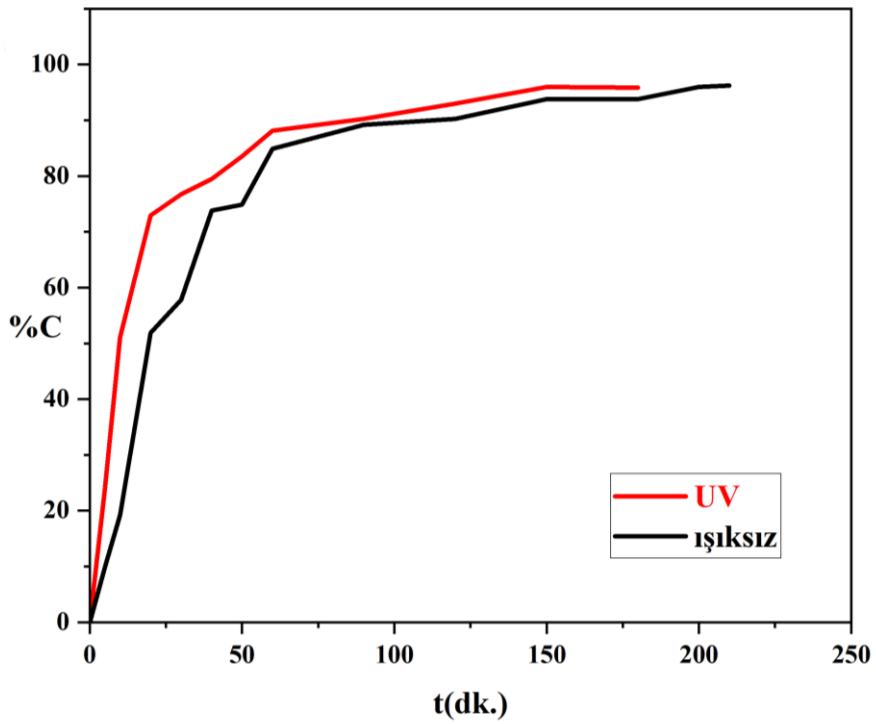
Şekil 5.54. Co-Fe_2O_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



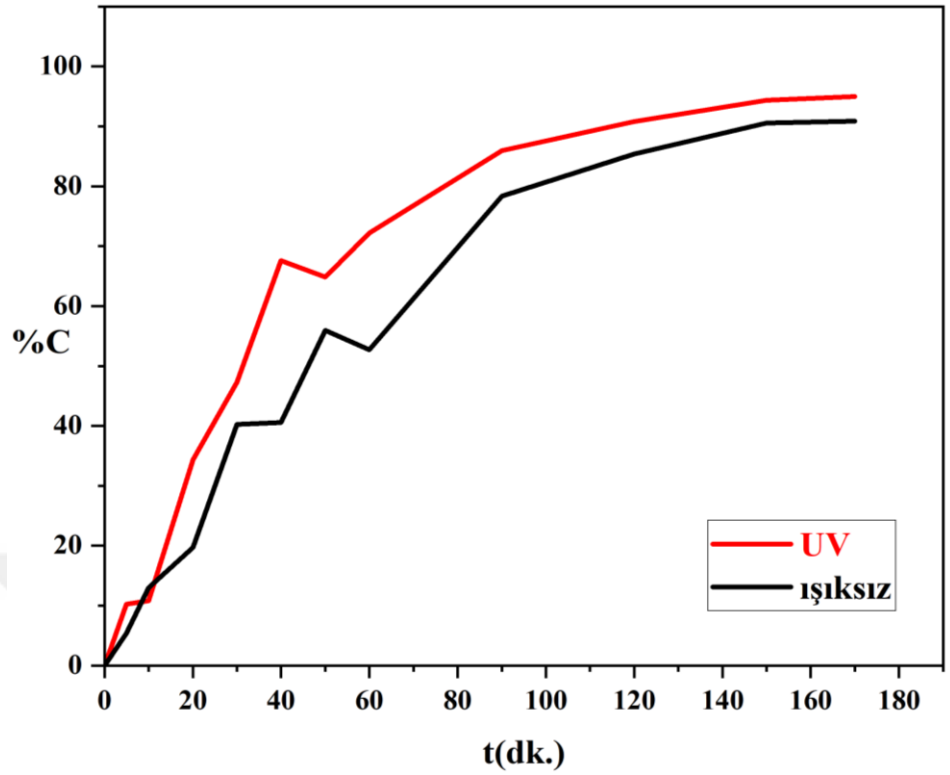
Şekil 5.55. Co-NiO giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



Şekil 5.56. Co-WO_3 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri



Şekil 5.57. Co-ZrO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri

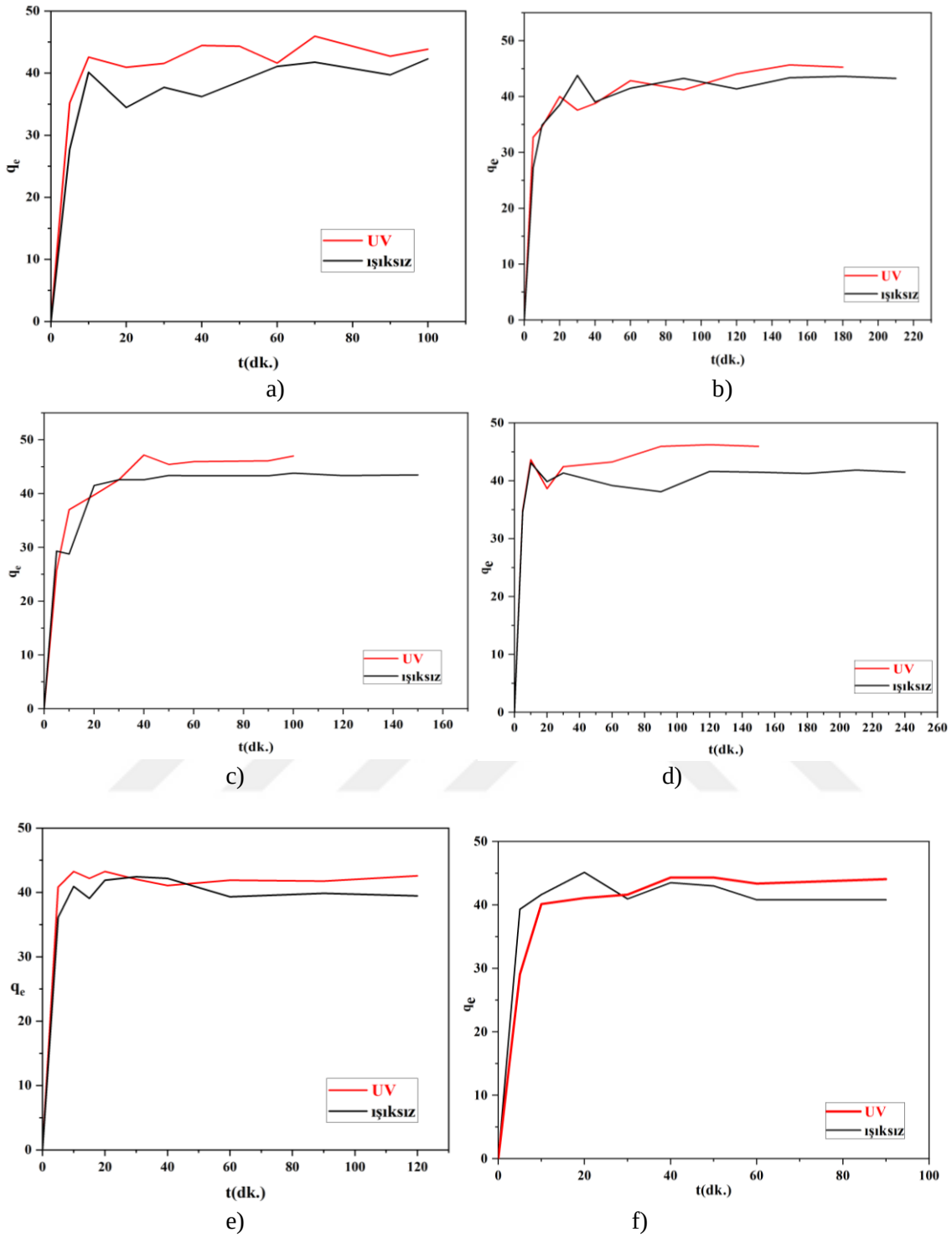


Şekil 5.58. Co-SnO_2 giderimi için UV ışıması altında ve ışıksız ortamda %C -t grafikleri

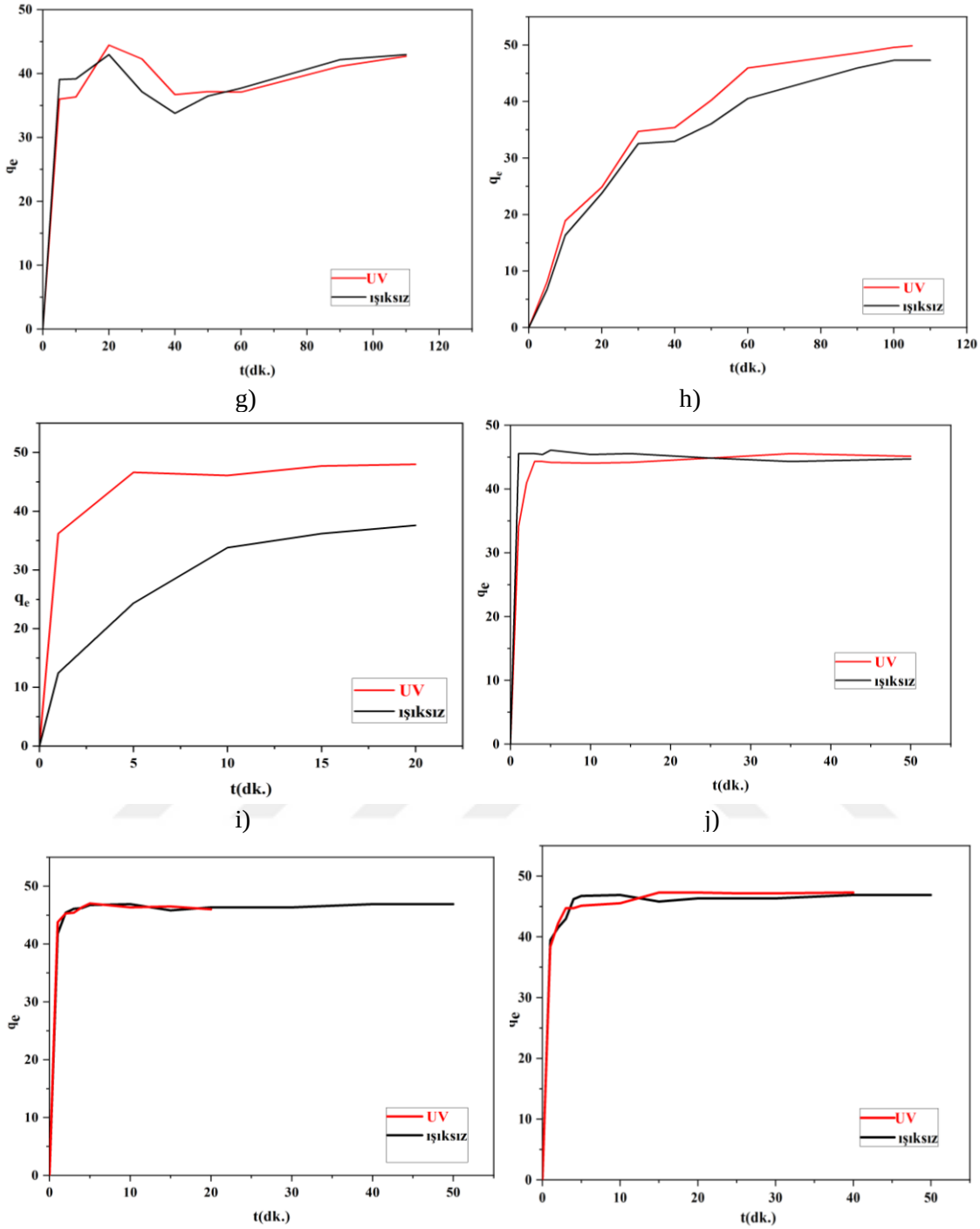
Reaksiyonlar için gram başına adsorplanan madde miktarı yani adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (Denklem 5.2) (Zor ve Budak, 2020);

$$q_e=[(C_0-C_e)\ x\ V]/m \qquad (5.2)$$

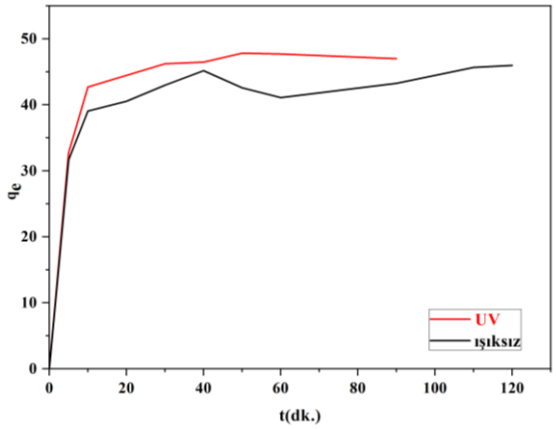
burada, q_e, denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g); C_o, sıvının başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/l); C_e, sıvının dengede anındaki konsantrasyonu (mg/l); V, çözeltinin hacmi(ml) ve m, adsorban madde miktarı (g) dır.



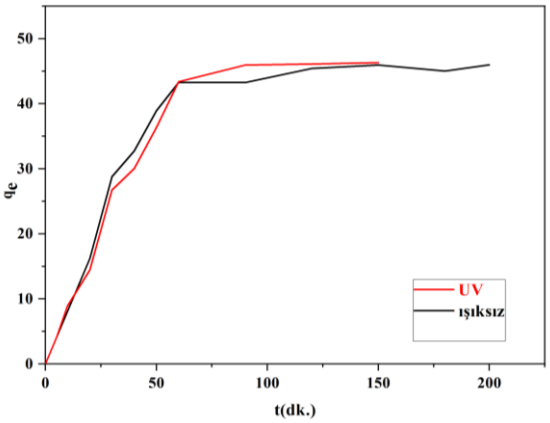
Şekil 5.59. Polimerik nanokompozitler kullanılarak yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri için q_e-t grafikleri a) PANI, b) PANI/Fe_2O_3, c) PANI/NiO, d) PANI/WO_3, e) PANI/ZrO_2, f) PANI/SnO_2, g) PEDOT, h) PEDOT/Fe_2O_3, i) PEDOT/NiO, j) PEDOT/WO_3, k) PEDOT/ZrO_2, l) PEDOT/SnO_2, m) PANI/PEDOT(Co), n) Co-Fe_2O_3, o) Co-NiO, p) Co-WO_3, r) Co-ZrO_2, s) Co-SnO_2.



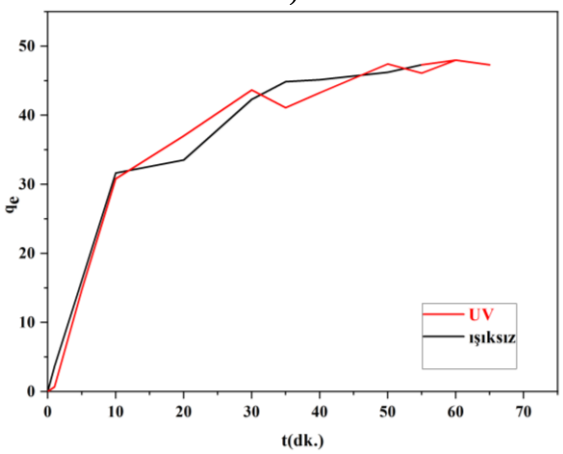
Şekil 5.59. (Devam) Polimerik nanokompozitler kullanılarak yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri için q_e-t grafikleri a) PANI, b) PANI/Fe_2O_3, c) PANI/NiO, d) PANI/WO_3, e) PANI/ZrO_2, f) PANI/SnO_2, g) PEDOT, h) PEDOT/Fe_2O_3, i) PEDOT/NiO, j) PEDOT/WO_3, k) PEDOT/ZrO_2, l) PEDOT/SnO_2, m) PANI/PEDOT(Co), n) Co-Fe_2O_3, o) Co-NiO, p) Co-WO_3, r) Co-ZrO_2, s) Co-SnO_2.



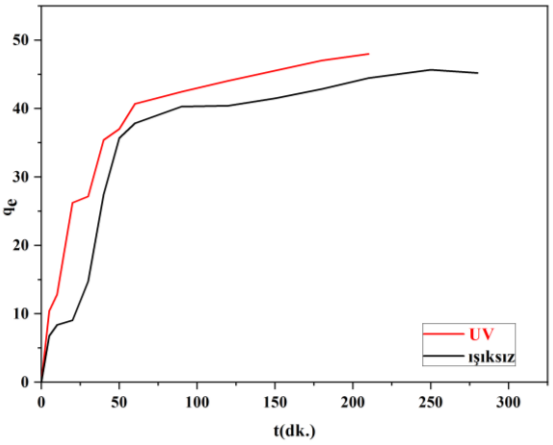
m)



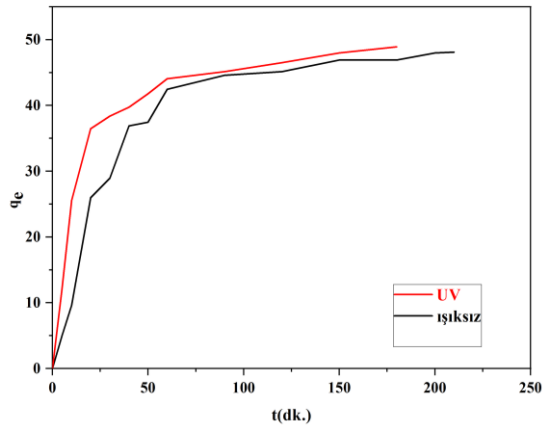
n)



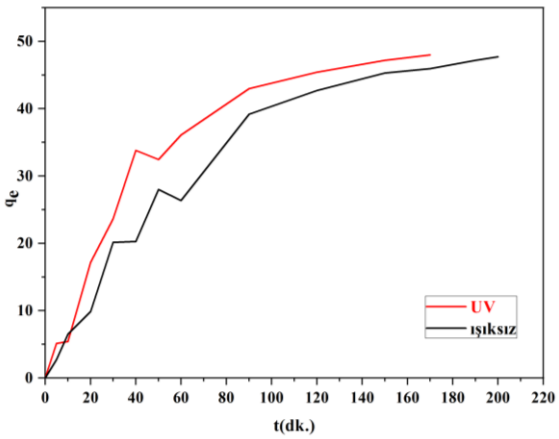
o)



p)



r)



s)

Şekil 5.59. (Devam) Polimerik nanokompozitler kullanılarak yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri için q_e-t grafikleri a) PANI, b) PANI/Fe_2O_3, c) PANI/NiO, d) PANI/WO_3, e) PANI/ZrO_2, f) PANI/SnO_2, g) PEDOT, h) PEDOT/Fe_2O_3, i) PEDOT/NiO, j) PEDOT/WO_3, k) PEDOT/ZrO_2, l) PEDOT/SnO_2, m) PANI/PEDOT(Co), n) Co-Fe_2O_3, o) Co-NiO, p) Co-WO_3, r) Co-ZrO_2, s) Co-SnO_2

Tablo 5.5. Sentezlenen polimerik nanaokompozitler için %giderim ve giderim süreleri

Katalizör	Işıksız ortamda (adsorpsiyon)		UV altında (fotokatalitik)		Giderim değerine UV ışığın etkisi (Denklem 5.3)
	%C	t (dk.)	%C	t (dk.)	
PANI	84	100	85	100	%1,17
PANI/Fe_2O_3	86	100	86	100	-
PANI/NiO	85	100	95	100	%10,52
PANI/WO_3	76	100	90	100	%15,55
PANI/ZrO_2	80	100	84	100	%4,76
PANI/SnO_2	81	100	88	100	%7,95
PEDOT	85	20	85	20	-
PEDOT/Fe_2O_3	47	20	49	20	%4,08
PEDOT/NiO	89	20	99	20	%10,10
PEDOT/WO_3	89	20	89	20	-
PEDOT/ZrO_2	88	20	90	20	%2,22
PEDOT/SnO_2	92	20	94	20	%2,12
PANI/PEDOT(Co)	80	100	95	100	%15,78
Co/Fe_2O_3	70	100	86	100	%18,60
Co /NiO	92	100	94	100	%2,12
Co /WO_3	68	100	75	100	%9,33
Co /ZrO_2	79	100	85	100	%7,05
Co /SnO_2	52	100	72	100	%27,77

Tablo 5.5'de görüldüğü gibi PANI polimerik nanokompoziti hem fotokatalizör hem de adsorban olarak tercih edilen ilaç etken maddesi olan naproksenin gideriminde etkinlik sağlamıştır. UV ışıması altında 100. dakikada %85 civarı giderim sağlarken, ışıksız ortamda da 100.dakikada % 84' e yakın giderim sağlanmıştır. Denemelere metal oksit içeren polimerik nanokompozitlerle devam edilmiştir.

PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti UV ışıması altında 100 dakikada %86 giderim sağlamıştır, ışıksız ortamda da aynı şekilde 100. dakikada %85 civarı giderime ulaşılmıştır. Burada fotokatalitik etki görülmemekle birlikte PANI'ye göre pek üstünlük sağlanamamıştır.

PANI/NiO nankompoziti de UV ışıması altında 100. dakikada %95, ışıksız ortamda ise 100. dakikada %85' e yakın giderim sağlamıştır. Burada polimerik nanokompozitin fotokatalitik etkisi açıkça görülmektedir.

PANI/WO_3 polimerik nanokompoziti de 100. dakikada %90 civarı giderim sağlamakla beraber ışıksız ortamda 100. dakikada yaklaşık %76 giderim sağlamıştır. Aynı şekilde burada da fotokatalitik etki mevcuttur.

PANI/ZrO_2 kompoziti UV ışıması altında 100. dakikada %84, ışıksız ortamda ise %80 giderim sağlamıştır. Burada da fotokatalitik etki az da olsa mevcuttur.

PANI/SnO_2 kompoziti UV ışıması altında 100.dakikada %88 civarı giderim yapmış, ışıksız ortamda ise aynı süre zarfında %81'e yakın bir giderim sağlamıştır. Burada da az da olsa fotokatalitik üstünlük sağlamıştır.

Naproksen moleküllerinin uzaklaştırılması, PANI moleküllerinin redoks davranışına veya PANI'nın organiklerin adsorpsiyon yeteneğine bağlı olarak ortaya çıkabilir. PANI yarı iletken polimer matrisine metal oksit ilavesi fotokatalitik ya da adsorpsiyon denemelerinde katkı sağlayarak giderim yapmıştır. PANI zincirleri ile kaplanmış nanopartiküllerinin fotokatalitik denemelerine bakılarak, fotokatalizörün değerlik elektronlarının görünür ışıkla, UV spektrumundan daha düşük enerjiyle uyarılmasına ve ardından organik moleküllerin parçalanması için gerekli aktif radikallerin daha kolay üretilmesine neden olduğu sonucuna varılmaktadır (Reddy ve diğ., 2018). Fotokatalitik aktivite esas olarak yüksek kristallik, oksijen boşluğu sayısı, daha geniş yüzey alanı, daha büyük gözenek hacmi ve daha az kristal boyutu nedeniyle bant boşluk enerjisinde azalmaya neden olan bir prosestir. ZrO_2 'nin geniş band boşluk enerjisi NPX giderimi için elektron transferini zorlaştırarak fotokatalitik etkiyi azaltmıştır (Ho ve McKay, 1999; Revellame ve diğ., 2020). Geniş ve kontrol edilebilir yasak enerji aralığına sahip olmasına

rağmen ilaç etken maddesinin fotokatalitik degredasyonunda etkili olmuştur sade PANI'ye göre bazı polimerik nanokompozitlerde üstünlük sağlanmıştır.

PANI iletken polimeri içeren yarı iletkenli polimerik nanokompozitlerden sonra PEDOT iletken polimerini içeren kompozitlerin fotokatalitik ve adsorbsiyon denemelerine geçilmiştir.

PEDOT, UV ışıması altında 100. dakikada %85 civarı giderim sağlamış ışıksız ortamda da aynı süre zarfında aynı giderimde kalmıştır.

PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti, UV ışımasında 100. dakikada %100 giderim sağlamakla beraber, ışıksız ortamda da 100.dakikada %94 civarı giderim sağlamıştır. PEDOT içeren diğer fotokatalizörler çok kısa sürede giderim sağladığı için karşılaştırma yapmak adına 20 dakikalık zaman dilimi baz alınmıştır. Buna göre; PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti, UV ışımasında 20. dakikada ancak %49 giderim sağlamış, ışıksız ortamda ise 20 dakikada %47 giderim sağlamıştır.

PEDOT/NiO kompoziti hem ışıklı ortamda 20.dakikada %99 'a yakın giderim sağlayarak en etkin fotokatalizör olmuştur. Işıksız ortamda 20 dakikada %89 giderim sağlamıştır bu da oldukça iyi bir adsorban olduğunun kanıtlamıştır.

PEDOT/WO_3, hem ışıklı hem de ışıksız ortamda 20.dakikada %89 giderim sağlayarak iyi bir adsorban ve fotokatalizör olduğunu kanıtlamıştır. Fakat burada UV ışığın etkisi fazla gözlemlenenemiştir.

PEDOT/ZrO_2 kompoziti, UV ışıması altında, 20. dakikada %90, ışıksız ortamda da 20. dakikada %90 giderim sağlamıştır. Bu da PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompozitinin iyi bir fotokatalizör olduğunun kanıtıdır. Aynı şekilde adsorban özelliği de mevcuttur.

PEDOT/SnO_2, UV ışımasında 20.dakikada %94 giderim sağlarken, ışıksız ortamda 20.dakikada aynı giderim sağlamıştır. Burada fotokatalitik etkinlik ve adsorban özellik iyi olmasına rağmen UV ışığı üstünlük sağlamamıştır.

Sonrasında PANI ve PEDOT ‘un iletkenlik özelliklerinin fotokatalitik ve adsorpsiyona etkisini anlayabilmek adına, kimyasal polimerizasyon metotodu ile sentezlenen kopolimerlerin etkinlikleri incelenmiştir.

PANI/PEDOT kopolimerinde fotokatalitik etki PANI ver PEDOT’a göre iyi olsa da metal oksit içeren kopolimerde beklenen etki sağlanamamıştır. PANI/PEDOT kopolimeri UV ışımasında 60. dakikada %95 giderim sağlamakla beraber ışıksız ortamda 100. dakikada %80 giderim sağlamıştır. Yanı PANI polimerik nanokompozitine göre PANI/PEDOT kopolimeri daha etkin bir fotokatalizördür.

Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti UV ışıması altında 100 dakikada %86, ışıksız ortamda aynı süre zarfında%70 giderim sağlamıştır. Burada fotokatalitik etkinlik açıkça görülmektedir.

Co-NiO, UV ışıması altında 100 dakikada %94, ışıksız ortamda aynı süre zarfında %92 giderim sağlamıştır. Hem iyi bir Fotokatalizör hem de iyi bir adsorbandır.

Co-WO_3 polimerik nanokompoziti, 100.dakikada UV ışıması altında %80 giderim sağlarken, ışıksız ortamda aynı sürede %72 giderim sağlamıştır.

Co-ZrO_2’ de, UV ışıması altında 100.dakikada %89, ışıksız ortamda ise %85 giderim sağlamıştır.

Co-SnO_2 polimerik nanokompoziti, 100.dakikada UV ışıması altında %90, ışıksız ortamda ise %85 giderim sağlamıştır.

UV görünür ışığının etkisi aşağıdaki denklem (Denklem 5.3) kullanılarak hesaplandı (Denklem 5.3) (Zor, S. Budak, B., 2020).

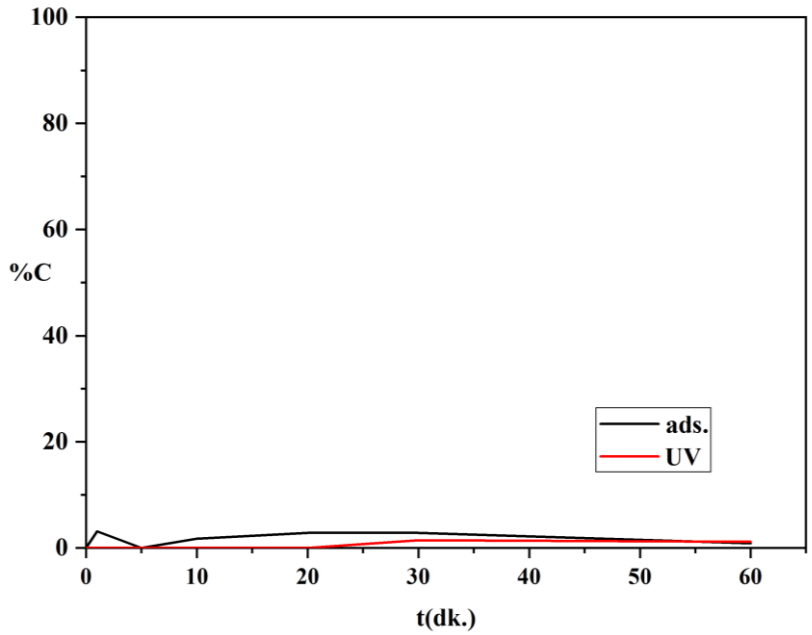
$$UV_{\text{görünür ışık etkisi}} = [(A_{UV}) - (A_{ads})] / (A_{UV})] \times 100 \quad (5.3)$$

$A_{UV,}$ fotokatalitik sonucu elde edilen %C değeri; A_{ads}, ışıksız ortamda elde edilen %C değeridir. Bu denklem kullanılarak her bir fotokatalizör için UV ışığın katkısı hesaplanmış ve veriler Tablo 5.5'de sunulmuştur.

Tablo 5.5’ e göre 100 dakikada naproksenin gideriminde en fazla UV ığının katkısı Co-SnO_2 polimerik nanokompozitinde görülürken, kısa bir sürede naproksenin gideriminde en fazla fotokatalitik etkinlik sağlayan PEDOT-NiO polimerik nanokompozitinde UV ışığının etkisi %10,10’dur.

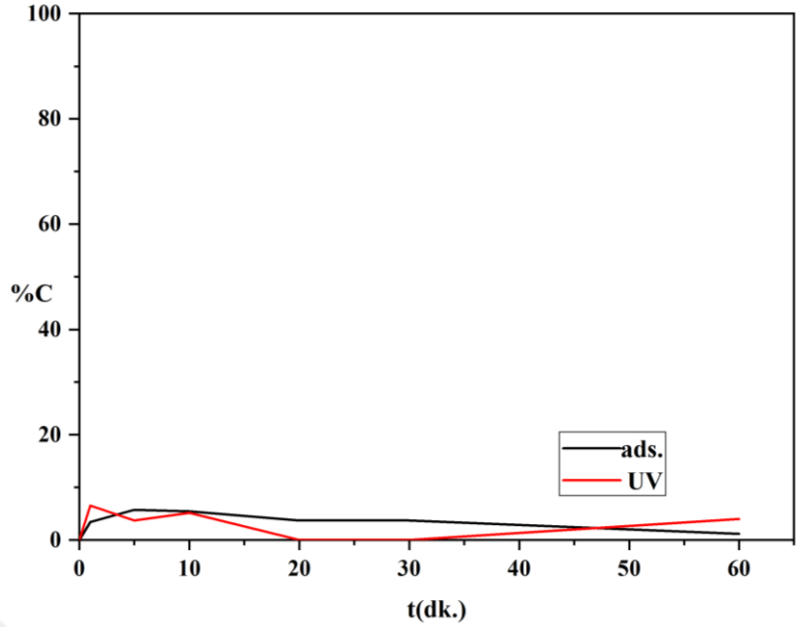
5.9. Saf Nanometal Oksitler İçin Fotokatalitik Aktivite Denemeleri

Saf metal oksitlerin etkisini inceleyebilmek için nano metal oksitlerle UV ışını içeren ve içermeyen koşullarda fotokatalitik denemeleri yapıldı. Şekil 5.60 ‘da metal oksitlerle denemeler yer almaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi her ikisinde de etkinlik sağlanamamıştır. Bu da sentezlenen nano metal oksit içeren polimerik kompozitlerin saf nano metal oksitlere göre fotokatalitik etkinliklerinin oldukça iyi olduğunu gösterir.

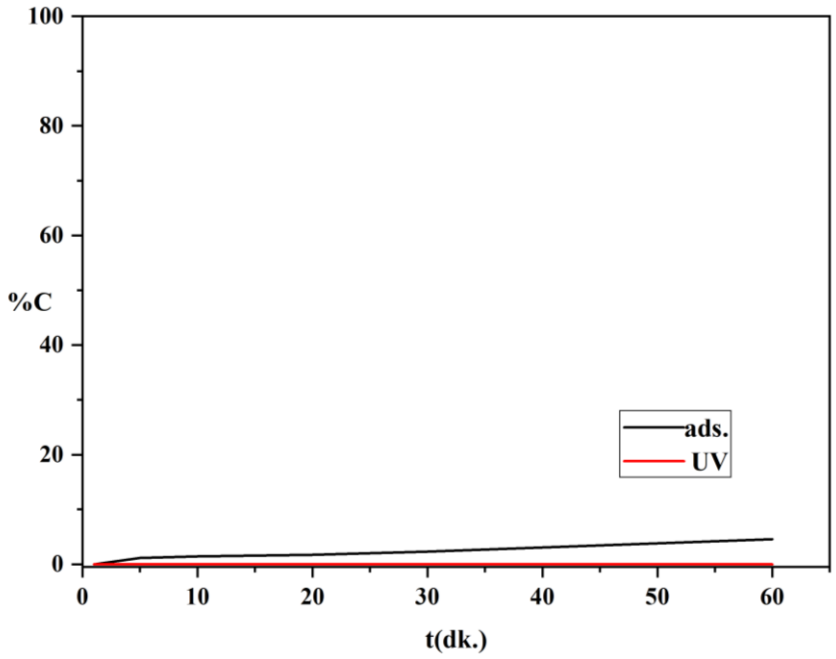


a)

Şekil 5.60. a) Fe_2O_3, b) NiO, c) WO_3 d) ZrO_2, e) SnO_2 nano metal oksitleri ile yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri

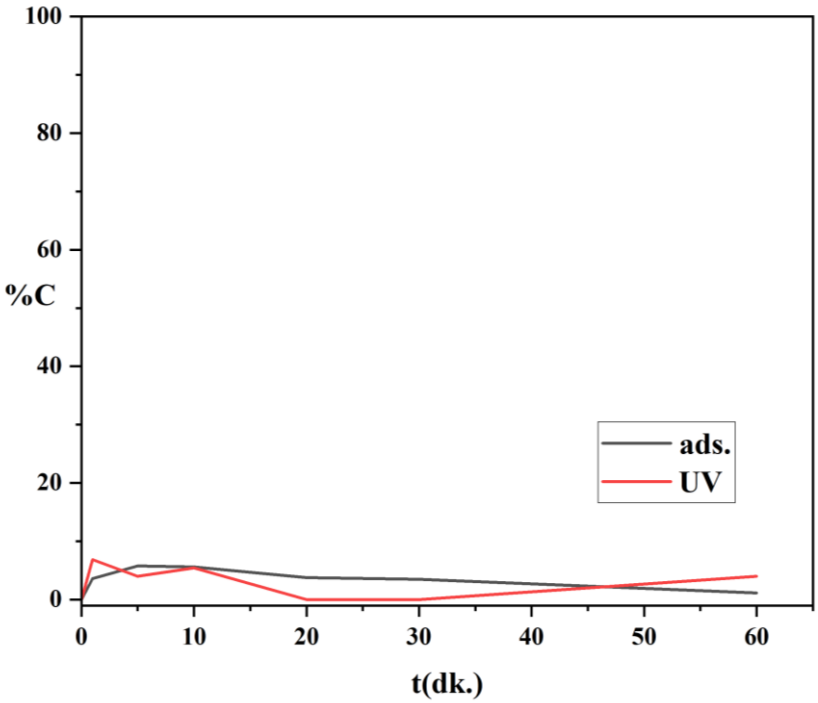


b)

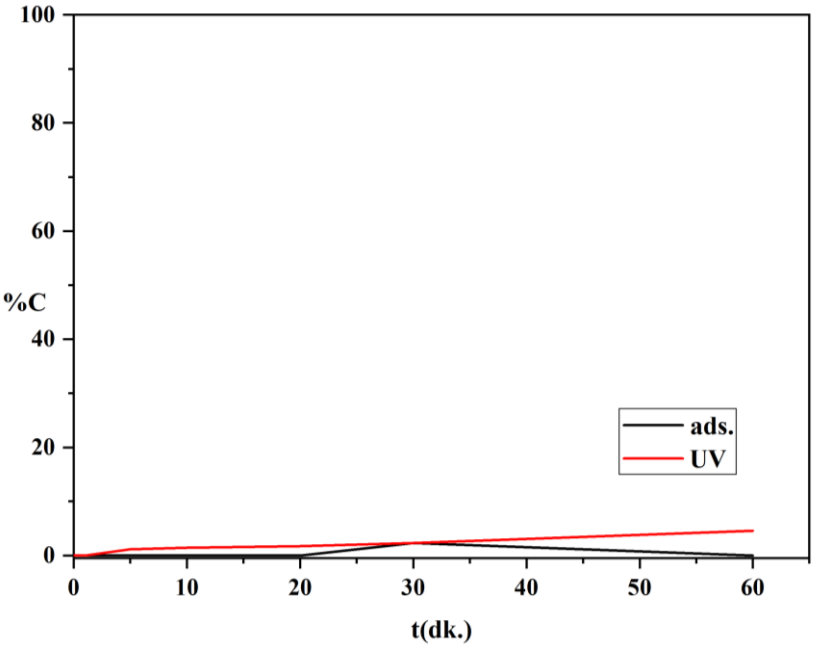


c)

Şekil 5.60. (Devam) a) Fe_2O_3, b) NiO, c) WO_3 d) ZrO_2, e) SnO_2 nano metal oksitleri ile yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri



d)



e)

Şekil 5.60. (Devam) a) Fe_2O_3, b) NiO, c) WO_3 d) ZrO_2, e) SnO_2 nano metal oksitleri ile yapılan fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri

5.10.Fotokatalizörlerle Yapılan Kinetik Çalışmalar

5.10.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik modele uyan tepkimede, reaksiyon maddelerinden biri büyük miktarda olduğunda bu tip reaksiyon gerçekleşir şeklinde bir basitleştirme yapılabilir. Bu basitleştirme, bir türün tipik olarak adsorbandan çok daha düşük konsantrasyonda olduğu adsorpsiyon çalışmalarında özellikle yararlıdır. Yalancı birinci dereceden hız sabiti, konsantrasyonu zamana göre grafiği çizilerek ve eğimi analiz edilmesiyle deneysel verilerden belirlenebilir. Enzim kinetiği ve kirletici adsorpsiyonu dahil olmak üzere çeşitli kimyasal ve biyolojik süreçlerde gözlemlenebilir.

Çalışmamızda $\ln(q_e-q_t)$ 'nin t'ye karşı grafiğinin çizilmesi ile k_1 ve q_e değerleri hesaplandı. Grafiğin eğimi k_1 ve kayma değerlerinden de q_e değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6.' da verilmektedir. Tablo oluşturulurken elde edilen grafiklerden de anlaşılacağı üzere reaksiyonların kinetiği doğrusal bir eğri vermemektedir. Bu da fotokatalitik ve adsorpsiyon denemelerinin reaksiyon kinetiklerinin yalancı birinci derece mertebeye uygun olmadığını göstermektedir.

Yalancı birinci dereceden kinetiğin etkileri hem çevre biliminde hem de ilaç biliminde oldukça önemlidir. Kirleticilerin yüzeylere nasıl tutunduğunu anlayabilmek için önemlidir ve iyileştirme (giderim- degradasyon) stratejilerine rehberlik edebilir. Sözde birinci dereceden modeller uygulayarak, bilim insanları kirleticilerin ortamlardan ne kadar çabuk uzaklaştırılacağını tahmin edebilir. Ayrıca bu kavram ilaçların biyolojik dokulara veya malzemelere tutunmasını anlamaya yardımcı olur ve bu da dozaj miktarlarını ve etkinliğini belirlemeyi sağlar. Genel olarak, bu kinetik modelleme sayesinde hem çevre yönetimi hem de terapötik müdahaleler için etkili stratejiler geliştirme olanağı sağlanabilir (Plazinski ve Plazinska, 2012).

5.10.2. Yalancı İkinci Mertebe Denklem

Yalancı ikinci mertebeden kinetik reaksiyon modeli, özellikle çevre mühendisliği ve kimyasında, adsorpsiyon yoluyla çözeltilerden uzaklaştırılan kirleticilerin davranışını tahmin etmek için kullanıldığı durumlarda önemlidir. Yalancı ikinci derece kinetik

model, hız belirleme adımının, tipik olarak adsorbat ve adsorban alanları olmak üzere iki birim arasındaki etkileşimi içerdiği varsayımıyla karakterize edilir ve adsorpsiyon kapasitesinin yalnızca adsorbatın konsantrasyonundan ziyade bu alanların mevcudiyetine bağlı olduğunu öne sürer. Adsorpsiyon kinetiğini modellemeye yönelik kapsamlı yaklaşımıyla yalancı-ikinci mertebeden kinetik modeli, sudan ve diğer çözeltilerden kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik sistemlerin tasarımı ve optimizasyonunda önemli bir rol oynar (Derylo-Marczewska ve diğ., 2010).

Kinetik veriler yardımıyla ile q_t- t'nin t 'ye karşı grafiği çizildi. Çizilen grafiklerden k_2 ve q_e değerleri yalancı ikinci mertebe kinetik modele göre belirlenmekte olup, hesaplanan kinetik sabitler Tablo 5.7.'de verilmektedir. Grafikler ve tablolar incelendiğinde yalancı ikinci derece kinetik modele göre yapılan çalışmalarda çok büyük korelasyon değerleri sağlanmaktadır. Korelasyon katsayıları baz alındığında reaksiyonların yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

İncelenen tüm sistemler için, kimyasal reaksiyon hız kontrol adımında önemli görünmektedir ve sözde ikinci dereceden kimyasal reaksiyon kinetiği deneysel verilerin en iyi korelasyonunu sağlamıştır, önerilen sözde birinci dereceden model ve intramoleküler difüzyon modelinin verileri bazı reaksiyon periyotları için uymaktadır. Sözde ikinci derece model, incelenen tüm sistemler için en iyi korelasyonu sağlamaktadır (Tejada ve diğ., 2012).

5.10.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Elde edilen kinetik veriler yardımıyla çizilen q_t - $t^{1/2}$ grafiği ile k_i ve R^2 değerleri parçacık içi difüzyon kinetiğine göre belirlenmektedir. q_t - $t^{1/2}$ 'nin grafiklerinden elde edilen kinetik sabitler Tablo 5.8.'de verilmektedir. Çizelge oluşturulurken elde edilen grafiklerden de anlaşılacağı üzere reaksiyonların kinetiği çoğu polimerik nanokompozit için doğrusal bir eğri vermemektedir. C'nin yani kesişme değerinin büyüklüğü, sınır tabakasının kalınlığı hakkında bir fikir verir.

Yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği, her bir metal iyonu için bir adsorpsiyon sahası olduğu varsayımına dayanmaktadır. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği, adsorbanın biyo kütledeki 2 aktif bölgeye adsorbe edildiği varsayımına dayanır. Parçacık içi difüzyon

modeli ise iç gözenekli yapı ve katıdaki gerçek difüzyon yoluyla çözünen madde transferine dayanır, bu da adsorbanın homojen bir yapı kazanmasına neden olur (Khazri ve diğ., 2017).

5.11. Fotokatalitik Bozunma Mekanizması

Polimerik nano-kompozitlerde, bant aralığı enerjisi azalır ve elektronların iletim bandından değerlik bandına geçişi kolaylaşır, böylece fotokatalitik verimlilik artar. PANI ve PANI/metal oksit (Fe_2O_3, NiO, SnO_2, WO_3 ve ZrO_2) polimerik nano-kompozitinin, atık suda kirletici olarak kullanılan naproksen ilaç etken maddesinin görünür (UV-A) ışıkta uzaklaştırılmasındaki fotokatalitik reaksiyonunun mekanizması Şekil 5.61.'de şematik olarak gösterilmiştir.

Fotokatalitik reaksiyon mekanizması, PANI yarı iletken polimeri ve metal oksit nanopartiküller (Fe_2O_3, NiO, SnO_2, WO_3 ve ZrO_2) arasındaki sinerjik etkiye dayanmaktadır. Polimerik kompozit malzemenin yüzeyinde oluşan fotokatalitik degradasyon reaksiyonlarının basamakları (Denklem 5.4-5.9) (Zor ve Budak, 2020):

$$PANI/(MO) + h\nu \rightarrow PANI + (MO)^{+} + e_{CB} \quad (5.4)$$

Metal ksitler (MO: Fe_2O_3, NiO, SnO_2, WO_3 ve ZrO_2)

$$e_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (5.5)$$

$$PANI + (MO) \rightarrow PANI + (MO) + h\nu^{+}_{VB} \quad (5.7)$$

$$h\nu^{+}_{VB} + (H_2O\ H^{+} + OH^{-}) \rightarrow H^{+} + {}^{\bullet}OH \quad (5.8)$$

$$Naproksen + {}^{\bullet}OH \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{bozunma ürünleri} \quad (5.9)$$

UV ışıması altında PANI ve metal oksit nanopartikülleri suyla reaksiyona girerek hidroksil ve süperoksit radikalleri oluşturabilen elektron-delik çiftleri üretir. Bu radikaller naproksen moleküllerini oksitler. Böylece nanometal oksidin bant oşluk enerjisine bağlı olarak elektron boşluk çiftleri oluşur. Serbest elektronlar O_2 ile reaksiyona girerek süperoksit radikali ($.O_2-$) üretir ve delikler (h^+) OH ve H_2O ile reaksiyona girerek bir

hidroksil radikalinin (.OH) oluşmasını sağlar. Oluşan hidroksil radikalleri naproksenle birleşerek CO_2, H_2O ve bozunma ürünlerinin oluşumuna neden olur (Fan ve diğ., 2020).

PEDOT'un π-elektron konjugasyon sistemi delik transferini ve elektron-delik ayrımını hızlandırır. Fotokatalitik oksidasyon sürecinde birçok önemli reaktif tür, delikler, HO• ve O_2•- radikalleri yer alır (Erkurt ve Balcı, 2015).

PEDOT ve metal oksit nanopartikülleri suyla reaksiyona girerek hidroksil ve süperoksit radikalleri oluşturabilen elektron-delik çiftleri üretir. Bu işlem sırasında bir UV ışık kaynağı kullanılır. Naproksen molekülleri hidroksil ve süperoksit radikalleri sayesinde oksidasyona uğrar. Ancak, fotokatalitik reaksiyondaki en önemli unsurlar olan nanometal oksit türüne ve bant aralığı enerjilerine bağlı olarak elektron-delik çiftleri oluşur. Serbest elektronlar O_2 ile reaksiyona girerek süperoksit radikali ($\bullet O_2^-$) oluşturur. Elektron-delik çiftleri (h+), OH ve H_2O ile reaksiyona girerek hidroksil radikali (●OH) oluşturur. Hidroksil radikalleri naproksen molekülüne bağlanır ve fotokatalitik bozunma ürünlerinin oluşumuna neden olur (Revellame ve diğ., 2020). PEDOT kullanılarak sentezlenen polimerik nanokompozitlerden en kısa sürede en fazla giderim sağlayan PEDOT-NiO fotokatalizörü olduğundan mekanizma bu polimerik nanokompozite göre sunulmaktadır.

Tablo 5.6. Fotokatalitik ve adsorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen yalancı birinci derece kinetik modeline ait sabitler

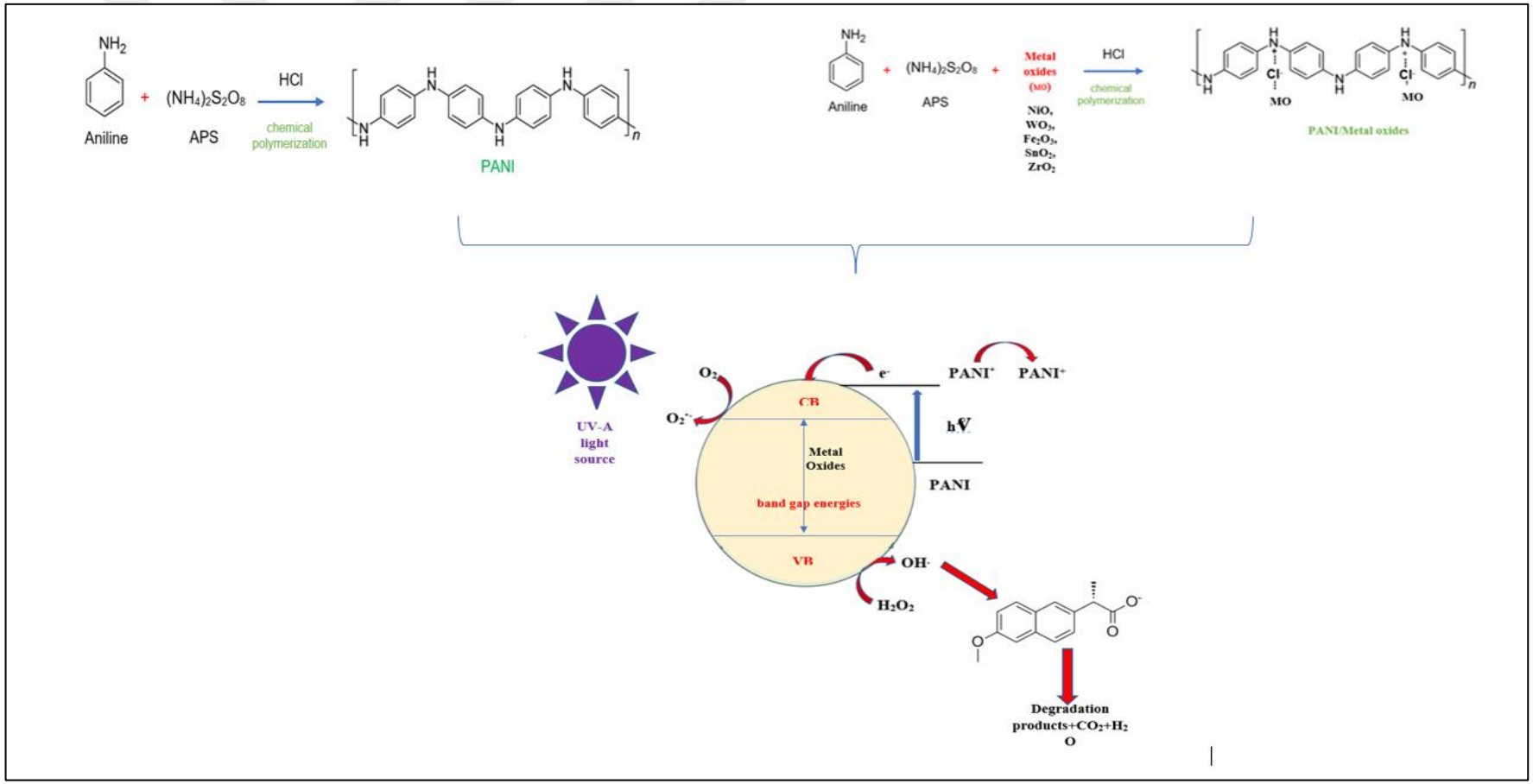
Yalancı birinci derece kinetik modele ait veriler						
	Işıksız ortam -Adsorpsiyon			UV ışıması altında- fotokatalitik		
Adsorbent ismi	qe, mg g^{-1}	k, min^{-1}	R^2	qe, mg g^{-1}	k, min^{-1}	R^2
PEDOT	4,01	0,0017	0,0301	1,3660	0,0051	0,956
PEDOT-NiO	-	-	-	76,96	0,2153	0,7252
PEDOT-ZrO_2	-	-	-	54,04	0,0024	0,3524
PEDOT-SnO_2	-	-	-	5,64	0,1367	0,9464
PEDOT-Fe_2O_3	53,51	0,0394	0,9495	55,70	0,0682	0,846
PEDOT-WO_3	11,82	0,0083	0,298	40,85	0,0006	0,6843
PANI	8,16	0,0026	0,0256	32,59	0,006	0,0042
PANI-NiO	-	-	-	-	-	-
PANI-ZrO_2	-	-	-	-	-	-
PANI-SnO_2	-	-	-	-	-	-
PANI-Fe_2O_3	-	-	-	-	-	-
PANI-WO_3	-	-	-	-	-	-
PANI/PEDOT (Copolymer)	-	-	-	-	-	-
Co-NiO	40,85	0,067	0,9465	46,06	0,001	0,9785
Co-ZrO_2	23,33	0,0172	0,9401	43,81	0,0356	0,9722
Co-SnO_2	57,97	0,0228	0,9868	52,45	0,0286	0,988
Co-Fe_2O_3	40	0,0267	0,9396	135	0,074	0,8692
Co-WO_3	34	0,0174	0,978	36,23	0,009	0,9151

Tablo 5.7. Fotokatalitik ve adsorpsiyon deneylerinden elde edilen yalancı ikinci derece kinetik modele ait denklem sabitleri

Yalancı ikinci derece kinetik modele ait veriler								
	Işıksız ortam -Adsorpsiyon				UV ışıması altında- Fotokatalitik			
Adsorbent ismi	**q_e, mg g^{-1}**	**k_2, min^{-1}**	**h, mg g^{-1} min^{-1}**	**R^2**	**q_e, mg g^{-1}**	**k_2, min^{-1}**	**h, mg g^{-1} min^{-1}**	**R^2**
PEDOT	28	0,08	51	0,9905	25	0,008	50	0,9906
PEDOT-NiO	49,26	0,082	12,45	0,9992	55,55	0,041	11,14	0,9762
PEDOT-ZrO_2	62,5	0,012	50	0,9999	66,66	0,010	48,07	0,9679
PEDOT-SnO_2	45,45	0,013	33,33	0,9999	66,66	0,011	50	0,9597
PEDOT-Fe_2O_3	64,10	0,004	1,77	0,9881	65,35	0,0041	2,21	0,9570
PEDOT-WO_3	35,84	0,023	54,64	0,9833	37,03	0,02	50	0,9807
PANI	43,47	0,006	12,19	0,9943	50	0,006	16,86	0,9944
PANI-NiO	47,61	0,003	12,5	0,9983	33,33	0,009	10	0,9657
PANI-ZrO_2	27,77	0,006	5,154	0,9195	34,48	0,006	9,09	0,963
PANI-SnO_2	33,33	0,003	41,66	0,9441	35,71	0,007	10	0,9953
PANI-Fe_2O_3	38,46	0,0067	10	0,9964	45,45	0,0069	14,28	0,9967
PANI-WO_3	42,91	0.007	14,66	0,9975	46,72	0,0081	17,88	0,9993
PANI/PEDOT	47,16	0,0057	12,83	0,994	6.25	0,083	22,72	0,9655
Co-NiO	56,17	0,0016	5,05	0,9902	56,81	0,001	5,08	0,9915
Co-ZrO_2	51,81	0,0016	4,41	0,9987	56,17	0,0005	1,79	0,9826
Co-SnO_2	69,44	0,00017	0,82	0,9816	62,89	0,0003	1,32	0,9876
Co-Fe_2O_3	55,55	0,0006	1,92	0,9839	71,74	0,0002	1,16	0,9513
Co-WO_3	53,19	0,0008	2,26	0,9971	53,76	0,0004	1,40	0,9904

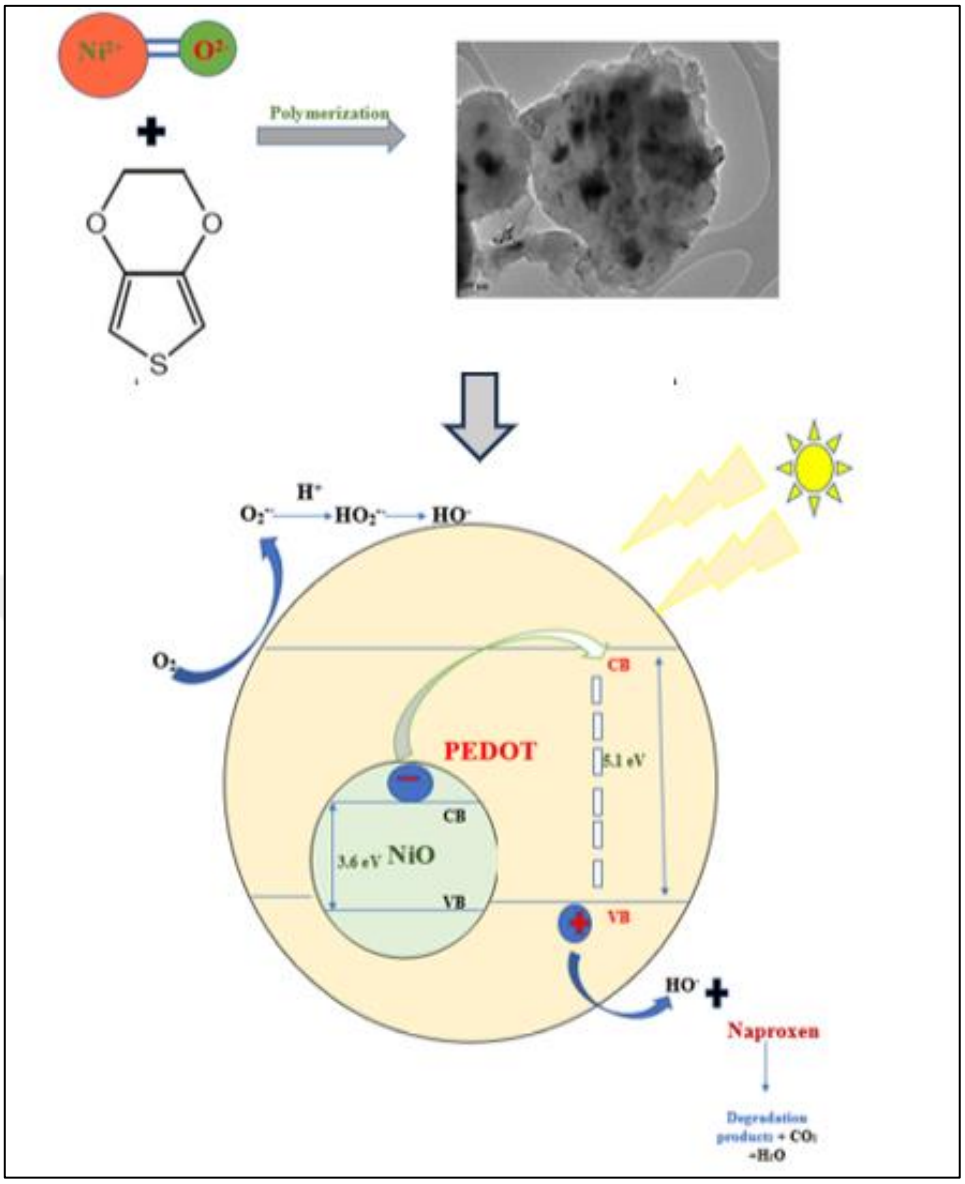
Tablo 5.8. Fotokatalitik ve adsorpsiyon deneylerinden elde edilen parçacık içi difüzyon kinetik modeline ait sabitler

Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli Verileri				
	Işıksız ortamda-Adsorpsiyon		UV ışıması altında-fotokatalitik	
Adsorbent ismi	**k_i, min^{-1}**	**R^2**	**k_i, min^{-1}**	**R^2**
PEDOT	0,1631	0,0265	0,2113	0,0422
PEDOT-NiO	5,1755	0,627	0,1202	0,978
PEDOT-ZrO_2	0,383	0,3054	0,766	0,501
PEDOT-SnO_2	1,2379	0,6484	0,080	0,9999
PEDOT-Fe_2O_3	4,5916	0,9534	4,554	0,8831
PEDOT-WO_3	0,102	0,9999	0,209	0,9999
PANI	1,4508	0,675	0,4082	0,1102
PANI-NiO	0,0202	0,9965	0,0199	0,9991
PANI-ZrO_2	-	-	-	-
PANI-SnO_2	-	-	1,6283	0,5976
PANI-Fe_2O_3	0,0060	0,8097	0,9785	0,5996
PANI-WO_3	0,28	0,261	0,8716	0,6491
PANI/PEDOT	0,3943	0,7338	1,8612	0,7338
Co-NiO	6,114	0,881	6,2553	0,9127
Co-ZrO_2	2,5746	0,7364	3,0644	0,7892
Co-SnO_2	3,9364	0,9625	0,2178	0,9106
Co-Fe_2O_3	3,5622	0,8107	4,8143	0,9039
Co-WO_3	3,5622	0,8107	4,8143	0,9039



a)

Şekil 5.61. a)PANI içeren polimerik malzemeler için fotokatalitik reaksiyon mekanizması, b) PEDOT içeren polimerik malzemeler için fotokatalitik reaksiyon mekanizması



b)

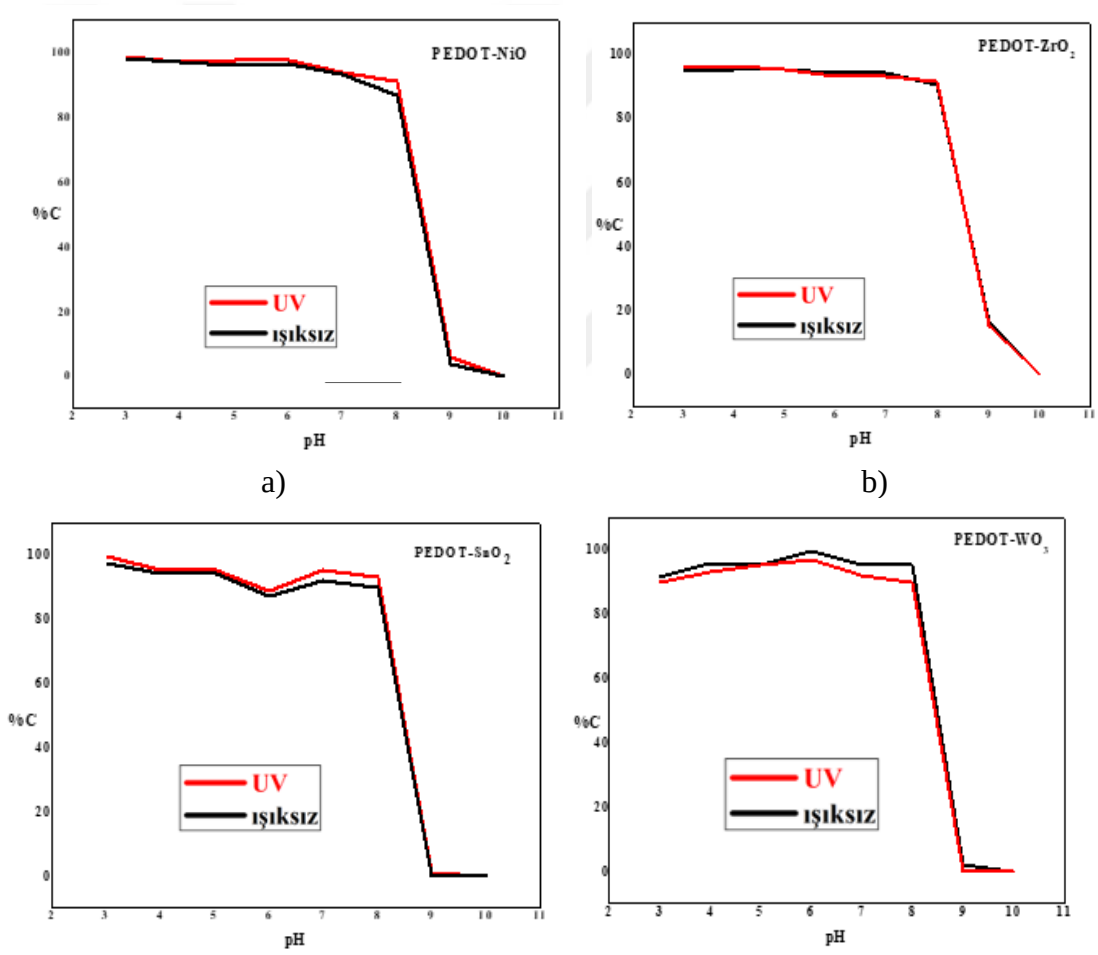
Şekil 5.61. (Devam) a)PANI içeren polimerik malzemeler için fotokatalitik reaksiyon mekanizması, b) PEDOT içeren polimerik malzemeler için fotokatalitik reaksiyon mekanizması

5.12. Fotokatalitik Denemelere pH'ın Etkisi

Ortamın pH değeri adsorbentin yüzey yükünü etkilemektedir. Hidorjen ve hidroksil iyonları hızlı bir şekilde adsorplanarak, diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler böylece pH'da değişime neden olurlar. pH'ın giderimi etkilemesinin bir başka nedeni de yeni iyonların oluşumuna olanak sağlamasıdır. İyonlar adsorbentle etkileşerek verimin azalması ya da artmasını sağlayabilir (Pankove, 1971).

Bu çalışmada, farklı pH (3-10) ortamlarındaki ilaç çözeltisi ile fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri yapıldı (Şekil 5.62.). PH ayarlamaları 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile yapılı. % bozunma ve pH grafikleri yardımı ile her polimerik nanokompozit için çalışılacak en uygun pH değeri belirlendi. Daha sonra da farklı sıcaklıklarda (30 ^{0}C, 40 ^{0} C ve 50 ^{0}C) fotokatalitik ve adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır.

Şekil 5.62'den en uygun çözelti pH değerinin çözeltinin kendi pH 'ı olduğu sonucuna varılmıştır. Denenen diğer asidik ya da bazik ortamlarda istenilen fotokatalitik degradasyon verimi sağlanamamıştır. Çözeltinin doğal pH değeri (6,79) istenilen fotokatalitik giderim oranı için her polimerik nanaokompozitte en uygunudur.

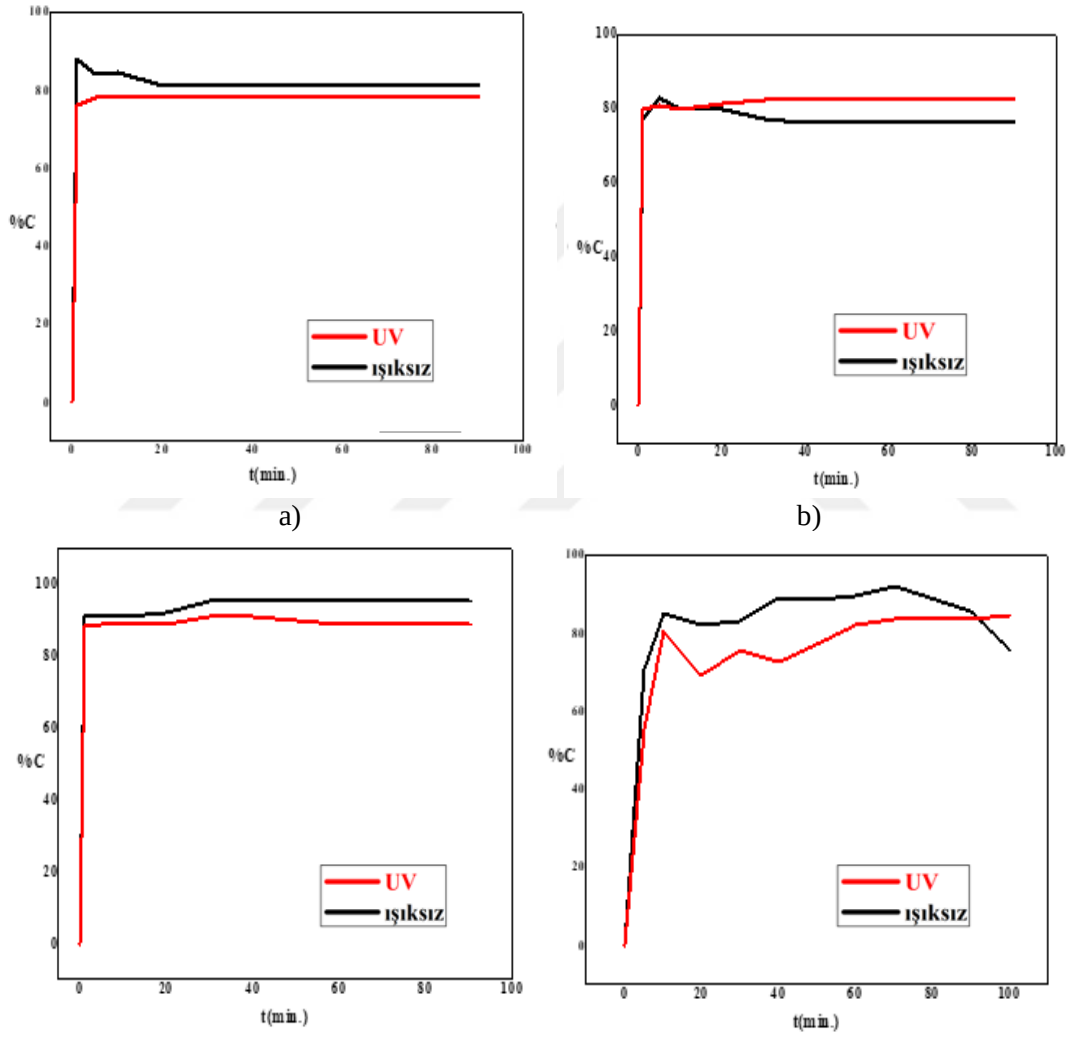


Şekil 5.62. Bazı numuneler için %C-pH grafikleri a) PEDOT-NiO, b) PEDOT-ZrO_2, c) PEDOT-SnO_2, d) PEDOT-WO_3

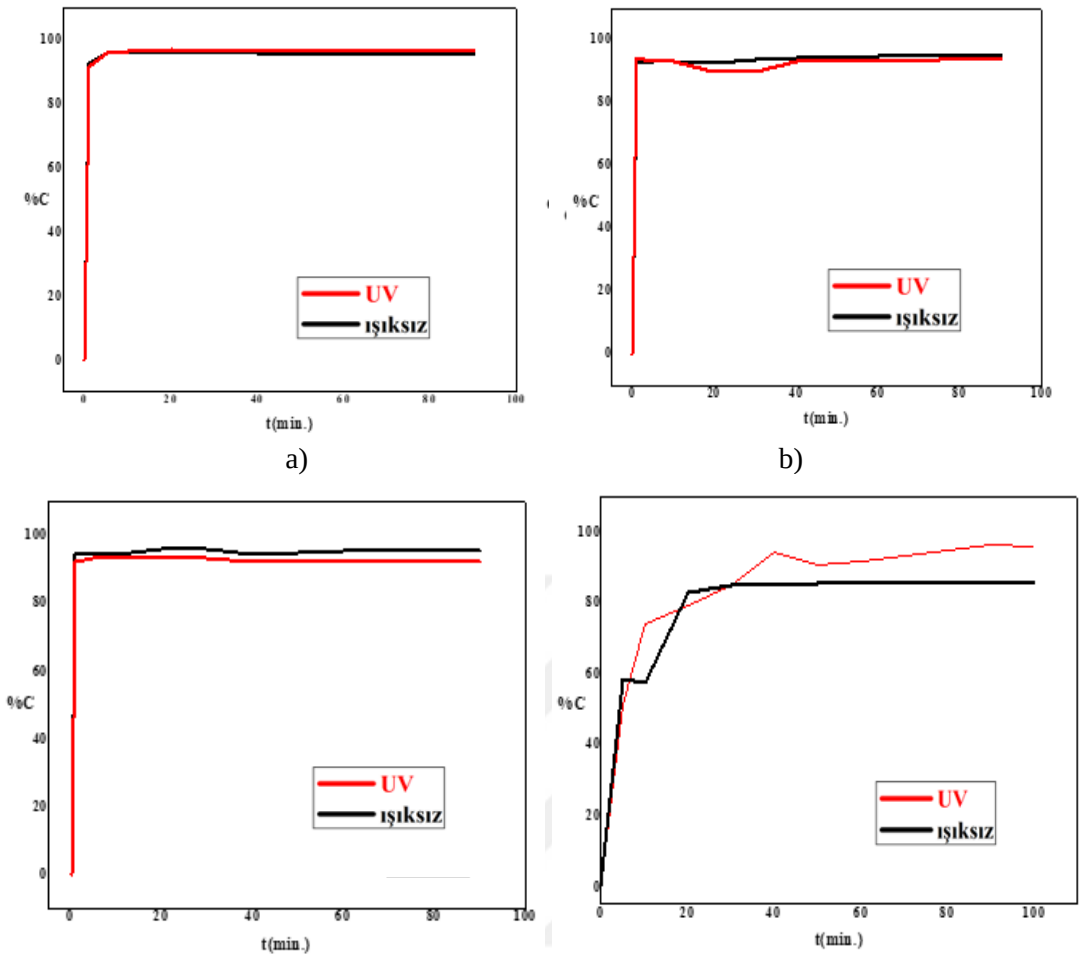
5.13. Fotokatalitik Denemelere Sıcaklık Etkisi

Şekil 5.63-5.66, sıcaklığın naproksenin, adsorpsiyon/fotokatalitik bozunması üzerindeki etkisini göstermektedir.

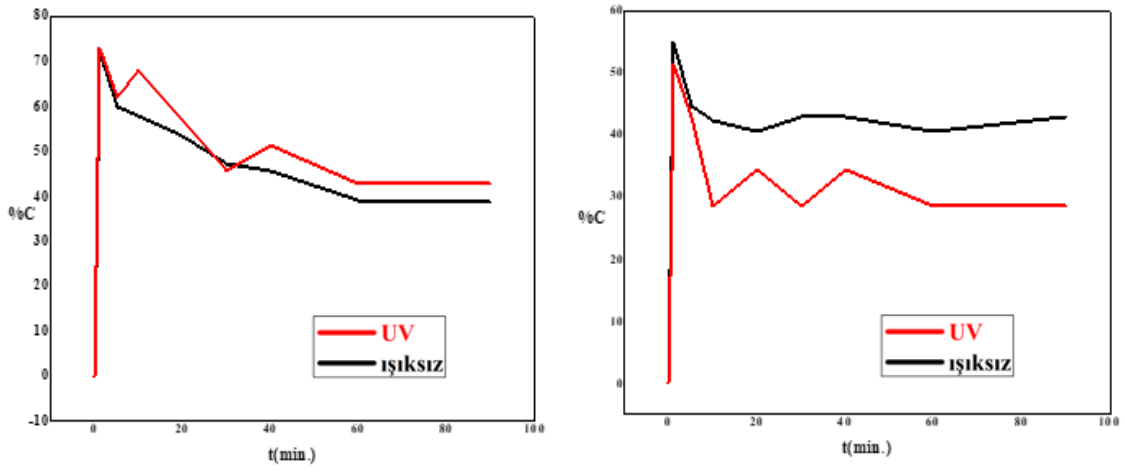
PANI ve PANI-NiO polimerik nanokompozitleri ile yapılan sıcaklık denemelerine ait grafiklere bakıldığında, sıcaklık değerindeki artış reaksiyonların veriminde pek etkili olmamıştır.



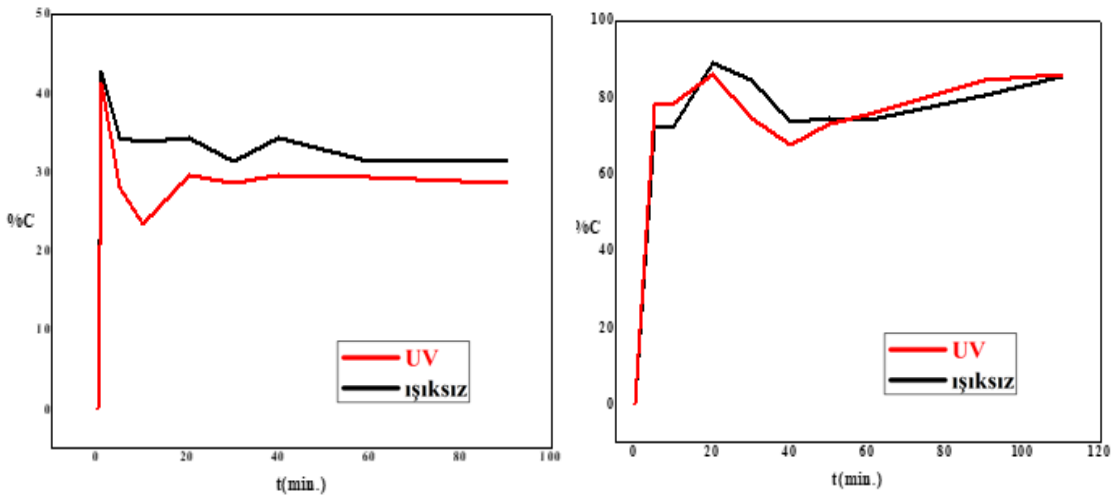
Şekil 5.63. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PANI polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri



Şekil 5.64. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PANI-NiO polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri

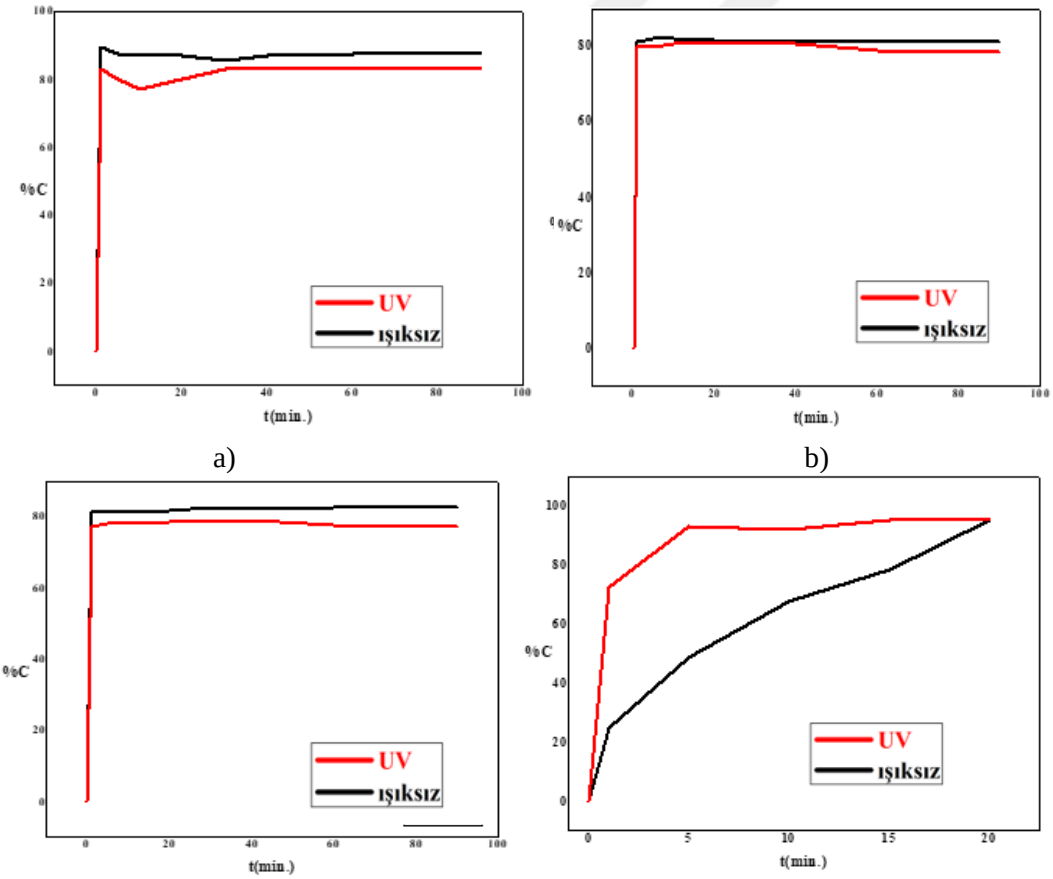


Şekil 5.65. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PEDOT polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri



c) d)

Şekil 5.65. (Devam) Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PEDOT polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri



a) b)

c) d)

Şekil 5.66. Farklı sıcaklıklarda a) 30 ^{0}C, b) 40 ^{0}C, c) 50 ^{0}C ve d) oda sıcaklığında PEDOT-NiO polimerik nanokompoziti ile UV altında ve ışıksız ortamda naproksen giderimine ait %C-t grafikleri

PEDOT ve PEDOT-NiO polimerik nanokompozitlerine ait grafiklere bakıldığında, sıcaklık artışı giderim verimliliğinde azalmaya neden olmaktadır.

5.14. Adsorpsiyon İzotermleri

Kinetik modeller, molekülün adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında ve adsorbanların performansının değerlendirilmesinde yardımcı olur. Bu çalışmada, polimerik nanokompozit üzerindeki farmasötik adsorpsiyon kinetiği farklı kinetik modellerle belirlenmiştir. Uygulanan kinetik modeller; yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ve parçacık içi difüzyon kinetik modelidir (Erkurt ve Balcı, 2015). Polimerik nanokompozitlere uygulanan izoterm modellerine ait sabitler Tablo 5.9'da yer almaktadır.

Tablo 5.9. Polimerik nanokompozitlere uygulanan izoterm modelleri

Polimerik nanokompozit	Adsorpsyon izotermi	Eğim	Kesim noktası	R^2	Hesaplanan sabitler
PANI	**Langmiur**	25,866	3,0763	0,9623	R_L=0.13
	Freundlich	3,8772	7,1374	0,7413	**n**=3,8
	Dubinin–Radushkevich	$1x10^6$	-	0,3019	**β**=$1x10^6$ **E**=0,0007
	Temkin	0,1104	6,5715	0,8165	
	Harkins-jura	927,66	0,335	0,5822	
	Elovich	6,4291	30,103	0,8834	
	Redlich Peterson	0,832	3,4225	0,9911	
	Jossens	6,4291	30,103	0,8834	
PEDOT	**Langmiur**	29,766	2,3756	0,9939	R_L=0,20
	Freundlich	3,65	6,827	0,9743	**n**=3,6
	Dubinin–Radushkevich	393139	1,31	0,8852	**β**=393139 **E**=0,0011
	Temkin	0,0947	6,0527	0,985	

Tablo 5.9. (Devam)Polimerik nanokompozitlere uygulanan izoterm modelleri

	İzotermi				
	Harkins-jura İzotermi	1151,1	0,2538	0,9433	
	Elovich İzotermi	8,2333	28,281	0,9922	
	Redlich Peterson İzotermi	0,7884	3,3851	0,9988	
	Jossens İzotermi	8,2333	28,281	0,9922	
PANI/PEDOT	**Langmiur İzotermi**	37,653	0,8729	0,9961	**R_L**=0,50
	Freundlich İzotermi	6,7425	11,902	0,7535	**n**=6,7
	Dubinin–Radushkevich İzotermi	$3x10^6$	-	0,5483	**β**=$3x10^6$ **E**=0,0004
	Temkin İzotermi	0,1526	8,6238	0,7591	
	Harkins-jura İzotermi	2807,4	- 0,6444	0,7391	
	Elovich İzotermi	4,603	35,347	0,8062	
	Redlich Peterson İzotermi	0,8965	3,5869	0,9967	
	Jossens İzotermi	4,603	35,347	0,8062	

Tablo 5.9. (Devam)Polimerik nanokompozitlere uygulanan izoterm modelleri

PEDOT-NiO	**Langmiur İzotermi**	34,288	0,7675	0,9987	**R_L**=0,47
	Freundlich İzotermi	6,2785	10,945	0,9497	**n**=6,2
	Dubinin–Radushkevich İzotermi	$3x10^6$	-	0,61682	**β**=$3x10^6$ **E**=0,0004
	Temkin İzotermi	0,1517	8,1611	0,9575	
	Harkins-jura İzotermi	2290,5	0,5919	0,9344	
	Elovich İzotermi	5,5116	31,397	0,9688	
	Redlich Peterson İzotermi	0,8678	3,4752	0,9991	
	Jossens İzotermi	5,5116	31,397	0,9688	
PANI-NiO	**Langmiur İzotermi**	30,893	2,1833	0,9968	**R_L**=0,22
	Freundlich İzotermi	3,8325	7,1302	0,9827	**n**=3,8
	Dubinin–Radushkevich İzotermi	$5x10^6$	-	0,93689	**β**=$5x10^6$ **E**=0,0003
	Temkin	0,0976	6,1898	0,9893	

Tablo 5.9. (Devam)Polimerik nanokompozitlere uygulanan izoterm modelleri

	İzotermi				
	Harkins-jura İzotermi	1596,4	0,0025	0,9959	
	Elovich İzotermi	8,0822	28,662	0,9941	
	Redlich Peterson İzotermi	0,7953	3,4006	0,9993	
	Jossens İzotermi	8,0822	28,662	0,9941	
Co-NiO	**Langmiur İzotermi**	0,5459	10,543	0,6237	$\mathbf{R_L}$=0,00009
	Freundlich İzotermi	0,592	1,7794	0,5351	**n**=0,59
	Dubinin–Radushkevich İzotermi	93475	65304	0,1337	**β**=93475 **E**=0,002
	Temkin İzotermi	0,0618	4,3736	0,8394	
	Harkins-jura İzotermi	0,5905	0,8501	0,3401	
	Elovich İzotermi	6,9854	28,127	0,9628	
	Redlich Peterson İzotermi	0,4392	2,6425	0,8362	
	Jossens İzotermi	6,9854	28,127	0,9628	

Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını belirlemek için kinetik modellemeler yanında, adsorpsiyon izotermleri de değerlendirildi. Literatürde farklı izoterm modelleri mevcuttur. Bu çalışmada, Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Harkins-jura, Elovich, Redlich peterson ve Jossens izotermleri gibi, güvenilir ve yaygın olarak kullanılan modeller kullanılmıştır. Seçilen izoterm modelleri, polimerik nanokompozitin adsorbe ettiği farmasötik madde miktarı ile sulu çözelti içindeki denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi kurmak için uygulandı.

Kısaca özetleyecek olursak:

- Langmiur izotermi ile adsorpsiyonun elverişliliği için boyutsuz ayırma sabiti olan R_L sabiti hesaplanmaktadır. R_L değerinin 0-1 arası olması adsorsiyonun elverişliliğini gösterir.
- Freundlich izoterminde ise denklemde var olan n değerinin 2-10 arasında olması iyi bir adsorban olduğunun kanıtıdır.
- Dubinin-Radushkevich *adsorpsiyon izoterminde* ise hesaplanan E değeri ile reaksiyonun kimyasal ya da fiziksel olarak nasıl ilerlediği ile ilgili bilgi edinilir. E, 8 $kjmol^{-1}$ değerine eşit ya da büyükse kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği anlamına gelir.
- Temkin izotermi, kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir. Adsorpsiyon ısısının etkileşimlerden dolayı azalacağını varsayar.
- Harkins-jura izotermi, çok katmanlı izoterme neden olur.
- Elovich izotermi ile heterojen yüzeylerdeki emme kapasitesine bağlı olarak adsorpsiyon oranı incelenir.
- Redlich-Peterson izoterm eşitliğinde hem lineer hem de üstel ilişki olduğundan dolayı bu absorpsiyon modeli hem heterojen hem de homojen sisteme uyum sağlar.
- Jossens izotermi ise bir çözünenin bir heterojen yüzey üzerine adsorpsiyonunun termodinamiklerinden geliştirilen modeldir. Özellikle hidrokarbonların aktif karbon ile adsorpsiyonunun ifadesinde başarılı bir modeldir (Tauc ve diğ., 1966).

İncelenen tüm polimerik nanokompozitler için Langmiur ve Freundlich modeli adsorpsiyon reaksiyonları için uyumludur.

5.15. Band Boşluk Enerjisi Tayini

Bir malzemenin optik absorpsiyon spektrumunu incelemek için band boşluk enerjilerinin belirlenmesi gerekir. Yarı iletken bir malzemenin bant boşluk enerjisi, bir elektronu değerlik bandından iletkenlik bandına uyarmak için gereken enerji miktarıdır ve Tauc eğrisi kullanılarak belirlenebilir. Yarı iletken malzemelerin fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin tahmin edilmesinde bant boşluk enerjisinin belirlenmesi oldukça önemlidir.

1966'da Tauc, optik absorpsiyon spektrumlarını kullanarak amorf yapıdaki yarı iletkenlerin bant boşluk enerjisini tahmin etmek için bir teknik önerdi (Revellame ve diğ., 2020). Bu önerisi Davis ve Mott tarafından daha da geliştirildi (Plazinski ve Plazinska, 2012; Derylo-Marczewska ve diğ., 2010). Enerjiye bağlı absorpsiyon katsayısı α'nın aşağıdaki Denklem 5.9. ile ifade edilebileceği varsayımına dayanmaktadır:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B\,(h\nu - Eg) \qquad (5.9)$$

Burada, h, Planck sabiti; ν, fotonun frekansı; Eg, bant boşluk enerjisi ve B, bir sabittir.

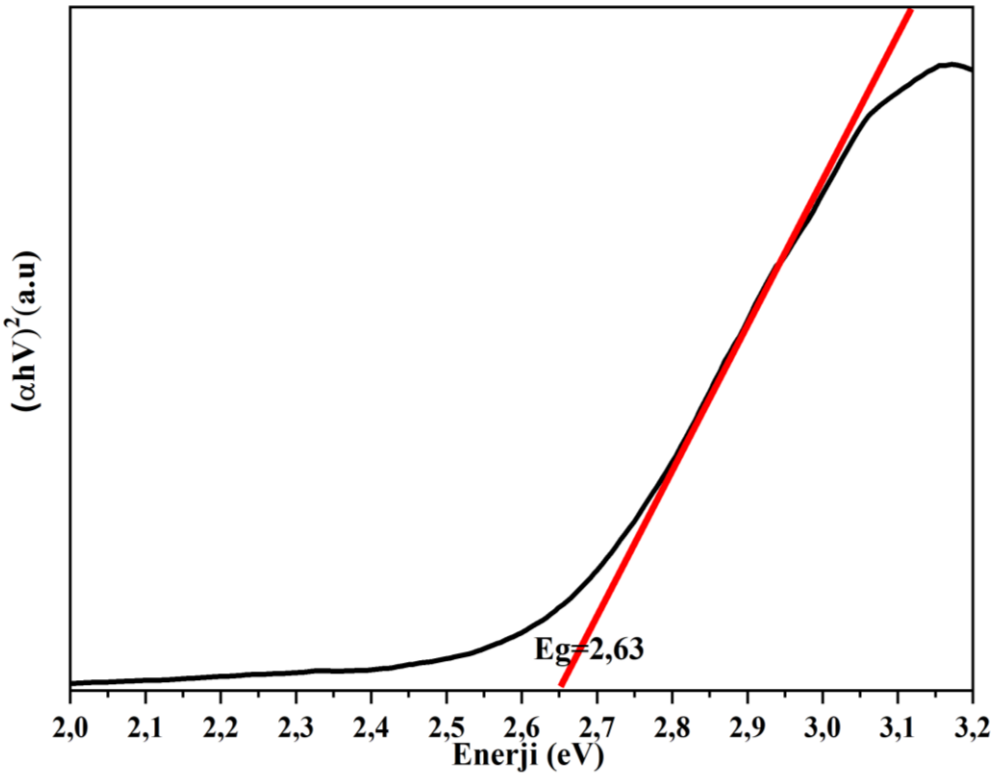
γ faktörü elektron geçişinin doğasına bağlıdır ve doğrudan geçiş bandı için 1/2 ve dolaylı geçiş bandı boşlukları için 2'ye eşittir. Bant aralığı enerjisi genel olarak difüz yansıtma spektrumlarından belirlenir. 1931'de P. Kubelka ve F. Munk tarafından sunulan teoriye göre (Kubelka ve Munk, 1931). ölçülen yansıma spektrumları Kubelka-Munk fonksiyonu uygulanarak bu değere karşılık gelen absorpsiyon spektrumlarına dönüştürülebilir.

Kubelka Munk fonksiyonu ve Tauc eğrilerinden faydalanarak $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) değerleri grafiğe aktarılır ve grafiğin geriye doğru ekstrapolasyonu yardımıyla malzemeler için band boşluk enerjisi değeri saptanır (Kubelka ve Munk, 1931; Lopez ve Gomez, 2012; Das ve Sarkar, 2017).

Çalışmamızda, Kubelka Munck fonksiyonu ve Tauc eğrisi yardımı ile kullanılan katalizörlerle yapılan fotokatalitik giderimlerdeki band boşluk enerjisi değişimleri incelendi. Bunun için PANI, PEDOT, PANI/PEDOT, PEDOT/metal oksit, PANI/metal oksit ve Co-metal oksit fotokatalizörleri ile yapılan fotokatalitik giderim verileri kullanıldı. Ayrıca uygun çözeltide metal oksitlerin ve iletken polimerlerin çözdürülmesi sağlanarak literatür karşılaştırması yapıldı.

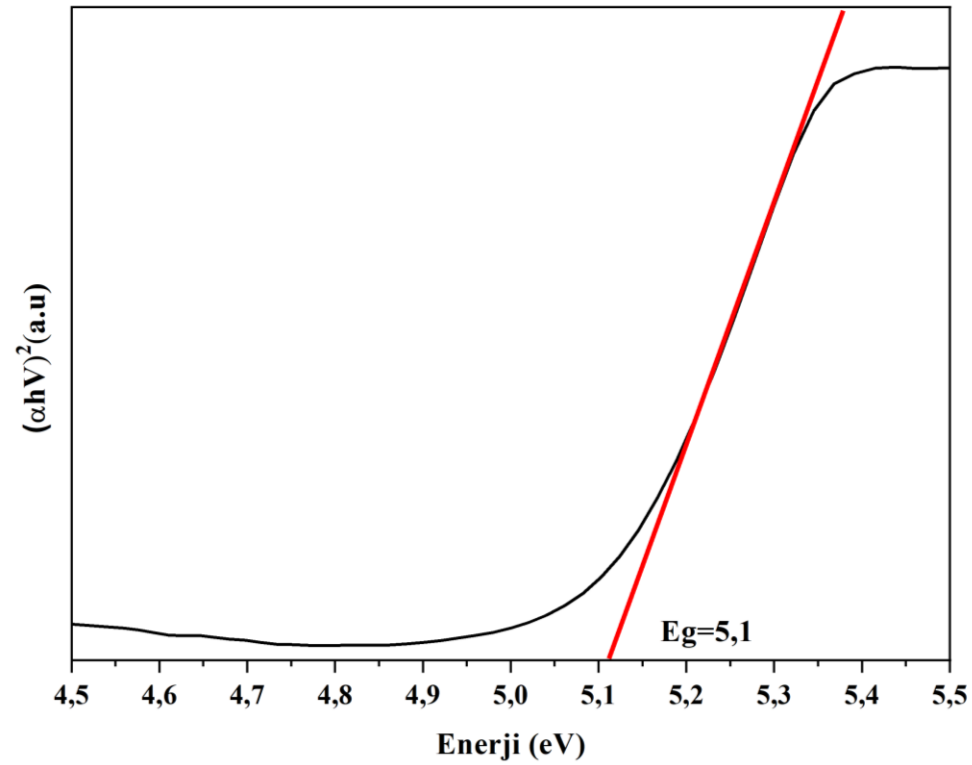
5.15.1. PANI, PEDOT ve PANI-PEDOT Polimerik Nanokompozitleri İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini

PANI ve PEDOT, izopropil alkol çözeltisinde çözdürüldü ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyları sırasıyla, 470 ve 240 nm civarı ölçüldü. Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjileri yine sırasıyla 2,6 ve 5,1 eV olarak belirlendi (Şekil 5.67. a ve b) (Tang ve diğ., 2019; Basavaraja ve diğ., 2017). PANI-PEDOT kopolimeri, metil alkol çözeltisinde çözdürüldü ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyu 270 nm civarı ölçüldü. Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjisi 4,56 eV olarak belirlendi (Şekil 5.67. c) (Rahal ve diğ., 2017).

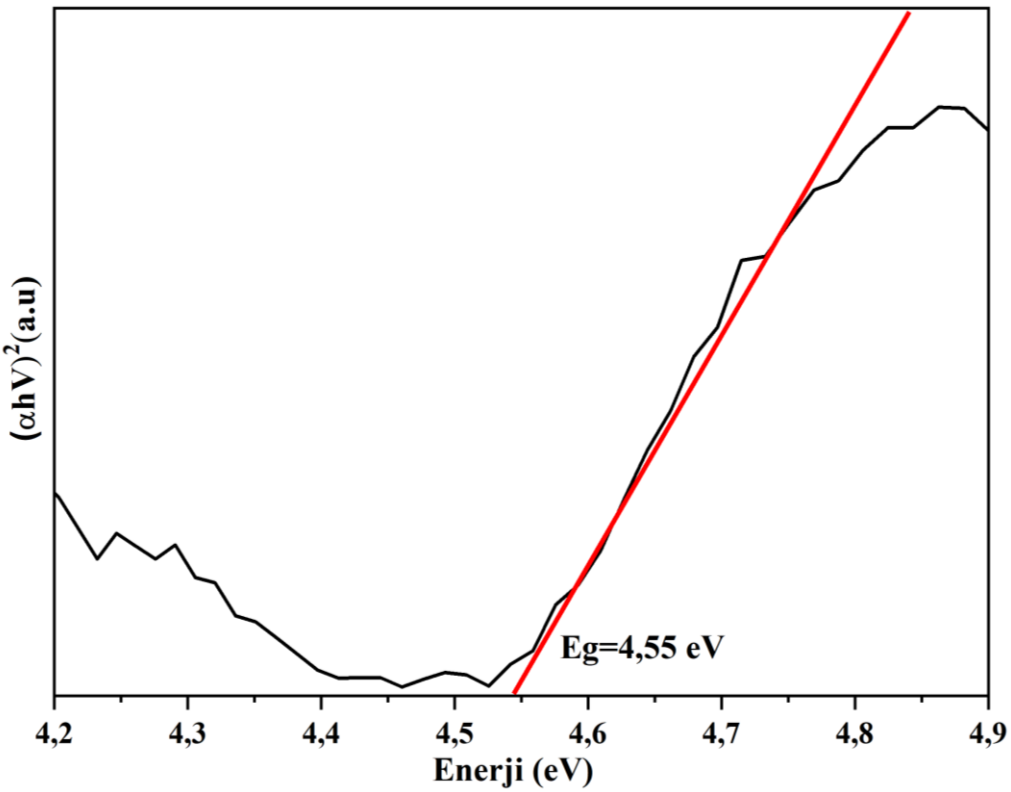


a)

Şekil 5.67. a) PANI, b) PEDOT, c) PANI-PEDOT polimerik nanokompozitleri için Tauc eğrileri



b)

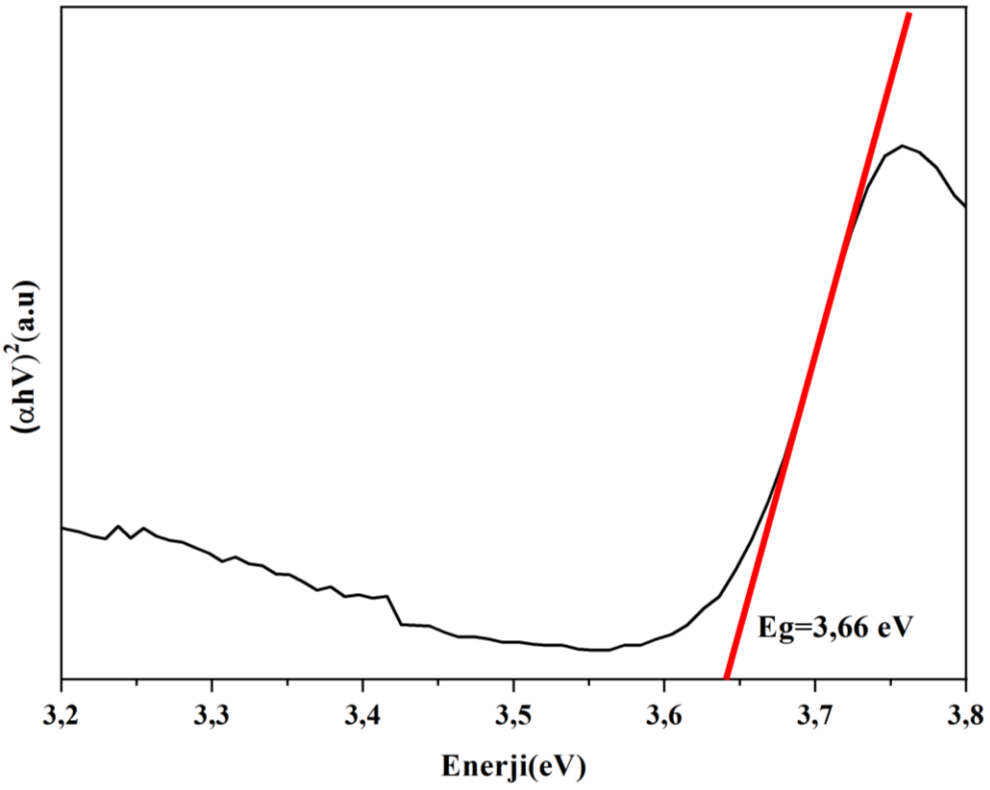


c)

Şekil 5.67. (Devam) a) PANI, b) PEDOT, c) PANI-PEDOT polimerik nanokompozitleri için Tauc eğrileri

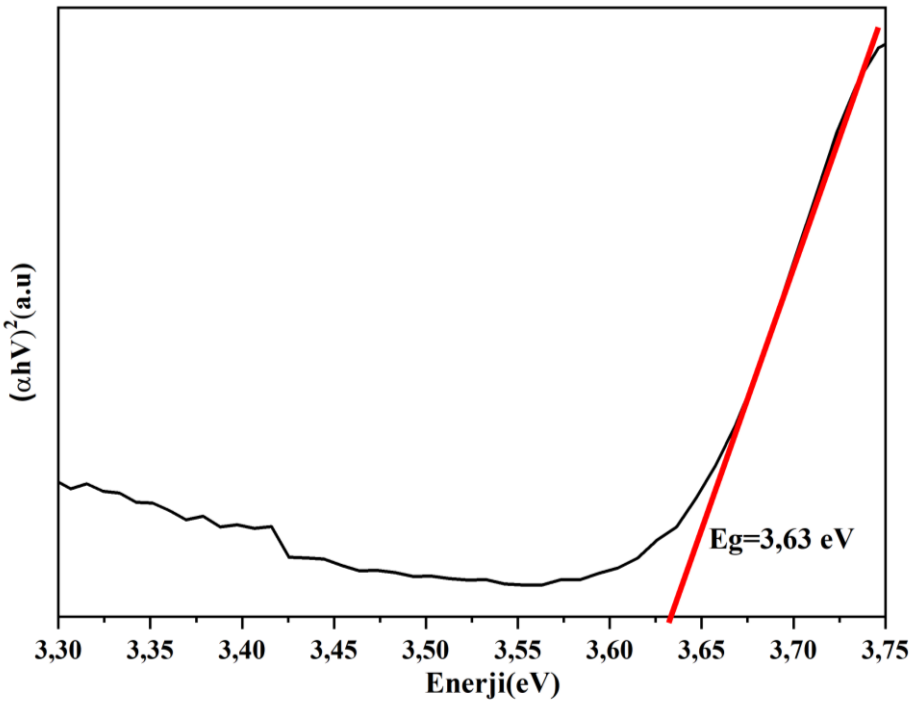
5.15.2. NiO İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini

NiO, sıcak NH_4OH çözeltisinde çözünmesi sağlandı ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyu 220 nm civarı ölçüldü (Mallick ve Biswal, 2016). Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjisi 3,66 eV olarak belirlendi (Oliveira ve diğ., 2018). PANI/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,63 eV'a düştü. PEDOT/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,61 eV 'e düştü. Co-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 4,17 civarındadır. Deneysel sonuçlar, PEDOT ile elde edilen polimerik nanokompozitin band boşluk enrjisini azalttığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir.

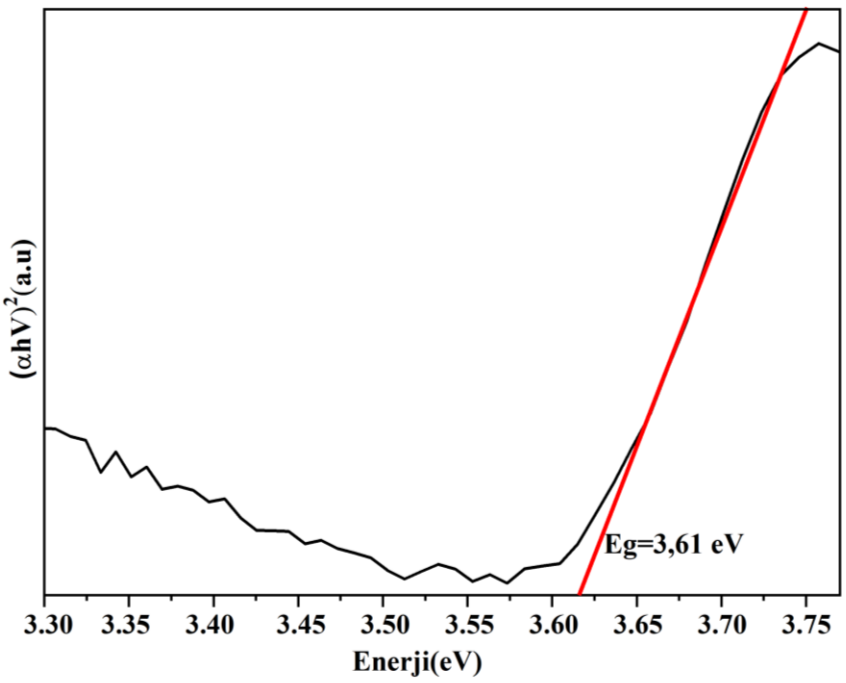


a)

Şekil 5.68. a) NiO için Tauc plot, b) PANI/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

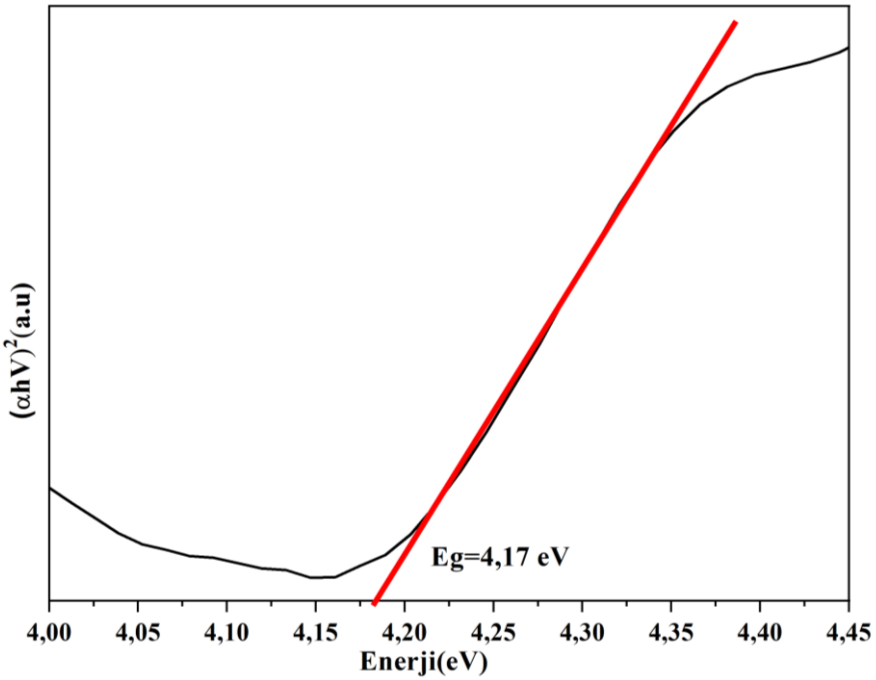


b)



c)

Şekil 5.68. (Devam) a) NiO için Tauc plot, b) PANI/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

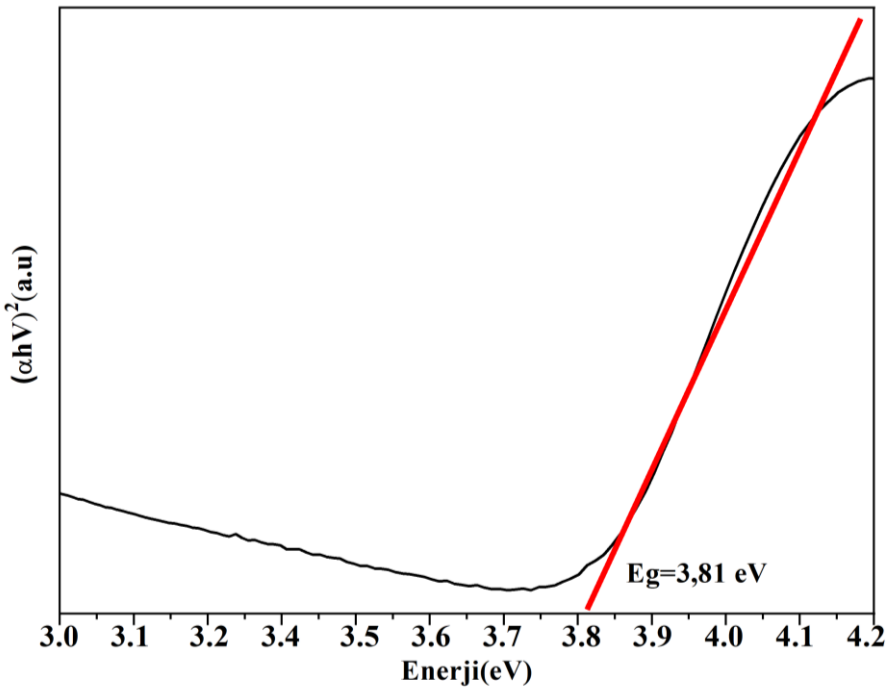


d)

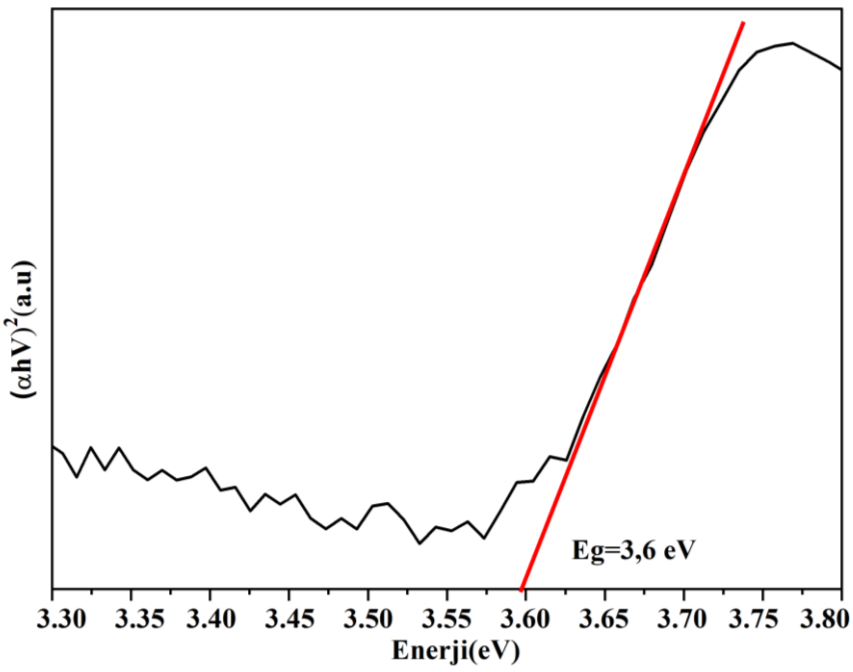
Şekil 5.68. (Devam) a) NiO için Tauc plot, b) PANI/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

5.15.3. SnO_2 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini

SnO_2 'nin, HCl çözeltisinde çözünmesi sağlandı ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyu 335 nm civarı ölçüldü. Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjisi 3,81 eV olarak belirlendi (Şekil 5.69. a) (Singh ve diğ., 2020; Oliveira ve diğ., 2018). PANI/SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,61 eV oldu. PEDOT/SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,58 eV 'a düştü. Co-SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 4,2eV civarındadır. Deneysel sonuçlar, PEDOT ile elde edilen polimerik nanokompozitin band boşluk enerjisini azalttığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir.

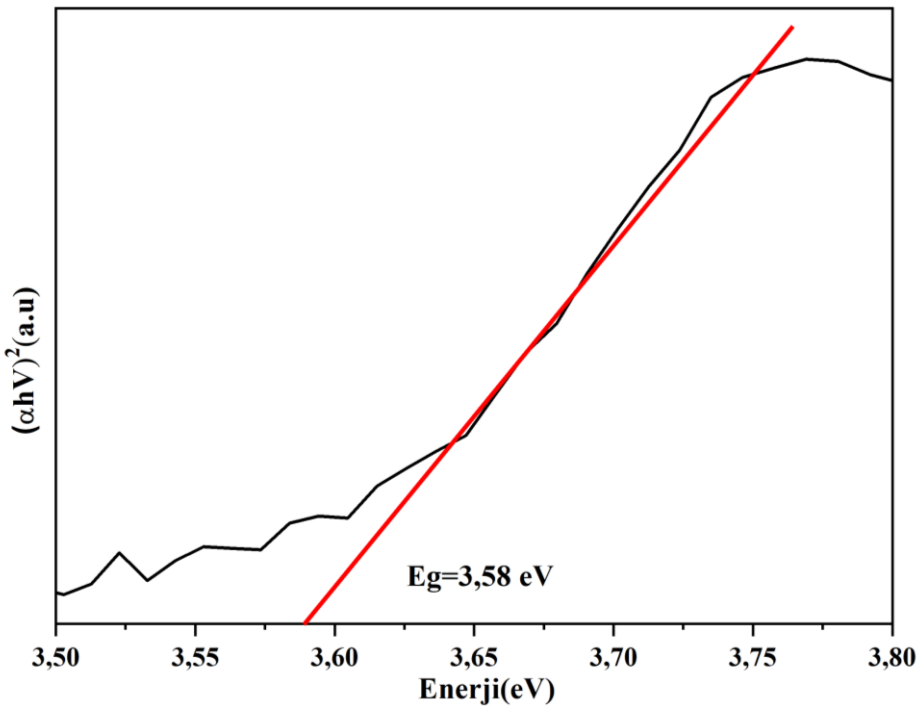


a)

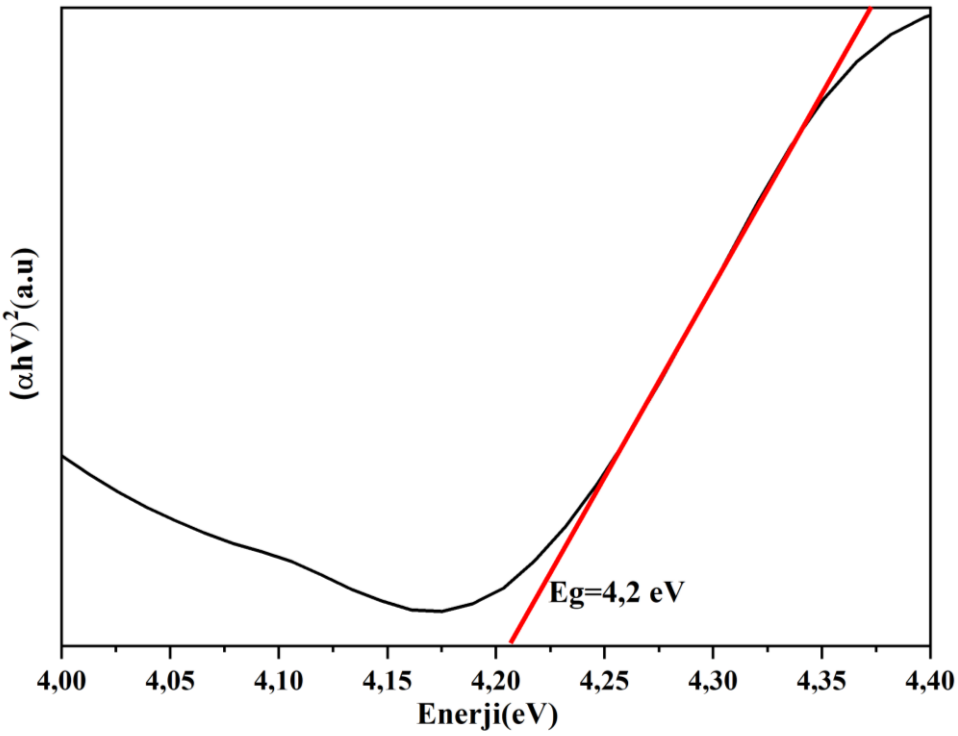


b)

Şekil 5.69. a) SnO_2 için Tauc plot, b) PANI/ SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co- SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi



c)

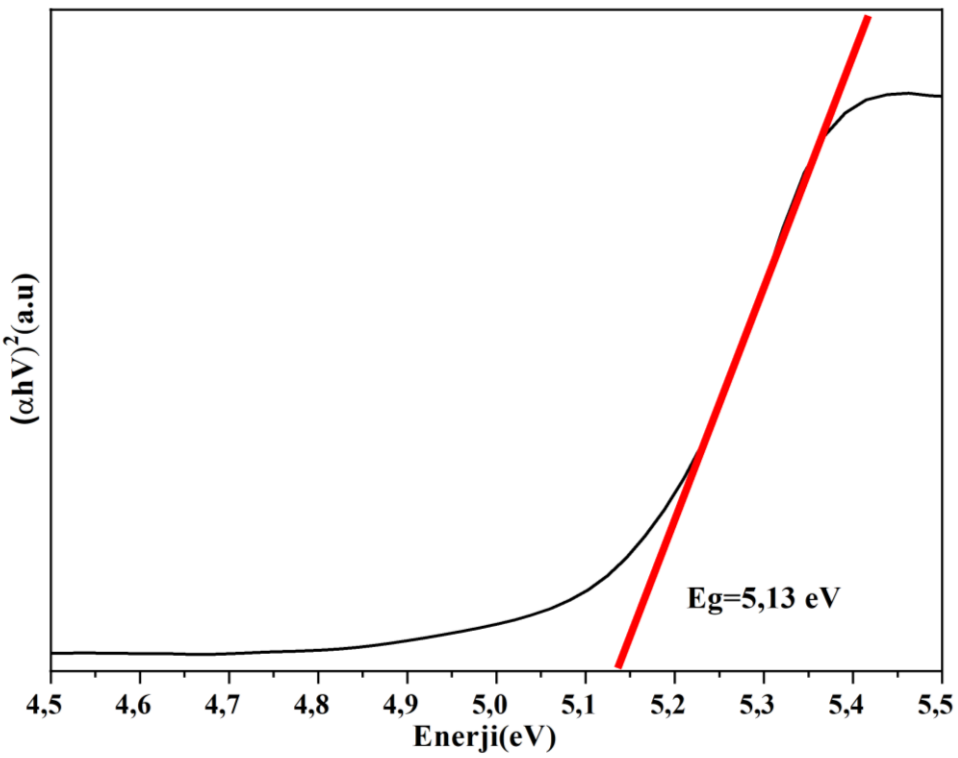


d)

Şekil 5.69. (Devam) a) SnO_2 için Tauc plot, b) PANI/ SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co- SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

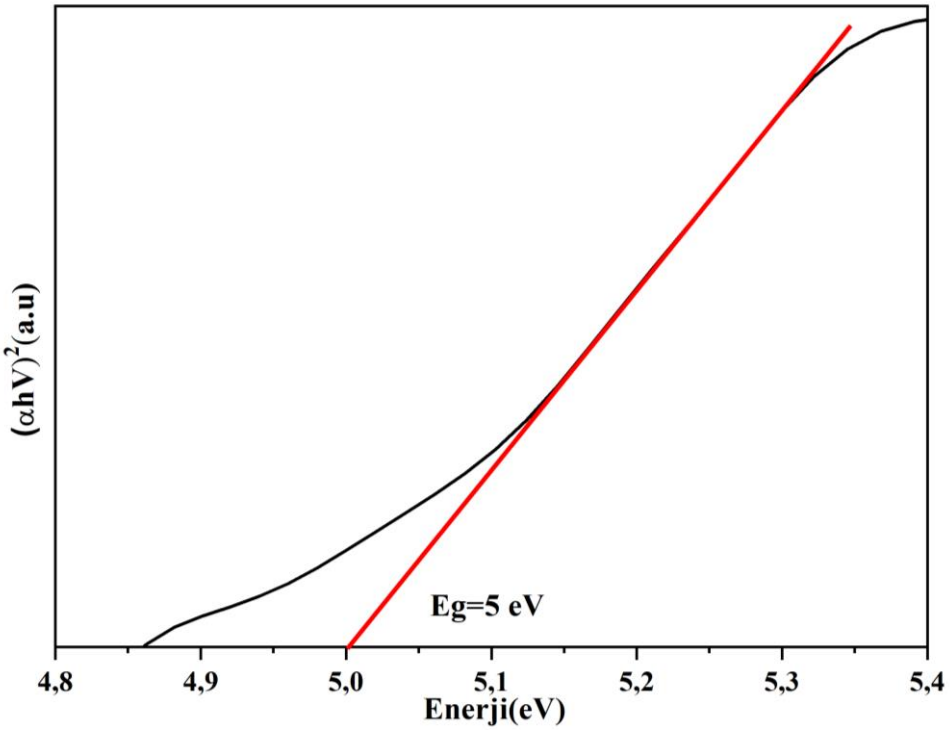
5.15.4. ZrO_2 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini

ZrO_2 nanopartiküllerinin H_2SO_4 çözeltisinde çözünmesi sağlandı ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyu 240 nm civarı ölçüldü. Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjisi 5,13 eV olarak belirlendi (Ahmada ve diğ., 2013; Singh ve diğ., 2020). PANI/ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 5,0 eV oldu. PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 4,93 eV 'e düştü. Co-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 4,99 eV civarındadır. Deneysel sonuçlar, PEDOT ile elde edilen polimerik nanokompozitin band boşluk enerjisini azalttığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir.

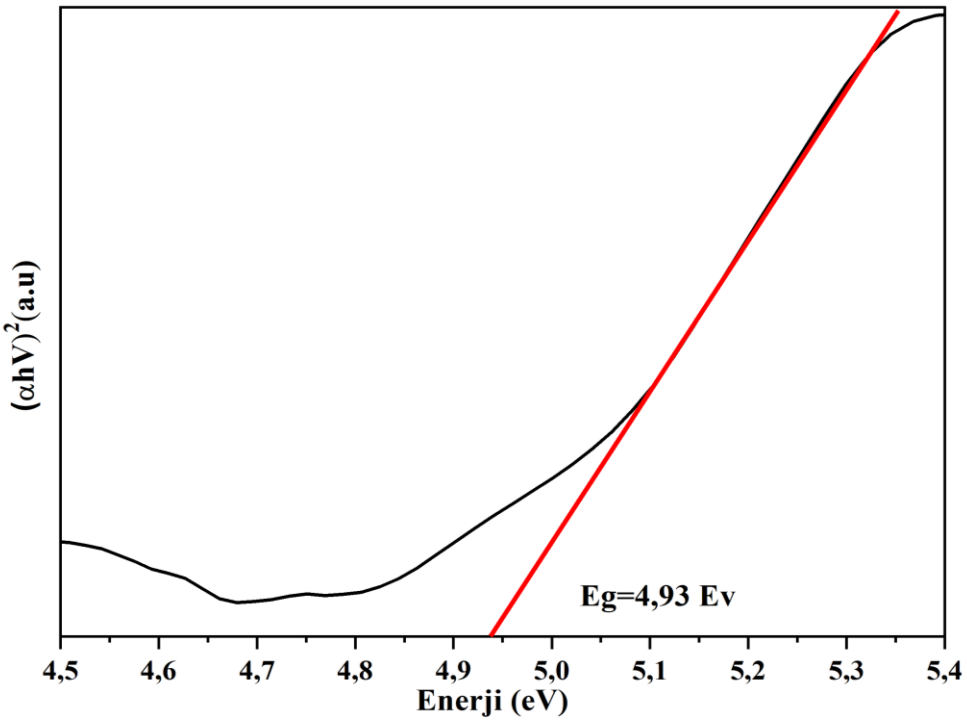


a)

Şekil 5.70. a) ZrO_2 için Tauc plot, b) PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

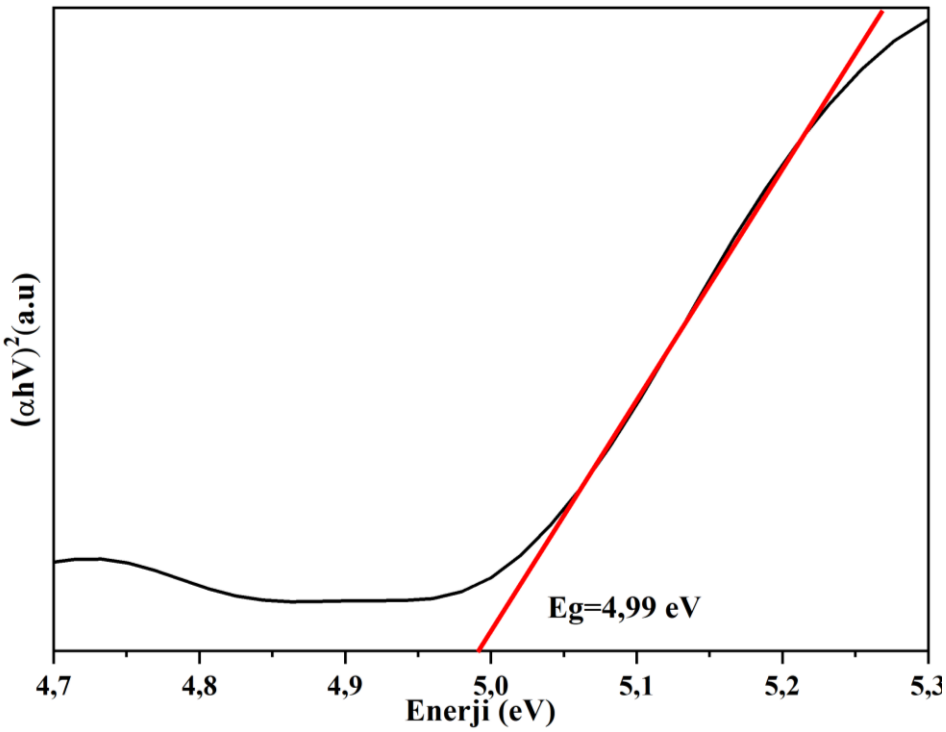


b)



c)

Şekil 5.70. (Devam) a) ZrO_2 için Tauc plot, b) PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

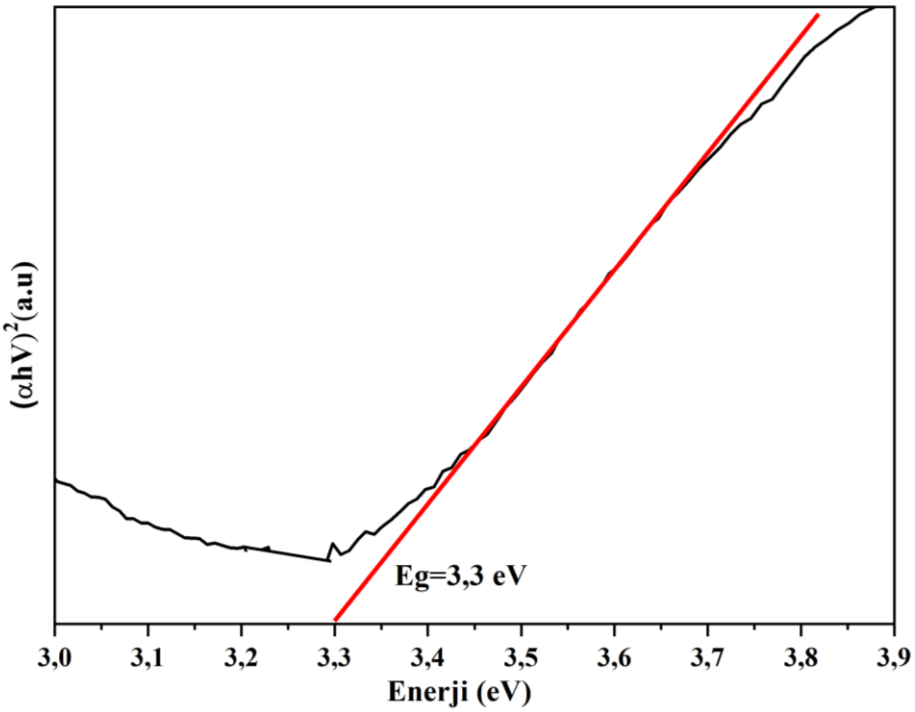


d)

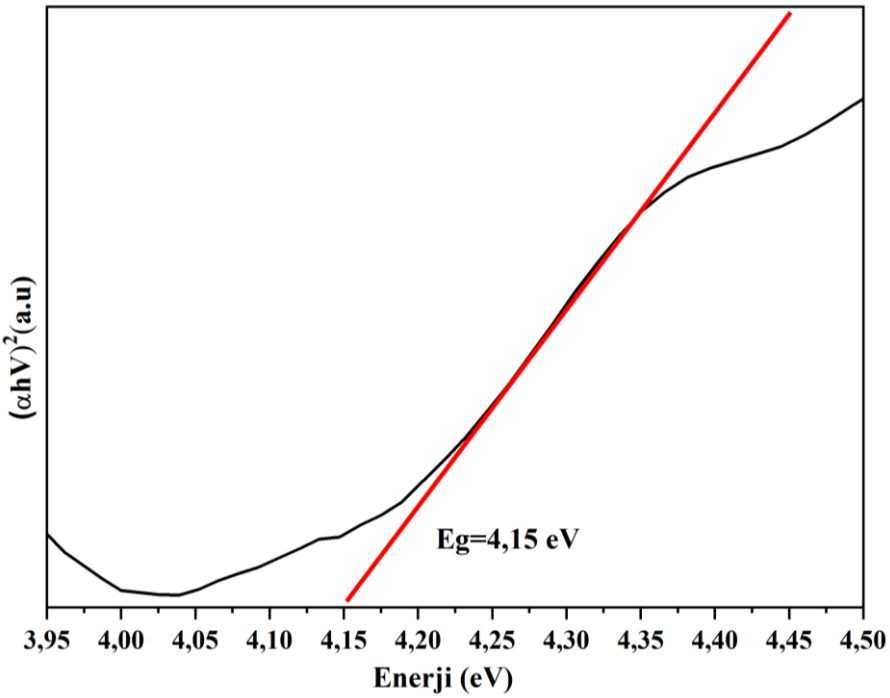
Şekil 5.70. (Devam) a) ZrO_2 için Tauc plot, b) PANI/ ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

5.15.5. WO_3 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini

WO_3, sıcak NH_4OH çözeltisinde çözündürüldü ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyu 370 nm civarı ölçüldü. Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjisi 3,3 eV olarak belirlendi (Mallick ve Dash, 2013; Ahmada ve diğ., 2013). PANI/WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 4,15 eV oldu. PEDOT/WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,78 eV 'e düştü. Co-WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 4,19 eV civarındadır. Deneysel sonuçlar, PEDOT ile elde edilen polimerik nanokompozitin band boşluk enerjisini azalttığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir.

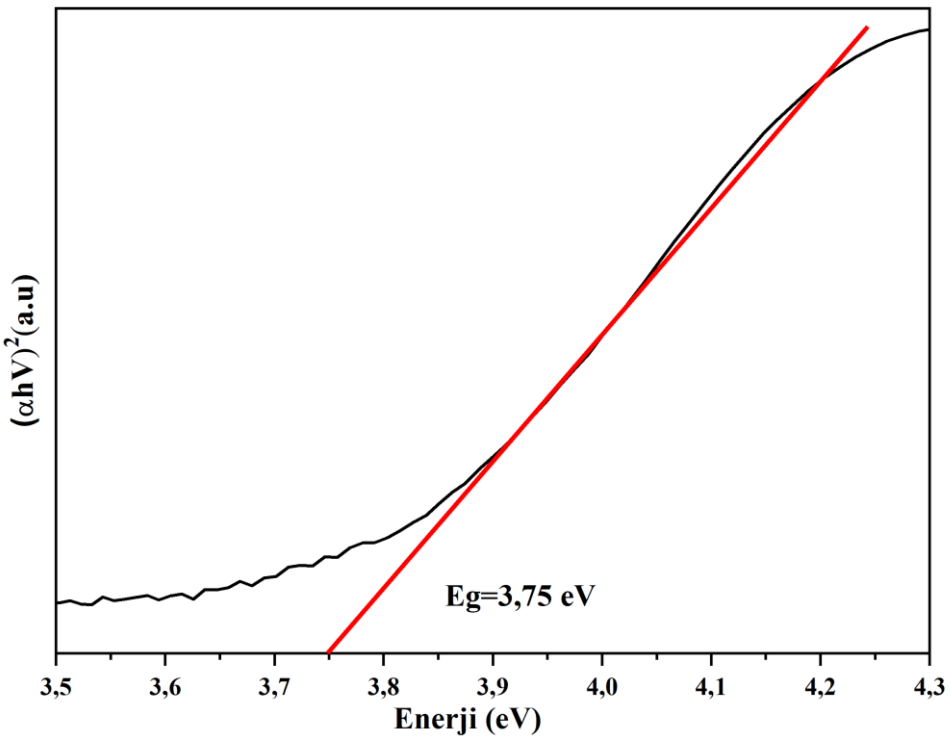


a)

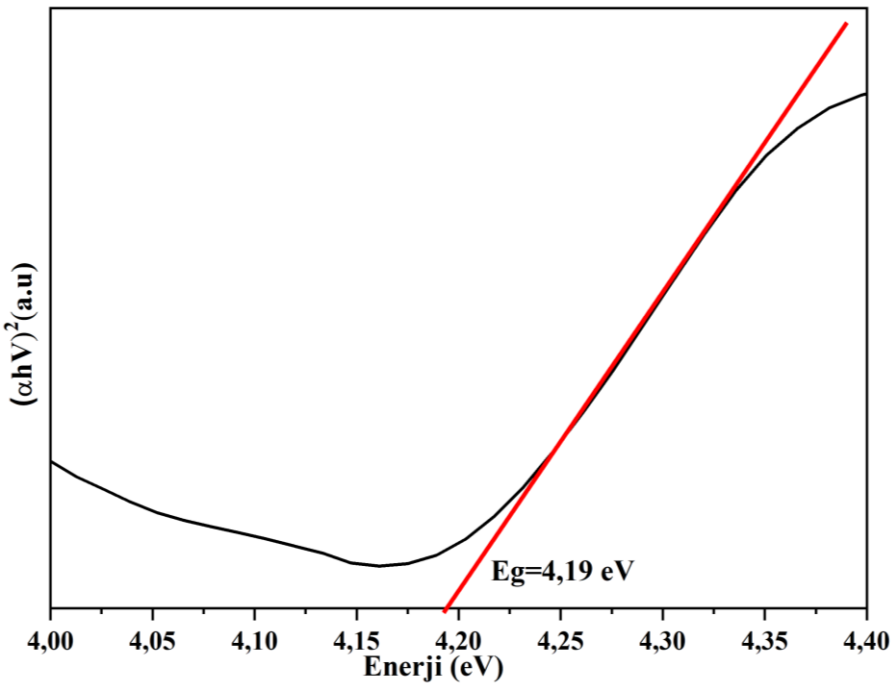


b)

Şekil 5.71. a) WO_3 için Tauc plot, b) PANI/WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi



c)

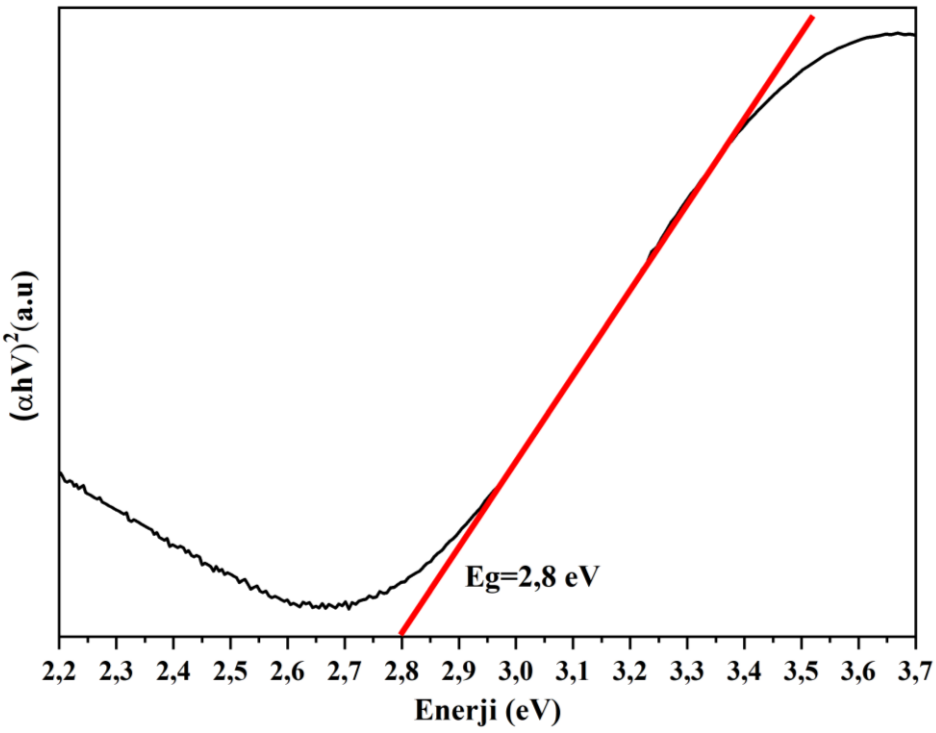


d)

Şekil 5.71. (Devam) a) WO_3 için Tauc plot, b) PANI/WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

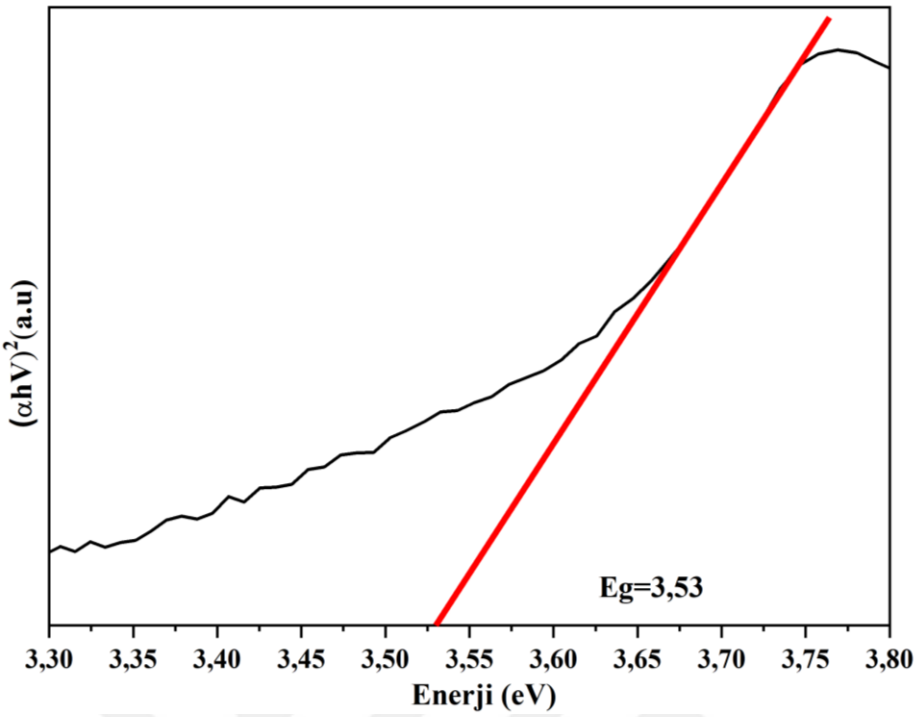
5.15.6. Fe_2O_3 İçin Band Boşluk Enerjisi Tayini

Fe_2O_3, HCl çözeltisinde çözündürüldü ve spektrofotometre yardımı ile maksimum dalga boyu 440 nm civarı ölçüldü. Sonrasında $(\alpha \cdot h\nu)^2$ 'ne karşılık enerji(eV) grafiği yardımıyla band boşluk enerjisi 2,8 eV olarak belirlendi (Mallick ve Dash, 2013). PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,53 eV oldu. PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,57 eV 'a yükseldi. Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu band boşluk enerjisi 3,6 eV civarındadır. Deneysel sonuçlar, PEDOT ile elde edilen polimerik nanokompozitin band boşluk enerjisini arttırdığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir.

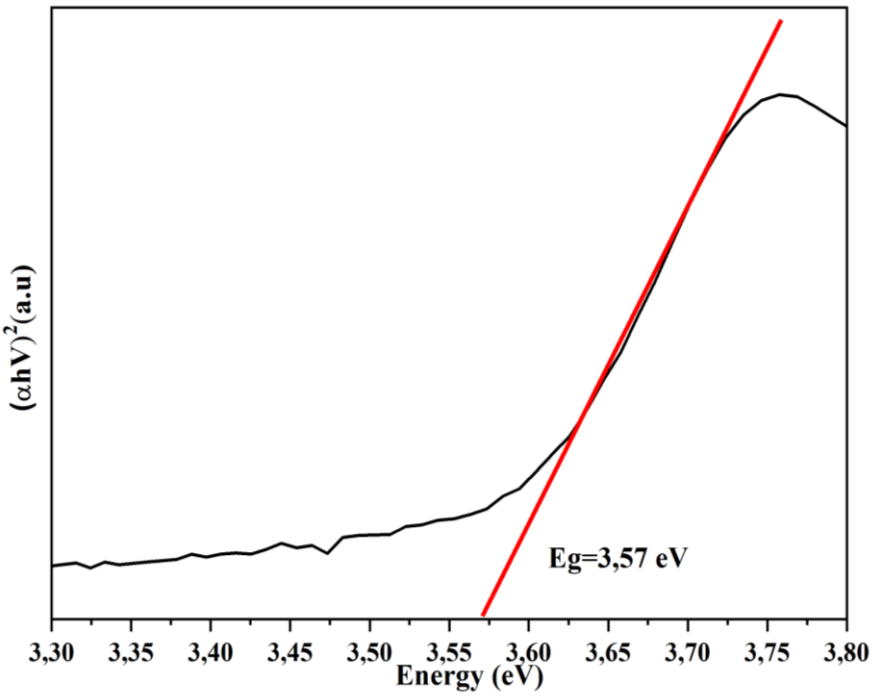


a)

Şekil 5.72. a) Fe_2O_3 için Tauc plot, b) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

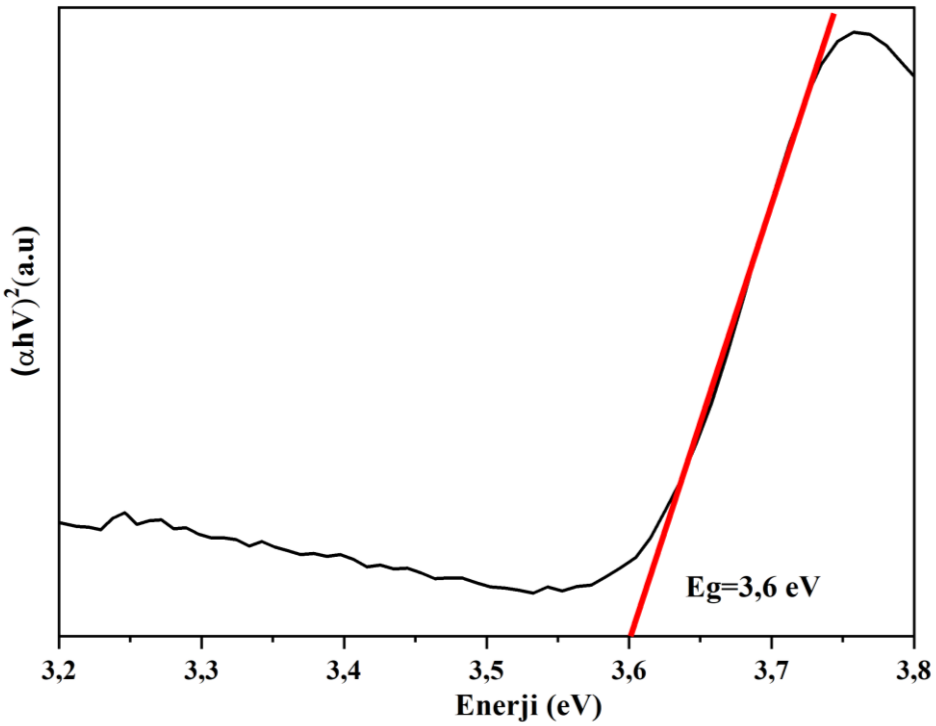


b)



c)

Şekil 5.72. (Devam) a) Fe_2O_3 için Tauc plot, b) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi



d)

Şekil 5.72. (Devam) a) Fe_2O_3 için Tauc plot, b) PANI/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, c) PEDOT/Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi, d) Co-Fe_2O_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak naproksenin fotokatalitik giderimi sonucu elde edilen Tauc eğrisi

Tablo 5.10. Sentezlenen polimerik nanaokompozitler için band boşluk enerjisi ve maksimum dalga boyu değerleri

Fotokatalizör ismi	Band boşluk enerjisi(eV)	Mak. dalga boyu(nm)
PANI	2,63	470
PEDOT	5,1	240
PANI/PEDOT(Co)	4,5	270
NiO	3,66	339
PANI/NiO	3,63	340
PEDOT/NiO	3,61	343
Co-NiO	4,17	296
SnO_2	3,81	335
PANI/ SnO_2	3,61	343
PEDOT/ SnO_2	3,58	345
Co- SnO_2	4,2	295

Tablo 5.10. (Devam) Sentezlenen polimerik nanaokompozitler için band boşluk enerjisi ve maksimum dalga boyu değerleri

Fotokatalizör ismi	Band boşluk enerjisi(eV)	Mak. dalga boyu(nm)
ZrO_2	5,13	242
PANI/ ZrO_2	5,0	248
PEDOT/ ZrO_2	4,93	251
Co- ZrO_2	4,99	248
WO_3	3,3	370
PANI/ WO_3	4,15	299
PEDOT/ WO_3	3,78	331
Co- WO_3	4,19	295
Fe_2O_3	2,8	440
PANI/ Fe_2O_3	3,53	351
PEDOT/ Fe_2O_3	3.57	347
Co- Fe_2O_3	3.61	343

5.16. Fotokatalitik Degradasyon ve Adsorpsiyon Sonrası FT-IR Verileri

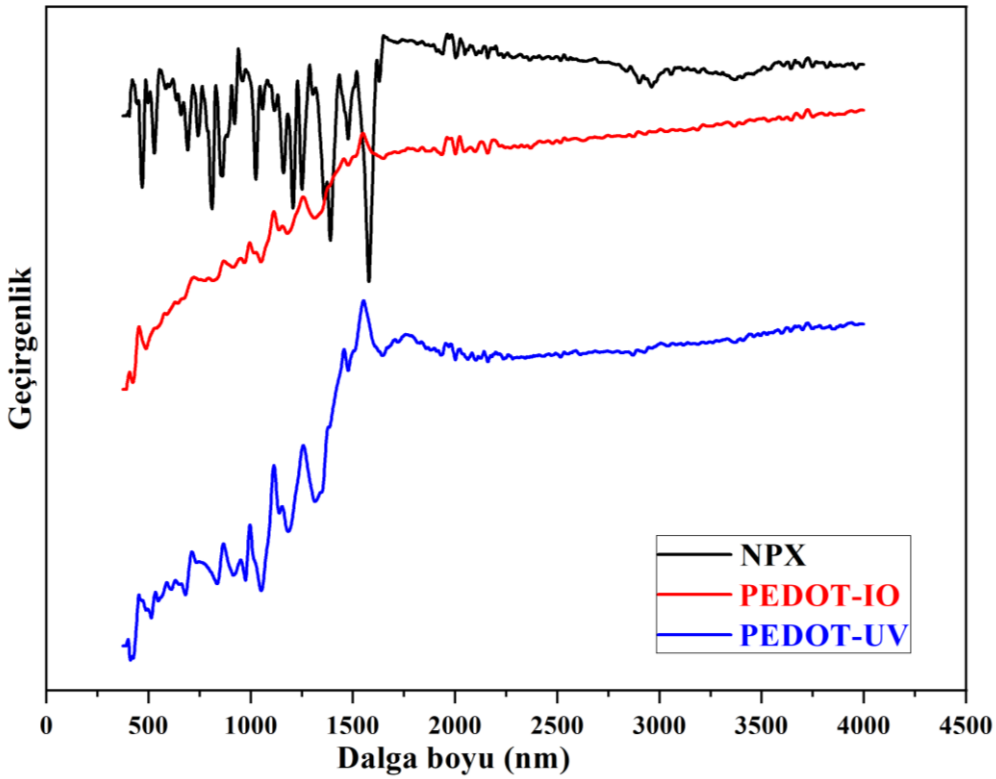
Polimer malzemeler, oksidatif bozunmayı hızlandıran ısı veya ışık etkisiyle bozunabilir. Oksitlenmiş kısımlar kızılötesinde karakteristik imzalara sahip olduğundan kızılötesi (IR) spektroskopisi, bu malzemelerin bozulma durumunu araştırmak için etkili bir araçtır. Çevresel kirliliğe sebep olabilecek maddelerden olan, çalışmamızda kullandığımız ilaç etken maddesi naproksenin yapısının aydınlatılması ve fotokatalitik degradasyon ve adsorpsiyon denemelerinden sonra yapıda oluşabilecek farklıkları belirlemek amacıyla fotokatalitik ve adsorpsiyon işlemlerinden sonra FT-IR analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.73-77.'de yer almaktadır.

PEDOT için tipik FT-IR bantları mevcuttur. Bunlar: 1516 cm^{-1}, 1316 cm^{-1}, 1184 cm^{-1}, 1137 cm^{-1},1082 cm^{-1}, 1049 cm^{-1}, 971 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 674 cm^{-1} 'dir. Yaklaşık 1516 cm^{-1} ve 1316 cm^{-1}'deki bantlar, sırasıyla C = C'nin asimetrik germe moduna ve C-C'nin germe moduna atanır. 1184 cm^{-1}, 1138 cm^{-1}, 1082 cm^{-1} ve 1049 cm^{-1} civarında görünen bantlar, etilen dioksi grubundaki C-O-C bükülme titreşimine atfedilirken, 971 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 674 cm^{-1}' deki bantlar, gerilme titreşimlerinin karakteristik bantlarıdır. Bu bantlar C-S-C bağ tiyofen halkasının gerilme titreşimlerine ait

karakteristik bantlardır. Bu durum PEDOT' un başarılı polimerizasyonunu gösterir (Cheng ve diğ., 2014; Xiao ve diğ., 2012; Popova ve diğ.,2019).

NiO için, 600 cm^{-1} –700 cm^{-1} bölgesindeki geniş absorpsiyon bandı Ni–O germe titreşim moduna atanır; soğurma bandının genişliği, NiO tozlarının nanokristaller olduğunu gösterir (Souza ve diğ., 2016). Fe_2O_3 için elde edilen spektrum, 452 cm^{-1} ve 551 cm^{-1}'de Fe-O'nun enine gerilme titreşimleriyle ilgili yoğun bantları göstermektedir (Zor ve Budak, 2020). ZrO_2 'de ise, 1124,8 cm^{-1} ve 800 cm^{-1}'deki zirveler, ZrO_2 'ye bağlı hidroksil gruplarının bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Tauc ve diğ., 1966). SnO_2 içeren kopolimerin FT-IR sonuçlarına göre, O-Sn-O ve Sn-O germe titreşim modlarını gösteren 540 cm^{-1} -660 cm^{-1} aralığında SnO_2 'ye atfedilen pikler görünür (Davis ve Mott, 1970). WO_3'ün FT-IR sonuçlarına göre, 724 cm^{-1} ve 807 cm^{-1}'de bulunan karakteristik bant, WO_3'un W-O-W germe titreşimine atfedilmiştir (Mott ve Davis,2012).

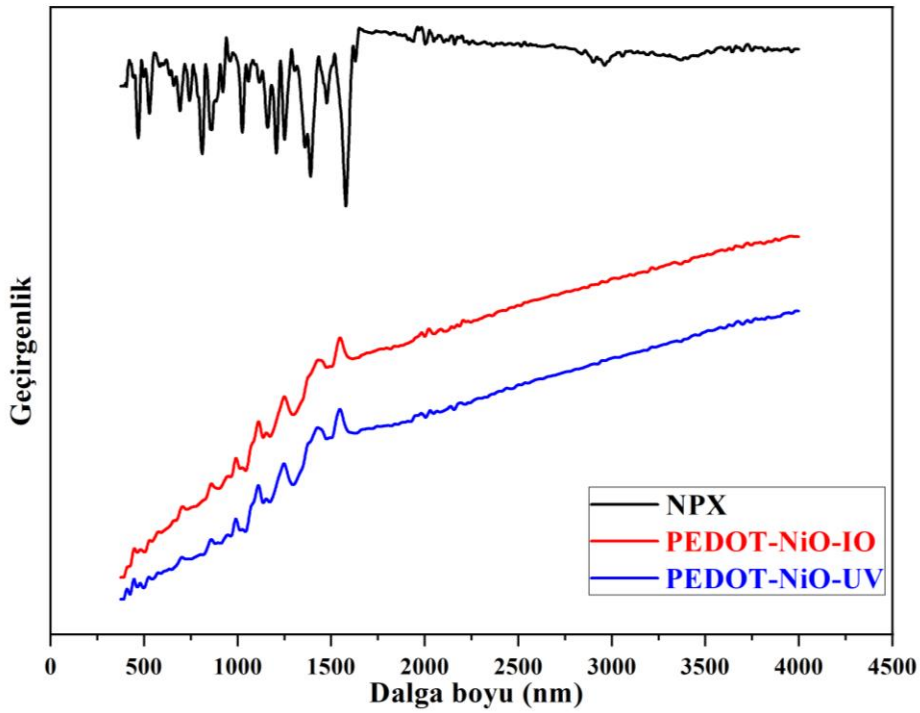
Degradasyon ve adsorpsiyondan sonra elde edilen FT-IR spektrumları aşağıdaki gibidir.



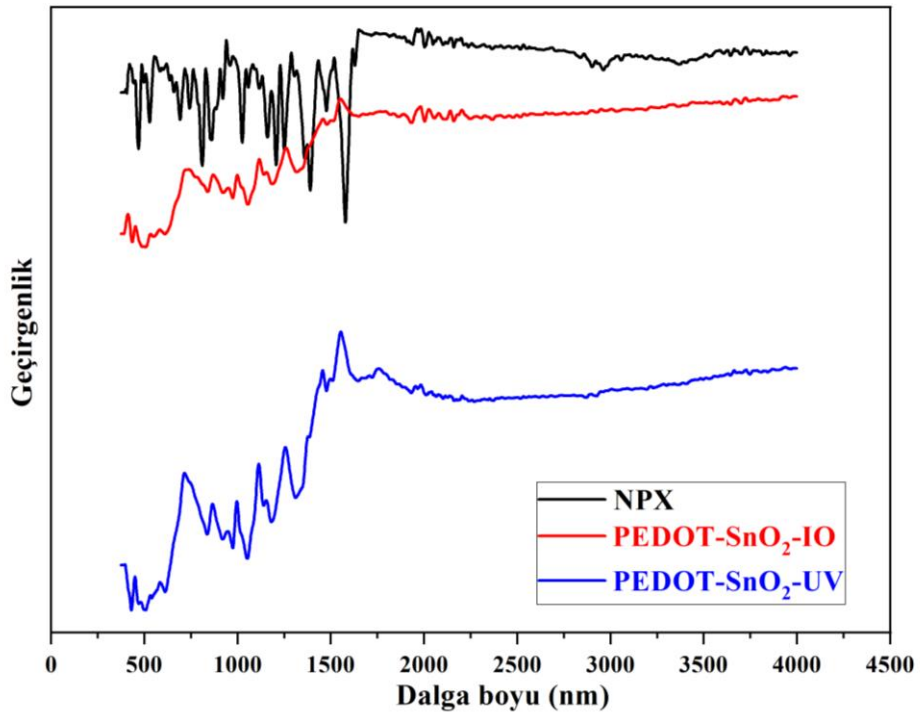
Şekil 5.73. PEDOT polimerik nanokompoziti kullanılarak UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen FT-IR spektrumu

Naproksenin FTIR spektrumunda, C=O gerilmesinin varlığı nedeniyle 1820 cm^{-1} -1670 cm^{-1}'de karakteristik pikler gözlendi. C=O gerilmesi ne atfedilen 1728 cm^{-1}'de de karakteristik pikler mevcuttur (Rodrigues ve diğ., 2020). Farklı ortamlarda yapılan giderimlerde (UV deg.-ışıksız ortam), benzer absorpsiyon spektrumları meydana getirmiştir.

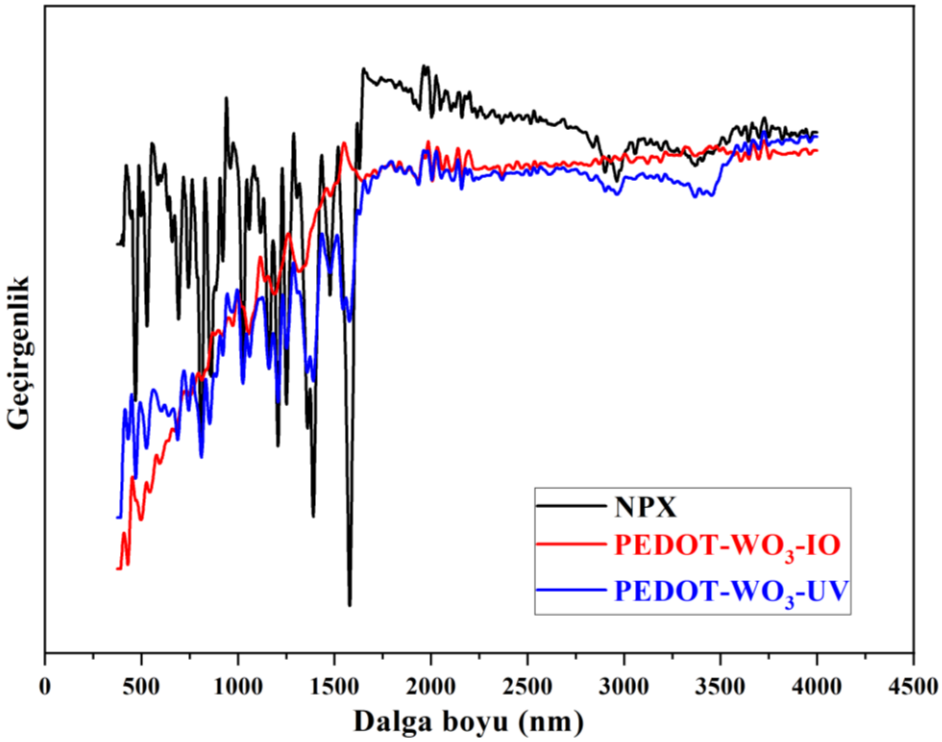
Adsorpsiyon ve fotokatalitik işlemlerden sonra elde edilen spektrumlar farklı yoğunluk ve formlarda benzer tepe noktalarının varlığını ve fonksiyonel gruplara ait bantların pozisyonlarında değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır.



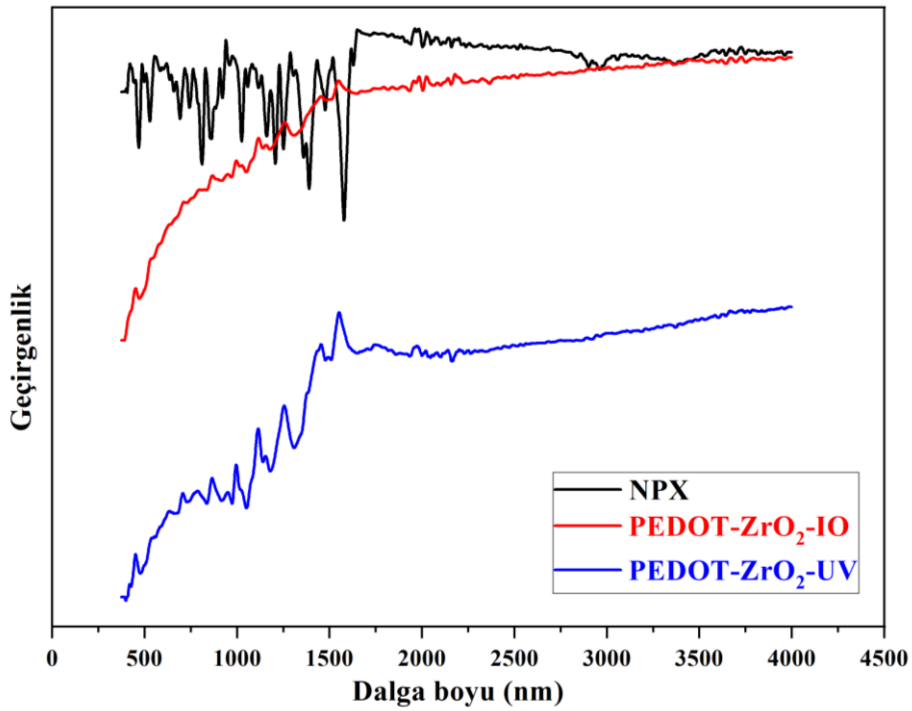
Şekil 5.74. PEDOT-NiO polimerik nanokompoziti kullanılarak UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen FT-IR spektrumu



Şekil 5.75. PEDOT-SnO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen FT-IR spektrumu



Şekil 5.76 PEDOT-WO_3 polimerik nanokompoziti kullanılarak UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen FT-IR spektrumu



Şekil 5.77. PEDOT-ZrO_2 polimerik nanokompoziti kullanılarak UV ışıması altındaki naproksen degradasyonu ve ışıksız ortamdaki naproksen giderimi ile elde edilen FT-IR spektrumu

6. SONUÇLAR

Kimyasal polimerizasyon metodu ile PANI (polianilin), PANI/Fe_2O_3, PANI/ZrO_2, PANI/NiO, PANI/SnO_2, PANI/WO_3, PEDOT (Poli(3,4-etilendioksitiyofen), PEDOT/Fe_2O_3, PEDOT/ZrO_2, PEDOT/NiO, PEDOT/SnO_2, PEDOT/WO_3 polimerik nano kompozitleri sentezlenmiştir. Ayrıca PANI ve PEDOT'un modifikasyonu sağlanarak, Co-Fe_2O_3, Co-ZrO_2, Co-NiO, Co-SnO_2, Co-WO_3 kopolimerleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm polimerik nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonları, SEM, TEM, XRD, XPS ve FT-IR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. TGA ve DSC metodları ile de termal davranışları incelenmiştir.

PANI'nın FTIR spektrumu verilerine göre; spektrumları 3266 cm^{-1}, 1590,9 cm^{-1}, 1294,9 cm^{-1}, 1166 cm^{-1}, 833,85 cm^{-1}' ana karakteristik pikleri mevcuttur (Tanzifi ve diğ., 2017). PANI için 1556, 1448, 1281, 1124, 815 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler sırasıyla, kinoid halkanın C=C gerilme titreşimi, benzenoid halkanın C=C gerilme titreşimi, C- N gerilme titreşimi, C-H düzlem içi deformasyon ve C- H düzlem dışı deformasyonunu göstermektedir (Zor ve Budak, 2020). Ayrıca PANI ve metal oksit içeren tüm polimerik nanokompozitler için FTIR spektrumları PANI ile hemen hemen benzer olup, bazı bantlarda hafifçe kaymalar mevcuttur.

PEDOT için tipik FT-IR bantları; 1516 cm^{-1}, 1316 cm^{-1}, 1184 cm^{-1}, 1137 cm^{-1},1082 cm^{-1}, 1049 cm^{-1}, 971 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 674 cm^{-1} 'dir. Yaklaşık 1515 ve 1315 cm^{-1}'deki bantlar, sırasıyla C = C'nin asimetrik germe moduna ve C-C'nin germe moduna atanır. 1184 cm^{-1}, 1138 cm^{-1}, 1082 cm^{-1} ve 1049 cm^{-1} civarında görünen bantlar, etilen dioksi grubundaki C-O-C bükülme titreşimine atfedilirken, 971 cm^{-1}, 914 cm^{-1}, 836 cm^{-1} ve 674 cm^{-1}' deki bantlar, gerilme titreşimlerinin karakteristik bantlarıdır. Bunlar, C-S-C bağ tiyofen halkasının gerilme titreşimlerinin karakteristik bantlarıdır. Bu da polimerizasyon reaksiyonunda PEDOT' un başarılı oluşumunu gösterir.

PANI-PEDOT spektrumlarında ise PEDOT zirveleri daha yüksek frekanslara geçti. Bu durum, anilin ve EDOT' un iyi kopolimerizasyonunu gösterir (Cheng ve diğ., 2014; Xiao ve diğ., 2012; Popova ve diğ.,2019).

Sentezlenen polimerik nanokompozitlerin morfolojisi SEM ve TEM metotları ile incelenmiştir. SEM sonuçlarına göre, PANI nanokompozitlerinin küre şeklindeki yapısı görülmekte olup homojen-tekdüze dağılım sergilemektedir. Burada polimerik kompozitin yapısına nano metal eklenmesiyle oluşacak farklılıklar gözlenmiştir. Aynı şekilde PEDOT polimerinin gözenekli yapısı SEM ile gözlenmiştir. PANI-PEDOT kopolimeri için de küresel polimerik ağ yapı belli olmaktadır. Polimerik ağ içinde yapılar gözükse de spesifik metal oksit yapıları gözlemlenememiştir.

TEM sonuçlarına göre, PANI 'de bulut şeklinde gözüken polimerik ağ yapısında metal oksitlerin içerisinde bol miktarda bulunduğu ve bazı bölgelerde aglomerasyona neden olduğu görülmüştür. PANI'de olduğu gibi PEDOT da p-p* etkileşimine bağlı olarak paket halde bulutumsu yapı görülmektedir (Kirchmeyer ve Reuter, 2005). Metal oksitler TEM görüntülemesinde PEDOT polimer ağında yer almaktadır (Groenendaal ve diğ., 2000). Kopolimer içinse, polimerik ağ yapısı içinde ve polimer yapının yüzeyinde metal oksit nanoparçacıkları kristaller halinde yer almaktadır.

PANI örneğinin TGA grafiklerinde göre, 230 ^{o}C' ye kadarki ısınmada meydana gelen kütle kaybının absorplanan nem ve çözücüden kaynaklanan ağırlık kaybına bağlı olduğu görülmektedir. PANI- metal oksit nanokompozitlerinde termal azalma 3 aşamalı olarak meydana gelmiştir ve birinci kısım suyun uzaklaştırılması, ikinci basamaktaki kütle kaybı anyonların serbest kalması, üçüncü aşamadaki kütle kaybı ise polimerin ayrışması nedeniyle oluşmaktadır.

PEDOT, kararlı yapısı nedeniyle yüksek sıcaklıkta düşük ağırlık kaybı ile PANI' ye göre mükemmel bir termal stabilite ortaya koymuştur. PEDOT ve PEDOT-metal oksit nanokompozitleri benzer TGA eğrileri gösterdi ve benzer bir bozunma prosedürünün gerçekleştiğini gösterdi. 50-150 ^{o}C arasındaki ağırlık kaybı, emilen neme bağlı olamkal beraber majör ağırlık kaybı 350 ^{o}C'de başladı (Benotti ve diğ. 2008). Tüm metal oksit içeren polimerik kompozitlerin TGA eğrilerinde termal azalma bir basamaklı olarak meydana gelmektedir. Bu bozunmalar polimerin ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Ebele ve diğ., 2017; Yang ve diğ., 2017; Grenni ve diğ., 2013). PANI-PEDOT kopolimerinde ise kütle kaybı %40 civarındadır. Kütle kaybının iki polimerin kütle kaybı değerinin arasında olması polimerik nanokompozitinin başarılı sentezinin göstergesidir.

Kopolimerin ilk bozunma sıcaklığı PANI'nin ve PEDOT'un bozunma sıcaklık değerinin arasındadır. Bu durum kopolimerin ısıl kararlılığının iki homopolimer arasında olduğunu ve yapıda her iki moleküler biriminin de bulunduğunu gösterir.

DSC eğrilerinde PANI için bir tane endotermik pik ve bir tane de ekzotermik pik görülmektedir. PANI ve PANI-metal oksit içeren tüm polimerik nanokompozitlerdeki tüm pikler literatürle uyumlu olup, PEDOT kristallerinin erimesiyle ilgili olarak 110 °C civarında endotermik bir tepe görülmektedir (Zheng ve diğ., 2012; Lan ve diğ., 2012). PEDOT-SnO_2, PEDOT-NiO ve PEDOT-WO_3 polimerlerinde de hiçbir tepe gözlemlenmedi, bu da örneğin yeniden kristalleşmek için yeterli zamana sahip olmadığını gösterir (Felis ve diğ., 2007). PANI-PEDOT kopolimerinde 130°C civarında erime piki mevcuttur. Kopolimer metal oksit numunelerinde, hiçbir tepe gözlemlenmedi, bu da örneğin yeniden kristalleşmek için yeterli zamana sahip olmadığını gösterir (Mano ve diğ., 2011).

PANI tozlarının XRD sonuçlarına göre 2θ açısında 14,785˚, 20,023˚, 24,863˚, 35,4354˚ olmak üzere karakteristik pikler bulunmaktadır. Bu pikler PANI polimeri için, litetürde 2θ derecesinde 20,3◦ ve 25,1˚ ‘dedir. Metal oksit eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin XRD piklerinde PANI’ye göre kaymalar mevcut olup, elde edilen XRD sonuçları literatür verileriyle uyumludur. Saf PEDOT polimeri 2θ= 26,26°'de düşük yoğunluklu geniş kırınım tepeleri gösterdi. PANI’ de olduğu gibi PEDOT-metal oksit nanokopomzitlerinin XRD verilerinde de PEDOT’a göre kaymakar mevcut olup, veriler literatür verileri ile uyumludur. Kopolimerler, 2θ=14,46° ve 26°'da kırınım tepeleri gösterdi. 2θ=14,46° ‘deki pik kopolimerin ana zincirinde katkılı anilin birimleri olduğunu gösterir. 2θ= 26°'daki pik, kopolimer omurgasında EDOT birimlerinin varlığını gösterir.

Fotokatalitik aktivitesi en iyi sonuç veren üç polimerik nanokompozit olan PANI-NiO, PEDOT-NiO ve PANI-PEDOT-NiO polimerik nanokompozitlerinin ve bu nanokompozitlerin naproksenle muamale edilmesi sonrası XPS analizleri yapıldı. Fotokatalitik etki sonucunda, her polimerik nanokompozite yüzeyine adsorplanan naproksen moleküllerindeki yapı değişimi XPS analizi ile incelendi. PANI içeren fotokatalizördeki N, O, C ve S elementlerinin varlığını kanıtlayan spektrumlar gözlendi. Her fotokatalizörde bu 4 pik oldukça baskındır. Tipik PEDOT XPS C (1s) spektrumu, üç

farklı karbon tipinden pikler içerir. Bunlar α konumunda C–S ve β konumunda C–O-C bağıdır. C (1s) sinyali, eşdeğer olmayan 2 karbon atomuna karşılık gelen 2 farklı katkı ile oluşur: α (284.5 eV) ve β (285.7 eV). C1s için bağlanma enerjisi 300 eV civarındadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında benzer pikler görülmekle beraber yüksek frekanslara kaymalar mevcuttur.

PEDOT - PEDOT/metal oksit (ZrO_2, WO_3, NiO ve SnO_2) polimerik nanokompozitlerinin zeta potansiyeli ölçümler yapıldı. PEDOT polimeri için zeta potansiyeli 3,65 mV olarak saptanmıştır. Zeta potansiyel değerinin pozitif olması, PEDOT polimerik iskeletinin oksitlenmiş formundan kaynaklanmaktadır (Zhang ve diğ., 2012). PEDOT-ZrO_2 polimerik nanokompozitinin zeta potansiyeli ise 9,62 mV, PEDOT-NiO polimerik nanokompoziti ise 10,3 mV zeta potansiyeline sahiptir. PEDOT-SnO_2 polimeri içinse zeta potansiyeli değeri 8,87 mV olup, PEDOT-WO_3 nanokompoziti için zeta potansiyeli 3,84 mV civarındadır. PEDOT-Fe_2O_3 nanokompoziti için zeta potansiyeli 0,74 mV civarındadır. Potansiyelin büyüklüğü ne kadar yüksekse, stabilite de o kadar fazladır. Yüksek zeta potansiyeli gösteren nanoparçacıkların fotokatalitik verimliliği de yüksek bulunmuştur.

Polimerik nanokompozitlerin zeta boyutları; PEDOT, 650,1 dnm; PEDOT-NiO, 116 dnm; PEDOT-ZrO_2, 679,7 dnm; PEDOT-WO_3, 156,2 dnm ve PEDOT-SnO_2 için 538,9 dnm ve PEDOT-Fe_2O_3 için de 560,5 dnm olarak saptanmıştır.

Bu tez çalışmasında ilaç etken maddesi olarak tercih edilen Naproksen için maksimum dalga boyu 228 nm olarak saptanmıştır. Daha sonra kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu veriler kullanılarak spektrofotometre ile ölçümler yapılmıştır.

İlaç etken maddesinin UV ışıması ile fotokatalitik degradasyon-giderme denemeleri UV kabini ile yapıldı; adorbsiyon denemeleri ise ışıksız ortamda yapıldı. Belli derişimde hazırlanan ilaç etken maddesi çözeltisine belli miktar katalizör eklenerek, foto kabin içindeki degrade olması sağlandı. Aynı işlem karanlık ortamda tekrar edildi. Şırınga yardımıyla belli zaman aralıklarında çözeltiden numune alınarak sprektrofotometrede dalga boyu ve konsantrasyon tayinleri yapıldı.

PANI polimerik nanokompoziti hem fotokatalizör hem de adsorban olarak tercih edilen ilaç etken maddesi olan naproksenin gideriminde etkinlik sağlamıştır. UV ışıması altında 100. dakikada %85 civarı giderim sağlarken, ışıksız ortamda da 100.dakikada % 84' e yakın giderim sağlanmıştır. Denemelere metal oksit içeren polimerik nanokompozitlerle devam edilmiştir.

PANI/NiO nankompoziti de UV ışıması altında 100. dakikada %95, ışıksız ortamda ise 100. dakikada %85' e yakın giderim sağlamıştır. Burada polimerik nanokompozitin fotokatalitik etkisi açıkça görülmektedir.

PEDOT, UV ışıması altında 100. dakikada %85 civarı giderim sağlamış ışıksız ortamda da aynı süre zarfında aynı giderimde kalmıştır.

PEDOT/NiO kompoziti hem ışıklı ortamda 20.dakikada %99 'a yakın giderim sağlayarak en etkin fotokatalizör olmuştur. Işıksız ortamda 20 dakikada %89 giderim sağlamıştır bu da oldukça iyi bir adsorban olduğunun kanıtlamıştır.

Sonrasında PANI ve PEDOT 'un iletkenlik özelliklerinin fotokatalitik ve adsorpsiyona etkisini anlayabilmek adına, kimyasal polimerizasyon metotodu ile sentezlenen kopolimerlerin etkinlikleri incelenmiştir.

PANI/PEDOT kopolimerinde fotokatalitik etki PANI ve PEDOT'a göre iyi olsa da metal oksit içeren kopolimerde beklenen etki sağlanamamıştır. PANI/PEDOT kopolimeri UV ışımasında 60. dakikada %95 giderim sağlamakla beraber ışıksız ortamda 100. dakikada %80 giderim sağlamıştır. Yanı PANI polimerik nanokompozitine göre PANI/PEDOT kopolimeri daha etkin bir fotokatalizördür.

Co-NiO, UV ışıması altında 100 dakikada %94, ışıksız ortamda aynı süre zarfında %92 giderim sağlamıştır. Hem iyi bir Fotokatalizör hem de iyi bir adsorbandır.

Daha sonra saf metal oksitlerin etkisini inceleyebilmek için nano metal oksitlerle UV ışını içeren ve içermeyen koşullarda fotokatalitik denemeleri yapıldı. Hem fotokatalitik hem de adsorpsiyon çalışmalarında etkinlik sağlanamadı. Bu da sentezlenen nano metal oksit içeren polimerik kompozitlerin saf nano metal oksitlere göre fotokatalitik etkinliklerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.

Fotokatalitik çalışmalardan sonra da reaksiyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirildi. Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve molekül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak incelenen tüm sistemler için reaksiyon kinetiği çalışmaları tamamlandı. İncelenen tüm sistemler için, kimyasal reaksiyon hız kontrol adımında önemli görünmektedir ve sözde ikinci dereceden kimyasal reaksiyon kinetiği deneysel verilerin en iyi korelasyonunu sağlamıştır, önerilen sözde birinci dereceden model ve intramoleküler difüzyon modelinin verileri bazı reaksiyon periyotları için uymaktadır. Sözde ikinci derece model, incelenen tüm sistemler için en iyi korelasyonu sağlamaktadır.

Farklı pH değerlerinde degradasyon verimliliği araştırıldı. Denenen diğer asidik ya da bazik ortamlarda istenilen fotokatalitik degradasyon verimi sağlanamamıştır. Çözeltinin doğal pH değeri olan 6,79 değerinde istenilen fotokatalitik giderim oranı her polimerik nanaokompozitte en uygun olanıdır.

PH denemelerinden sonra da sıcaklık denemeleri gerçekleştirildi. PEDOT ve PEDOT-NiO polimerik nanokompozitlerine ait grafiklere bakıldığında, sıcaklık artışı giderim verimliliğinde azalmaya neden olmaktadır.

Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını belirlemek için adsorpsiyon izotermleri değerlendirildi. Bunun için Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Harkins-jura, Elovich, Redlich peterson ve Jossens izotermleri kullanılmıştır. Seçilen izoterm modelleri, polimerik nanokompozitin adsorbe ettiği farmasötik madde miktarı ile sulu çözelti içindeki denge konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi kurmak için uygulandı. İncelenen tüm polimerik nanokompozitler için Langmiur ve Freundlich modeli adsorpsiyon reaksiyonları için uyumludur.

Tüm polimerik nanokompozitler için band boşluk enerjisi tayini yapıldı. Bunun için Tauc eğrileri ve Kubelka munck fonksiyonları kullanıldı. Deneysel sonuçlar, PEDOT ile elde edilen polimerik nanokompozitin band boşluk enerjisini azalttığını ve böylece kirliliği giderme oranının arttığını göstermektedir.

Çevresel kirliliğe sebep olabilecek maddelerden olan, çalışmamızda kullandığımız ilaç etken maddesi naproksenin yapısının aydınlatılması ve fotokatalitik degradasyon ve adsorpsiyon denemelerinden sonra yapıda oluşabilecek farklıkları belirlemek amacıyla

fotokatalitik ve adsorpsiyon işlemlerinden sonra FT-IR analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon ve fotokatalitik işlemlerden sonra elde edilen spektrumlar farklı yoğunluk ve formlarda benzer tepe noktalarının varlığını ve fonksiyonel gruplara ait bantların pozisyonlarında değişiklikler olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen polimerik nanokompozitlerin, üretim kolaylığı, uygun maliyeti ve kısa işlenme süresi gibi özellikleri göz önüne alındığında, atık sularda yer alan dirençli organik kirleticilerden olan ilaç etken maddesi (Naproksen) gideriminde hem fotokatalizör hem de adsorban olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

Aharoni, C., Sparks, D. L. (1991). Kinetics of Soil Chemical Reactions-a Theoretical Treatment. In: Sparks, D.L., Suarez, D.L. (Eds.). Rates of Soil Chemical Processes. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1–18.

Ahmada, M.Z., Sadek, A. Z., Yaacob, M.H., Anderson, D. P., Matthews, G., Golovko, V. B., Wlodarski. W. (2013). Optical Characterisation of Nanostructured Au/WO_3 thin Films For Sensing Hydrogen at Low Concentrations. *Sensors and Actuators B: Chemical, (*179*),* 125-130.

Alama, M., Ansarib, A. A., Shaikc, M.R., Alandis, N. M. (2013). Optical and Electrical Conducting Propertiesof Polyaniline/Tin Oxide Nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*, 341-345.

Alama, M., Ansarib, A.A., Shaikc, M.R., Alandis, N.M. (2013). Optical and Electrical Conducting Propertiesof Polyaniline/tin Oxide Nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*, 341-345.

Albini, A., Fagnoni, M. (2004). Green Chemistry and Photochemistry were Born at the Same Time. *Green Chem.,* (6), 1-6.

Albini, A., Fagnoni, M. (2008). Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *ChemSusChem,* (1), 63.

Al-Obaidi, N.S., Mahmoud, Z.H., Frayyi, A.A., Anfal, S., Farah K.A. (2018), Evaluating The Electriic Properties of Polyaniline with Doping ZnO and α-Fe_2O_3 Nanoparticles. *Pharmacophore,* (9), 61-67.

Alves, I.C.B., Santos, J.R.N., Viégas, D.S.S., Marques, E.P., Lacerda, C.A., Zhang, L., Zhanga, J., Marques, A.L.B. (2019). Nanoparticles of Fe_2O_3 and Co_3O_4 as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Acid Medium. *J. Braz. Chem. Soc.,* (30), 2681-2690.

Arany, E., Szabo, R.K., Apati, L., Alapi, T., Ilisz, I. (2013). Degradation of Naproxen by UV, VUV Photolysis and Their combination. *Journal of Hazardous Materials*, (262), 151-157.

Aslam, M., Ismail, I.M.I., Salah, N., Chandrasekaran, S., Qamar, M.T. (2015). Evaluation of Sunlight Induced Structural Changes and Their Effect on the Photocatalytic Activity of V_2O_5 for the Degradation of Phenols. *Journal of Hazardous Materials*, (286), 127-135.

Athawale, A.A., Kulkarni, M.V. (2000). Polyaniline and Its Substituted Rerivatives as Sensor for Aliphatic Alcohols. *Sens. Act. B,* (67), 173-177.

Ayranci, R., Baskaya, G., Guzel, M., Bozkurt, S., Sen, F., Ak, M. (2017). Carbon Based Nanomaterials for High Performance Optoelectrochemical Systems. *Chemistry Select,* (2), 1548-1555.

Azzouz, A., Ballesteros, E. (2013). Influence of Seasonal Climate Differences on the Pharmaceutical, Hormone and Personal Care Product Removal Efficiency of a Drinking Water Treatment Plant. *Chemosphere*, (93), 2046-2054.

Balzani, V., Credi, A., Venturi, M. (2008). Photochemical Conversion of Solar Energy. *ChemSusChem,* 1, 26.

Banerjee, S., Konwar, D., Kumar, A. (2014). PANI Nanofiber Reinforced Nanocomposite Based Highly Sensitive Piezoelectric Sensors for Selective Detection of Hydrochloric Acid: Analysis of Response Mechanism. *Sens. Act. B*, (190), 199-207.

Barra, G. M. O., Leyva, M. E., Gorelova, M. M., Soares, B. G., Sens, M. J. (2001). X-ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Conductivity of Polyaniline Doped with Dodecylbenzenesulfonic Acid as a Function of the Synthetic Method. *Appl Polym Sci,* (80), 556.

Basar, H.M. (2006). Organik Kokulu Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salımı. Yüksek LisansTezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Basavaraja, C., Jung, G. H., Huh, D.S. (2017). Morphology and Electron Transport Property of Polyaniline/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposite by the Copolymerization of Aniline and 3,4-Ethylenedioxythiophene. *Polymer Composites,* (38), 261-268.

Başer, İ., İnanıcı, Y. (1972). Boyar Madde Kimyası, *Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları*, İstanbul, 2115-2116.

Begin, D., Marache, J.F., Billaud, D. (1989). Electrical Properties of Pdoped Highly Oriented Polyacetylene. *Synth. Met.,* (34), 671-676.

Bello, A., Giannetto, M., Mori, G., Seeber, R., Terzi F., Zanardi, C. (2007). Optimization of the DPV Potential Wave Form for Determination of Ascorbic Acid on PEDOT-modified Electrodes. *Sens. Act. B*. (121), 430-435.

Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A. (2008), Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science Technology*, (43), 597-603.

Brunauner, S., Emmett, S.P.H., Teller, E. (1962). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society,* (60), 309-319.

Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J., Smith, P. (1989). Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline. *Polymer,* (30), 2305-2311.

Chapman, B. (1999). Low-energy Conductivity of PF-doped Polypyrrole. *Phys. Rev. B,* (60), 13479-13483.

Chatzitakisa, A., Berberidoua, C., Paspaltsisb, I., Kyriakouc, G., Sklaviadis, T., Pouliosa, I. (2008). Photocatalytic Degradation and Drug Activity Reduction of Chloramphenicol. *Water Research*, (42), 386– 394.

Chen, X. B., Liu, L., Yu, P. Y., Mao, S. S. (2011). Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*, (331), 746–750.

Chen, X., Li, C., Grätzel, M., Kostecki R., Mao, S. S. (2012). Nanomaterials for Renewable Energy Production and Storage. *Chem. Soc. Rev.,* (41), 7909.

Cheng, Y.H., Kung, C.W., Chou, L.Y., Vittal, R., Ho, K.C. (2014). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Hollow Microflowers and Their Application for Nitrite Sensing. *Sensor Actuat B: Chem.* (192), 762–768.

Chiang, C.K., Drug, M.A., Gan, S.C.., Heeger, A.J., Lewi's, E.J., Diarmid, A.G., Park, Y.W. (1978). Shirakawa, H., Synthesis of Highly Conducting films of derivatives of Polyacetylene, (CH)x. *J. Am. Chem. Soc.,* (100), 1013-1015.

Chu, S., Majumdar, A. (2012). Opportunities and Challenges for A Sustainable Energy Future. *Nature,* (488), 294.

Cleuvers, M., Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, Ecotoxicology and Environmental Safety. 2004, 59 (3) 309-315. 34

Compos, T.L.A., Kersting, D.F., Ferreira, C.A. (1999). Chemical Synthesis of Polyaniline Using Sulphanilic Acid as Dopant Agent İnto the Reactional Medium. *Surface and Coatings Technology*, (122), 3-5.

Crowley, K., Morrin, A., Shepherd, R.L., Panhuis, M., Wallace, G.G., Smyth, M.R., Killard, A.J. (2010). Fabrication of PANI-based Gas Sensors Using Piezoelectric Inkjet and Screen Printing for the Detection of Hydrogen Sulphide. *Sens. Jour.* (10), 1419- 1426.

Dany, C. K., Cheung, C. W., Choy, K. H. H., Porter, J. F., McKay, G. (2004). Sorption Equilibria of Metal Ions on Bone Char, *Chemosphere,* (54), 273–281.

Das, M., Sarkar, D. (2017). One-Pot Synthesis of Zinc Oxide - Polyaniline Nanocomposite for Fabrication of Efficient Room Temperature Ammonia Gas Sensor. *Ceramics International*, (43), 11123-11131.

Davis, E., Mott, N. (1970). Conduction in Non-crystalline Systems v. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, (22), 0903−0922.

Deetuam, C., Samthong, C., Thongyai, S., Praserthdam, P., Somwangthanaroj, A. (2014). Synthesis of Well Dispersed Graphene in Conjugated poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene Sulfonate Via Click Chemistry. *Compos Sci Technol,* (93), 1–8.

Deronzier, A., Moutet, J.C. (1996). Polypyrrole Films Containing Metal Complexes: Synthesis and Applications. *Coord. Chem. Rev.*, (147), 339-371.

Derylo-Marczewska, A., Marczewski, A.W., Winter, Sz., Sternik, D. (2010). Studies of Adsorption Equilibria and Kinetics in the Systems: Aqueous Solution of Dyes–mesoporous Carbons. *Appl. Surf. Sci.,* 256(17), 5164–5170.

Diaz, A., Logan, J. (1980). Electroactive Polyaniline Films. *Jour. Electro. Chem.*, (111), 111-114.

Ding, S. Y., Gao, J., Wang, Q., Zhang, Y., Song, W. G., Su, C. Y., Wang, W. (2011). Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *j. Am. Chem. Soc*., (133), 19816.

Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Van, Lier J. B. (2007). Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology. *Bioresour Technol*., (98), 23-69.

Duran-Alvarez, J.C., Avella, E., Ramirez-Zamora, R.M., Zanella, R. (2016). Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Using Mono-(Au, Ag and Cu) and bi-(Au-Ag and Au-Cu) Metallic Nanoparticles Supported on TiO_2 Under UV-C and Simulated Sunlight. *Catalysis Today*, (266), 175-187.

Dutra, F. V. A., Pires, B. C., Nascimento, T. A., Borges, K. B. (2018). Functional Polyaniline/multiwalled Carbon Nanotube Composite as an Efficient Adsorbent Material for Removing Pharmaceuticals from Aqueous Media. *Journal of Environmental Management,* 1 (221), 28-37.

Dykstra, T. E. (2008). *Photophysics of Conjugated Polymers,* Thesis (Doctor of Philosophy), University of Toronto.

Ebele, A.J., Abdallah, M.A.E., Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Freshwater Aquatic Environment. *Emerging Contaminants*, (3), 1-16.

Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U., Knud, Reuter. (2010). *PEDOT: Principles and Applications of Intrinsically Conductive Polymer* (1st Ed.). CRC Press: Boca Raton, 50.

Erkurt, F. E., Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,* (30), 257-269.

Fan, G., Ning, R., Luo, J., Zhang, J., Hua, P. (2020). Visible-light-driven Photocatalytic Degradation of Naproxen by Bi-modified Titanate Nanobulks: Synthesis, Degradation Pathway and Mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, (386), 112108.

Fan, G., Zhan, J., Luo, J., Zhang, J., Chen, Z., You, Y. (2019). Photocatalytic Degradation of Naproxen by a H_2O_2-Modified Titanate Nanomaterial Under Visible Light Irradiation. *Catal. Sci. Technol.* (9), 4614–4628.

Fayemi, O.E., Adekunle, A. S., Ebenso, E. E. (2016). Electrochemical Detection of Phenanthrene Using Nickel Oxide Doped PANI Nanofiber Based Modified Electrodes. *Journal of Nanomaterials,* (12), 1-12.

Fei, J.B., Cui, Y., Yan, X. H., Qi, W., Yang, Y. (2008). Controlled Preparation of MnO_2 Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment. *Advanced Materials*, (20), 452–456.

Felis, E., Marciocha, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. (2007). Photochemical Degradation of Naproxen in the Aquatic Environment. *Water Science and Technology*, (55), 281-286.

Fichou, D. (1999). *Handbook of Oligo- and Polythiophene*.

Fritzsche, J. (1840). *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry,* Sci.Acad. Imp.Sci. St. Petersb. 7,161 aj. Prakt. Chem.

Gomes, A.L., Zakia, M.B.P., Filho, J.G., Armelin, E., Alemán, C., Campos, J.S.D. (2012). Preparation and Characterization of Semiconducting Polymeric Blends: Photochemical Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Using Host Microporous Matrices of Poly(vinylidene fluoride). *Poly. Chem.,* (3), 1334-1343.

Grabowska, E., Zaleska, A., Sorgues, S., Kunst, M., Etcheberry, A., ColbeauJustin, C., Remita, H. (2013). Modification of Titanium (IV) Dioxide with Small Silver Nanoparticles: Application in Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C*, (117), 1955.

Grenni, P., Patrolecco, L., Ademollo, N., Tolomei, A., Caracciolo, A.B. (2013). Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a River Water Ecosystem. *Microchemical Journal*, (107), 158-164.

Groenendaal, L.B., Jonas, B.F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mat*., (12), 481-494.

Guay, J., Diaj, A. (1992). Electrooxidation of Soluble α,α-Coupled Thiophene Oligomers. *Chem. Mater*., (4), 254-255.

Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, P. U., Amalnerkar, P. D. (1999). Electrochemically Synthesized Conducting Polymeric Materials for Applications Towards Technology in Electronics, Optoelectronics and Energy Storage Devices. *Material Chemistry and Physics,* (61), 173–191.

Gündüz, T*., İnstrümental Analiz,* Akademik Baskı, Türkiye, 2007.

Hadziioannou, G., Georges, V., Hutten, F. P. (2000). *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics, and Engineering,* Weinheim: Wiley-VCH.

Heeger, A.J. (2001). Semiconducting and Metallic Polymers: the Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew Chem Int.*, (40), 2591-2611.

Hernandez-Alonso, M. D., Fresno, F., Suarez, S., Coronado, J. M. (2009). Development of Alternative Photocatalysts to TiO_2: Challenges and Opportunities. *Energy Environ. Sci.,* (2), 1231.

Hjerten, S., Levın, O., Tıselıus, A., (1956). Protein Chromatography on Calcium Phosphate Columns. *Arch. Biochem. Biophys.* (65), 132-55.

Ho, Y. S., McKay, G. (1998). Adsorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chem. Eng. J.,* (70), 115-124.

Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-secondorder Model for Sorption Processes. *Process Biochem,* (34), 451-455.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Elemental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.,* (95), 69-96.

Hsieh, R. B., Wei, Y., (1999). *Semiconducting Polymer, Applications, Properties, and Synthesis, ACS* Symposium Series, 735, Washington, DC: American Chemical Society.

Huaccallo-Aguilar, Y., Alvarez-Torrellas, S., Larriba, M., Agueda, V.I., Delgado, J.A. (2019). Optimization Parameters, Kinetics, and Mechanism of Naproxen Removal

by Catalytic Wet Peroxide Oxidation with a Hybrid Iron-based Magnetic Catalyst. *Catalysts*, (9), 287.

Huang, K., Zhang, Y., Long, Y., Yuan, J., Han, D., Wang, Z., Niu, L., Chen, Z. (2006). Preparation of Highly Conductive, Self-assembled Gold=polyaniline Nanocables and Polyaniline Nanotubes. *Chem. Eur. J.,* (12), 5314-5319.

Inzelt, G. (2008). Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry. *Springer*, 978-3-540-75929-4.

Jallouli, N., Elghniji, K., Hentati, O., Ribeiro, A.R., Silva, A. (2016). UV and Solar Photo-degradation of Naproxen: TiO_2 Catalyst Effect, Reaction Kinetics, Products Identification and Toxicity Assessment. *Journal of Hazardous Materials*, (304), 329-336.

Johnston, R. L. (2012). Metal Nanoparticles and Nanoalloys. *In Frontiers of Nanoscience,* (3), 1-42.

Kamoto, J., Takahari, A. (1991). Synthesis and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding Conductivity of 105 S/cm. *Synth. Met*., (41), 7-12.

Karami, A., Sabouni, R., Ghommem, M. (2020). Experimental Investigation of Competitive Co-adsorption of Naproxen and Diclofenac from Water by an Aluminum-based Metalorganic Framework. *Journal of Molecular Liquids*, (305), 112808.

Katančić, Z., Šuka, S., Vrbat, K., Tašić, A., Hrnjak-Murgić, Z. (2017). Synthesis of PEDOT/ZnO Photocatalyst: Validation of Photocatalytic Activity by Degradation of Azo RR45 Dye Under Solar and UV-A Irradiation. *Chem. Biochem*., (31), 385–394.

Khazri, H., Ghorbel-Abid, I., Kalfat, R., Trabelsi-Ayadi, M. (2017). Removal of Ibuprofen, Naproxen and Carbamazepine in Aqueous Solution onto Natural Clay: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Study. *Appl Water Sci.,* (7), 3031–3040.

Kirchmeyer, S., Reuter, K. (2005). Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem*., (15), 2077-2088.

Kirchmeyer, S., Reuter, K. (2005). Scientific Importance, Properties and Growing Applications of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 2078.

Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. (2004). TiO_2-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Appl. Catal. B,* (49), 1-14.

Kubelka, P., Munk, F. A., (1931). Contribution to the Optics of Pigments. *Z. Technol. Phys*., (12), 593−599.

Lach, J., Szymonik A. (2019). Adsorption of Naproxen Sodium from Aqueous Solutions on Commercial Activated Carbons. *Rocznik,* 10(20), 241-251.

Lagargren, S. (2015). TiO_2 Nanoparticles for Removal of Malachite Green Dye from Waste Water. *Advances in Chemical Engineering and Science,* (3), 1-39.

Lan, R.J., Li, J.T., Sun, H.W., Su, W.B. (2012). Degradation of Naproxen by Combination of Fenton Reagent and Ultrasound Irradiation: Optimization Using Response Surface Methodology. *Water Science and Technology*, (12), 2695-2701.

Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, (38), 2221-2295.

Largitte, L., Pasquier, R. (2016). A Review of the Kinetics Adsorption Models and Their Application to the Adsorption of Lead by an Activated Carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, (109), 495–504.

Lee, D., Baek, S., Ree, M., Kim, O. (2008). Effect of the Electrode Material on the Electrical-Switching Characteristics of Nonvolatile Memory Devices Based on Poly (-anthranilic acid) thin films. *Elec. Dev. let.,* (29),694-697.

Letheby, H. (1862). On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.* (15), 161- 163.

Leung, L. M., Tan, K.H., Lam, T.S., Dong, H.W. (2002). Electrical and Optical Properties of Polyacetylene Copolymers. *React. Funct. Polym*., (50), 173-179.

Lewis, N. S. (2007). Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science*, (315), 798-801.

Lewis, N. S., Nocera, D. G. (2006). Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl Acad. Sci. USA,* (103), 15729.

Li, L., Junqing, Y., Tuo, W., Zhi-Jian, Z., Jian, Z., Jinlong, G., Naijia, G. (2015). Sub-10 nm Rutile Titanium Dioxide Nanoparticles for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Nat. Commun.* (6), 5881.

Li, L., Junqing, Y., Tuo, W., Zhi-Jian, Z., Jian, Z., Jinlong, G., Naijia, G. (2015). Sub-10 nm Rutile Titanium Dioxide Nanoparticles for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Nat. Commun*., (6), 5881.

Li, S., Lin, P., Zhao, L., Wang, C., Liu, D., Liu, F., Sun, P., Liang, X., Liu, F., Yan, X., Gao, Y., Lu, G. (2018). The Room Temperature Gas Sensor Based on Polyaniline@flower-like WO_3 Nanocomposites and flexible PET Substrate for NH_3 Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical,* (259), 505-513.

Li, W, Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S. (2008). Tobaccostems as a Lowcost Adsorbent for the Removal of Pb (II) from Waste Water: Equilibrium and Kinetic Studies. *Industrial Cropsand Products, (*28), 294–302.

Li, Z., Liu, G., Su, Q., Lv, C., Jin, X. (2019). UV-induced Photodegradation of Naproxen Using a Nano γ-FeOOH Composite: Degradation Kinetics and Photocatalytic Mechanism. *Frontiers in Chemistry*, (7), 847.

Linic, S., Christopher, P., Ingram, D. B. (2011). Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nat. Mat*., (10), 911–921.

Little, W.A. (1964). Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor, *Physical Review*, (134), 1416-1424.

Liu, J., McCarthy, D. L., Tong, L., Cowan, M. J., Kinsley, J. M., Sonnenberg, L., Skorenko, K.H., Boyer, S. M., DeCoste, J. B., Berniera, W E., Jones Jr, W. E. (2016). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Infused TiO_2 Nanofibers: The Role of Hole Transport Layer in Photocatalytic Degradation of Phenazopyridine as a Pharmaceutical Contaminant. *RSC Adv.,* (6), 113884.

Liu, L., Ouyang, S., Ye, J. (2013). Gold-Nanorod-Photosensitized Titanium Dioxide with Wide-Range Visible-Light Harvesting Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (52), 6689.

Long, Y., Chen, Z., Zhang, X., Zhang, J., Liu. Z. (2004). Synthesis and Electrical Properties of Carbon Nanotube Polyaniline Composites. *Appl. Phys*. *Lett.*, (85), 1796-1798.

Lopez, R., Gomez, R. (2012), Band-gap Energy Estimation From Diffuse´ Reflectance Measurements on Sol−Gel and Commercial TiO_2: a Comparative Study. *J. Sol-Gel Sci. Technol*., (61), 1−7.

Lu, X.F., Zhang, W.J., Wang, C., Wen, T.C., Wei, Y. (2010). One Dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* (36), 671- 712.

Lua, Z., Yua, Z., Dongc, J., Songd, M., Liue, Y., Liuf, X., Maa, Z., H. Suc, Y., (2018). Facile Microwave Synthesis of a Z-scheme Imprinted $ZnFe_2O_4$/Ag/PEDOT with the Specific Recognition Ability Towards Improving Photocatalytic Activity and Selectivity for Tetracycline, *Chemical Engineering Journal*, (337), 228–241.

Lua, Z., Zhoua, G., Song, M. X., Liuc, H. Tang, H. Donge, P., Huoe, F., Yanf, P. Dug, G. (2019). Development of Magnetic Imprinted PEDOT/CdS Heterojunction Photocatalytic Nanoreactors: 3-Dimensional Specific Recognition for Selectively Photocatalyzing Danofloxacin Mesylate, *Applied Catalysis B: Environmental,* 118433.

Lynch, D.L., Mckoy, V., (1980). American Physical Society*, Phys. Rev. Lett.* (44), 1430.

Ma, D., Liu, G., Yao, K., Zhang, X., Xiao, H. (2014). Photodegradation of Naproxen in Water Under Simulated Solar Radiation: Mechanism, Kinetics, and Toxicity Variation. *Environmental Science and Pollution Research*, (21), 7797-7804.

MacDiarmid, A.G. (2001). A Novel Role for Organic Polymers, *Angew Chem Int.*, (40), 2581-2590.

MacDiarmid, A.G., Chiang, J.-C., Richter, A.F., Epstein, A.J., (1987). Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers, *Synth. Met*., (18), 285.

Madhavan, J., Kumar, P. S. S., Anandan, S. M., Zhou, F., Ashokkumar, M. (2010). Ultrasound Assisted Photocatalytic Degradation of Diclofenac in an Aqueous Environment. *Chemosphere,* (80), 747–752.

Mahdavi, T.A., Donnelly, T., Anderson, G.K. (2001). Colour Removal from a Simulated Dye Wastewater Using a Two-Phase Anaerobic Packed Bed Reactor, *Water Res.,* (35), 425-32.

Malınauskas, A. (2001). Chemical Deposition of Conducting Polymers. *Polymer,* (42), 3957-3972.

Mallick, F., Biswal, M. (2016). Fe Doping Induced Shrinking of Band Gap of NiO Nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 59-61.

Mallick, P., Dash, B. N. (2013). X-ray Diffraction and UV-Visible Characterizations of α-Fe_2O_3 Nanoparticles Annealed at Different Temperature. *Nanoscience and Nanotechnology,* (3), 130-134.

Mano, T., Nishimoto, S., Kameshima, Y., Miyake, M. (2011). Investigation of Photocatalytic Ozonation Treatment of Water over WO_3 under Visible Light Irradiation. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, (119), 822-827.

Marin, M. L., Juanes, L. S., Arques, A., Amat, A. M., Miranda, M. A. (2012). Organic Photocatalysts for the Oxidation of Pollutants and Model Compounds. *Chem. Rev.*, (112), 1710.

Marotta, R., Spasiano, D., Di Somma, I., Andreozzi, R. (2013). Photodegradation of Naproxen and Its Photoproducts in Aqueous Solution at 254 nm: a Kinetic Investigation. *Water Research,* (47), 373-383.

Martínez, C., Canle, M. L., Fernández, M.I., Santaballaa, J.A., Faria, J. (2011). Kinetics and Mechanism of Aqueous Degradation of Carbamazepine by Heterogeneous Photocatalysis Using Nanocrystalline TiO_2, ZnO and Multi-Walled Carbon, Nanotubes–anatase Composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, (102), 563–571.

Masim-Wu, F. C., Tsai, C.-H., Lin, Y.-F., Fu, M.-L., Liu, M., Kang, F., Wang, Y.-F. (2019). Synergistic Effect of PANI-ZrO_2 Composite as Antibacterial, Anti-Corrosion, and Phosphate Adsorbent Material: Synthesis, Characterization and Applications. *Environmental Technology,* (40), 226-238.

Matasushita, A., Akagi, K., Liang, T. S., Shirakawa, H. (1999). Effects of Pressure on the Electrical Resistivity of Iodine Doped Polyacetylene. *Synth. Met*., (101), 447-448.

Mello, J. D. (2008). The Role and Use of PEDOT: PSS in Organic LEDs and Photodiodes. *International Workshop on Physics of Semiconductor Devices, IEEE Xplore Digital Library*.

Merkulov, D. V.Š.V., Despotović, N., Banić, N. D., Armaković, S. J.,Finčur, N. L., Lazarević, M.J., Četojević-Simin, D. D., Orčić, D. Z., Radoičić, M. B. (2018). Photocatalytic Decomposition of Selected Biologically Activecompounds in Environmental Waters using TiO_2/Polyaniline Nanocomposites: Kinetics, Toxicity and Intermediates Assessment. *Environmental Pollution,* (239), 457-465.

Meschke, J.S. (2001). Comparative Adsorption, Persistence and Mobility of Norwalk Virus, Poliovirus Type 1, and F+RNA Coliphages in Soil and Groundwater. PhD. Thesis, University of North Carolina, Chapel Hill, NC.

Michael, S., Freund, Bhavana, A. D. (2007). *Self-Doped Conducting Polymers* (Ed. 2). Angew. Chem. Int. 46,133.

Mirsakiyeva, A. (2017). Electronic and Optical Properties of Conducting Polymers from Quantum Mechanical Computations. Doctorate Thesis in Physics, KTH Royal Institute of Technology.

Misra, S.C.K., Mathur, P., Srivastava, B.K. (2004). Vacuum-deposited Nanocrystalline Polyaniline Thin Film Sensors for Detection of Carbon Monoxide, *Sens. Act. B*, (114), 30-35.

Morton, O. (2006). Solar Energy: A New Day Dawning? Silicon Valley Sunrise. *Nature,* (443), 19-22.

Mott, N.F., Davis, E.A. (2012). *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (2nd ed.): Oxford University Press, Oxford.

Munusamy, S., Suresh, R., Giribabu, K., Manigandan, R., Kumar, S. P., Muthamizh, S., Bagavath, C., Stephen, A., Kumar, J., Narayanan, V. (2019). Synthesis and Characterization of GaN/PEDOT–PPY Nanocomposites and Its Photocatalytic Activity and Electrochemical Detection of Mebendazole. *Arabian Journal of Chemistry,* (12), 3565–3575.

Muruganandham, M., Swaminathan, M., (2006). Advanced Oxidative Decolourisation of Reactive Yellow 14 Azo Dye by UV/TiO_2, UV/H_2O_2, UV/H_2O_2/Fe^{+2} Processes-A Comparative Study, *Separation and Purification Technology,* (48), 297-303.

Mutlu, S. (2008). Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Naqvi, F. K., Faraz, M. S., Beg, N. (2018). Synthesis and Phase Transformation Studies of Dysprosium-Doped $Bi_4V_2O_{11}$ Nanoparticles and Their Application in Visible Light Photocatalytic Degradation of Tetracycline Drug. *ACS,* (3), 11300−11306.

Nocera, D. G. (2006). On the Future of Global Energy. *Daedalus*, (135), 112-115.

Nosrati, R., Olad, A. Maramifar, R. (2012). Degradation of Ampicillin Antibiotic in Aqueous Solution by ZnO/Polyaniline Nanocomposite as Photocatalyst Under Sunlight Irradiation. *Environ Sci Pollut Res.,* (19), 2291–2299.

Nuramdhani, I. (2018) Electrochemical Impedance Analysis of a PEDOT: PSSBased Textile Energy Storage Device. *MDPI: Materials,* (11), 48.

Oliveira, F. M. B., Varela, J.A., Orlandi, M. O. (2018). Influence of pH in Obtaining Indium Tin Oxide Nanoparticles by Microwave Assisted Solvothermal Method. *Mat. Res.* (21), 22.

Orbak, İ. (2009). Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, İstanbul.

Othmer, K. (2008). *Seperation Technology (*Second Edition). (1), John Wiley & Sons, USA.

Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç. (2007). Elucidation of the Naproxen Sodium Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Waste Apricot: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 727-34.

Pankove, J. I. (1971). *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, Dover Publications, Inc., New York.

Pankove, J. I. (1971). Optical Processes in Semiconductors. *Courier Corporation.*

Paramarta, V., Taufik, A., Saleh, R. (2016). Better Adsorption Capacity of SnO_2 Nanoparticles with Different Graphene Addition. *Journal of Physics: Conference Series,* (776)*,* 012039.

Patel, K.J., Desai, M.S., Panchal, C.J., Deota, H.N., Trivedi, U.B. (2013). All-Solid-Thin Film Electrochromic Devices Consisting of Layers ITO / NiO / ZrO_2 / WO_3 / ITO. *Nano-Elektronik ve Fizik Dergisi*, *5*(2).

Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J. W.J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., Dionysiou, D. D. (2012). A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B,* (125), 331.

Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P. (2012). A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Applied Catalysis B: Environmental* (125) 331-349.

Perepichka, F. I., Perepichka, F. D. (2009). *Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, West Sussex, UK: John Wiley & Sons.

Plazinski, W., Plazinska, A. (2012). *Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption at Solid/Solution İnterfaces. in: Bhatnagar, A. (ed.)* Application of Adsorbents for Water Pollution Control. Bentham Science, Sharjah.

Polat, S. (2012), Nanoyapılı İletken Polimerlerin Hazırlanması ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 316412.

Popova, A., Brasiunasa, B., Mikoliunaitea, L., Bagdziunasa, G., Ramanaviciusa, A., Ramanavicienea, (2019). A. Comparative Study of Polyaniline (PANI), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and PANI-PEDOT films Electrochemically Deposited on Transparent İndium Thin Oxide Based Electrodes. *Polymer,* (172)*,* 133-141.

Punnoose, A., Hays, J., Thurber, A., Engelhard, M.H. Kukkadapu, R.K., Wang, C., Shutthanandan, V., Thevuthasan, S. (2005). Fe Katkılamasıyla SnO_2'de Yüksek Sıcaklık Ferromanyetizması ve SnO'da Paramanyetizmanın Geliştirilmesi. *Phys. Rev. B*, **7**2 (8), 054402.

Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., Yan, X. (2009). Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles by Anodic Arc Plasma Method. *Journal of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials,* 1–5.

Rafati, L., Ehrampoush, M. H., Rafati, A. A., Mokhtari, M., Mahvi, A. H. (2016). Modeling of Adsorption Kinetic and Equilibrium Isotherms of Naproxen onto Functionalized Nano-Clay Composite Adsorbent. *Journal of Molecular Liquids,* (224), 832–841.

Rahal, H. T., Awad, R., Abdel-Gaber, A. M., El-Said Bakeer D. (2017). Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Pure and EDTA-Capped NiO Nanosized Particles. *Journal of Nanomaterials,* 9*,* 76.

Raj, K., Jeyaraj, V. K., Chen, S.M., Karuppiah, C., Cheng, Y. H., Muthuraj, V. (2017). A Study of Electrocatalytic and Photocatalytic Activity of Cerium Molybdate Nanocubes Decorated Graphene Oxide for the Sensing and Degradation of Antibiotic Drug: Chloramphenicol. *ACS Applied Materials & Interfaces,* 7(9), 6547-6559.

Reddy, C. V., Babu, B., Neelakanta, R. I., Shim, J. (2018). Synthesis and Characterization of Pure Tetragonal ZrO_2 Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity, *Ceramics International***,** 6940-6944.

Redlich, O., Peterson, D. L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, 6(63),1024.

Revellame, E.D., Fortela, D.L., Sharp, W., Hernandez, R., Zappi, M. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology,* (1), 100032.

Rodrigues, P. C., Muraro, M., Garcia, C. M., Souza, G. P., Abbate, M., Schreiner, W. H. ve Gomes, M. A. B. (2001). Polyaniline/lignin Blends: Thermal Analysis and XPS. *European Polymer Journal,* (37), 2217-2223.

Rodrigues, T.A., Falsseti, P.H.E., Duque, D., Gelson, T. S.T., Silva, D.M.-S.D. (2020). A Versatile Nb_2O_5/SnO_2 Heterostructure for Different Environmental Purposes: Water Treatment and Artificial Photosynthesis. *ChemCatChem*, (3), 730–738.

Romeiro, A., Azenha, M.E., Canle, M., Rodrigues, V.H., Da Silva, J.P. (2018). Titanium Dioxide Nanoparticle Photocatalysed Degradation of Ibuprofen and Naproxen in Water: Competing Hydroxyl Radical Attack and Oxalfabetikidative Decarboxylation by Semiconductor Holes. *Chemistry Select*, (3), 10915.

Roth, H. D. (1989). *The Beginnings of Organic Photochemistry* (Int. Ed. Engl.). Angew. Chem., 28, 1193.

Rys, P., Zollinger, H. (1972). *Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes* (Ed. 1 st.). Willey- Interscience, London.

Saini, P., Arora, M., Gupta, G., Gupta, B. K., Singh, V. N. ve Choudhary, V. (2013). High Permittivity Polyaniline-barium Titanate Nanocomposites with Excellent Electromagnetic Interference Shielding Response. *Nanoscale,* (5), 4330-4336.

Sarma, T.K., Chowdhury, D., Paul, A. (2002). Synthesis of Au Nanoparticle-Conductive Polyaniline Composites as Oxidizing as well as Reducing Agent. *Chem. Commun*., (10), 1048-1049.

Senthil, K.S., Mathiyarasu, J.K., Phani L.N., Yegnaraman, V. (2005). Simultaneous Determination of Dopamine and Ascorbic Acid on Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) modified Glassy Carbon Electrode. *J. Sol. Stat. Elect*, (10), 905-913.

Sharbati, M. T. (2016). Graphene Quantum Dot-Based Organic Light Emitting Diodes. Master Thesis, University of Pittsburg.

Sharma, P.S., Pietrzyk-Le, A., D'Souza, F., Wlodzimierz, K.W. (2012). Electrochemically Synthesized Polymers in Molecular Imprinting for Chemical Sensing. *Anal. Bioanal. Chem.,* (402), 3177- 3204.

Shia, Y., Zhanga, Y., Tanga, K., Cuia, J., Shua, X., Wang, Y., Liub, J., Jianga, Y., Tand, H. H., Wua, Y. (2019). Designed Growth of WO_3/PEDOT Core/Shell Hybrid Nanorod Arrays with Modulated Electrochromic Properties. *Chemical Engineering Journal,* (355), 942–951.

Shirakawa, H. (1977). Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, (39), 1098-1101.

Shirakawa, H. (2001). The Discovery of Polyacetylene Film: the Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). *Angew Chem Int.,* (40), 2574-2580.

Singh, H., Sunaina, K., Yadav, K., Bajpai, V. K., Jha, M. (2020). Tuning the Band Gap of m-ZrO_2 by Incorporation of Copper Nanoparticles into Visible Region for the Treatment of Organic Pollutants. *Materials Research Bulletin,* 123, 110698.

Siqi, L., Pengfei, L., Liupeng, Z., Wang, C., Liu, D. (2018). The Room Temperature Gas Sensor Based on Polyaniline@flower-likeWO_3 Nanocomposites and Fexible PET Substrate for NH_3 Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 505-513.

Siqi, L., Pengfei, L., Liupeng, Z., Wang, C., Liu, D., Liu, F., Sun, P., Liang, X., Liu, F., Yan, X., Gao, Y., Lu, G. (2018). The Room Temperature Gas Sensor Based on Polyaniline@flower-likeWO_3 Nanocomposites and Fexible PET Substrate for NH_3 Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 505-513.

Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (1992). *Karakterizasyon,* Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., *Enstrümantal Analiz Kitabı,* 5. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Skotheim, A. T., Reynolds, R. J. (2007). *Handbook of Conducting Polymers*, Boca Raton, FL: CRC Press.

Sonavane1, A.C., Inamdar, A.I., Deshmukh, H.P., Patil, P.S. (2010). Multicoloured Electrochromic Thin Films of NiO/PANI. J. *Phys. D: Appl. Phys*. (43), 315102.

Song, S., Cheng, B., Wu, N., Meng, A., Cao, S. ve Yu, J. (2016). Structure effect of Graphene on the Photocatalytic Performance of Plasmonic Ag/Ag_2CO_3-rGO for Photocatalytic Elimination of Pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental,* (181), 71-78.

Song, X., Guo, J. M., Jia, D., Sun, Z. ve Wang, L. (2016). Freestanding Needle-like Polyaniline-coal Based Carbon Nonofibers Composites for Flexible Supercapacitor. *Electrichimica Acta,* (206), 337-345.

Souza, R.P., Freitasa, T.K.F.S., Dominguesa, F.S., Pezotia, O., Ambrosioa. E. (2016). Photocatalytic Activity of TiO_2, ZnO and Nb_2O_5 Applied to Degradation of Textile Wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (329), 9-17.

Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D. K. (2006). Thermal and XPS Studies on Polyaniline Salts Prepared by Inverted Emulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science.* (101)**,** 499 –508.

Stejskal, J., Riede, A., Helmstedt, M. (2002). In Situ Polymerized Polyaniline Films. 2. Dispersion Polymerization of Aniline in the Presence of Colloidal Silica. *American Chemical Society,* (15), 6240–6244.

Stejskal, J., Sapurina, I., Trchova, M. (2010). Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Prog. Polym. Sci*. (35), 1420-1481.

Surville, R., Jozefowicz, M., Yu, L.T., Pepichon, J., Buvet, R. (1968). Electrochemical Chains Using Protolytic Organic Semiconductors, *Elect. Act.*, (13), 1451-1458.

Tanaka, H., Danno, T. (1987). Effects of Impurities and Thermal Isomerization on the Electrical Properties of Undoped Polyacetylene. *Synth. Met.,* (17), 545-550.

Tanaka, H., Sataka, K., Miyamae, T. (1991). Temperature Dependence of Optical and Electrical Properties of Doped Polyacetylene. *Synth. Met,* (101), 370-372.

Tang, H., Shang, Y., Zhou, W., Peng, Z., Ning, Z. (2019). Energy Level Tuning of PEDOT: PSS for High Performance Tin-Lead Mixed Perovskite Solar Cells. *Solar RRL,* (3), 1800256.

Tantra, R., Schulze, P., Quincey, P. (2010). Effect of Nanoparticle Concentration on Zeta-potential Measurement Results and Reproducibility. *Particuology*, (8), 279-285.

Tanzifi, M., Hosseini, S. H., Kiadehi, A. D., Olazar, M., Karimipour, K., Rezaiemehr, R., Ali, I. (2017). Artificial Neural Network Optimization for Methyl Orange Adsorption onto Polyaniline Nano-adsorbent: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *Journal of Molecular Liquids,* (244), 189–200.

Tanzifi, M., Hosseini, S.H., Kiadehi, A. D., Olazar, M., Karimipour, K. (2017). Artificial Neural Network Optimization for Methyl Orange Adsorption onto Polyaniline Nano-adsorbent: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *Journal of Molecular Liquids*, (244), 189–200.

Tao, J., Luttrell, T., Batzill, M. (2011). A two-dimensional phase of TiO_2 with a reduced bandgap. *Nat. Chem.* (3), 296.

Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physical Status Solidi B*, (15), 627−637.

Tejada, C., Villabona, Á. & Ruiz, V. (2012). Biomasa Residual Para Remoción de Mercurio y Cadmio: Una Revisión. *Ingenium* (6), 11-21.

Tokoro, H., Namai, A., Ohkoshi, S. (2021). Advances in Magnetic Films of Epsilon-iron Oxide Toward Next-Generation High-Density Recording Media. *Royal Society of Chemistry*, 50 (2), 452–459.

Toth, T. (1971). State Equations of the Solid–Gas Interface Layer, *Acta Chem. Acad. Hung*., (69), 311-317.

Uğurlu, M. (2003). Removal of Lignin and Phenol From Wastewaters of Paper Industry by Perlite Mineral. *Ekoloji*, (47), 11-16.

Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A. (2007). A review of ıntensification of photocatalytic processes. *Chem Eng Process*, 46(9), 781–789.

Vidal-Dorsch, D.E., Bay, S.M., Maruya, K., Snyder, S.A., Trenholm, R. A. (2012). Determining the Impacts of Contaminants of Emerging Concern in Marine Ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, (31), 2674.

Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S. (2014). Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chemical Society Reviews*, (43), 5234.

Wang, Y., Wang, Q., Zhan, X., Wang, F., Safdar, M. (2013). Visible Light Driven Type II Heterostructures and Their Enhanced Photocatalysis Properties: a Review. *Nanoscale*, (5), 8326.

Weiguang, X., Xian W., Zongwei, C. (2013). Analytical Chemistry of the Persistent Organic Pollutants Identified in the Stockholm Convention: A Review. *Analytica Chimica Acta,* (790), 1– 13.

Weng, L., Zhang, H., Govorov, A. O., Ouyang, M. (2014). Hierarchical Synthesis of Non-centrosymmetric Hybrid Nanostructures and Enabled Plasmon-Driven Photocatalysis. *Nat. Commun.,* (5), 4792.

Xiao, Y., Wu, J., Yue, G., Lin, J., Huang, M., Lan, Z., Fan, L. (2012). Electrodeposition of High Performance PEDOT/Ti Counter Electrodes on Ti Meshes for Large-Area Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim Acta*., (85), 432–437.

Xu, G., Li, B., Ling, L., Luo, X. (2013). Electrodeposited Conducting Polymer PEDOT Doped with Pure Carbon Nanotubes for the Detection of Dopamine in the Presence of Ascorbic Acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, (188), 405-410.

Xu, X., Randorn, C., Efstathiou, P., Irvine, J. T. S. (2012). A red metallic oxide Photocatalyst. *Nat. Mater.,* (11), 595.

Xue, M., Huang, L., Wang, J. Q., Wang, Y., Gao, L., Zhu, J. H., Zou, Z. G. (2008). The Direct Synthesis of Mesoporous Structured MnO_2/TiO_2 Nanocomposite: A Novel Visible-Light Active Photocatalyst with Large Pore Size. *Nanotechnology,* (19), 185604.

Y.S. Ho, McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochemistry,* (34), 451–465.

Yajun, W., Qisheng, W., Xueying, Z., Fengmei, W., Muhammad, S.R., Jun, H. (2013). Visible Light Driven Type II Heterostructures and Their Enhanced Photocatalysis Properties: A Review. *Nanoscale*, (5), 8326.

Yakout, S.M., Hassan, H. S. (2014). Adsorption Characteristics of Sol Gel-Derived Zirconia for Cesium Ions from Aqueous Solutions. *Molecules,* (19), 9160-9172.

Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F. (2017). Occurrences and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in dDrinking Water and Water/sewage Treatment Plants: a Review. *Science Total Environment*, (596), 303-320.

Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., Thomas, J. (2015). Supercapacitor Electrode Materials: Nanostructures from 0 to 3 Dimensions. *Energy and Environmental Science Review*, (8), 702.

Zeren, O., Uysal, Y. (1998). Yüzen Su Bitkisinin [Lemna minor] Atıksu Arıtım Sistemlerinde Kullanılması. 1. Atıksu Sempozyumu, Kayseri.

Zhang, N., Zhang, Y., Xu, Y.-J. (2012). Recent Progress on Graphene-based Photocatalysts: Current Status and Future Perspectives. *Nanoscale,* (4), 5792.

Zhang, Q., Uchaker, E., Candelaria S. L., Cao, G. (2013). Nanomaterials for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 3127.

Zheng, B., Zheng, Z., Zhang, J., Liu, Q., Wang, J. (2012). Degradation Kinetics and By-products of Naproxen in Aqueous Solutions by Gamma Irradiation. *Environmental Engineering Science*, (29), 386-391.

Zhou, H., Qu, Y., Zeid, T., Duan, X. (2012). Towards Highly Efficient Photocatalysts Using Semiconductor Nanoarchitectures. *Energy Environ. Sci.,* (5), 6732.

Zhu, J., Wei, S., Zhang, L., Mao, Y., Ryu, J. (2011). Polyaniline-Tungsten Oxide Metacomposites with Tunable Electronic Properties. *Journal of Material Chemistry*, (21), 342–348.

Zia, J., Kashyap, J., Riaz, U. (2018). Facile Synthesis of Polypyrrole Encapsulated V_2O_5 Nanohybrids for Visible Light Driven Green Sonophotocatalytic Degradation of Antibiotics. *Journal of Molecular Liquids*, (272), 834–850.

Zielke, D. (2015). Organic-silicon Solar Cells Exceeding 20% Efficiency. *Energy Procedia*, 331.

Zor, S., Budak, B. (2020). Investigation of the Effect of PAn and PAn/ZnO Photocatalysts on 100% Degradation of Congo Red under UV Visible Light Irradiation and Lightless Environment. *Turkish Journal of Chemistry*, (44), 486-501.

Zor, S., Budak, B. (2020). Photocatalytic Degradation of Congo Red by Using PANI and PANI/ZrO_2: under UV-A Light Irradiation and Dark Environment. *Desalination and Water Treatment*, (201), 420-430.

Zor, S., Budak, B., 'Investigation of the effect of PAn and PAn/ZnO Photocatalysts on 100% Degradation of Congo Red under UV Visible Light Irradiation and Lightless Environment', *Turkish Journal of Chemistry,* 1–11, (2020).

Zor, S., Budak, B., 'Photocatalytic Degradation of Congo Red by Using PANI and PANI/ZrO_2: Under UV-A Light Irradiation and Dark Environment', *Desalinatıon and Water Treatment 201,* 420-430, (2020).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Budak, B., Zor, S. (2018). *Preparation of PANI and PANI/ZnO Polymeric Nanocomposites, Characterization and Use in the Photocatalytic Degradation of Organic Dye. 1st Eurasia Environmental*, Chemistry Congress, Antalya, Turkey.

Budak, B., Zor, S. (2018). *Preparation of PANI and PANI/ZrO_2 Polymeric Nanocomposites, Characterization and Use in the Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye*. *1st Eurasia Environmental* Chemistry Congress, Antalya, Turkey.

Budak, B., Zor, S. (2023). Synthesis and Characterization of PANI and PANI/nanometal Oxides, Photocatalytic and Adsorbent Applications. *Turkish Journal of Chemistry,* 47(2),346-363.

Budak, B., Zor, S. (2024). *Synthesis of PANI/PEDOT And PANI/PEDOT-WO_3 Copolymers; Photocatalytic and Adsorption Application in Naproxen Removal*. Eurasia**,** 3rd International Scientific Research and Innovation Congress, Ankara, Türkiye.

Simsek, S., **Budak, B**., Schwebach, C.S., Ovando-Martínez, M. (2019). Starch Digestibility Properties of Bread From Hard Red Spring Wheat Cultivars Released in The Last 100 years, *Cereal Chemistry,* 97(1).

Simsek, S., **Budak, B.**, Schwebach, C.S., Ovando-Martínez, M. (2019). Historical vs. Modern Hard Red Spring Wheat: Analysis of the Chemical Composition, *Cereal Chemistry,* 96 (5).

Zor, S., **Budak**, **B.** (2020). Photocatalytic Degradation of Congo Red by Using PANI and PANI/ZrO_2: Under UV-A Light Irradiation and Dark Environment. *Desalination and Water Treatment, (201), 420-430.*

Zor, S., **Budak, B.** Investigation of the Effect of PAn and PAn/ZnO Photocatalysts on 100% Degradation of Congo Red under UV Visible Light Irradiation and Lightless Environment, Turkish Journal of Chemistry, 2020.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğretimini Eşref Bey İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini de Kandıra Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen -Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, 2015 yılında tamamladı. Aynı yıl içinde Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2018 yılında yüksek lisansını tamamladıktan sonra aynı yıl KOU, FBE 'de doktora eğitimine başladı. Polimerik nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivite üzerinde araştırmaları bulunmaktadır.