NANOMALZEME SENTEZİ VE GÜNCEL KULLANIM ALANLARI

EDİTÖRLER
Doç. Dr. Cumali KESKİN
Doç. Dr. Mehmet Fırat BARAN

YAZARLAR
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Doç. Dr. Cumali KESKİN
Doç. Dr. M. Fırat BARAN
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE
Dr. Öğr. Üyesi Melahat GÖKTAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY
Ayşe BARAN

İKSAD
Publishing House

NANOMALZEME SENTEZİ VE GÜNCEL KULLANIM ALANLARI

EDİTÖRLER

Doç. Dr. Cumali KESKİN

Doç. Dr. Mehmet Fırat BARAN

YAZARLAR

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

Doç. Dr. Cumali KESKİN

Doç. Dr. M. Fırat BARAN

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE

Dr. Öğr. Üyesi Melahat GÖKTAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI

Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY

Ayşe BARAN

İKSAD Publishing House

Copyright © 2020 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical methods, without the prior written permission of the publisher, except in the case of
brief quotations embodied in critical reviews and certain other noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic Development and Social
Researches Publications®
(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)
TURKEY TR: +90 342 606 06 75
USA: +1 631 685 0 853
E mail: iksadyayinevi@gmail.com
www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.
Iksad Publications – 2020©

ISBN: 978-625-7897-18-1
Cover Design: İbrahim KAYA
June / 2020
Ankara / Turkey
Size = 16 x 24 cm

İÇİNDEKİLER

EDİTÖRDEN

ÖNSÖZ

Doç. Dr. Cumali KESKİN, Doç. Dr. Mehmet Fırat BARAN 1

BÖLÜM 1

KÜRESEL ISINMA ve İKLİM DEĞİŞİKLİĞİNİN ETKİLERİ

Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI 3

GİRİŞ 5

KÜRESEL ISINMA 6

İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ 6

SERA ETKİSİ 7

SONUÇ VE ÖNERİLER 24

KAYNAKÇA 26

BÖLÜM 2

SİLİKA-KAPLI MANYETİT/AKTİF KARBON MANYETİK NANOPARÇACIKLAR (MNP) KULLANILARAK TOLUENİN GAZ ADSORPSİYON PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE, Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY, Prof. Dr. Ömer ŞAHİN 4

GİRİŞ 33

1. MATERYAL VE METOT 34

2. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 36

3. SONUÇLAR 44

KAYNAKÇA 45

BÖLÜM 3

METALİK NANOPARTİKÜLLERİN ÇEVRE DOSTU SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe BARAN, Doç. Dr. Cumali KESKİN, Doç. Dr. M. Fırat BARAN 47

GİRİŞ.....49

1. NANOPARTİKÜLLERİN ELDE EDİLME YOLLARI VE KULLANILAN YÖNTEMLER.....50

SONUÇ.....60

KAYNAKÇA 62

BÖLÜM 4

AKTİF KARBON İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ MANYETİT MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ VE BENZEN BUHARININ GİDERİMİ İÇİN UYGULANMASI

Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE, Prof. Dr. Ömer ŞAHİN.....71

GİRİŞ.....73

1.MATERYAL VE METOT.....74

2.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....76

3. SONUÇLAR.....83

KAYNAKÇA 86

BÖLÜM 5

FARKLI POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİNİN BİR ARADA KULLANILARAK KOPOLİMER SENTEZİ

Dr. Öğr. Üyesi Melahat GÖKTAŞ.....87

GİRİŞ.....89

KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ.90

KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYONLARIN ÖZELLİKLERİ.....94

SONUÇ.....103

KAYNAKÇA 105

ÖNSÖZ

Son yüzyılda küresel ısınma ve iklim değişimi evrensel düzeyde en önemli sorunlardan bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Küresel ısınmanın, antropojenik endüstriyel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), ozon (O_3), kloroflorokarbon (CFC) gazları ve sera gazlarındaki aşırı artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. İklim değişiminin çevre üzerine olan etkileri sıcaklıkların artışı, seller, su kaynaklarının azalması, insanlar üzerine olan olumsuz sağlık etkileri, biyolojik çeşitlilik sorunları ve kuraklık olarak sıralanabilir. Küresel ısınma ve iklim değişiminin su kaynakları, tarım, balıkçılık, yaban hayatı ve biyolojik çeşitlilik, ormanlar, insan sağlığı ve kentler üzerinde pek çok olumsuz etkileri görülmektedir. Endüstrileşme ile birlikte hava kalitesindeki olumsuz etkiler başta kanser olmak üzere ciddi sağlık sorunlarına sebep olmaktadır. Zehirli gazların ortam atmosferine girişini azaltmak, bununla beraber azaltma stratejileri geliştirmek hayati bir zorunluluktur. Sanayileşmenin de hızlanmasıyla birlikte bu kirlilik önemli ölçüde artmıştır. Uçucu organik bileşiklerin neden olduğu toksisite ve tahriş hayvanlara, bitkilere ve hatta insan hayatına zarar verebilir. Adsorbsiyon çalışmalarında kullanılan manyetik nano malzemeler uçucu organik bileşiklerin sebep olduğu kirliliğin giderilmesinde oldukça etkili olmuştur. Bu sebeple kirletici giderimi yöntemleri büyük önem kazanmıştır. Nanoteknolojinin hayatımıza girmesiyle birlikte farklı analitik ve endüstrileşmeden kaynaklanan pek çok sorun etkili çözüm yollarına kavuşmuştur. Nanopartiküllerin elde edilmesinde faklı sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Fiziksel ve

kimyasal yöntemler karşısında biyolojik materyal kaynaklı (bakteriler, funguslar ve bitkiler) sentez sürecinde yüksek sıcaklık, enerji ve basınç ve toksik kimyasallar kullanılmadığı içinde hem çevre dostu hem de ucuz ve oldukça etkili yöntemlerdir.

Doç. Dr. Cumali KESKİN

Doç. Dr. Mehmet Fırat BARAN

BÖLÜM 1

KÜRESEL ISINMA ve İKLİM DEĞİŞİKLİĞİNİN ETKİLERİ

Dr. Öğr. Üyesi Serpil SAVCI[1]

[1]Yozgat Bozok Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Yozgat, Türkiye, serpil.savci@yobu.edu.tr

GİRİŞ

Sanayi devrimiyle birlikte ortaya çıkan endüstrileşme, çarpık kentleşme, ormansızlaşma, hızlı nüfus artışı, yanlış arazi kullanımı, antropojen faaliyetlerin artması ve doğanın bilinçsize tahrip edilmesi iklim değişimindeki dengeleri alt üst etmiştir. Bunların sonucunda küresel ısınma ve iklim değişimi ortaya çıkmıştır.

Küresel ısınmanın, antropojen faaliyetler sonucunda ortaya çıkan metan (CH_4), karbondioksit (CO_2), ozon (O_3), kloroflorokarbon (CFC) gazları ve sera gazlarındaki aşırı artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir (Türkeş vd., 2000).

Son yüzyılda küresel ısınma ve iklim değişimi evrensel düzeyde en önemli sorunlardan bir tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır. İklim değişiminin çevre üzerine olan etkileri sıcaklıkların artışı, seller, su kaynaklarının azalması, insanlar üzerine olan olumsuz sağlık etkileri, biyolojik çeşitlilik sorunları ve kuraklık olarak sıralanabilir (Wilby, 2007).

Bu bölümde, küresel ısınma ve iklim değişiminin su kaynakları, tarım, balıkçılık, yaban hayatı ve biyolojik çeşitlilik, ormanlar, insan sağlığı ve kentler üzerine olan etkileri anlatılmıştır.

KÜRESEL ISINMA

Küresel ısınma, ortalama dünya sıcaklığının insan faaliyetleri veya doğal olarak artması ve bu durumun da atmosferin dünya yüzeyine yakın kısımlarında gerçekleşmesi olarak tanımlanabilmektedir.

Sanayi devrimi, yaşam standardının artırılmasına yönelik faaliyetler ve insan aktiviteleri ile birlikte atmosfere bırakılan CO_2, CH_4, N_2O gibi gazların sera etkisi oluşturması sonucunda yeryüzünde sıcaklık giderek artmıştır. Sera gazları yeryüzü sıcaklığının ve iklimin ortaya çıkışında çok büyük öneme sahiptir. Atmosferde sera gazlarının olmadığı düşünüldüğünde, yeryüzünün günümüze göre 33 ^{0}C daha soğuk olacağı düşünülmektedir. Özellikle son yıllarda aşırı yakıt tüketimi, nüfus artışı, teknolojik gelişmeler ve ozon tabakasındaki incelme nedeniyle küresel ısınmanın etkileri devam etmektedir. Küresel ısınma sadece sıcaklık artışları ile sınırlandırılamaz. Aynı zamanda erozyon, çölleşme, orman yangınları, aşırı yağışların sel felaketlerine yol açması ve insan yaşamını tehlikeye sokacak durumların ortaya çıkması olayıdır (Akın G., 2006).

İKLİM DEĞİŞİKLİĞİ

İklim değişikliği, küresel atmosferin insan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan, insan yaşamını olumsuz etkileyen, su kaynakları, sağlık, tarım, kıyı alanları, orman, türler ve doğal alanlar üzerinde baskı oluşturan etkinliklerin tamamıdır (Cangir ve Boyraz, 2008).

Diğer bir tanım ise, iklim sisteminin temel özellikleri yağış, sıcaklık vb. gibi istatistiksel çalışmalarla on yıl ve daha fazla bir zaman sürecinde tespit edilmiş doğal veya insanlar tarafından değişimleri ifade etmektedir. Bu bağlamda yeryüzünün ortalama yüzey sıcaklığı dünyadaki enerji dengesindeki değişimin bir sonucu olarak artmakta olacağı düşünülmektedir (Doğan ve Tüzer 2011).

İklim değişikliği önlenmediği taktirde, hidrolojik dengesizlik, fiziksel çevrede, biyo-çeşitlilikte ve biyokütlede sorunlar ortaya çıkarmaktadır.

SERA ETKİSİ

Atmosfer birçok gazın bileşiminden oluşan, yeryüzündeki canlılar için vazgeçilmez bir ortamdır. Atmosferi oluşturan gazlar azot (% 78.08), oksijen (% 20.95) ve karbondioksittir (% 0.93) (Türkeş M., 2000). Sera etkisi, atmosferde bulunan gazların güneş ışınımına karşı geçirgen, geri salınan uzun dalgalı yer ışınımına karşı ise çok daha az geçirgen olması nedeniyle Yerkürenin beklenenden daha çok ısınmasına neden olan olay olarak adlandırılabilir.

En önemli sera gazları, su buharı (H_2O) başta olmak üzere, karbondioksit (CO_2), metan (CH_4), azot oksit ve ozondur.

Karbondioksit (CO_2)

Karbondioksit (CO_2), kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların yakılması sonucunda ortaya çıkan ve küresel ısınmada en fazla dikkat

çeken gazlardan bir tanesidir. Her yıl 0.5 oranında atmosferdeki karbondioksit miktarının arttığı yapılan araştırmalarda görülmektedir. Eğer artış hızı bu şekilde devam ederse, 140 yıl sonra karbondioksit konsantrasyonunun 2 katına çıkacağı düşünülmektedir (Aksay vd., 2005).

Metan (CH_4)

Metan (CH_4), pirinç tarlalarından, biyokütlenin yakılmasından, sığırcılık faaliyetlerinden, doğal gaz boru hatlarındaki kaçaklardan ve çöp deponi alanlarından atmosfere verilmektedir. Havadan daha hafif, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Karbondioksitten sonra en fazla sera etkisi oluşturan gaz olarak bilinmektedir.

CFC (Kloroflorokarbon)

CFC'lar sprey kutularındaki aerosoller, buzdolaplarının yapılmasında kullanılan CFC'lar, elektronik sanayinde kullanılan temizleme maddeleri, sert ve yumuşak köpük üretimi ve klima sistemlerinden atmosfere verilmektedir. CFC'lar kızılötesi ışınları absorbe ederler ve atmosferdeki kalış süreleri oldukça uzundur.

Ozon (O_3)

Ozon gazı, atmosferin ozon tabakasını oluşturmaktadır. Dünyanın yaşanabilir bir gezegen olmasında büyük katkı sağladığı bilinmektedir. Güneşten gelen fazla ultraviyole ışınları emmektedir. Aynı zamanda yeryüzü sıcaklığını belirli derecelerde kalmasını

sağlayarak canlıların yaşaması için uygun ortam sağlamaktadır (Akın G., 2006).

Troposfer tabakasındaki ozon küresel ısınmaya katkıda bulunmaktadır. Trafikten, termik santrallerindeki yanma olaylarından ve tropikal ormanların yok olması sonucunda atmosferde artış göstermektedir.

Diazotoksit (N_2O)

Diazotoksit (N_2O), fosil yakıtların yakılması ve antropojenik tarımsal faaliyetler, büyükbaş hayvan yemlerinin yapımı sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Fosil yakıt ve gübre kullanımının azaltılması, azot oksitlerin emisyonunu azaltacağı düşünülmektedir. Azot oksitlerin atmosferdeki kaynakları azalsa bile uzun yıllar atmosferde kalabilmektedir.

Su Kaynakları Üzerine Olan Etkiler

İçilebilir kalitede ve temiz, insan sağlığına uygun su kaynakları insan yaşamı için vazgeçilmezdir. Günümüzde 19 ülkenin su kıtlığı ile karşı karşıya kaldığı bilinmekle birlikte, 2025 yılında bu sayının insan nüfusunun artışı ile birlikte iki katına çıkacağı tahmin edilmektedir (IPCC 2013). Ayrıca sıcaklıkların artmasıyla birlikte yağışlar azalacak bu durum baraj göllerinde debilerin azalmasına neden olacaktır. Özellikle kıyı bölgelerde fırtınalarla birlikte ortaya çıkacak olan tatlı

suların tuzlu sulara karışması su konusunda sorunların ortaya çıkmasına sebep olacaktır (Doğan ve Tüzer 2011).

Araştırmacılar son birkaç yüzyıl içinde nehirler ve su kaynakları üzerinde gelecekte iklim değişimleri ile ilgili çok sayıda çalışma yürütmektedir (Viliet vd., 2013).

Su döngülerine en büyük baskıyı yapan etmenler, iklim değişikliği ile birlikte kirlilik, hızlı nüfus artışı ve yanlış arazi kullanımı olarak görülmektedir. İnsanoğlunun su kaynaklarını ekolojik dengeyi bozacak şekilde kullanması, akarsu yataklarına yanlış müdahalelerde bulunması, tarım ve hayvancılık sektörlerinde aşırı derecede su kullanması ve yeraltı sularının kontrolsüzce su çekmesi su kaynaklarında olumsuz değişiklikler meydana getirmiştir (Kang vd., 2009).

İçme ve kullanma suyunun başlıca kaynaklarından bir tanesi de yeraltı sularıdır. Yeraltı su kaynaklarının beslenmesi göller, ırmaklar ve yağışlar tarafından olmaktadır. Deniz seviyesindeki yükselme özellikle sahil bölgelerinde yeraltı sularına tuzlu su girişi ile sonuçlanacaktır. Yapılan araştırmalar özellikle sığ sahil akiferlerinin daha çok risk altında olduğunu göstermiştir. Bu durum da tatlı su kaynaklarının miktarında azalmalara neden olacaktır (Karaman S., 2010).

Tarım Üzerine Olan Etkiler

Sera gazı salınımları tarım sektöründe traktör ve diğer tarımsal araçlarda kullanılan fosil yakıtlardan, tarımsal üretimdeki topraklardan ve hayvanlardan kaynaklanmaktadır. Karbondioksit (CO_2), tarımda kullanılan kimyasallar ve inorganik gübrelerden kaynaklanmaktadır (Bayraç ve Doğan, 2015).

Tarımsal üretimin gerçekleşmesini sağlayan en önemli faktörlerden birisi iklimdir. Hava sıcaklığı, atmosferdeki CO_2 içeriği, yağış ürün verimini değiştirmektedir. Yağışların sıklığı, şiddeti ve kuraklık tarımsal kayıpları artırmaktadır. Aşırı sıcaklarla birlikte topraktaki zararlı mikroorganizmalar üremekte, fotosentez yavaşlamakta ve bitki büyümesi azalmaktadır.

Sıcaklıktaki değişimler toprak yapısını da etkilemektedir. Aşırı sıcaklar toprağın nem dengesini bozmakta, topraktaki besin elementlerini azaltarak ürün verimini düşürmektedir (Bayraç ve Doğan, 2016).

Dengesiz ve ani iklim şatları ekim yapılan alanlarda heyelan, erozyon, sel felaketi, çölleşme ve orman yangınlarını tetikleyerek tarım arazilerinin yok olmasına neden olmaktadır. Bu durumda insanoğlu besin bulmakta zorlanacaktır. Erozyon, çölleşme ve orman yangınları sera gazlarının daha fazla atmosfere salınımına neden olacak ve küresel ısınmanın etkileri daha fazla hissedilir olacaktır (Akın G., 2006).

Ekonomileri tarıma dayalı olan gelişmekte olan ülkeler düşünüldüğünde, iklim değişiminin etkileri daha fazla hissedilecektir. Ekstrem iklim koşulları gelişmekte olan ülkelerde tarımsal üretimi azaltacak hatta imkânsız hale getirecek ve dolayısıyla insanlar göç etmeye başlayacaktır. İklim değişimi ile birlikte Birleşmiş Milletler 500 milyondan fazla insanın göç edeceğini tahmin etmektedir (Bayraç ve Doğan, 2015).

İklim değişikliği aynı zamanda hayvan ve bitkilerin doğal yaşam alanlarını etkileyecektir. Yaşam alanları daralacak, yeni koşullara uyum sağlayamayan çok sayıda bitki, böcek ve kuş türü yok olacaktır. Çiftçilerin ekim ve dikim tarihlerinde önemli değişiklikler olabilecek ve bazı ürünlerde verim düşüklüğü gözlenebilecektir (Öztürk K., 2002).

Aşırı sıcaklar toprakta bulunan zararlı mikroorganizmaların çoğalmasına neden olmakta, bu durum bitkinin döllenme ve büyüme yeteneğini azaltmaktadır. Öte yandan aşırı yağışlar sonucunsa ise su doygunluğu artan toprakta oksijen miktarı azalacak ve artan neme bağlı olarak bitkilerde hastalıkların çoğalması ve böceklenme görülecektir (Bayraç ve Doğan, 2015).

Yapılan araştırmalarda küresel ısınmaya bağlı kuraklıklar sebebiyle bitki örtüsü azalacağı öngörülmektedir. Su miktarı azalacak bu durum da ürün çeşitliliği ve toprak verimini düşürecektir. Özellikle ekonomisi tarıma dayalı bölgelerde büyük kayıplar gözleneceği öngörülmektedir. Tarımda üretimin düşmesiyle birlikte dünyada tarım

ürünleri fiyatlarında da artışlar olacaktır. Özellikle bu tür ürünleri ithal eden ülkeler daha çok etkilenecek ve refah seviyelerinde düşüşler yaşanacağı düşünülmektedir (Karaman S., 2010).

Yaban Hayatı Ve Biyolojik Çeşitlilik Üzerine Olan Etkiler

Küresel ısınma ve iklim değişimiyle birlikte ekosistemler en çok etkilenecek sistem olarak görülmektedir. Sıcaklıkların artmasıyla birlikte buzulların erimesi kutuplarda yaşayan penguenlerin ve kutup ayılarının besin bulmalarını zorlaştırmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda kutup ayılarının vücut ağırlıklarının % 10 oranında düştüğü gözlenmiştir (Çepel ve Ergun, 2002).

Su ısısının artışıyla birlikte su canlılarında embriyo gelişimi ve üreme bozuklukları olduğu saptanmıştır (http://www.obi.bilkent.edu.tr/bultenorta/20172018/ekoilk23032018.pdf).

Resim 1: Küresel Isınmanın Kutup Ayıları Üzerine Olan Etkisi (https://www.bbc.com/turkce/haberler-51144765)

Sıcaklıklardaki mevsim normalleri üzerindeki artışlar buzulların erimesiyle birlikte deniz seviyesindeki artışlara yol açacağı ve bu durumun da ülkelerin toprak kayıplarına neden olacağı tahminler arasında yer almaktadır. Denize yakın olan yerlerde sel baskınları ve biyolojik kökenli salgın hastalıkların artacağı da öngörülmektedir (Aksay vd., 2005).

Yapılan araştırmalarda, deniz seviyesinin yükselmesiyle birlikte canlı türlerinin göç ettikleri de görülmüştür. Alaska Körfezi'nde bulunan balıklar serin sulara göç etmişler ve bunlarla beslenen 120.000 deniz kuşu açlıkla karşı karşıya kalmıştır (Green vd., 2003; Edwards vd., 2001). Göçlerle birlikte ekosistemlerin coğrafi dağılımları da değişecektir. Türlerin birçoğu özellikle hassas türler de yeni ortamlara ve şartlara adapte olamayarak yok olacaklardır (Green vd., 2003).

Resim 2: Okyanustaki dev sıcak su kütlelerinin kuşlar üzerine olan etkisi (https://www.bbc.com/turkce/haberler-dunya-51150091)

İklim değişimi sınırlı göç kabiliyetine sahip olan bitki türlerini de etkileyecektir. Bitki türlerinin yok olmasının şiddetleneceği de tahminler arasında yer almaktadır (Clarke, 2007).

Kuş popülasyonları da iklim değişiminden etkilenecek diğer bir canlı grubudur. Yapılan araştırmalarda şahin, gri balıkçıl, öter ardıç, karabatak ve kızıl ardıç gibi kuşların göç etme, üreme ve yumurtlama mevsimlerinin iklim değişiminden etkilendiği görülmüştür (Pimm, 2007).

Birçok canlı belirli yaşamsal aktivitelerini başlatmak için zamana ihtiyaç duymaktadır. Bu durumda mevsimlerde olan değişiklikler büyük problemler yaratabilmektedir. Kuşların üreme mevsimlerini, göçlerini, günlük beslenme aktivitelerini olumsuz etkileyebilmektedir (Sağlam N., 2008).

Yapılan çalışmalarda küresel ısınmadan en fazla etkilenecek alanlardan birisi de Akdeniz olarak görülmektedir. Akdeniz'de Yeşil, iribaş ve deri sırtlı olmak üzere üç farklı deniz kaplumbağası bulunmaktadır. İklim değişimi üremeye iki şekilde etki edebilmektedir. Yumurtadan çıkan yavruların cinsiyetlerini kaplumbağaların yumurta bıraktıkları kumun sıcaklığı etkilemekte, kumun altta kalan serin kısımlarından erkek yavrular çıkmaktadır. Sıcaklık artışları sadece dişi yavruların çıkmasına neden olmaktadır. İkinci olarak deniz seviyesinin yükselmesi ve deniz kabarmaları aşırı hava olaylarına sebep olmakta, bu durum kaplumbağaların yuvalama alanlarının değişmesine yol açmaktadır (https://d2hawiim0tjbd8.

cloudfront.net/downloads/iklim_turler_rapor_145x200mm_v6_web.pdf).

İklim değişikliğine bağlı olarak kara kaplumbağalarının da etkileneceği beklenmektedir. Kuraklıklardaki artışla birlikte kara kaplumbağalarının üreme hızları ve metabolizmalarının olumsuz yönde etkileneceği tahmin edilmektedir. Kış yağışları Akdeniz Hermann kaplumbağalarının (*Testudo hermanni*) (Resim 3.) yavrularının hayatta kalma şansını arttırdığı bilinmekte olup, kuraklıklarla birlikte yavru ölümlerinde artış olacağı öngörülmektedir (https://d2hawiim0tjbd8.cloudfront.net/downloads/iklim_turler_rapor_145x200mm_v6_web.pdf).

Resim 3: Hermann kaplumbağası (*Testudo hermanni)*
(https://tr.wikipedia.org/wiki/Trakya_tosba%C4%9Fas%C4%B1)

Deniz suyu sıcaklığı çok sayıda deniz memelisini de etkilemektedir. Deniz suyu sıcaklığı değiştikçe bu canlılar yayılım alanlarını değiştirmektedirler. Akdeniz çatal kuyruklu balinasının avladığı tek türün kuzey krilinin (*Meganyctiphanes norvegica*) olduğu bilinmektedir. Bu türün sıcaklık ve tuzluluktan dolayı bulunduğu alanı terk etmesi Akdeniz çatal kuyruklu balinasının av bulma şansı azalacağı düşünülmektedir.

Balıkçılık Üzerine Olan Etkiler

İklim değişikliğinin etkilerinden birisi de deniz ekosistemi üzerine olmaktadır. Tatlı su kaynakları azalmakta, balıkların göç yolları değişmekte ve ekosistemin bozulduğu gözlenmektedir.

İklim değişiminin balık stokları üzerinde balık fizyolojisi, üreme/büyüme oranları ve yumurta kapasiteleri olarak doğrudan ve balıkların göçleri, deniz ekosistemi, besin zinciri ve besin ağı olarak tanımlanan dolaylı etkileri bulunmaktadır (Jennings, 2010).

Ekolojik şartların küresel ısınmadan dolayı bozulmasıyla güney yarımkürede bulunan balık türlerinin kuzey yarımküreye doğru göç edecekleri düşünülmektedir. Su sıcaklıklarının yükselmesi türlerin çeşitliliklerinde azalmalara yol açabilmektedir (Norcross vd., 2001).
Buzulların erimesiyle birlikte 1990-2100 yılları arasında deniz seviyesindeki yükselmenin şimdikinin 2 ila 4 katı arasında artacağı tahmin edilmektedir. Deniz seviyesindeki yükselme ile birlikte fırtınalardan kaynaklanan dev dalgalar ortaya çıkacak ve bu durum tuzlu suyun havaya karışmasını engelleyerek sulak alanları ve kıyı

bölgelerindeki ekosistemleri tehlikeye girdirecektir. Bunun sonucu olarak habitatlara özgü türler değişecek, canlı türleri üretkenliğini yitirecek ve göç edeceklerdir. Yapılan araştırmalar somon balıklarının üretkenliğinde % 20 azalma olduğunu göstermektedir (Edwards vd., 2001; Green vd., 2003).

Orkinoslar ticari önemi yüksek balıklar sınıfında yer almaktadır ve sıcaklık değişimlerinden aşırı derecede etkilenmesi beklenmektedir. Özellikle üreme faaliyetlerinin, larva ve yumurtlama gelişiminin, kalp işlevlerinin ve yüzme becerilerinin daha fazla etkileneceği öngörülmektedir

(https://d2hawiim0tjbd8.cloudfront.net/downloads/iklim_turler_rapor_145x200mm_v6_web.pdf.). Resim 4.'te küresel ısınmanın balık türeleri üzerine olan etkisi görülmektedir.

Resim 4: Küresel ısınmanın balık türeleri üzerine olan etkisi (https://www.star.com.tr/teknoloji/kuresel-isinma-sofradaki-balik-cesitliligini-tehdit-ediyor-haber-1506867/)

Bununla birlikte yüksek su sıcaklıkları su altında yaşayan bitkilerin yaşamsal aktivitelerini durdurabilmekte, su altında çözünmüş oksijen azalmakta, bu durum da fitoplanktondan balıklara kadar sucul organizmalarda stres, hastalık, göç veya kayıplara neden olabilmektedir.

Küresel ısınmaya bağlı olarak yağış düzensizlikleri yaşanmış ve bu sebepten dolayı çok sayıda göl ve nehir kurumuştur. Bu göl ve nehirlerde balıkçılıkta kayıplar meydana geldiği görülmüştür (Sağlam vd. 2008).

Deniz seviyesindeki yükselmeler denizlerden karalara tuzlu su geçişlerine neden olmuştur. Tuz tolerasyonu az olan canlılar için hayatta kalma riski oluşmuştur. Özellikle haliç ve lagünlerde bulunan yetiştiricilik alanlarının bu değişime adaptasyonunda sorunlar yaşanacağı düşünülmektedir (Handisyde vd., 2006).

Tuzluluk değişimlerinin, sulak alan kayıpları, yüksek sıcaklıklar kabukluları ve kıyısal zondaki balıkları etkileyeceği düşünülmektedir. Bu durumdan en fazla etkilenecek olan türler, hayatını tümüyle koy içinde geçirenler ve kıyısal sulak alanlarda üreyen türler olacaktır. Kıyılarda yer alan bataklık ve lagünler yengeç ve karides gibi bir çok önemli balık türünün yaşam alanını oluşturmaktadır. Bu türlerin üreme faaliyetleri bu tip alanların 15-30 m derinliklerinde gerçekleşmektedir. Suların yükselmesiyle birlikte bu ortamlar özelliklerini kaybedecek ve burada bulunan su deniz suyu ile yer değiştirecektir. Deniz suyu yükselmeleri bu türlerin üremelerinde

azalmalara yol açacağı tahmin edilmektedir. Kumsallara yumurta bırakan yengeçler ve bu yumurtalarla beslenen kuş türlerinin tehdit altında olduğu açıktır (Sağlam vd., 2008).

İnsan Sağlığı Üzerine Olan Etkileri

İnsan sağlığı üzerine küresel ısınmanın etkileri direk ve dolaylı olarak iki kategoriye bölünebilir. Tablo 1'de küresel ısınmanın dünya çapında meydana getirdiği insan sağlığı üzerine olan etkileri verilmiştir.

Tablo 1: Küresel Isınmanın Dünya Çapında Meydana Getirdiği İnsan Sağlığı Üzerine Olan Etkileri (Kurane, 2010)

Diğer Sağlık Şartları Üzerine Direk Etkiler	
Sıcaklık Dalgaları:	
Hava kirliliği ile ilgili etkiler:	Astım ve alerji hastalarında artışlar
Fırtınalar ve Seller:	Kazayla ölümler ve hastalıklarda artışlar
Enfeksiyon Hastalıkları Üzerine Olan Dolaylı Etkiler	
Sivrisinek aktivitelerindeki artış:	Sivrisineğe bağlı hastalıklarda artışlar
Bakterilerle birlikte su ve sellerin kontaminasyonu:	Gıda ve su kaynaklı hastalıklarda artışlar
Çevresel ve sosyal şartların bozulması:	Enfeksiyon hastalık risklerinde artışlar

Sıtma, dünyada vektör kaynaklı bulaşıcı hastalıkların en önemlilerinden biri olarak kabul edilmiştir. Yapılan çalışmalarda küresel ısınmanın Sahra-altı Afrika'da sıtmanın dağılımını ve mevsimselliğini değiştirdiği bildirilmiştir. Kenya'da sıtma vakalarının sayısı, 3-4 ay önce yağış ve yüksek maksimum sıcaklık ile ilişkilendirilmiştir. Öte yandan, Güney Amerika veya Rusya

Federasyonu'nda iklim değişikliği ve sıtma arasındaki belirgin ilişkiye rastlanmamıştır (Kurane, 2010).

Ekstrem sıcakların neden olduğu sağlık problemleri nedeniyle 2003 yılında Fransa'da 15 bin Avrupa'da ise 70 bin kişi hayatını kaybetmiştir. Bu durumda daha fazla insanın sıcak hava nedeniyle hayatını kaybetmesi beklenirken, ılıman kışlar nedeniyle hayatını kaybedenlerin sayısının da azalması öngörülmektedir.
Aşırı sıcaklıklar nedeniyle insanlarda astım riski ve polen alerjilerinin artacağı düşünülmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalar sonucunda küresel ısınmanın sıtma, ishal ve kene gibi enfeksiyonlara neden olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışları ile birlikte sivrisinekler daha yüksek bölgelerde rahatlıkla yaşayabilmekte sıtma Endonezya ve Afrika'nın yükseklerinde daha önce görülmezken şimdi milyonlarca risk oluşturduğu görülmektedir.

Bakteriyel açıdan zengin olan topraklar aşırı yağışlarla baraj göllerine toplanmakta, bu suları kullanan insanlarda ishale neden olmaktadır (http://www.obi.bilkent.edu.tr/bultenorta/20172018/ekoilk23032018.pdf). 2030 yılına kadar iklim değişikliklerinden kaynaklanan sıcaklık artışlarıyla birlikte ishal vakalarında % 10'luk bir artış tahmin edilmektedir.

Ormanlar Üzerine Olan Etkiler

Dünya'nın en önemli varlıklarından birisi ormanlardır. Ormanların gerek sosyal gerekse de ekonomik yaşam üzerindeki etkileri tartışılamaz boyuttadır. Turizm, sağlık, endüstri ve insan yaşamı

üzerinde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Ormanlarda çok sayıda canlı türü hassas bir denge çerçevesinde yaşamını sürdürmektedir. Ağaçlar zararlı böceklere karşı kendi savunma mekanizmalarını reçine salgılayarak oluşturmaktadırlar. Artan sıcaklıklar ağaçların reçine salgılamasına engel olmaktadır. Bu nedenle ormanda böcek sayısı artmakta orman sağlığı olumsuz yönde etkilenmektedir. Örneğin ABD'nin Utah eyaletinde 49.374 hektar orman alanı zararlı böcekler tarafından istila edilirken, 3 milyon ağaç yok olmuştur (Doğan ve Tüzer, 2011).

Kentler Üzerine Olan Etkileri

Büyük oranda insan faaliyetleri ile ortaya çıkan iklim değişikliği, insan yaşamının sürdürülebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle kıyılarda taşkın, deprem, kuraklık, fırtına, yanardağ patlaması gibi olaylar yerleşim yerlerinin su, enerji, ulaşım ağları ve kanalizasyon sistemlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla birlikte ulaşım ağı tahribat gören kentlere gıda ihtiyaçları da ulaşamamakta ve insanlar zor durumda kalmaktadır.

2011 yılında Danimarka'nın başkenti Kopenhag'da aşırı yağışlardan dolayı şehrin karayolu, demiryolu ve metro ulaşımı zarar görmüştür. Ülke çapında 894 milyon Avro'luk bir hasar oluşmuştur (BBC News, 2017). Resim 5'te Kopenhag'da aşırı yağışların etkisi görülmektedir.

Resim 5: Kopenhang'ta Aşırı Yağışların Etkisi (https://www.bbc.com/news/av/world-europe-14007888/denmark-floods-scenes-of-chaos-in-copenhagen).

Aynı şekilde New York'ta meydana gelen Sandy Kasırgası 44 kişinin ölümüne neden olurken 2 milyon insan günlerce elektriksiz kalmıştır (Rosenzweig ve Solecki, 2017). Resim 6'da New York'taki Sandy Kasırgası'nın etkileri görülmektedir.

Resim 6: New York'taki Sandy Kasırgası'nın Etkileri (https://www.haberler.com/abd-de-sandy-kasirgasi-4052490-haberi/)

2017 yılında Filipinler'de Tembin tropik fırtınasında 144 kişinin kaybolduğu, 200'den fazla kişinin öldüğü ve 77 binden fazla ailenin ise evlerini terk etmek zorunda kaldığı görülmüştür (Reliefweb, 2018). Kentsel yerleşim bölgeleri, kırsal yerleşim bölgeleri ile sıcaklık açısından karşılaştırıldığında çok daha sıcak olduğu görülmüştür. Sıcak hava kentlerde hava kirliliğini arttırarak solunum yollarına bağlı hastalıkları ve özellikle yaşlıların ölüm risklerini arttırabilmektedir (European Environment Agency, 2015).

Yapılan araştırmalarda gelecekte nüfusun % 80'inin kentlerde yaşayacağı ve buna bağlı olarak kentsel büyümenin artacağı tahmin edilmektedir. Böylelikle iklim değişiminin etkilerinden daha fazla zarar görecekleri düşünülmektedir (Çobanyılmaz, P., 2013).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Küresel ısınma ve iklim değişikliği dünya gündemini meşgul eden en önemli konulardan birisini oluşturmaktadır. Hava sıcaklıklarının artması buzulların erimesine neden olmuş ve dünyada iklim değişimlerinin yaşanmasına yol açmıştır. Doğanın doğal dengesinin bozulmasıyla birlikte bitki ve hayvan türleri yok olmuş, bulaşıcı hastalıklar artmış, insanoğlu salgın tehlikeleriyle yüz yüze kalmıştır. Bu durum tarım ve hayvancılık faaliyetlerini de olumsuz yönde etkilemiş, kuraklık ve kıtlık durumları ortaya çıkmıştır. Sıcaklık artışları deniz seviyesinde yükselmelere sebep olmuştur.

Tüm bunlar göz önüne alındığında klimatologlar oldukça karamsar bir tablo çizmekte ve insanoğlunun önlem almazsa daha büyük tehditlerle karşı karşıya kalacağını bildirmektedirler.

İnsanlara çevre bilincinin aşılanması, atmosferin zararlı gazlardan korunması, fosil yakıt tüketiminin azaltılması, insanların yenilenebilir enerji kaynaklarına yönlendirilmesi, toprak kaynaklarının en doğru şekilde değerlendirilmesi, ormanların yok olmasına, çölleşmeye ve kuraklığa karşı mücadele edilmesi, su kaynaklarının en etkili şekilde kullanımı ve sürdürülebilir tarım yapılması alınabilecek önlemler arasında yer almaktadır.

Aşırı ve bilinçsiz olarak kullanılan fosil yakıtların yakılmasına sınır getirilmelidir. İnsanoğlunun enerji ihtiyacının fosil yakıtlar dışında karşılayabilecek alternatifler geliştirilmelidir. Örneğin insanoğlunun rüzgar, güneş, dalga ve jeotermal enerjiden daha fazla yararlanılması sağlanmalıdır. Bütün bunlar Dünya'daki bütün ülkelerde yaşayan insanların duyarlılığı ile gerçekleşebilecek olgulardır.

KAYNAKÇA

Aksay, C. S., Ketenoğlu, O.ve Kurt,L., (2005). Küresel Isınma ve İklim Değişikliği, S Ü Fen Ed Fak Fen Dergisi, Sayı 25:29 -41, Konya.

Akın G., (2006). Küresel Isınma Nedenleri ve Sonuçları, Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi,
46, (2) 29-43.

Bayraç H. N., Doğan E., (2016). Türkiye'de İklim Değişikliğinin Tarım Sektörü Üzerine Etkileri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İibf Dergisi, Nisan 2016, 11(1), 23- 48.

Bayraç, H. N., Doğan E., (2015). Türkiye'de İklim Değişikliğinin Tarım Sektörü Üzerine Etkileri. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi İibf Dergisi, Nisan 2016, 11(1), 23- 48.

BBC News, (Haziran 3, 2017). Denmark Floods: Scenes of Chaos in Copenhagen. http://www.bbc.com/news/world-europe14007888. Erişim Tarihi:31.12.2019.

Cangir, C., Boyraz D., 2008. İklim Değişikliği ve Çölleşme veya Toprak/ Arazi Bozulumunun Türkiye'deki Boyutları ve Çölleşme İle Mücadele, Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5:2.

Clarke, H., (2007). Conserving Biodiversity in the Face of Climate Change, Agenda, Volume 14, Number 2, pages 157-170.

Çepel, N.ve.Ergün,C, (2002). Küresel Isınma ve Küresel İklim Değişikliği,TEMA Yayın No. 38. İstanbul.

Çobanyılmaz P., Duman Yüksel Ü., 2013. Kentlerin İklim Değişikliğinden Zarar Görebilirliğinin Belirlenmesi: Ankara Örneği, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17(3), 39-50.

Doğan S., Tüzer M., (2011), Küresel iklim değişikliği ve potansiyel etkileri, C.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, 12(1), 21-34.

Edwards, M., Reid, P.C. and Planque, B., (2001). Long-term and Regional Variability of Phytoplankton Biomass in the Northeast Atlantic (1960–1995), ICES Journal of Marine Science, 58, ss. 39–49.

European Environment Agency, (2015). Climate Change and Cities. https://www.eea.europa.eu/signals/signals2015/interviews/climate-change-and-cities. Erişim Tarihi:30.12.2019.

Green, R.E., Harley, M., Miles, L., Scharlemann, J., Watkinson, A.and Watts, O., (2003). Global Climate Change and Biodiversity, University of East Anglia, Norwich, UK April 2003, Summary of papers and discussion.

Handisyde, N.T., Ross, L.G., Badjeck, M.C. and Allison, E.H. 2006. The effects of climate change on worldaquaculture: A global perspective, The threat to fisheries and aquaculture from climate change, World Fish Center, Policy Brief, Penang, Malaysia.

IPCC, (2013), Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bexand P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge UniversityPress, Cambridge, United Kingdomand New York, USA.

Jennings, S.,Brander, K., Predicting the effects of climate change on marine communities and the consequences for fisheries, Journal of Marine Systems. 79:418-426. 2010.

Kang Y., Khan S., Ma X., (2009), Climate changeimpacts on cropyield, crop water productivity and food security – A review, Progress in Natural Science, 19: 1665–1674.

Karaman S., Gökalp Z., (2010). Küresel Isınma ve İklim Değişikliğinin Su Kaynakları Üzerine Etkileri, arım Bilimleri Araştırma Dergisi 3 (1): 59-66.

Kurane I., (2010). The Effect of Global Warming on Infectious Diseases, Public Health Res Perspect, 1(1), 4-9.

Norcross, B. L., E.D. Brown, R.J. Foy, M. Frandsen, S.M. Gay, T.C. Kline, D.M. Mason, E.V. Patrick, A.J. Paul, K.D.E. Stokesbury. (2001). A synthesis of the life history and ecology of juvenile Pacific herring in Prince William Sound, Alaska. Fisheries Oceanography 10: 42-57.

Öztürk K., (2002). Küresel İklim Değişikliği ve Türkiye'ye Olası Etkileri, G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 22, Sayı (1) 47-65.

Pimm, L.S.,2007. Biodiversity: Climate Change or Habitat Loss-Which Will Kill More Species?, Current Biology Vol 18 , 3, pp.117-119.

Reliefweb, (2018). Philippines: Floods and Landslides - Jan 2017. https://reliefweb.int/disaster/fl-2017-000010. Erişim Tarihi: 10.07.2019.

Rosenzweig, C. & Solecki, W. (2017). Building Climate Resilience in Cities: Lessons from New York.

Sağlam N., E., Düzgüneş E., Balık İ., (2008). Küresel Isınma ve İklim Değişikliği, Ege Üniversitesi su Ürünleri Dergisi, 25, 1, 89-94.

Türkeş, M., Sümer, U. M. ve Çetiner, G. (2000). Küresel İklim Değişikliği ve Olası Etkileri, Çevre Bakanlığı, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi Seminer Notları (13 Nisan 2000, İstanbul Sanayi Odası), 7-24, ÇKÖK Gn. Md., Ankara.

Vliet, M.T.H., Franssen, W.H.P., Yearsley, J.R., Ludwig, F., Haddeland, I., Lettenmaier, D.P., Kabat, P., (2013). Global river discharge and water temperature under climate change. Glob. Environ. Chang. 23 (2), 450–464. https://doi.org/10.1016/j. gloenvcha.2012.11.002.

Wilby, R., A review of climate change impacts on the built environment, Built. Environ. 33 (2007) 31-45, https://doi.org/10.2148/benv.33.1.31.

https://www.bbc.com/turkce/haberler-dunya-51150091. Erişim Tarihi:04.05.2020 BBC News.

https://www.bbc.com/turkce/haberler-51144765. Erişim Tarihi:04.05.2020 BBC News.

http://www.obi.bilkent.edu.tr/bultenorta/20172018/ekoilk23032018.pdf

Küresel ısınmanın canlılar üzerine etkileri. Erişim Tarihi:05.05.2020

https://www.star.com.tr/teknoloji/kuresel-isinma-sofradaki-balik-cesitliligini-tehdit-ediyor-haber-1506867/ . Erişim Tarihi:05.05.2020

https://www.haberler.com/abd-de-sandy-kasirgasi-4052490-haberi/ Erişim Tarihi: 07.05.2020.

https://www.bbc.com/news/av/world-europe-14007888/denmark-floods-scenes-of-chaos-in-copenhagen. Erişim Tarihi:07.05.2020.

https://d2hawiim0tjbd8.cloudfront.net/downloads/iklim_turler_rapor_145x200mm_v6_web.pdf. Erişim Tarihi:07.05.2020.

https://tr.wikipedia.org/wiki/Trakya_tosba%C4%9Fas%C4%B1. Erişim Tarihi: 07.05.2020.

BÖLÜM 2

SİLİKA-KAPLI MANYETİT/AKTİF KARBON MANYETİK NANOPARÇACIKLAR (MNP) KULLANILARAK TOLUENİN GAZ ADSORPSİYON PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE [1],
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY[2], Prof. Dr. Ömer ŞAHİN[3]

[1] Mardin Artuklu Üniversitesi, sakirece@gmail.com
[2],Siirt Üniversitesi, kutluays2012@gmail.com
[3] Siirt Üniversitesi, omersahin@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Uçucu organik bileşik (VOC) olarak tanımlanan toluen, kimyasal işlem endüstrisinde önemli malzemelerdendir. Toluen genellikle birçok kimyasal üretiminde hammadde olarak ve ayrıca çok çeşitli üretim işlemlerinde genellikle çözücü olarak kullanılır. Bu organik bileşikler yanıcı, toksik, kanserojen ve/veya mutajenik maddeler olarak sınıflandırıldığından, düşük konsantrasyonlarda bile büyük çevresel sorundur. Sanayileşmenin de hızlanmasıyla birlikte bu kirlilik önemli ölçüde artmıştır. VOC'lerin neden olduğu toksisite ve tahriş hayvanlara, bitkilere ve hatta insan hayatına zarar verebilir. VOC tedavileri geri dönüşüm ve imha teknolojilerini içermektedir. İmha teknolojileri genellikle büyük miktarda enerji tüketir ve ikincil kirliliğe yol açan ara ürünler üretir. Absorpsiyon, adsorpsiyon, membran ayrılması ve yoğuşma dahil geri dönüşüm teknolojileri, yerleşik teknolojiler olarak ortaya çıkmıştır. Bunlar arasında, kararlı çalışması ve düşük enerji tüketimi nedeniyle, adsorpsiyon diğer teknolojilere göre tercih edilir [1, 2]. Adsorpsiyon teknolojisinde paramanyetizma veya ferromanyetizma gibi benzersiz özelliklere sahip manyetik nanoparçacıklar (MNP) çok fazla ilgi görmüştür. Birçok manyetik malzemeden biri olan manyetit, manyetik özelliği sebebiyle ayırma aşamalarında geri kazanımda kolaylık sağlamaktadır. MNP gözenek hacmi, iyi gelişmiş gözenek yapısı çok sayıda aktif bölge üreten yüksek bir spesifik yüzey alanına sahiptir. Ama aglomerasyon sebebiyle aktif bölgelerde azalır. Organik veya inorganik yüzey aktif maddelerle kaplama, partikül aglomerasyonunu önlemenin bir yoludur. Silika, inorganik yüzey aktif maddesi olarak

olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Silika asidik çözelti içerisinde kimyasal olarak kararlıdır ve modifikasyon geniş seçenekler sunar. MNP'nin silika ile kaplanması, hem aglomerasyonu hem de ve asidik çözelti içerisinde çözünmelerini önlemektedir [3].

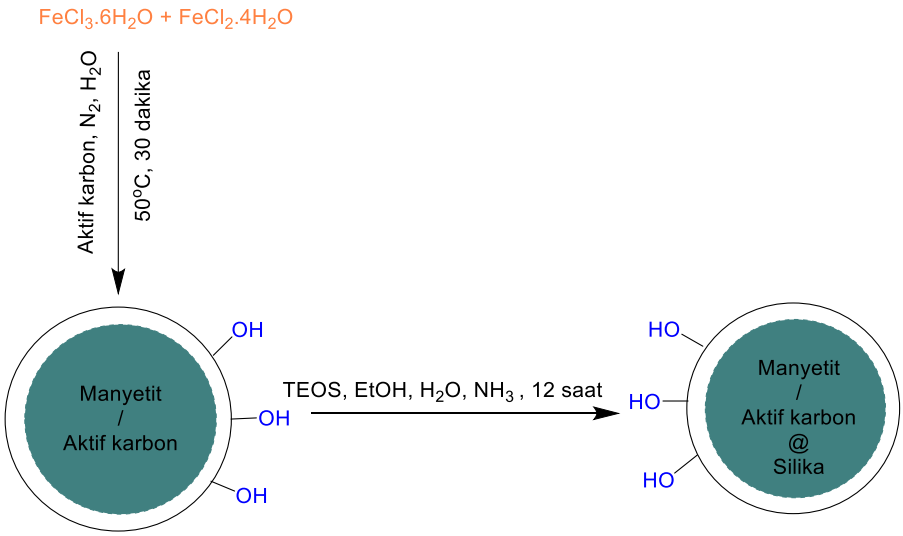
Bu çalışmada, nanoteknolojiden faydalanarak silika-kaplı manyetit/aktif karbon MNP başarılı bir şekilde setezlendi, ve toluenin gaz adsorpsiyonu için kullanıldı.

1. MATERYAL VE METOT

1.1. Manyetik Nanoparçacıkların (MNP) Sentezlenmesi

Toluenin gazı fazı adsorpsiyon uygulamasında kullanılan silika-kaplı manyetit/aktif karbon MNP, çökeltme yöntemi ile sentezlendi. $FeCl_2.4H_2O$ ve $FeCl_3.6H_20$ demir tuzlarından Fe^{+2}:Fe^{+3} stokiyometrik olarak 1:2 oranı alındı ve 100 mL iyonu giderilmiş suda dağıtıldı, ardından (Fe^{+3}+Fe^{+2}):(aktif karbon) kütle oranı 1:4 olacak aktif karbon şekilde ilave edildi. Karışıma 10 dakika sonikasyon uygulandı. Birlikte çökeltme aşaması için 10 mL NH_3 çözeltisi damla damla ilave edildi. Karıştırma işlemi 30 dakika boyunca argon atmosferi altında 50°C'de sürdürüldü. Reaksiyon bitiminde elde edilen manyetit/aktif karbon manyetik ayırma ile izole edilip beş deiyonize kez su ve etanol ile yıkandıktan sonra vakumlu bir fırında 60°C'de 24 saat kurutuldu [4]. Daha sonra 1 g manyetit/aktif karbon, 50 mL etanol ve 20 mL su çözeltide karıştırıldı. 2 mL tetraethylorthosilicate (TEOS), manyetit/aktif karbon karışımına ilave edildi, N_2 atmosferi altında 40°C'de bir saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Hazırlanan silika ile modifiye edilmiş manyetit/aktif

karbon nanoparçacıkları bir mıknatısla toplandı ve 50 mL etanol ile yıkandı, bunu takiben deiyonize su ile üç kez yıkandı, Elde edilen manyetit/aktif karbon manyetik nanoparçacıklar (MNP) vakum altında 10 saat boyunca 80°C'de kurutuldu [5]. MNP'nin sentezi şematik olarak Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Silika-kaplı manyetit/aktif karbon MNP sentezinin şematik gösterimi.

1.2. Toluenin Gaz Adsorpsiyonu

Bu çalışmada Kutluay ve ark., tarafından yapılan gaz kromatografisi yöntemiyle toluenin gaz adsorpsiyonu tekniği referans alınarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki analizler üç kez tekrar edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır [6].

$$q_t = \frac{F}{m}\int_0^t (C_{in} - C_{eff})dt$$

(1)

Burada, m (g) sorbent miktarıdır, q_t (mg/g), adsorpsiyon kapasitesidir, F (L/dk) gaz akış hızıdır.

1.3. Deneysel Tasarım

Box-Behnken deneysel tasarım temelli yanıt yüzey metodu (YYM) kullanılarak adsorpsiyon süresi (A), başlangıç konsantrasyonu (B) ve sıcaklık (C) bağımsız değişkenleri ile adsorpsiyon kapasitesi (q_t) yanıtı arasındaki ilişki modellendi. Bağımsız değişkenlerin tasarım noktalarına ait değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Box-Behnken deneysel tasarım için prosesin bağımsız değişkenleri ve seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Sembol	Bağımsız değişkenlerin seviyeleri		
		-1	0	1
Adsorpsiyon süresi (dakika)	A	20	30	40
Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B	10	12.5	15
Sıcaklık (°C)	C	25	30	35

2. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Box-Behnken yaklaşımı ile oluşturulan deneysel tasarıma göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de sunulmuştur. Gaz fazındaki toluenin adsorpsiyonu için elde edilen modelin doğruluğunu kontrol etmek için ANOVA gibi bazı istatistiksel sonuçlar değerlendirildi. ANOVA sonuçlarına göre adsorpsiyon kapasitesinin kuadratik denkleme uyan bir model olduğu öne sürülmüştür. Yanıt değişkeni ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki için Box-Behnken yaklaşımı ile önerilen ikinci derece polinom fonksiyonunun ANOVA çıktıları Çizelge 3'te verilmiştir. Buna sonuçlara göre, gaz-fazı

toluenin adsorpsiyon kapasitesi ANOVA sonuçları ile belirlenen modelin 435,49 olan F değerinin anlamlı olduğu görülmüştür. Öte yandan modelin p değerinin 0.05'ten küçük olması, modelin terimlerinin anlamlı olduğu ve 0.1'den büyük olması anlamsız olduğu anlamına gelir. Elde edilen modele kıyasla p değerlerinin 0,1'den az olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu söylemektedir. Gaz fazlı toluenin adsorpsiyonu için 0,9959 olan $R^2_{tahmini}$ değeri çok iyi bir eşleşmedir, çünkü 0.9982 $R^2_{tahmini}$ değeri ile 0,9982 olan R^2 değeri arasında çok az fark vardır. Bu sonuç modelin yüksek güvenilirliğe ve hassasiyete sahip olduğunu göstermiştir.

Tablo 2. Box-Behnken deneysel tasarısı ve sonuçları

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
Deney no	A: Süre (dk)	B: Konsantrasyon (ppm)	C: Sıcaklık (°C)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
1	30	12.5	30	303
2	20	15	30	271
3	20	10	30	262
4	30	15	35	281
5	40	12.5	35	370
6	30	12.5	30	301
7	20	12.5	25	265
8	40	15	30	404
9	40	10	30	380
10	30	12.5	30	302
11	30	15	25	332
12	40	12.5	25	419
13	30	10	25	292
14	30	12.5	30	300
15	30	10	35	276

Tablo 3. Kuadratik model yüzeyinin ANOVA sonuçları

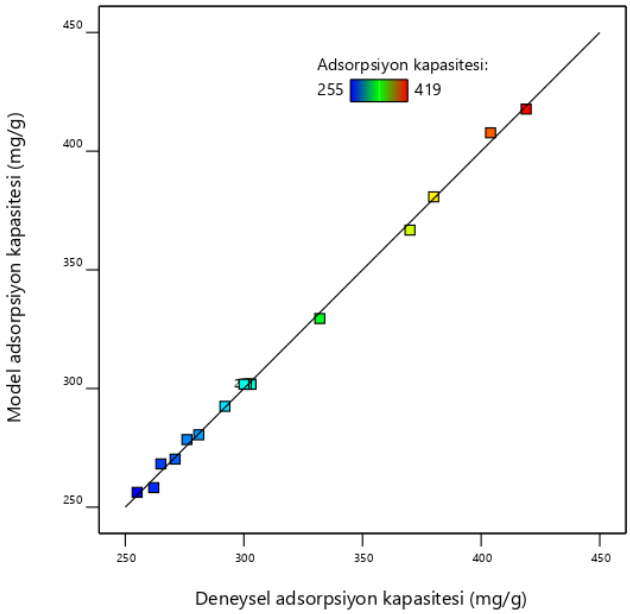
Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler toplamı	*F*-değeri	*p*-değeri	
Model	41042.23	9	4560.25	435.49	< 0.0001	Anlamlı
A-Süre (dk)	33800	1	33800	3227.8	< 0.0001	
B-Konsantrasyon (ppm)	760.5	1	760.5	72.63	< 0.0001	
C-Sıcaklık (°C)	1984.5	1	1984.5	189.52	< 0.0001	
AB	56.25	1	56.25	5.37	0.0536	
AC	380.25	1	380.25	36.31	0.0005	
BC	306.25	1	306.25	29.25	0.001	
A^2	3720.32	1	3720.32	355.28	< 0.0001	
B^2	21.79	1	21.79	2.08	0.1923	
C^2	76.95	1	76.95	7.35	0.0302	
Kalıntı	73.3	7	10.47			
Model uygunsuzluğu	66.5	3	22.17			
Saf Hata	6.8	4	1.7			
Toplam	41115.53	16				

2.1. Deneysel ve Model Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

ANOVA sonuçlarına göre gaz fazı adsorpsiyon işleminin kuadratik denkleme uyan bir modeldir. Deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Şekil 2'de verilmektedir. Süre, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altında adsorpsiyon kapasitesi değişimini ifade eden model denklemi ikinci dereceden model yardımıyla aşağıdaki eşitlikle elde edilir:

q_t = - 172,45 - 7,36A + 29,50B + 21,71C + 0,15AB – 0,20AC - 0,70BC - 0,30A^2 – 0,36B^2 – 0,17C^2

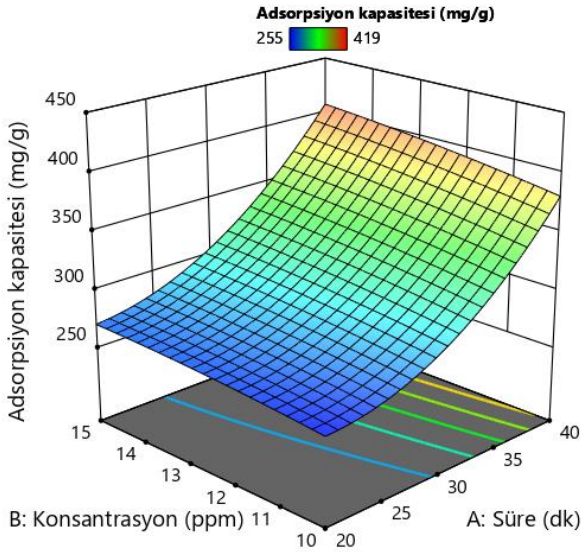
Eşitlikte q_t (mg/g), işlemin yanıtı olan toluenin adsorpsiyon kapasitesini ve ayrıca A, B ve C bağımsız değişken argümanlarını ifade eder. Bu modelin geçerliliğini göstermek için toluen adsorpsiyon kapasitelerinin (deneysel ve model ile belirlenen) sonuçları karşılaştırıldı.



Şekil 2. Deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

2.2. Süre ve Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

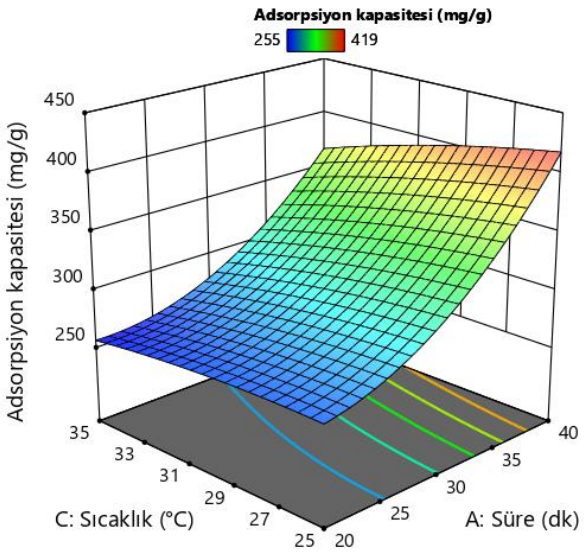
Toluenin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini inceleyen çalışmamızda elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görülebileceği gibi adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça artmıştır. Bu sonuç sürenin ve başlangıç konsantrasyonunun toluen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin olduğunu gösterir. Toluenin adsorpsiyon kapasitesinin adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu üzerindeki etkisini inceleyen çalışmamızın sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'te görülebileceği gibi, adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artığı görülmüştür.



Şekil 3. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Sorbent miktarı=0,09 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk).

2.3. Süre ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

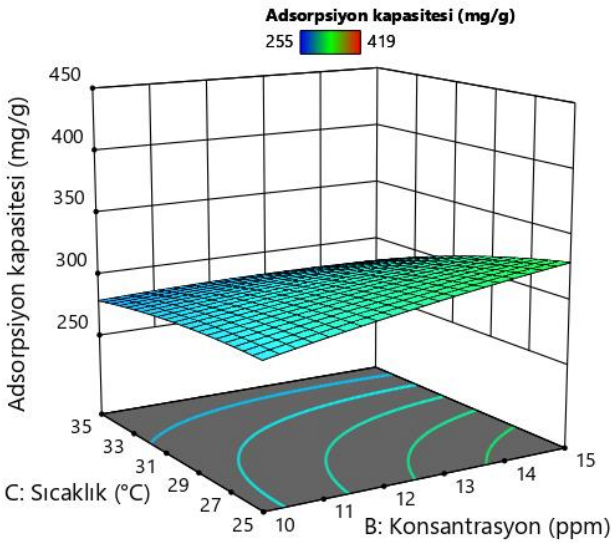
Adsorpsiyon sıcaklığının ve adsorpsiyon süresinin toluen adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini inceleyen çalışmamız için elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'ten görülebileceği gibi, adsorpsiyon kapasitesi artan adsorpsiyon süresi ile artarken, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu sonuç, toluenin adsorpsiyon kapasitesinin hem zamana hem de sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.



Şekil 4. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve sıcaklığın etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Sorbent miktarı=0,09 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk).

2.4. Başlangıç Konsantrasyonu Ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi

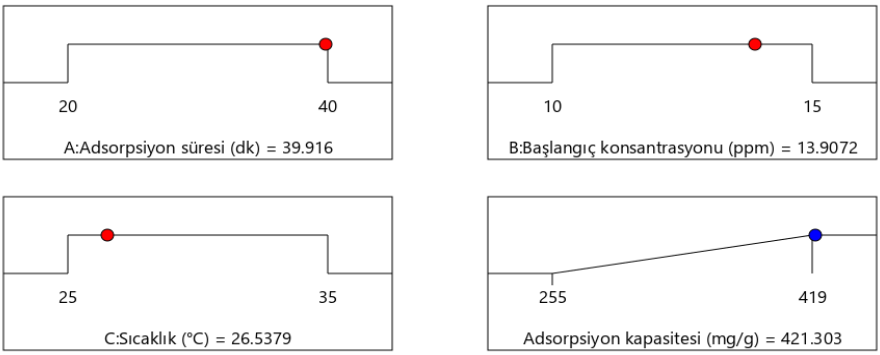
Toluenin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonun etkisini inceleyen çalışmamızda elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te görülebileceği gibi, artan başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu sonuç toluenin adsorpsiyon kapasitesinin hem sıcaklığa hem de başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu gösterir.



Şekil 5. Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonun adsorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Sorbent miktarı=0,09 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk).

2.5. Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi İçin Proses Parametrelerinin Optimizasyonu

Bu çalışmada ortaya konulan optimizasyon sürecinin temel amacı, toluenin azami gaz adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin ortaya konulan deneysel değişken seviyelerin bir kombinasyonunu elde etmektir. Adsorpsiyon prosesinde, toluenin azami adsorpsiyon kapasitesini bulmak için etkili bir araç olarak Box-Behnken yöntemi uygulanmış ve optimum parametrelerin sayısal değerleri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Optimum işlem koşulları belirlendiğinde, toluenin önerilen modele göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 421,30 mg/g olarak belirlenmiştir. Toluenin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, optimum koşullar altında doğrulama deneyi ile 418,14 mg/g olduğu bulunmuştur. Bu verilere bakıldığında önerilen model çıktısının deneysel sonuçlarla tamamen uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 6. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi için optimum proses parametreleri.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, toluenin yeni bir sorbent olarak silika-kaplı manyetit/aktif karbon manyetik nanoparçacıklar (MNP) ile etkileşimi incelendi. MNP nanoteknoloji prensipleri çerçevesinde birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlendi, ve toluenin gaz adsorpsiyonunda kullanıldı. Adsorpsiyon uygulamasında, adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri Box-Behnken deneysel tasarım ve YYM kullanılarak optimize edildi. Parametreler arasındaki korelasyonu daha iyi yorumlamak adına >%95 güven düzeyine sahip ANOVA yaklaşımı başarıyla uygulandı, korelasyonlar karşılaştırıldı. Çok değişkenli deney tasarımı ile tahmin edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon süresi 39,91 dakika, başlangıç toluen konsantrasyonu 13,90 ppm ve adsorpsiyon sıcaklığı 26,53°C olan optimum proses koşullar altında belirlendi. Box-Behnken temelli YYM kullanılarak belirlenen optimum adsorpsiyon koşulları altında, gaz fazındaki toluen için önerilen modele göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi 421,30 mg/g olarak bulundu. Ayrıca, optimum koşullar altında yapılan doğrulama deneyi ile toluenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 418,14 mg/g olarak bulundu. Bulgular, pratik olarak elde edilebilen ve çevreci malzemeler olan MNP'nin toluenin gaz fazı adsorpsiyonu için umut veren bir sorbent olarak uygulanabileceğini gösterdi.

KAYNAKÇA

[1] X. Yang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, Z. Yang, Y. Ma, T. Feng, X. Cui, Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure, Journal of Environmental Sciences 67 (2018) 104-114.

[2] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption, Journal of hazardous materials 146 (2007) 237-242.

[3] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka, Magnetic adsorbent of Fe3O4@ SiO2 core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption, Applied Surface Science 377 (2016) 30-36.

[4] D. Bhatia, D. Datta, A. Joshi, S. Gupta, Y. Gote, Adsorption study for the separation of isonicotinic acid from aqueous solution using activated carbon/Fe3O4 composites, Journal of Chemical & Engineering Data 63 (2018) 436-445.

[5] S. Tural, M.Ş. Ece, B. Tural, Synthesis of novel magnetic nano-sorbent functionalized with N-methyl-D-glucamine by click chemistry and removal of boron with magnetic separation method, Ecotoxicology and environmental safety 162 (2018) 245-252.

[6] S. Kutluay, O. Baytar, Ö. Şahin, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds, Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 102947.

BÖLÜM 3

METALİK NANOPARTİKÜLLERİN ÇEVRE DOSTU SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe BARAN[1], Doç. Dr. Cumali KESKİN[2],
Doç. Dr. M. Fırat BARAN[3]

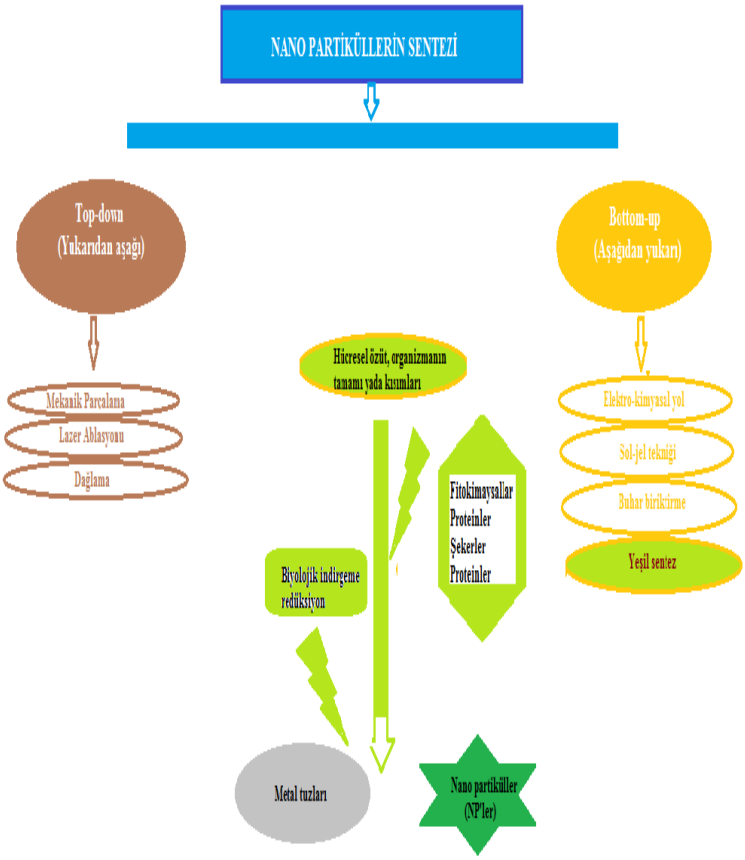
[1]Mardin Büyükşehir Belediyesi MARSU ayse.gorgec43@gmail.com
[2]Mardin Artuklu Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu ckeskinoo@gmail.com
[3] Mardin Artuklu Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu mfiratbaran@gmail.com

GİRİŞ

Nanoteknoloji tıp, medikal, mühendislik, farmokoloji bilimleri için önemli bir yere sahiptir. 1-100 nm boyutlara sahip olan yapılar nanopartikül (NP) olarak adlandırılırlar (Baran, 2019a). Sensör, kataliz, kozmetik, gıda, elektronik, tekstil ve uzay endüstrisi, tibbi uygulamalar gibi farklı alanlarda nano partüküller kullanılmaktadır (Ahmed vd., 2017), (Baran, 2019d). Gümüş, altın, çinko, demir, titanyum, palladyum metallik nano partüküllerin bazılarıdır (Baran, 2019b), (Abinaya vd., 2018). Gümüş nanopartiküller (AgNP'ler) başta anti-mikrobiyal aktivitesi ile tıbbi uygulamalarda ve medikalde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Karunakaran, 2016), (Baran., 2018). Ayrıca bu partiküllerin kataliz, gıda endüstrisi, kozmetik gibi alanlarda kullanımları da mevcuttur (Saha vd., 2017). Altın nanopartiküller (AuNP'ler) anti-kanser ve anti-mikrobiyal ajan, ilaç sektörü, tarım vs. alanlarda tercih edilen nanopartiküllerdendir (Mythili vd., 2018). Çinko nanopartiküller (ZnNP'ler) yara tedavisinde, tarımsal faaliyetlerde, uzay cihazlarında, kimyasal sensör, kişisel bakım ürünleri, kaplama, fotoğrafçılık gibi alanlarda kullanılırlar. (El-Batal vd., 2018), (Soren vd., 2018), (M. Saravanan vd., 2018). Demir nanopartiküller (FeNP'ler) katalitik aktivitesi ile boya giderimi, bioremidasyon çalışmalarında başarı göstermiştir (Kuppusamy vd., 2015). Titanyum nanopartiküller (TiNP'ler) yara tedavisinde (Sivaranjani vd., 2016) ve palladyum nanopartikülleri (PaNP'leri) de kataliz, sensör ve otombobil endüstrisinde kullanılırlar (Dinesh vd., 2017), (Ismail vd., 2017).

1. NANOPARTİKÜLLERİN ELDE EDİLME YOLLARI VE KULLANILAN YÖNTEMLER

Nanopartiküller ya aşağıdan yukarı (bottom-up) ya da yukarıdan aşağıya (top-down) olmak üzere iki yolla elde edilirler (Schröfel vd., 2014). Biyolojik kaynaklı NP'lerin elde edilmesi bottom-up yolu ile gerçekleşmektedir (Şekil 1.).(Gholami-Shabani vd., 2015), (Ganguly vd., 2017).

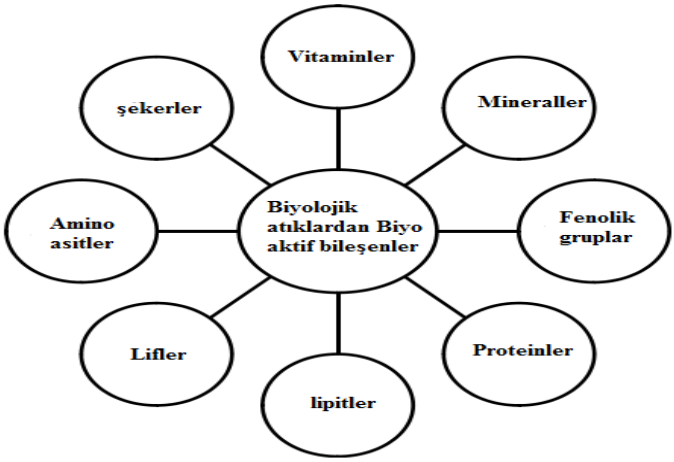


Şekil 1. Nanopartiküllerin Elde Edilme Yolları (Ganguly vd., 2017)

Nanopartikülleri (NP'leri) fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanarak sentezlemek mümkündür (Baran vd., 2020). Fiziksel ve kimyasal yöntemler sentez aşamasında yüksek enerji gereksinimleri ve toksik kimyasalların kullanılıyor oluşu dezavantajlıdır ve çevre dostu değildir (Dinesh vd., 2017), (Mythili vd., 2018), (Activities, 2015).

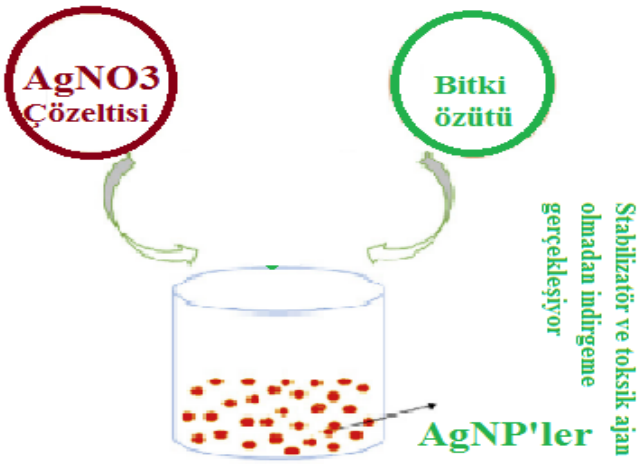
1.1. Nanopartiküllerin Elde Edilmesinde Biyolojik Kaynakların Kullanılması

Biyolojik kaynaklar ile NP'lerin elde edilmesinde ki yöntemler çevre dostudur. Sentez aşamaları daha kolay ve ekonomiktir (Selvam vd., 2016), (Agarwal vd., 2017). Fiziksel ve kimyasal yöntemler karşısında biyolojik kaynaklı yeşil sentez sürecinde yüksek sıcaklık, enerji ve basınç ve toksik kimyasallar kullanılmadığı içinde hem çevre dostu hem de ucuz yöntemlerdir. Bitkisel kaynaklı sentez yöntemlerinde, aseptik koşulların sağlanması gibi sorunlar olmadığı için bu yöntemler içinde daha avantajlıdır (Ahmed vd, 2016). Bakteriler, funguslar ve bitkiler NP'lerin sentezinde kullanılan biyolojik kaynaklardır (Pantidos ve Horsfall, 2014), (Chaudhry vd., 2018). Bu kaynaklardan indirgemeden sorumlu olacak biyoaktif bileşenler elde edilir (Şekil 2.) (Kuppusamy vd., 2015). Biyolojik kaynaklar ile NP'lerin sentezi için yapılan bazı çalışmalar Şekil 4' de verilmiştir.



Şekil 2. Biyolojik atıklardan biyoaktif bileşenler (Kuppusamy vd., 2015)

Bu biyoaktif bileşenler sulu ortamda metal tuzları ile etkileşime girerek biyolojik indirgeme ile metal nanopartikülleri oluştururlar. Örneğin bitki özütü ile gümüş nitrat tuzu aynı ortamda özütteki fito kimyasalların indirgeme reaksiyonu ile gümüş (Ag+) indirgenerek Ago formuna dönüşür. Sonuç olarak AgNP'leri oluşturur (Şekil 3.) (Ahmed vd., 2016), (Baran, 2019c). Benzer şekilde AuNP'ler, ZnNP'ler vs. aynı yolla meydana gelirler (Saravanan vd., 2016), (Patra vd., 2015).



Şekil 3. Bitki özütü ile AgNO3 metal tuzununda ki Ag+ formunun fitokimyasalların indirgenme etkisi ile AgNP'lerin oluşması

Nanopartikül Oluşumunu Şeklini Etkileyen Faktörler

Nanopartiküllerin sentez sürecinde bazı değişkenler NP'lerin üzerinde etkili bir aktiviteye sahiptir.

pH

Sıcaklık

Konsantrasyon

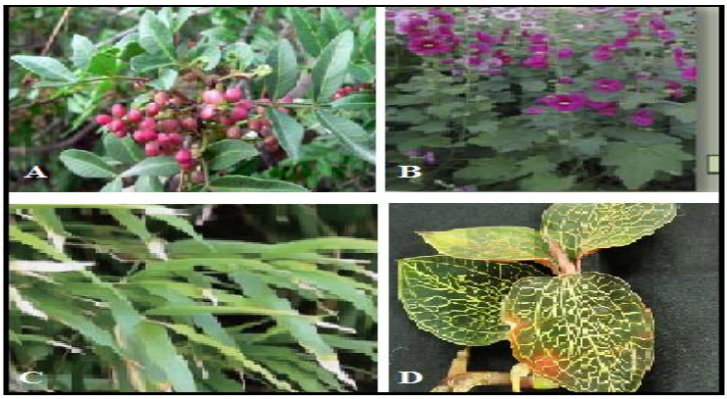
Fiziksel koşullar

-Işık

-Çalkalama vs. koşulları

Yukarıda belirtilen değişkenler NP'lerin şekil ve boyut üzerinde değişimlere neden olabilir (Singh vd., 2015), (Teimuri-Mofrad vd., 2017).

Bitkisel kaynaklı sentez yöntemleri daha kolay ve ekonomiktir (Mittal vd., 2013), (Patra vd., 2016). Bazı bitkisel kaynaklar kullanılarak yapılan sentez çalışmaları şekil 4'de verilmiştir. Bitki yaprakları kullanılarak NP'lerin sentezlenmesi biyolojik yöntemler içinde daha hızlı ve basittir (Baran ve Acay 2019b), (Anuradha vd., 2015). Şekil 4'de bazı bitki türlerinin yaprakları ile yapılan sentez çalışmalarında ki görsel veriler yer almaktadır. Tablo 1'de biyolojik kaynaklar ile yapılan sentez çalışmalarından örnekler bulunmaktadır.



Şekil 4. NP'lerin sentezi için kullanılan bitki yaprakları A. Pistacia terebinthus (Baran ve Saydut 2019), B. Alcea rosea (Khoshnamvand vd., 2019), C. Phyllostachys aurea (Yasin vd., 2013), D. Anoectochilus elatus (Gopinath vd., 2017).

Tablo 1. Biyolojik Kaynaklardan Nanopartikül Türlerinin Sentezi

Biyolojik Kaynak	Tür	Nano Patikül	Referans
Bitki	Citrullus lanatus	AgNP	(Patra vd., 2016)
Maya	Magnusiomyces ingens	AuNP	(Zhang vd., 2016)
Bitki	Phyllanthus emblica	PdNP	(Dinesh vd., 2017)
Fungus	Fusarium oxysporum	AgNP	(Birla vd., 2013)
Bakteri	Bacillus brevis (NCIM 2533)	AgNP	(Muthupandian vd., 2018)
Bitki	Coccinia abyssinica (Lam.)	ZnNP	(Safawo vd., 2018)
Mantar	Pleurotus eryngıı	AgNP	(Acay ve Baran, 2019)
Bitki	Domates	AgNP	(Baran ve Acay 2019a)

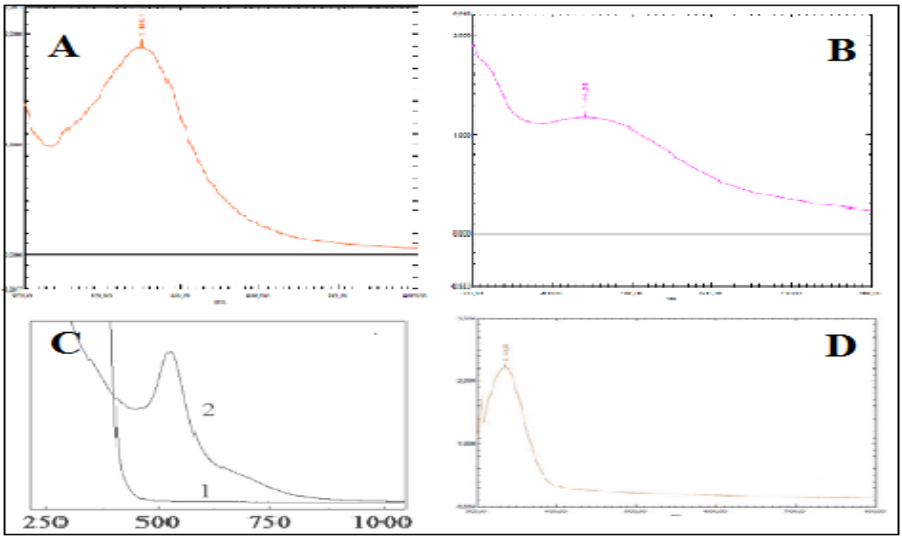
Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Nanopartiküllerin sentezinin ardından hangi özelliklere (şekil, boyut, maksimum absorbans, kristal yapı vs.) sahip olduğunu belirlemek önemlidir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için çeşitli cihaz verilerinden yararlanılır.

1.2.Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV- Vis.)

Nanopartiküller oluşurken plazma yüzeyinde titreşimler (SPR) meydana getirirler. Bu durum reaksiyon ortamındaki renk değişimi ile gözlenmektedir. AgNP'ler için sarıdan koyu kahverengine olan renk dönüşümü bunu gösterir (Dwivedi ve Gopal, 2010), (Dubey vd., 2010). Pembe- kırmızı renk değişimi AuNP'lerin oluşumunu gösterir (Narayanan ve Sakthivel, 2010). Bu durumda UV- vis. absorbans

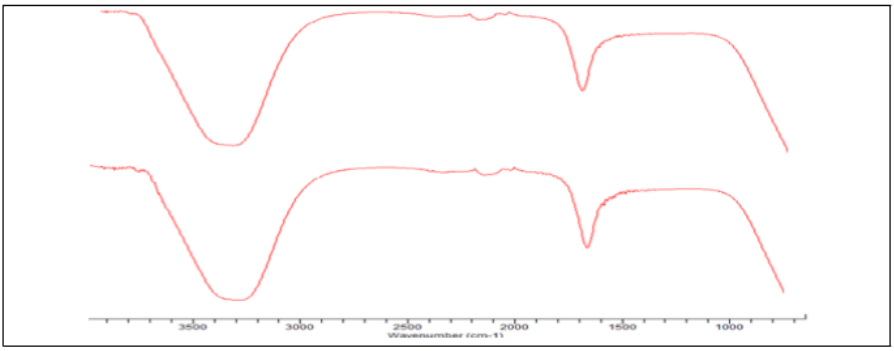
değerleri incelenerek NP'lerin oluşumu ve varlığı kontrol edilir. Metal NP'ler için karakteristik absorbans verileri bulunmaktadır. AgNP'ler için Verbascum thapsus bitki özütü ile yapılan sentez çalışmasında 412 nm maksimum absorbans bantları AgNP'ler ile ilişkilendirilmiştir (Elemike vd., 2016). Bitkisel kaynaklı benzer çalışmalarda 460 nm (Eren ve Baran, 2019a), 451 nm (Baran, 2019a) maksimum absorbans değerleri AgNP'lerin oluşumuna bağlanmıştır. Şekil 5'de UV-vis. sonuçlarına ait görseller mevcuttur. Artemisia absinthium ve Cydonia oblonga bitki özütleri ile AgNP'lerin sentezinde sırası ile 449 nm, 441 nm maksimum absorbans değerleri bulunmuştur. AuNP'ler için yapılan çalışmalarda Terminalia catappa ve Capsicum annuum bitki özütleri ile yapılan sentez çalışmasında sırası ile 524 nm, 544 nm absorbanslar AuNP'ler için rapor edilmiştir.



Şekil 5. Bitkisel kaynaklı NP'lerin UV-vis. grafikleri A. Artemisia absinthium (Baran, 2019c), B. Cydonia oblonga (Baran, 2019d), C. Terminalia catappa (Ankamwar, 2010), D. Capsicum annuum (Baran vd., 2020)

İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentez aşamasında indirgemeden sorumlu fonksiyonel grupların değerlendirilmesinde başvurulan analiz verisidir. Bitkisel kaynaklı sentez çalışmalrında indirgeme reaksiyonunda flavonoidler, alkoller, şekerler, aldehitler gibi fito kimyasalların etkili olduğu birçok çalışmada gösterilmiştir (Dhand vd., 2016), (Baran vd., 2018).

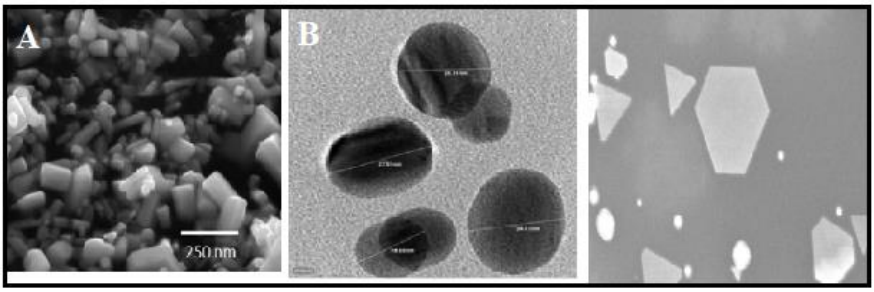


Şekil 6. AgNP'leri FT-IR analizine ait verileri (Baran vd., 2019)

Taramalı Elektron Mikroskopisi –Enerji Dağılımlı X Işını (SEM-EDX), Taramalı Alan Mikroskopisi (TEM)

Elde edilen NP'lerin morfolojik görünümlerinin incelenmesi için SEM ve TEM analiz sonuçları yol gösterici nitelik taşımaktadır. EDX sonuçları ise elde edilen partiküllerin element içeriğinin değerlendirilmesinde kullanılır. NP'ler çeşitli şekil ve boyutlarda olabilirler. Bazı çalışmalarda AgNP'lerin küresel görünümde olduklarından (Baran, M. F., Saydut, A., Umaz, A., 2019),(Baran, 2019b), AuNP'ler, ZnNP'lerin ise sırası ile ortalama 8.4 nm boyutta

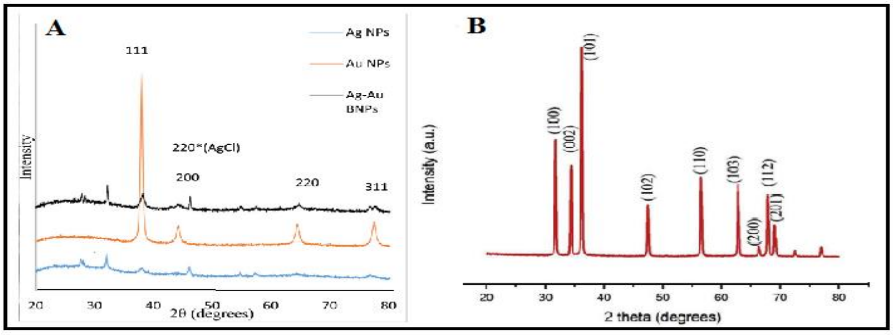
ve mono (tek) dağılımlı (González-Ballesteros vd., 2017), 12-32 nm boyutlara sahip oldukları (Jamdagni vd., 2016) görülmektedir.



Şekil 7. NP'lerin morfolojik görüntüleri A. ZnNP'lerin SEM (Saravanan vd., 2018), B. AgNP'lerin TEM (Sarkar vd., 2018), C. AuNP'lerin SEM (Zhang vd., 2016) görüntüleri

X-Ray Difraktrometresi (XRD)

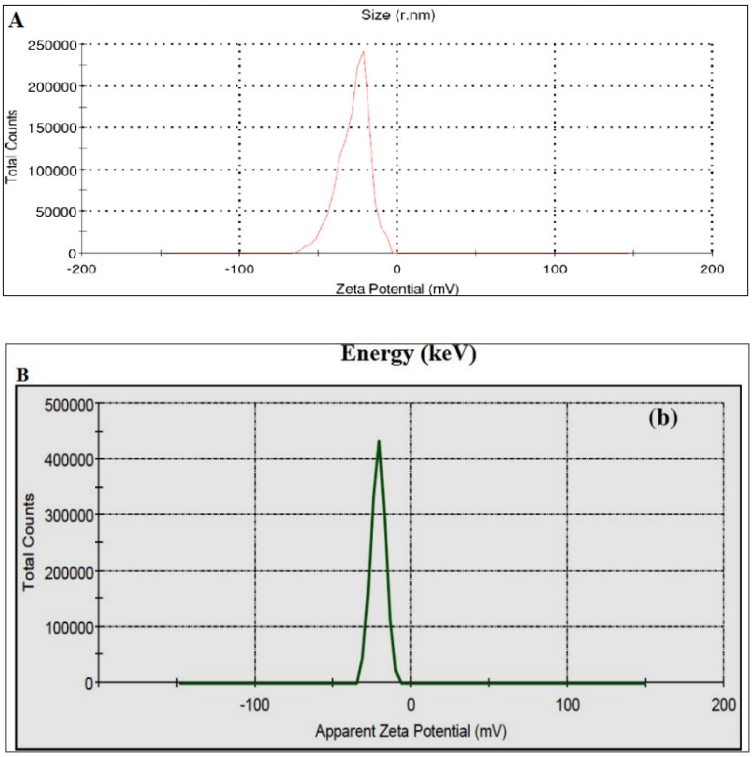
NP'lerin kristal yapılarını ve boyutlarını değerlendirmek için XRD analiz sonuçları değerlendirilir. 2θ'ya karşılık gelen pikler kristal yapısının belirlenmesini sağlar. AuNP'ler ve AgNP'lerin kristal yapılarını 2θ da 111o, 200o, 220o ve 311o de bulunan pikler ve piklere ait değerler belirler (Elemike vd., 2019).



Şekil 8. NP'lerin XRD analiz sonuçları; A. AuNP'ler ve AgNP'lerin (Elemike vd., 2019), B. ZnNP'lerin 2θ da XRD verileri (Saravanan vd., 2018)

Zeta Potansiyeli

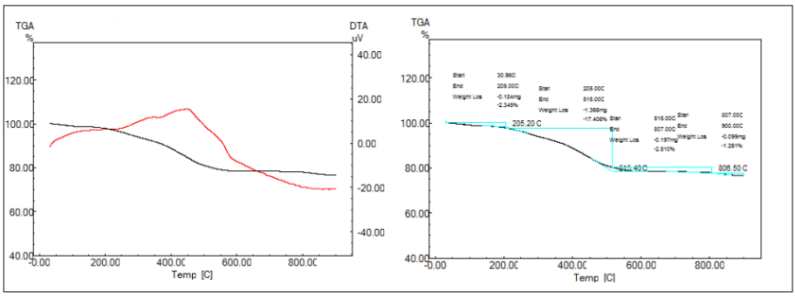
Nanopartiküllerin elektroforetik/hidrodinamik hareketlerini değerlendirmek için zeta potansiyeli analizi yapılmaktadır. AuNP'lerin Andrographis peniculata ve Cystoseira baccata ile yapılan biyolojik senetzlerinde yapılan çalışmalarda zeta potansiyel değerleri sırası ile -32 ± 09 mV ve −30.7 ± 2.0 mV olarak bulunmuştur. (Kumari vd., 2019), (González-Ballesteros vd., 2017)



Şekil 9. NP'lerin Zeta potansiyeli verileri A. AgNP'lerin (Edisonve Sethuraman, 2012), B. CuNP'lerine ait zeta potansiyeli analiz sonuçları

Termal Gravimetrik Analiz (TGA-DTA)

NP'lerin ısıl işleme karşı olan direncini belirlemek için TGA-DTA analiz verileri fikir vericidir. AgNP'ler için yapılan çalışmalarda bu veriler incelenmiştir. AgNP'lerin 515 oC ye kadar dayanıklı olduğu görülmüştür (Eren ve Baran, 2019b), (Baran vd., 2019).



Şekil 10. AgNP'lerin TGA-DTA verileri (Acay vd., 2019)

SONUÇ

Nanopartiküllerin günümüz dünyasında sayısız ihtiyacı karşılayacak güçte olması onları her geçen gün daha da önemli hale getirmektedir. Bunların sentezi üzerinde sayısız çalışma uzun yıllardır yapılmaktadır. NP'lerin özellikleri UV-vis., FT-IR, XRD, zeta potansiyeli, TEM, SEM-EDX, DLS vs. birçok analiz verileri ile belirlenmektedir.Son yıllarda ekolojik yaşamın korunması için ciddi bir bilinç oluşturulmaya çalışılıyor. Bu bağlamda çevre dostu sentez yöntemlerine olan ilgi büyük bir artışa geçmiştir. Çevre dostu sentez yöntemlerinde bitkisel kaynaklı nanopartiküllerin sentez yöntemleri ucuz, ekonomik, kolay ve herhangi bir enfeksiyon riski oluşturmadığı için üzerinde ki talebi artırmaktadır. Bitkilerin yaprakları, kökleri,

meyveleri, meyve kabukları veya kendileri ile birçok sentez çalışması literatürde mevcuttur. Özellikle atık durumdaki bitkisel kaynakların farklı ihtiyaçların karşılanması için bu şekilde değerlendirilmesi çok kıymetli olmalıdır.

KAYNAKÇA

Abinaya, M., Vaseeharan, B., Divya, M., Sharmili, A., Govindarajan, M., Alharbi, N. S., … Benelli, G. (2018). Bacterial exopolysaccharide (EPS)-coated ZnO nanoparticles showed high antibiofilm activity and larvicidal toxicity against malaria and Zika virus vectors. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2017.10.002

Acay, H., Baran, M.F., Eren, A. (2019). Investıgatıng Antımıcrobıal Actıvıty Of Sılver Nanopartıcles Produced Through Green Synthesıs Usıng Leaf Extract Of Common Grape (Vıtıs Vınıfera), 17(2), 4539–4546.

Acay, H., Baran, M. F. (2019). Bıosynthesıs And Characterızatıon Of Sılver Nanopartıcles Usıng Kıng Oyster (Pleurotus Eryngıı) Extract : Effect On Some Mıcroorganısms, 17(4), 9205–9214.

Activities, E. and green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of S. potatorum L. F. and their bactericidal. (2015). Eco-friendly and green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of Strychnos potatorum Linn.F. and their bactericidal activities. 3 Biotech, 5(5), 709–714. https://doi.org/10.1007/s13205-014-0272-3

Agarwal, H., Venkat Kumar, S., & Rajeshkumar, S. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. Resource-Efficient Technologies. https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.03.002

Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. Journal of Advanced Research, 7(1), 17–28. https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007

Ahmed, S., Annu, Chaudhry, S. A., & Ikram, S. (2017). A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: A prospect towards green chemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 166, 272–284. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.12.011

Ankamwar, B. (2010). Biosynthesis of Gold Nanoparticles (Green-Gold) Using Leaf Extract of Terminalia Catappa, 7(4), 1334–1339.

Anuradha, J., Abbasi, T., & Abbasi, S. A. (2015). An eco-friendly method of synthesizing gold nanoparticles using an otherwise worthless weed pistia (Pistia stratiotes L.). Journal of Advanced Research, 6(5), 711–720. https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.03.006

Baran, M. F., Acay, H. (2019a). Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles Synthesized with Extract of Tomato plant Against Bacterial and Fungal Pathogens, 5(August), 67–73. https://doi.org/10.19127/mbsjohs.551132

Baran, M. F., Acay, H. (2019b). Kiraz Yaprak Özütü(Prunus Avium) Kullanılarak Altın Nanopartikül Sentezi Ve Karekterizasyonu. EJONS Mathematic, Engineering and Natural Sciences, 9, 1–7.

Baran, M. F., Saydut, A., Umaz, A. (2019). Gümüş nanomalzeme sentezi ve antimikrobiyal uygulamaları, 2, 689–695. https://doi.org/10.24012/dumf.504331

Baran, M. F., Saydut, A. (2019). Altın nanomalzeme sentezi ve karekterizasyonu. Dicle Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 3, 1033–1040. https://doi.org/10.24012/dumf.551865

Baran, M.F., Acay, H., Keskin, C. (2020). Determination of Antimicrobial and Toxic Metal Removal Activities of Plant-Based Synthesized (Capsicum annuum. https://doi.org/10.1002/gch2.201900104

Baran, M.F., Eren, A., Umaz, A. (2019). Bazı Mikroorganizmalara Karşı Bitkisel Kaynaklı Olarak Sentezlenmiş Gümüş Nanopartiküllerin Antimikrobiyal Uygulamaları. Gece Kitaplığı, (2), 93–100.

Baran, M.F., Koç, A., ve Uzan, S. (2018). Kenger (Gundelia Tournefortii) Yaprağı ile Gümüş Nanopartikül(AgNP) Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Uygulamaları. EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences, 2, 44–52.

Baran., M. F. (2018). Green Synthesıs Of Sılver Nanopartıcles (Agnps) Usıng Pıstacıa terebınthus Leaf: Antimicrobial Effect And Characterization, 2(2018), 2017–2018.

Baran, M. F. (2019a). Alıç Bitkisinin Yaprak Özütü Kullanılarak AgNP'lerin Yeşil Sentezi ve Anti Mikrobiyal Aktivitelerinin Değerlendirilmesi. Fen Bilimleri

ve Matematik Alanında Araştırma ve Değerlendirmeler, (march 2019), 110–120.

Baran, M. F. (2019b). Prunus avium kiraz yaprağı özütü ile gümüş nanopartikül (AgNP) sentezi ve antimikrobiyal etkisinin incelenmesi, 1, 221–227.

Baran, M. F. (2019c). Synthesis and Antimicrobial Applications of Silver Nanoparticles From artemisia absinthium plant, 6, 96–103.

Baran, M. F. (2019d). Synthesıs , Characterızatıon And Investıgatıon Of Antımıcrobıal Actıvıty Of Sılver Nanopartıcles From Cydonıa oblonga Leaf, 17(2), 2583–2592.

Birla, S. S., Gaikwad, S. C., Gade, A. K., & Rai, M. K. (2013). Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles from Fusarium oxysporum by Optimizing Physicocultural Conditions. The Scientific World Journal, 2013. https://doi.org/10.1155/2013/796018

Chaudhry, N., Dwivedi, S., Chaudhry, V., Singh, A., Saquib, Q., Azam, A., & Musarrat, J. (2018). Bio-inspired nanomaterials in agriculture and food: Current status, foreseen applications and challenges. Microbial Pathogenesis, 123(January), 196–200. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.07.013

Dhand, V., Soumya, L., Bharadwaj, S., Chakra, S., Bhatt, D., & Sreedhar, B. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using Coffea arabica seed extract and its antibacterial activity. Materials Science and Engineering C, 58, 36–43. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.018

Dinesh, M., Roopan, S. M., Selvaraj, C. I., & Arunachalam, P. (2017). Phyllanthus emblica seed extract mediated synthesis of PdNPs against antibacterial, heamolytic and cytotoxic studies. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 167, 64–71. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.12.012

Dubey, S. P., Lahtinen, M., & Sillanpää, M. (2010). Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of Rosa rugosa. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 364(1–3), 34–41. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.023

Dwivedi, A. D., & Gopal, K. (2010). Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using Chenopodium album leaf extract. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 369(1–3), 27–33. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.020

Edison, T. J. I., & Sethuraman, M. G. (2012). Instant green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia chebula fruit extract and evaluation of their catalytic activity on reduction of methylene blue. Process Biochemistry, 47(9), 1351–1357. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.04.025

El-Batal, A. I., Mosalam, F. M., Ghorab, M. M., Hanora, A., & Elbarbary, A. M. (2018). Antimicrobial, antioxidant and anticancer activities of zinc nanoparticles prepared by natural polysaccharides and gamma radiation. International Journal of Biological Macromolecules. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.121

Elemike, E. E., Onwudiwe, D. C., & Mkhize, Z. (2016). Eco-friendly synthesis of AgNPs using Verbascum thapsus extract and its photocatalytic activity. Materials Letters, 185(June), 452–455. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.026

Elemike, E. E., Onwudiwe, D. C., Nundkumar, N., Singh, M., & Iyekowa, O. (2019). Green synthesis of Ag, Au and Ag-Au bimetallic nanoparticles using Stigmaphyllon ovatum leaf extract and their in vitro anticancer potential. Materials Letters, 243, 148–152. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.049

Eren, A., Baran, M. F. (2019a). Fıstık (Pistacia vera L.) Yaprağından Gümüş Nanopartikül (AgNP)' lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Aktivitesinin İncelenmesi Synthesis, Characterization and Investigation of Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles (AgNP) fr, 6(2), 165–173. https://doi.org/10.19159/tutad.493006

Eren, A., Baran, M. F. (2019b). Green Synthesıs, Characterızatıon And Antımıcrobıal Actıvıty Of Sılver Nanopartıcles (Agnps) From Maıze (Zea mays L .), 17(2), 4097–4105.

Ganguly, S., Das, P., Bose, M., Das, T. K., Mondal, S., Das, A. K., & Das, N. C. (2017). Sonochemical green reduction to prepare Ag nanoparticles decorated

graphene sheets for catalytic performance and antibacterial application. Ultrasonics Sonochemistry, 39(March), 577–588. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.005

Gholami-Shabani, M., Shams-Ghahfarokhi, M., Gholami-Shabani, Z., Akbarzadeh, A., Riazi, G., Ajdari, S., … Razzaghi-Abyaneh, M. (2015). Enzymatic synthesis of gold nanoparticles using sulfite reductase purified from Escherichia coli: A green eco-friendly approach. Process Biochemistry, 50(7), 1076–1085. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.04.004

González-Ballesteros, N., Prado-López, S., Rodríguez-González, J. B., Lastra, M., & Rodríguez-Argüelles, M. C. (2017). Green synthesis of gold nanoparticles using brown algae Cystoseira baccata: Its activity in colon cancer cells. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.02.020

Gopinath, K., Devi, N. P., Govindarajan, M., Bhakyaraj, K., Kumaraguru, S., Arumugam, A., … Benelli, G. (2017). One-Pot Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Orchid Leaf Extracts of Anoectochilus elatus: Growth Inhibition Activity on Seven Microbial Pathogens. Journal of Cluster Science, 28(3), 1541–1550. https://doi.org/10.1007/s10876-017-1164-6

Ismail, E., Khenfouch, M., Dhlamini, M., Dube, S., & Maaza, M. (2017). Green palladium and palladium oxide nanoparticles synthesized via Aspalathus linearis natural extract. Journal of Alloys and Compounds, 695, 3632–3638. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.390

Jamdagni, P., Khatri, P., & Rana, J. S. (2016). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of Nyctanthes arbor-tristis and their antifungal activity. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.10.002

Karunakaran. (2016). Rapid Biosynthesis of AgNPs Using Soil Bacterium Azotobacter vinelandii With Promising Antioxidant and Antibacterial Activities for Biomedical Applications. Jom, 1–7. https://doi.org/10.1007/s11837-016-2175-8

Khoshnamvand, M., Ashtiani, S., Huo, C., Saeb, S. P., & Liu, J. (2019). Use of Alcea rosea leaf extract for biomimetic synthesis of gold nanoparticles with

innate free radical scavenging and catalytic activities. Journal of Molecular Structure, 1179, 749–755. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.079

Kumari, S., kumari, P., Panda, P. K., Pramanik, N., Verma, S. K., & Mallick, M. A. (2019). Molecular aspect of phytofabrication of gold nanoparticle from Andrographis peniculata photosystem II and their in vivo biological effect on embryonic zebrafish (Danio rerio). Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 11(July 2018), 100201. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.100201

Kuppusamy, S., Thavamani, P., Megharaj, M., & Naidu, R. (2015). Bioremediation potential of natural polyphenol rich green wastes: A review of current research and recommendations for future directions. Environmental Technology and Innovation. https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.04.001

Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. Biotechnology Advances. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003

Mythili, R., Selvankumar, T., Srinivasan, P., Sengottaiyan, A., Sabastinraj, J., Ameen, F., … Kim, H. (2018). Biogenic synthesis, characterization and antibacterial activity of gold nanoparticles synthesised from vegetable waste. Journal of Molecular Liquids, 262, 318–321. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.087

Narayanan, K. B., & Sakthivel, N. (2010). Phytosynthesis of gold nanoparticles using leaf extract of Coleus amboinicus Lour. Materials Characterization, 61(11), 1232–1238. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.08.003

Pantidos, N., & Horsfall, L. E. (2014). Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria , Fungi and Plants. journal of Nanomedicine & Nanotechnology, 5(5), 10. https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000233

Patra, J. K., Das, G., & Baek, K. H. (2016). Phyto-mediated biosynthesis of silver nanoparticles using the rind extract of watermelon (Citrullus lanatus) under photo-catalyzed condition and investigation of its antibacterial, anticandidal and antioxidant efficacy. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 161, 200–210. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.05.021

Patra, S., Mukherjee, S., Kumar, A., Ganguly, A., Sreedhar, B., & Ranjan, C. (2015). Green synthesis , characterization of gold and silver nanoparticles and their potential application for cancer therapeutics. Materials Science & Engineering C, 53, 298–309. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.048

Safawo, T., Sandeep, B., Pola, S., & Tadesse, A. (2018). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using tuber extract of anchote (Coccinia abyssinica (Lam.) Cong.) for antimicrobial and antioxidant activity assessment. OpenNano, 3(August), 56–63. https://doi.org/10.1016/j.onano.2018.08.001

Saha, J., Begum, A., Mukherjee, A., & Kumar, S. (2017). A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye. Sustainable Environment Research, 27(5), 245–250. https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.003

Saravanan, A., Kumar, P. S., Karthiga Devi, G., & Arumugam, T. (2016). Synthesis and characterization of metallic nanoparticles impregnated onto activated carbon using leaf extract of Mukia maderasapatna: Evaluation of antimicrobial activities. Microbial Pathogenesis, 97, 198–203. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2016.06.019

Saravanan, M., Gopinath, V., Chaurasia, M. K., Syed, A., Ameen, F., & Purushothaman, N. (2018). Green synthesis of anisotropic zinc oxide nanoparticles with antibacterial and cytofriendly properties. Microbial Pathogenesis, 115(December 2017), 57–63. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2017.12.039

Saravanan, Muthupandian, Barik, S. K., MubarakAli, D., Prakash, P., & Pugazhendhi, A. (2018). Synthesis of silver nanoparticles from Bacillus brevis (NCIM 2533) and their antibacterial activity against pathogenic bacteria. Microbial Pathogenesis, 116(November 2017), 221–226. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.01.038

Sarkar, M. K., Vadivel, V., Charan Raja, M. R., & Mahapatra, S. K. (2018). Potential anti-proliferative activity of AgNPs synthesized using M. longifolia in 4T1 cell line through ROS generation and cell membrane damage. Journal

of Photochemistry and Photobiology B: Biology. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.07.014

Schröfel, A., Kratošová, G., Šafařík, I., Šafaříková, M., Raška, I., & Shor, L. M. (2014). Applications of biosynthesized metallic nanoparticles - A review. Acta Biomaterialia, 10(10), 4023–4042. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.05.022

Selvam, K., Sudhakar, C., Govarthanan, M., Thiyagarajan, P., Sengottaiyan, A., Senthilkumar, B., & Selvankumar, T. (2016). Eco-friendly biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using Tinospora cordifolia (Thunb.) Miers and evaluate its antibacterial, antioxidant potential. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 10(February), 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2016.02.005

Singh, A., Singh, N. B., Hussain, I., Singh, H., & Singh, S. C. (2015). Plant-nanoparticle interaction: An approach to improve agricultural practices and plant productivity. International Journal of Pharmaceutical Science Invention ISSN (Online, 4(8), 2319–6718. Tarihinde adresinden erişildi www.ijpsi.org

Sivaranjani, V., & Philominathan, P. (2016). Synthesize of Titanium dioxide nanoparticles using Moringa oleifera leaves and evaluation of wound healing activity. Wound Medicine, 12, 1–5. https://doi.org/10.1016/j.wndm.2015.11.002

Soren, S., Kumar, S., Mishra, S., Jena, P. K., Verma, S. K., & Parhi, P. (2018). Evaluation of antibacterial and antioxidant potential of the zinc oxide nanoparticles synthesized by aqueous and polyol method. Microbial Pathogenesis, 119(August 2017), 145–151. https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.03.048

Teimuri-mofrad, R., Hadi, R., Tahmasebi, B., & Farhoudian, S. (2017). Green synthesis of gold nanoparticles using plant extract :, 2(1), 8–19. https://doi.org/10.22036/ncr.2017.01.002

Yasin, S., Liu, L., & Yao, J. (2013). Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Bamboo Leaves Extract and Their Antimicrobial Activity. Journal of Fiber

Bioengineering and Informatics, 1(March), 77–84. https://doi.org/10.3993/jfbi03201307

Zhang, X., Qu, Y., Shen, W., Wang, J., Li, H., Zhang, Z., … Zhou, J. (2016). Biogenic synthesis of gold nanoparticles by yeast Magnusiomyces ingens LH-F1 for catalytic reduction of nitrophenols. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 497, 280–285. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.033

BÖLÜM 4

AKTİF KARBON İLE İŞLEVSELLEŞTİRİLMİŞ MANYETİT MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN SENTEZLENMESİ VE BENZEN BUHARININ GİDERİMİ İÇİN UYGULANMASI

Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY[1],
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Şakir ECE[2], Prof. Dr. Ömer ŞAHİN[3]

[1] Siirt Üniversitesi, kutluays2012@gmail.com
[2] Artuklu Üniversitesi, sakirece@gmail.com
[3] Siirt Üniversitesi, omersahin@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Benzen, uçucu organik bileşiklerin ana katkılarından biridir ve çevre kirliliğine neden olur. Bu kirletici, önemli sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu sağlık tehlikeleri arasında göz, cilt veya boğaz tahrişi, baş ağrısı, bulantı, yorgunluk, baş dönmesi, solunum hastalığı, mukusun zayıflaması, karaciğere ve merkezi sinir sistemine zarar, kanser ve olgunlaşmamış ölüm sayılabilir. İnsan sağlığı ve çevre için son derece tehlikeli olan bu toksik ürün, özellikle Petrol rafinaj işlemleri, petrokimya üretimi, petrol depolama işlemleri sırasında tanklardan, araç karbüratörlerinden ve benzin istasyonlarından buharlaşan otomotiv egzozu veya yakıtlarından yayılır. Genel olarak, egzoz borularından çıkan hava kirletici emisyonlarının kalitesi ve miktarı, yakıt bileşimine yakından bağlıdır. Tüketici ürünlerinden, inşaat malzemelerinden, boyalardan ve yapışkanlardan kaynaklanan emisyonlar da etkilidir. Tütün dumanı da bu kirleticinin bir kaynağıdır (Wallace 1989)

Sanayi sektörleri havadaki gaz oranlarını önemli ölçüde bozmaktadır. Hava kalitesindeki olumsuz etkiler olumsuz sağlık etkilerine sebep olmaktadır. Zehirli gazların ortam atmosferine girişini azaltmak, bununla beraber azaltma stratejileri geliştirmek hayati bir zorunluluktur. Bu sebeple kirletici giderimi yöntemleri önem kazanmaktadır. Nanoteknolojinin hayatımıza girmesiyle Nanoteknoloji, diğer bütün alanlarda olduğu gibi adsorpsiyon teknolojisinde de gelenekselin dışında çarpıcı bir o kadar güzel çözümler sunmaktadır. Manyetit, nanoteknolojik araştırmalarda geniş

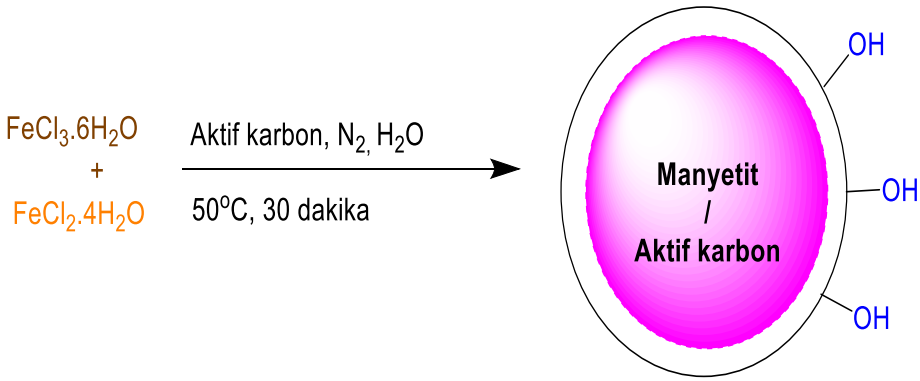
çapta çalışılan yaygın bir materyaldir. Yüksek yüzey alanı, düşük maliyet, toksik olmayan ve biyouyumluluk gibi manyetik özelliklerinden ötürü büyük ilgi görmüştür. Farklı analitik, endüstriyel sorunları, etkili bir şekilde çözmektedir. Manyetit, adsorpsiyon için yüksek yüzey alanları sunar, manyetik özelliği sayesinde geri kazanmayı kolaylaştırır ve en önemlisi düşük toksisiteye sahiptir. Boyut, yüzey alanı, adsorptivite, elektronik ve katalitik özellikler gibi benzersiz özelliklerinden dolayı çevresel iyileştirme için yeşil ve güvenli bir seçenek olmaktır (Connie ve Ariya 2015).Bu çalışma, yeni bir sorbent olarak sentezlenen aktif karbon ile işlevselleştirilmiş manyetit manyetik nanoparçacıkların (MMNP) benzen buharı giderim uygulamasına odaklandı.

1.MATERYAL VE METOT

1.1 Manyetit manyetik nanoparçacıkların sentezlenmesi

Benzen buharının giderim prosesinde kullanılan aktif karbon ile işlevselleştirilmiş manyetit manyetik nanoparçacıklar (MMNP), uygun, basit ve kullanışlı yaklaşım olan birlikte-çökeltme yöntemi ile elde edildi. Stokiyometrik olarak Fe2:Fe3=1:2 oranı elde edilmek üzere 2 mmol FeCl2.4H2O 4 mmol ve FeCl3.6H20 karışımı 100 mL deiyonize su içerisinde dağıtıldı, ardından (Fe2+Fe3): (aktif karbon) kütle oranı 4:1 olacak şekilde aktif karbon eklendi. 10 dakikalık sonikasyondan sonra karışıma, birlikte-çökeltme aşaması için 10 mL NH3 çözeltisi (damla damla) eklendi. Karıştırma işlemi argon atmosferi altında 30 dakika boyunca 50°C'de yapıldı. Elde edilen

aktif karbon ile işlevselleştirilmiş MMNP ortamdan manyetik ayırma ile ayrıldı, deiyonize su ve etanol ile beş kez yıkandı, vakumlu bir fırında 60°C'de 24 saat boyunca kurutuldu (Bhatia, Datta et al. 2018). Aktif karbon ile işlevselleştirilmiş MMNP'nin sentezi şematik olarak Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Aktif karbon ile işlevselleştirilmiş MMNP sentezinin şematik gösterimi.

1.2 Benzen Buharının Giderim Prosesi

Benzen buharının giderimi için kullanılan metot, Kutluay ve ark., tarafından yürütülen çalışmada ayrıntılı olarak ifade edilen gaz kromatografi yöntemi referansı ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır (Kutluay vd., 2019).

$$q_t = \frac{F}{m}\int_0^t (C_{in} - C_{eff})dt \qquad (1)$$

Burada, m (g) sorbent miktarıdır, qt (mg/g) adsorpsiyon kapasitesidir, F (L/dk) gaz akış hızıdır.

1.3. Deneylerin Tasarımı

Benzen buharının giderim prosesinde, A (Adsorpsiyon süresi), B (başlangıç konsantrasyonu) ve C (sıcaklık) bağımsız değişkenleri ile adsorpsiyon kapasitesi yanıtı arasındaki ilişki, merkezi kompozit tasarım (MKT) tabanlı yanıt yüzeyi yöntemi (YYM) kullanılarak modellendi. Bağımsız değişkenlerin tasarım noktalarının değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. MKT için prosesin bağımsız değişkenleri ve seviyeleri.

Bağımsız değişkenler	Sembol	MKT seviyeleri				
		-α (-1,682)	-1	0	1	+α (+1,682)
Adsorpsiyon süresi (dk.)	A	6,36	20	40	60	73,64
Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	B	6,59	10	15	20	23,41
Sıcaklık (°C)	C	19,87	25	33	40	45,11

2. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Merkezi kompozit tasarımı yaklaşımıyla yapılan çalışmalardan elde edilen çıktılar Çizelge 2'de sunulmaktadır. Gaz fazı benzen adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen bu modelin doğruluğunu test etmek için varyans analizinin (ANOVA) istatistiksel sonuçları

değerlendirildi. Adsorpsiyon kapasitesinin, ANOVA sonuçlarına göre ikinci derece (kuadratik) denklemle eşleşen bir model olduğu ileri sürüldü. Yanıt değişkeni ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki için MKT yaklaşımı ile önerilen ikinci derece polinom fonksiyonunun ANOVA çıktıları Çizelge 3’te verilmiştir. Buna göre, benzen buharının adsorpsiyon kapasitesi ANOVA sonuçları ile belirlenen modelin 142,09 olan F değerinin anlamlı olduğu görüldü. Modelin p değeri 0,05'ten düşükse, modelin terimlerinin anlamlı olduğu ve 0,1 değerinin anlamsız olduğu anlamına gelir.

Elde edilen modele göre, 0,1'den düşük p değeri, model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. 0,99876 R2 tahmini değeri ile benzen buharının giderimi için düzeltilmiş R2düzeltilmiş 0,99946 değeri arasındaki küçük fark nedeniyle aralarında çok iyi bir uyum vardır. Bu sonuç modelin yüksek güvenilirliğe ve hassasiyete sahip olduğunu göstermiştir.

Tablo 2. MKT ve sonuçları.

Deney No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
	A:Zaman dk	B:Konsantrasyon ppm	C:Sıcaklık °C	Adsorpsiyon kapasitesi mg/g
1	60	20	25	282
2	20	20	40	110
3	40	15	45.1134	162
4	60	10	25	223
5	20	10	40	55
6	40	15	32.5	233
7	60	10	40	210
8	20	10	25	105
9	6.36414	15	32.5	55
10	40	15	32.5	230
11	40	15	32.5	232
12	20	20	25	198
13	40	6.59104	32.5	115
14	40	15	19.8866	266
15	73.6359	15	32.5	245
16	40	23.409	32.5	236
17	60	20	40	210

Tablo 3. Kuadratik model yüzeyinin ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler toplamı	df	Ortalama kareler toplamı	*F*-değeri	*p*-değeri	
Model	82346.79	9	9149.64	142.09	< 0.0001	**Anlamlı**
A-Süre (dk)	44154.78	1	44154.78	685.72	< 0.0001	
B-Konsantrasyon (ppm)	12338.69	1	12338.69	191.62	< 0.0001	
C-Sıcaklık (°C)	11593.41	1	11593.41	180.05	< 0.0001	
AB	990.13	1	990.13	15.38	0.0057	
AC	351.12	1	351.12	5.45	0.0522	
BC	1176.13	1	1176.13	18.27	0.0037	
A^2	9772.66	1	9772.66	151.77	< 0.0001	
B^2	4704.05	1	4704.05	73.05	< 0.0001	
C^2	523.64	1	523.64	8.13	0.0246	
Kalıntı	450.74	7	64.39			
Model uygunsuzluğu	446.07	5	89.21			
Saf Hata	4.67	2	2.33			
Toplam	82797.53	16				

R^2 = 0,9946, $R^2_{düzeltilmiş}$ = 0,9876, $R^2_{tahmini}$ = 0,9579, Yeterli hassasiyet (Adeq precision) = 37,80

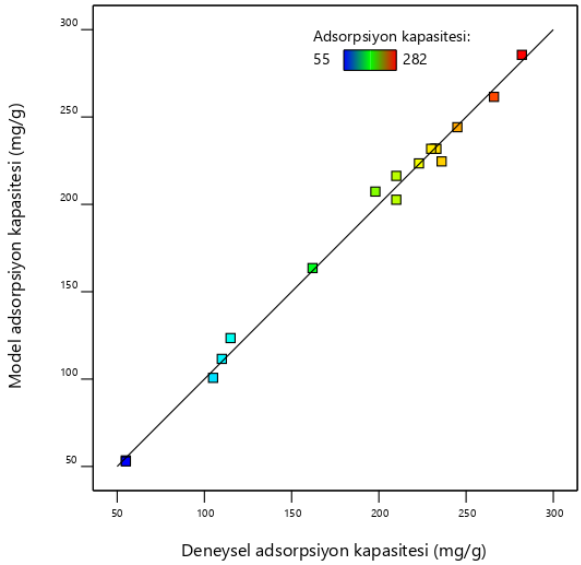
2.1. Deneysel Ve Model Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Gaz fazı adsorpsiyon işleminin ANOVA çıktılarına göre kuadratik (ikinci dereceden) denkleme uyan model olduğu ileri sürülmektedir. Sıcaklık, zaman ve başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin tekli-çoklu etkileri altında adsorpsiyon kapasitesinin değişimini ifade eden model denklemi, quadratic modelin yardımıyla türetilir ve aşağıdaki gibi verilir:

qt = - 442,36 + 8,96A + 45,48B + 7,07C - 0,11AB + 0,04AC - 0,32BC - 0,07A2 – 0,82B2 – 0,12C2

Eşitlikte, qt (mg/g), işlemin yanıtı olan benzenin adsorpsiyon kapasitesini, A, B ve C bağımsız değişkenleri ifade eder. Bu modelin geçerliliğini belirtmek için model ve deneysel benzen adsorpsiyon

kapasiteleri karşılaştırıldı. Model ve deneysel adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Şekil 2'de verilmiştir.

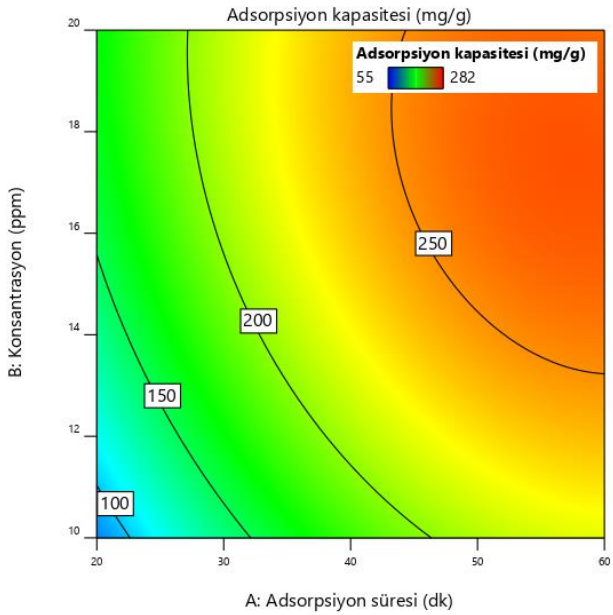


Şekil 2. Deneysel ve model adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

2.2. Adsorpsiyon Kapasitesine Süre Ve Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç konsantrasyonunun benzen adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalarımızda elde edilen sonuçlar Şekil 3'de sunulmuştur. Şekil 3'den görüleceği gibi, artan adsorpsiyon süresi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Yine aynı şekilde artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Elde ettiğimiz bu sonuç,

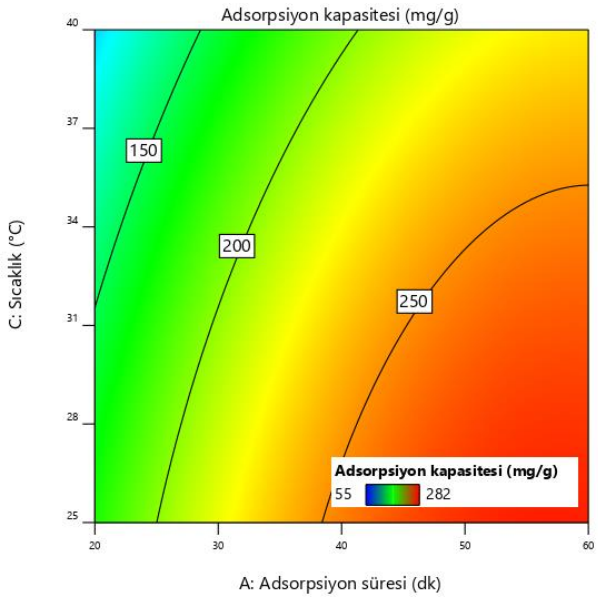
benzenin adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna ve süreye bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. Adsorpsiyon kapasitesine; süre ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini gösteren 2 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Sorbent miktarı=0,09 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk).

2.3 Adsorpsiyon Kapasitesine Süre Ve Sıcaklığın Etkisi

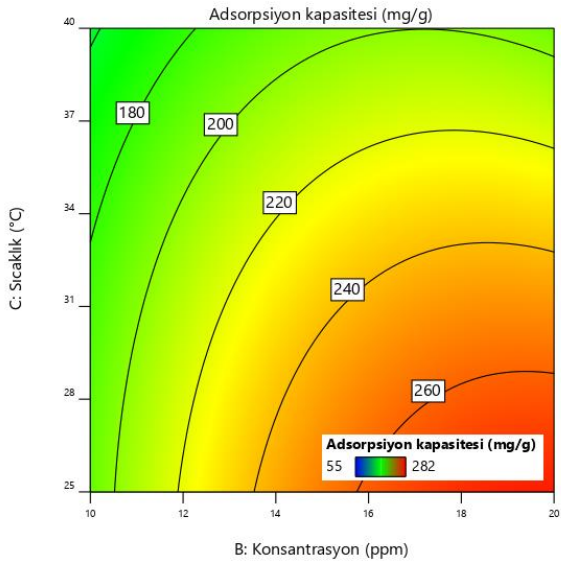
Sıcaklığın ve adsorpsiyon süresinin benzen adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalarda edilen çıktılar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görülebildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesi artan adsorpsiyon süresiyle artarken, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu sonuç, benzen adsorpsiyon kapasitesinin hem zamana hem de sıcaklığa bağlı olduğunu gösterir.



Şekil 4. Adsorpsiyon kapasitesinin süre ve sıcaklığın etkisini gösteren 2 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Sorbent miktarı=0,09 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk).

2.4. Adsorpsiyon Kapasitesine Sıcaklığın Ve Başlangıç Konsantrasyonun Etkisi

Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonun benzen adsorpsiyonu kapasitesi üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalarda elde edilen çıktılar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten de gösterildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesi başlangıç konsantrasyonun artmasıyla artmaktadır, artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Bu sonuçlar benzenin adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla beraber başlangıç konsantrasyonuna da bağlı olduğunu göstermektedir.

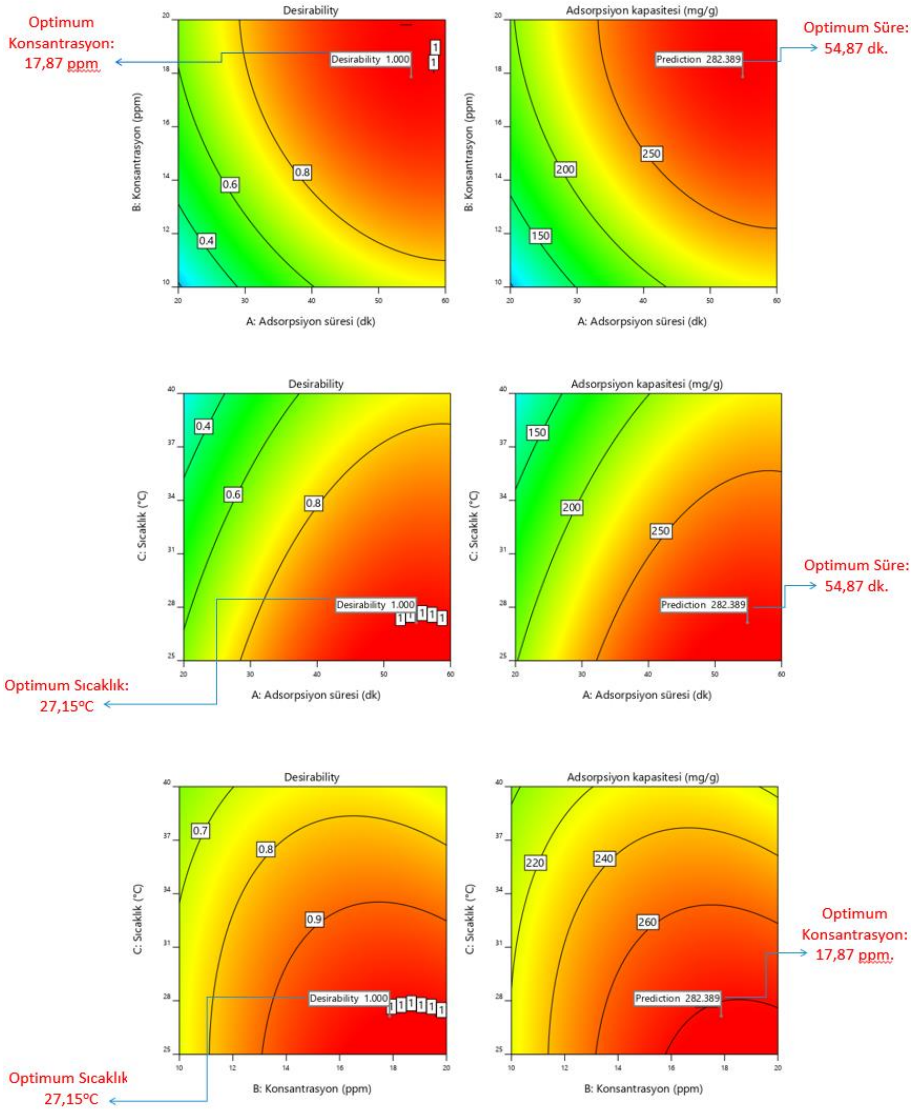


Şekil 5. Sıcaklığın ve başlangıç konsantrasyonunun dsorpsiyon kapasitesine etkisini gösteren 2 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (Sorbent miktarı=0,09 g, gaz akış hızı= 100 mL/dk).

2.5. Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi İçin Proses Parametrelerinin Optimizasyonu

Bu çalışmada ortaya konulan optimizasyon işlemlerinin temel amacı, benzen buharı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerinin elde edildiği bir kombinasyona ulaşmaktır. MMNP kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde, MKT yöntemi benzen buharı için maksimum adsorpsiyon kapasitesini bulmak için etkili bir metot olarak uygulandı ve optimum parametrelerin sayısal değerleri belirlendi ve çıktılar Şekil 6'da verilmiştir. Belirlenen optimum işlem koşulları altında, benzen buharı için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 282,40 mg/g olduğu belirlendi. Ayrıca, optimum koşullar altında doğrulama deneyi ile benzen buharı için maksimum

adsorpsiyon kapasitesinin 277,95 mg/g olduğu bulundu. Bu sonuca göre önerilen model çıktısının deneysel sonuçlarla birebir uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 6. Benzen buharı için maksimum adsorpsiyonun optimum koşulları.

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, aktif karbon ile işlevselleştirilmiş manyetit manyetik nanoparçacıkları (MMNP) birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlendi, ve benzen buharının giderimine karşı adsorptif performansı değerlendirildi. Benzen buharının gideriminde, adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi bağımsız değişkenlerin etkisini belirlemek için MKT temelli YYM uygulandı. Bağımsız değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri istatistiksel olarak değerlendirildi, ve optimum adsorpsiyon koşulları belirlendi. Değişkenler arasındaki korelasyonu daha iyi yorumlamak için ANOVA başarıyla yapıldı. Benzen buharı için maksimum adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için YYM tarafından ampirik bir model geliştirildi. ANOVA, yüksek bir regresyon katsayısı değeri (R2 = 0,9946) ile regresyon modelinin tatmin edici öngörüsü türetildi. Deney tasarım uygulanarak belirlenen optimum adsorpsiyon süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi bağımsız değişkenlerin numerik değerleri sırasıyla 54,87 dakika, 17,87 ppm ve 27,15°C idi. Optimum adsorpsiyon koşullarında, benzen buharı için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 282,40 mg/g olarak belirlendi. Benzen buharı giderim prosesinde, MKT temelli YYM'nin başarılı bir şekilde uygulanabildiği, ve MMNP'nin benzen buharına karşı yüksek performans sergilediği görüldü.

KAYNAKÇA

Bhatia, D., et al. (2018). "Adsorption study for the separation of isonicotinic acid from aqueous solution using activated carbon/Fe3O4 composites." Journal of Chemical & Engineering Data 63(2): 436-445.

Connie, Z. Y. and P. A. Ariya (2015). "Co-adsorption of gaseous benzene, toluene, ethylbenzene, m-xylene (BTEX) and SO2 on recyclable Fe3O4 nanoparticles at 0–101% relative humidities." Journal of Environmental Sciences 31: 164-174.

Kutluay, S., et al. (2019). "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for dynamic adsorption of benzene in gas phase onto activated carbon produced from elaeagnus angustifolia seeds." Journal of Environmental Chemical Engineering 7(2): 102947.

Wallace, L. A. (1989). "Major sources of benzene exposure." Environmental Health Perspectives 82: 165-169.

BÖLÜM 5

FARKLI POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİNİN BİR ARADA KULLANILARAK KOPOLİMER SENTEZİ

Dr. Öğr. Üyesi Melahat GÖKTAŞ[1]

[1] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitim Bölümü, Eğitim Fakültesi, Van, Turkiye,melahat_36@hotmail.com

GİRİŞ

Günümüz polimer sentezinde, özellikle kontrollü radikal polimerizasyonlar ve farklı polimerizasyon tekniklerinin bir arada kullanılarak kopolimer sentezi polimer teknolojileri alanında büyük ilgi çekmektedir. Çünkü böyle farklı tekniklerin birleştirilmesiyle sentezlenen blok/graft kopolimerler makromoleküler mühendisliğe büyük katkı sağlamaktadır. Böyle farklı polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesi ile blok kopolimer sentezi son zamanlarda polimer sentezi ve polimer teknolojisinin önemli bir parçası haline gelmiştir. Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star), petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır [1,2].

Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan ve farklı teknikleri bir arada kullanarak gerçekleştirilen; Redoks polimerizasyonu-RAFT [1], RAFT-ROP [3,4], Redoks polimerizasyonu-ATRP [5], ATRP-RAFT [6], ATRP-ROP [7], yöntemleriyle blok kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Aynı anda veya ayrı basamaklar üzerinden iki dönüşümün

uygulanabilirliğinden dolayı, yan reaksiyonlara neden olan homo polimerizasyonu minimize eder. Farklı polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimer için ilgi çeken bir yöntem olmalıdır çünkü bir polimer zincirinde birden fazla monomerin bulunması böyle farklı tekniklerin birleştirilmesiyle mümkün olmuştur [8-12]. Yeni polimerler çeşitli bileşim ve mimarileriyle şaşırtıcı özelliklere sahip olabilirler.

Kontrollü Radikal Polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimerlerin sentezi başarılı bir şekilde yapılmıştır [13]. Blok kopolimerlerin sentezi zincirin fonksiyonel grupları ile polimerlerin bağlanmasına dayanan geleneksel radikal polimerizasyonu ile sona erer. Bu strateji etkili ve başarılı olmasına rağmen elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve mimarisini kontrol etmek zordu. Bu problemi çözmek için kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri hızlı bir şekilde geliştirildi [14].

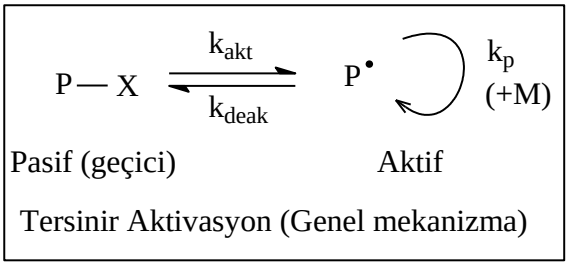
KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ

Yaygın olarak kullanılmakta olan klasik radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonun ılımlı koşullarda yapılabilmesidir. Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli dezavantajı polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının kontrol edilmemesi ayrıca geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesidir [15]. Genel olarak, dallanmalar polimer zinciri boyunca rastgele

dağılmışlardır. Anyonik polimerizasyon ile polimer zincirinin durumunu ve dallanmanın sayısını kontrol etmek zordu [16]. İyonik yaşayan polimerizasyon teknikleri üzerinde yapılan yoğun çalışmalardan sonra, yaşayan polimerizasyon tekniklerinin karakteristik özelliklerini gösterebilen Kontrollü Radikal Polimerizasyonlarını geliştirmek şu anda daha çok öneme sahip olmuştur [17]. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri: Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon (NMP). Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Tersinir Katılmalı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) başlıkları altında toplanabilir [15]. Şimdilerde en etkili bu üç teknik konrollü özelliklerinden dolayı blok kopolimer hazırlamak için uygulanabilir [17]. Son gelişmelerle, ATRP, NMP ve RAFT gibi kontrollü radikal polimerizasyon teknikleriyle iyi tanımlanmış bir yapıya sahip, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlanmıştır [16]. İstenilen moleküler ağırlıkta ve iyi tanımlanmış polimerler kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanabilir [18]. Yaşayan anyonik polimerizasyonla uygulanabilir sınırlı monomer ve kritik reasiyon şartlarından dolayı sadece birkaç polimer çeşidi başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Buna ek olarak bağlanma reaksiyonları tamamlanmadığı ve bazı yan ürünler oluşturabileceği için sıkıntılı bir saflaştırma kaçınılmazdır ve bağlanma reaksiyonları sık sık zaman alıcıdır. NMP, ATRP, RAFT gibi bazı kontrollü radikal

polimerizasyon yöntemlerinin hızlı gelişmesiyle iyi tanımlanmış yapılara sahip polimerlerin hazırlanması için yeni bir yol sunar [19].

Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star), petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır [15, 20-23]. 1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu ile Matyjaszewski ve grubu birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir [24]. Bu teknik olağan üstü bir buluş olarak kabul görmüş ve birçok grup tarafından bu yıllardan itibaren çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. Çok yakın bir zamanda Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekniği rapor etmişlerdir [25]. En başarılı şekilde gerçekleştirilen kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 1'de verilmektedir [15].



Ayrışma-Birleşme (DC)

$$P-X \underset{k_c}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} P^{\bullet} + X^{\bullet}$$

Atom Transfer (AT)

$$P-X + A \underset{k_{da}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} P^{\bullet} + AX^{\bullet}$$

Bozulmuş Zincir Transferi (DT)

$$P-X + P'^{\bullet} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} P^{\bullet} + P'-X$$

Şekil 1. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma.

Kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur. Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimer gibi) sıra dışı özellikler gösterebilir ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler [15,16].

KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYONLARIN ÖZELLİKLERİ

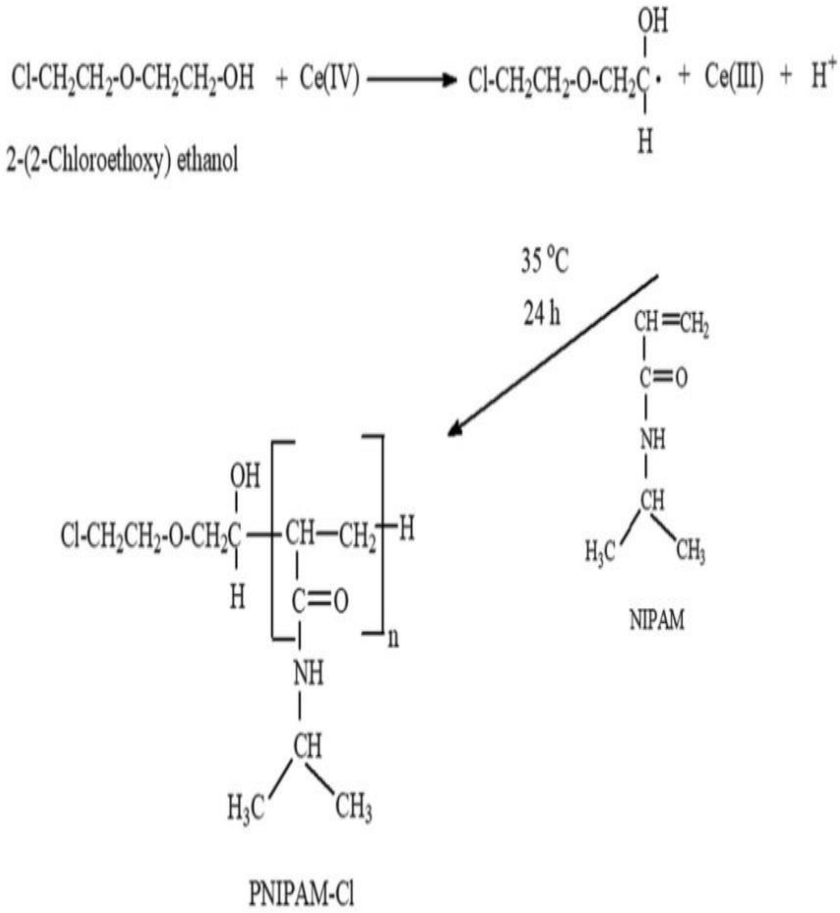
Kontrollü radikal polimerizasyonun araştırılması son yıllarda önemli şekilde artmıştır. Radikal kapatma mekanizması ve ajanlara dayalı olan kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri genel olarak NMP, ATRP ve RAFT tekniklerdir [26]. Kontrollü radikal polimerizasyon özel mimarisi, molekül ağırlığı dağılımı ve moleküler kontrolüyle iyi tanımlanmış polimer yapılarının hazırlanması için yararlı teknik olarak bilinir [27]. Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin geliştirilmesiyle blok, graft (aşı), yıldız yapıları içeren kompleks mimariye sahip iyi tanımlanmış polimerler hazırlanabilir [27]. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri olan NMP, ATRP, RAFT' la iyi tanımlanmış, istenilen bileşimde, istenilen moleküler ağırlıkta, düşük polidispersiteye ve kompleks mimariye sahip polimerik materyallere ulaşmayı sağladığı için son zamanlarda çok dikkat çekmişlerdir [28]. Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki belkide en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir.

Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan

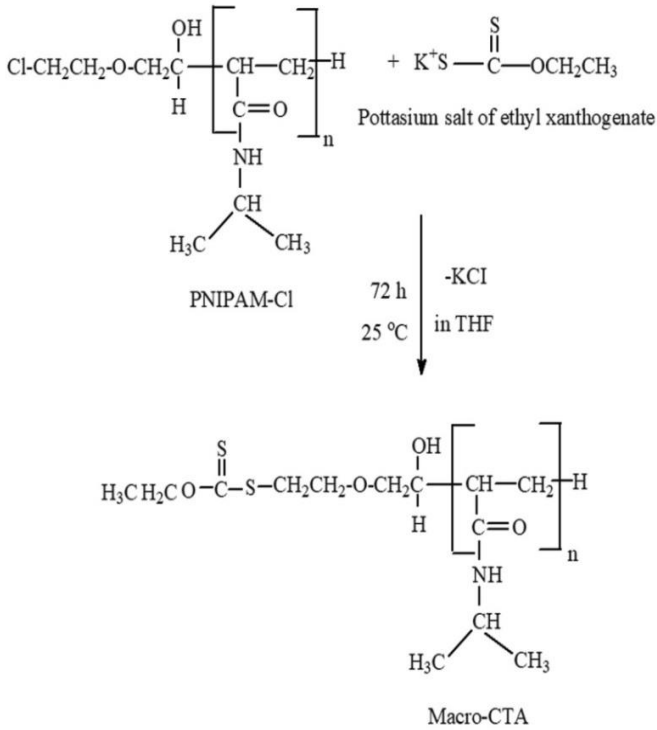
zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür. (genellikle < 10 %). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye imkan verecek şekilde büyümesi mümkündür [15,16].

Göktaş 2020 yılında [1]; Poli(2-(dimetil amino) etil metakrilat)-b-poli(*N*-izopropilakrilamid) [PDMAEMA-b-PNIPAM], sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerini redoks polimerizasyonu ve tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) yöntemleri ile ayrı basamaklar üzerinden sentezledi. Bu amaç için, 2-(2-kloroetoksi) etanol başlatıcısı kullanılarak, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ katalizörlüğünde *N*-izopropilakrilamid'in (NIPAM) redoks polimerizasyonu ile poli-*N*-izopropilakrilamid (PNIPAM-Cl) elde edildi. Poli (DMAEMA-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı kopolimerleri, PNIPAM-Cl ve potasyum etil ksantat reaksiyonunda elde edilen makromonomerik başlatıcı (makro-CTA) varlığında 2-(dimethyl amino)ethyl methacrylate) (DMAEMA) RAFT polimerizasyonu ile sentezlendi ve

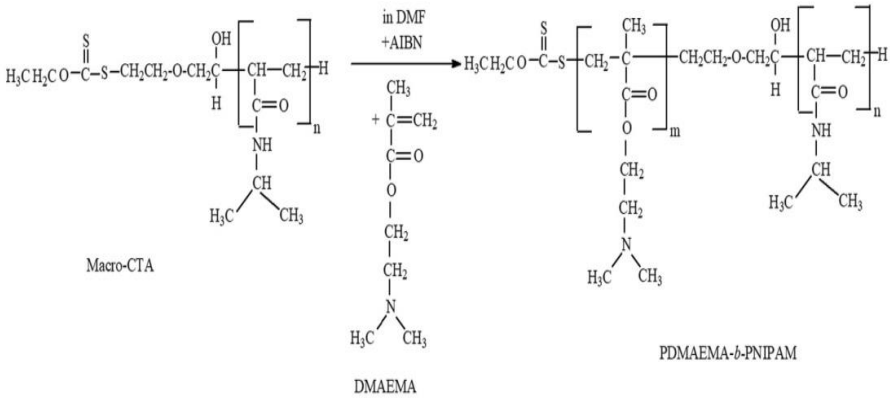
değerlendirildi. Polimerizasyonlara ait sentez mekanizmaları Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 2: PNIPAM-Cl redoks polimerizasyonu ile sentezi.

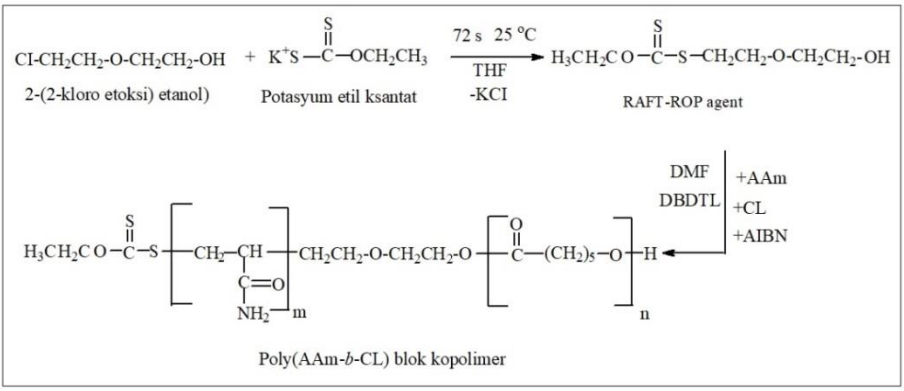


Şekil 3: Makro-CTA kimyasal sentez reaksiyonu.



Şekil 4: Poli (NIPAM-b-DMAEMA) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerinin sentez makanizması.

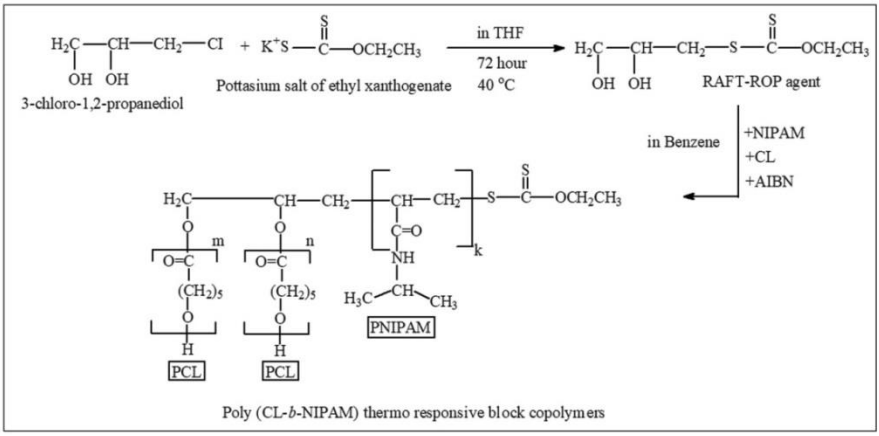
Göktaş 2020 yılında [2], poli(ε-kaprolakton)-b-poli(akrilamid) blok kopolimerleri tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) ve halka açılma polimerizasyon yöntemleri ile tek basamak üzerinden sentezledi. Bunun için hem halka açılma polimerizasyonuna hem de tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonuna aynı anda ve tek basamakta olanak sağlayan, iki fonksiyonlu 2-(2-kloro etoksi) etanol) başlatıcısı ile potasyum etil ksantat reaksiyona sokularak iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak poli(CL-b-AAm) blok kopolimerleri elde edildi. Polimerizasyona ait sentez mekanizması Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 5: Poli (AAm-b-CL) blok kopolimerlerinin kimyasal sentez mekanizması.

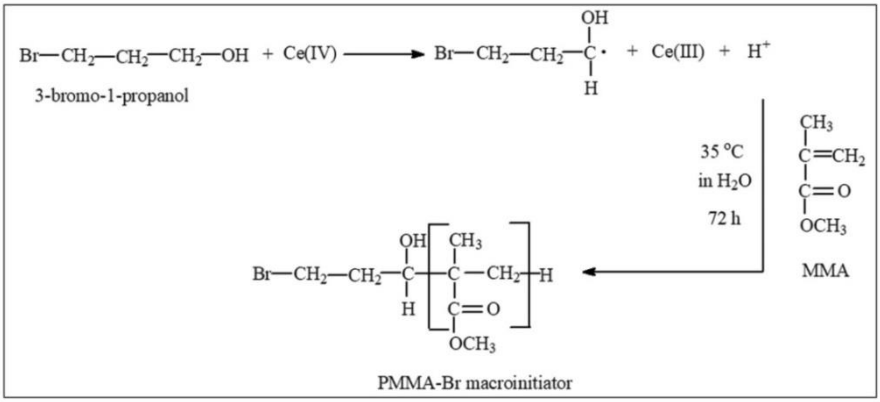
Göktaş 2019 yılında [3], poli(ε-kaprolakton)-b-poli(*N*-izopropilakrilamid) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerini sentezledi ve değerlendirdi. Bunun için öncelikle potasyum etil ksantat ve 3-klor-1,2propandiolün reaksiyonu ile RAFT-ROP başlatıcısını sentezlediler. Daha sonra, RAFT-ROP başlatıcısını kullanılarak ε-kaprolaktonun (CL) halka açılma ve *N*-

izopropilakrilamidin (NIPAM) tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ile poli (ε-CL-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerini sentezlediler. Polimerizasyona ait sentez mekanizması Şekil 6'da gösterilmektedir.

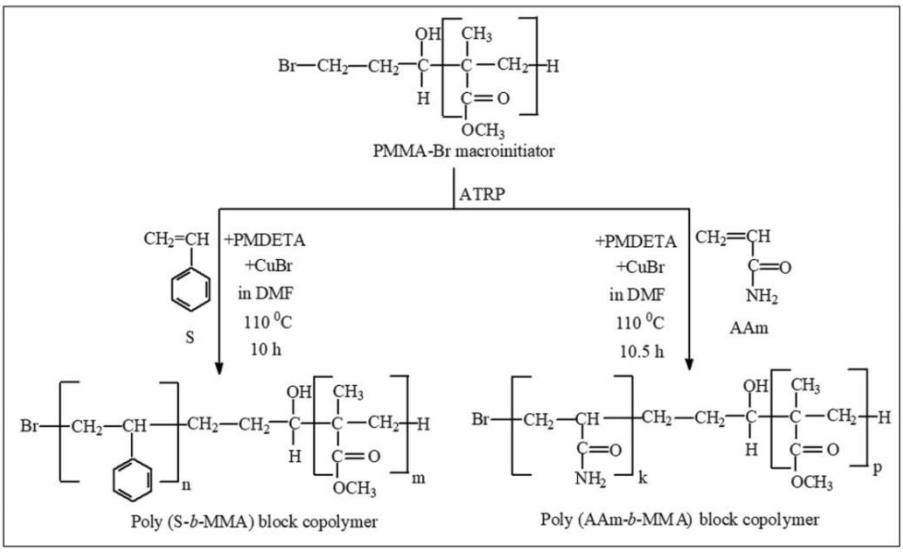


Şekil 6: Poli(CL-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerinin sentez mekanizması.

Göktaş 2019 yılında [5]; poli (metil metakrilat-b-stiren) ve poli (metil metakrilat-b-akrilamid) blok kopolimerlerini redoks polimerizasyon yöntemi ve atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemini kullanarak iki aşamada sentezledi. Bu amaç için, 3-brom-1-proponol başlatıcısı kullanılarak, $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ katalizörlüğünde metil metakrilat'ın redoks polimerizasyonu ile poli-metil metakrilat (PMMA-Br makro başlatıcısı) elde edildi. Sentezlenen bu makro başlatıcı kullanılarak ve 110 ºC de stiren (S) ve akrilamid (AAm) monomerlerinin ATRP polimerizasyonu ile poli (MMA-b-S) ve poli (MMA-b-AAm) blok kopolimerleri sentezlendi ve değerlendirildi. Polimerizasyonlara ait sentez mekanizmaları Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmektedir.



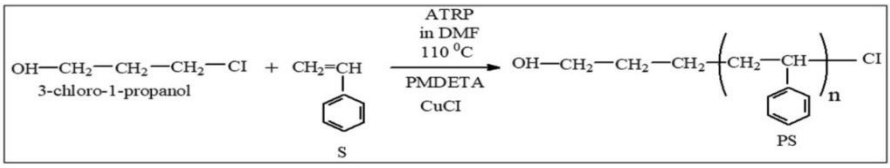
Şekil 7: PMMA-Br makro başlatıcısının redoks polimerizasyonu ile kimyasal sentezi.



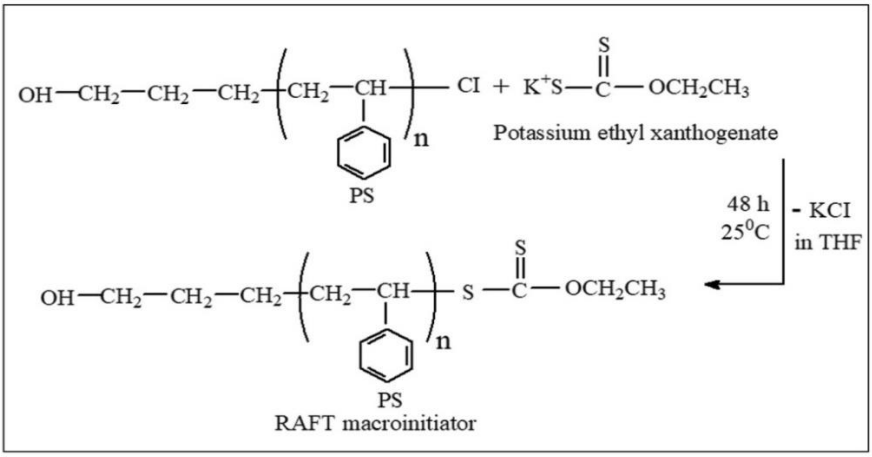
Şekil 8: Poli (MMA-b-S) ve poli (MMA-b-AAm) blok kopolimerlerinin sentez mekanizması.

Göktaş 2019 yılında [6]; Dar molekül ağırlık dağılımına sahip Stiren (S) ve metilmetakrilat (MMA) poli (stiren-b-metil metakrilat) [poli(S-b-MMA)] iyi tanımlanmış blok kopolimerlerini atom transfer radikal polimerizasyon

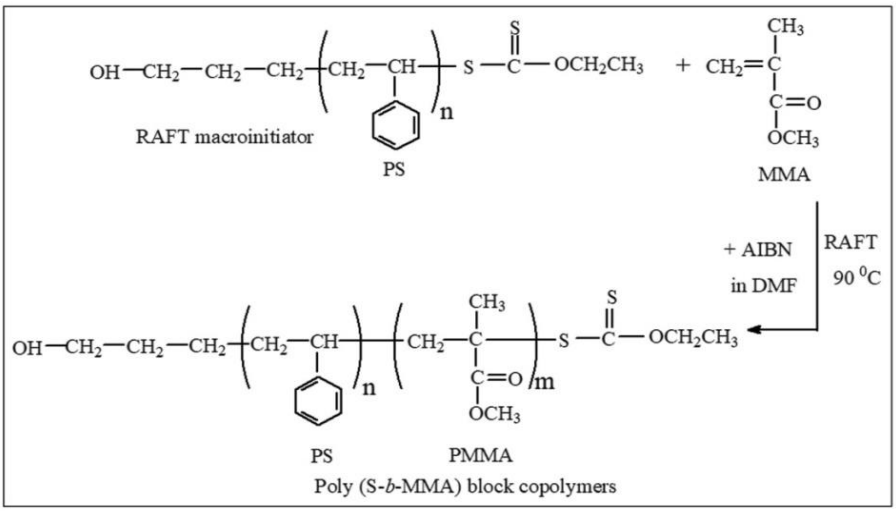
(ATRP) ve tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizayon metodları kullanılarak makro RAFT başlatıcısı varlığında iki aşamada sentezlendi. Poli-S bazlı RAFT makro başlatıcı, 3-kloro-1-propanol başlatıcısı kullanılarak stirenin atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlenen homo Poly-S ve potasyum etil ksantat'ın reaksiyonundan rapor edilmiştir. Daha sonra, poli (S-b-MMA) blok kopolimerleri, poli-S bazlı RAFT makro başlatıcı ve MMA'ın 90 °C'de RAFT polimerizasyonu ile elde edildi. Polimerizasyonlara ait sentez mekanizmaları Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11'de gösterilmektedir.



Şekil 9: Homo poli-S'nin ATRP polimerizasyonu ile sentezi

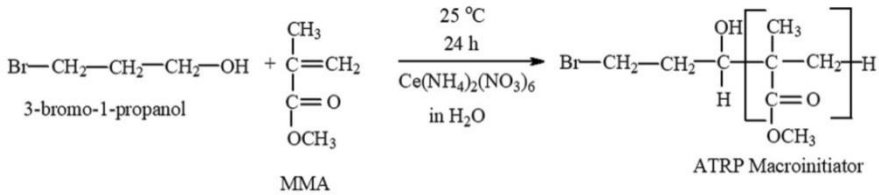


Şekil 10: Poly-S bazlı makro-RAFT başlatıcısının kimyasal sentez reaksiyonu.

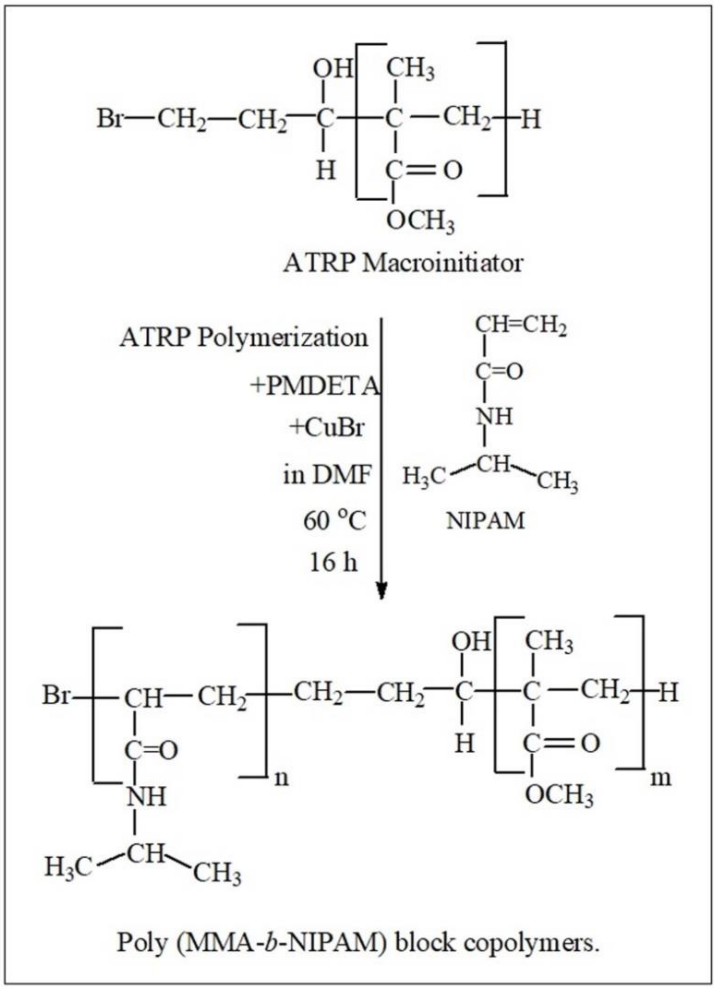


Şekil 11: Poli(S-b-MMA) blok kopolimerlerin sentez mekanizması.

Göktaş, 2018 yılında [18]; Redoks polimerizasyonu ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metotlarını kullanarak iki aşamada poli(metil metakrilat)-b-poli(*N*-izopropilakrilamid) [PMMA-b-PNIPAM] blok kopolimerlerini sentezledi ve değerlendirdi. Bu amaçla, PMMA makro başlatıcısı (ATRP-makro başlatıcısı), katalizör olarak $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ kullanarak 3-bromo-1-propanol ve metil metakrilatın redoks polimerizasyonu ile sentetezlendi. PMMA-b-PNIPAM blok kopolimerleri 60 ^oC 'de NIPAM ve ATRP makro başlatıcısının, ATRP polimerizasyonu yolu ile elde edildi. Polimerizasyonlara ait sentez mekanizmaları Şekil 12, ve Şekil 13'de gösterilmektedir.



Şekil 12: ATRP makro başlatıcısının sentezi.



Şekil 13: PMMA-b-PNIPAM blok kopolimerlerinin sentez mekanizması.

SONUÇ

Günümüzde, polimer malzeme bilimi karmaşık mimari ve gelişmiş özellikleri ile polimerlerin sentezi ve tasarımı alanına hâkim durumda. Blok, graft, yıldız ve fırça yapılarına sahip fonksiyonel kopolimerler kontrollü radikal polimerizasyon teknikleriyle hazırlanabilir. Özellikle

kontrollü radikal polimerizasyonların halka-açılma polimerizasyonu, redoks polimerizasyonu gibi geleneksel polimerizasyon yöntemleri ile bir arada kullanılarak kopolimer sentezi son zamanlarda önemli olmuştur. Çünkü böyle farklı tekniklerin birleşimi ile blok kopolimer sentezinde homopolimer oluşumu minimize edilir. Bu çalışmada, Kontrollü Radikal Polimerizasyonlar ve farklı polimerizasyon tekniklerinin bir arada kullanılarak blok kopolimer sentezinin geleneksel polimerizasyon yöntemlerine göre daha üstün özelliklere sahip olduğu vurgulandı. Çünkü multi sentez yöntemleri ile kopolimer sentezinde farklı monomerlerin aynı polimer zincirinde bir araya getirilmesi polimer malzeme bilimine olumlu katkı sağlamaktadır.

KAYNAKÇA

[1] Göktaş M (2020) Synthesis and characterization of temperature-responsive block copolymers using macromonomeric initiator. Chemical Papers 74:2297–2307.

[2] Göktaş M, AYKAÇ, C (2020) Poli(ε-kaprolakton)-b-poli(akrilamid) blok kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu. J Insti of Sci and Tech 10: 1154-1162.

[3] Göktaş M, Olgun B (2019) One-step synthesis and characterization of poly(ε-caprolactone)-b-poly(N-isopropylacrylamide) thermo-responsive block copolymers via RAFT and ROP techniques. Polym Sci Series B 61:421–429.

[4] Göktaş M, Öztürk T, Atalar MN, Tekeş AT, Hazer B (2014) One-Step Synthesis of Triblock Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Difunctional Macro-RAFT Agent Based on Polyethylene Glycol. J Macromol. Sci. Part A 51:854-863.

[5] Göktaş M (2019) Synthesis and characterization of various block copolymers using PMMA-Br macroinitiator. Chemical Papers 73:2329–2339.

[6] Göktaş M (2019) Synthesis and characterization of poly (styrene-b-methyl methacrylate) block copolymers via ATRP and RAFT. J Insti of Sci and Tech 9:139-149.

[7] Öztürk T, Yavuz M, Göktaş M, Hazer B (2016) One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring-opening polymerization, Polym Bull 73:1497–1513.

[8] Göktaş M (2019) Copolymer Synthesis with Redox Polymerization and Free Radical Polymerization Systems. IntechOpen.

[9] Öztürk T, Göktaş M, Hazer B (2010) One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization. J Appl Polym Sci 117:1638–1645.

[10] Öztürk T, Göktaş M, Hazer B (2011) Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block-ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. J Macromol Sci Part A-Pure and App Chem 48:65-72.

[11] Öztürk T, Kayğın O, Göktaş M, Hazer B (2016) Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Based on Polyepichlorohydrin via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. J Macromol Sci Part A-Pure and Appl Chem 53:362–367.

[12] Öztürk T, Atalar MN, Göktaş M, Hazer B (2013) One-Step Synthesis of Block Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator. J Polym Sci Part A Polym Chem 51:2651–2659.

[13] Zhuang D, Shen H, Liu G, Yu C, Yang J. A (2014) Combining Signal Amplification of Atom Transfer Radical Polymerization and Redox Polymerization for Visual Biomolecules Detection. J Polym Sci Part A:Polym Chem 52:2791–2799.

[14] Jones GR, Li Z, Anastasaki A, Lloyd DJ, Wilson P, Zhang Q, Haddleton DM (2016) Rapid Synthesis of Well-Defined Polyacrylamide by Aqueous Cu(0)-Mediated Reversible-Deactivation Radical Polymerization. Macromolecules 49:483−489.

[15] Göktaş, M (2014) İki Fonksiyonel Gurup İhtiva Eden Polietilen Glikol Bazlı Yeni Bir Makro RAFT-ROP Başlatıcı Kullanılarak Tersinir Katılmalı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda Tek Basamakta Triblok Kopolimerlerin Sentezi. Kafkas Üniversitesi. Doktora tezi.

[16] Göktaş, M (2010) RAFT polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerlerin sentezi. Kafkas Üniversitesi. Yüksek lisans tezi.

[17] Pang Y, Jin X, Huang G, Wan L, Ji S (2019) Directed Self-Assembly of Styrene-Methyl Acrylate Block Copolymers with Sub-7 nm Features via Thermal Annealing. Macromolecules 52:2987−2994.

[18] Göktaş M, Deng G (2018) Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-b-poly(N-isopropylacrylamide) Block Copolymer by Redox Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. Indones J Chem 18:537–543.

[19] Yan X, Li J, Ren T (2018) Synthesis of miktoarm star-shaped and inverse star-block copolymers by a combination of ringopening polymerization and click chemistry. e-Polymers 18: 559–568.

[20] Özturk T, Yılmaz SS, Hazer B (2008) Synthesis of a New Macroperoxy Initiator with Methyl Methacrylate and T-Butyl Peroxy Ester by Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers. J. Macromol Sci Part A 45:811-820.

[21] Özturk T, Cakmak İ (2008) Synthesis of Poly(Ethylene Glycol-b-Styrene) Block Copolymers by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization. J Polym Res 15:241-247.

[22] Özturk T, Hazer B (2010) Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors. J Macromol SciPart A 47:265–272.

[23] Öztürk T, Göktaş M, Savaş B, Işıklar M, Atalar MN, Hazer B (2014) Synthesis and characterization of poly(vinylchloride- graft -2-vinylpyridine) graft copolymersusing a novel macroinitiator by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. e-Polymers 14:27–34.

[24] Wang JS, Matyjaszewski K (1995) Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. Macromolecules 28:7901-7910.

[25] Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad E, Rizzardo E, Thang SH (1998) Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. Macromolecules 16:5559-5562.

[26] Zaremski M, Eremeev I, Garina E, Borisova O, Korolev B (2017) Controlled synthesis of random, block-random and gradient styrene methyl methacrylate

and acrylonitrile Terpolymers via Nitroxide-mediated free radical polymerization. J Polym Res 24:151.

[27] Matyjaszewski K (2018) Ultrasonication-Induced Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization. ACS Macro Letters 7:275−280.

[28] Moad G, Rizzardo E, Thang SH (2008) Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. Polymer 49:1079-1131.

ISBN: 978-625-7897-18-1