

**MİKRO-, NANO- DEMİR HİDROKSİAPATİT
ÖZKOMPOZİTİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ATIK SULARDAKİ KATALİTİK AKTİVİTESİNİN
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION OF MICRO-, NANO- IRON
HYDROXYAPATITE SELF-COMPOSITE AND ITS
CATALYTIC ACTIVITY ON WASTEWATER**

EFSANE SALTİK

PROF. DR. AHMET NEDİM AY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

MİKRO-, NANO- DEMİR HİDROKSİAPATİT ÖZKOMPOZİTİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ATIK SUDAKİ KATALİTİK AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

Efsane SALTİK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet Nedim AY

Nisan 2024, 71 sayfa

Bu tez çalışması kapsamında, farklı boyutlardaki hidroksiapatitlerin belirli oranda katkılanarak metal tutturulmuş/tutturulmamış özkompozitleri sentezlendi. Hidroksiapatitin demir doplanmış/doplanmamış özkompozitleri ilk kez bu çalışmada yapıldı. Sentezlenen malzemenin karakterizasyonları gerçekleştirildi. XRD ile yapıları aydınlatıldı ve kristal boyutları hesaplandı. FTIR ile HA yapısındaki titreşim pikleri belirlendi. SEM ve TEM görüntüleriyle malzemelerin morfolojik yapıları incelendi ve karşılaştırıldı. SEM-EDS haritalandırılma tekniği ile malzemelerin elementel homojenliği tespit edildi. TEM-EDS ile yapıdaki elementlerin miktarları aydınlatıldı. BET analizi ile malzemelerin yüzey alanları incelendi ve malzemedeki farklılıklarının yüzey alanına etkisi incelendi. Malzemelerin ısısal kararlılıkları TGA ile incelendi. Fotokatalitik deneyler metilen mavisi üzerinde gerçekleştirildi, fotokatalitik sistemin optimum koşulları belirlendi ve farklı katalizörlerin UV-Vis ile degradasyon miktarı tespit edildi ve en iyi yanıt veren katalizörün geri

kullanılabilirliği incelendi. Sonuçlar, Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in fotokatalitik uygulamada kullanılabilir olacak alternatif yeni bir katalizör türü olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Hidroksiapatit, özkompozit, fotokatalizör, metilen mavisi, fotokatalitik degradasyon.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MICRO-, NANO- IRON HYDROXYAPATITE SELF-COMPOSITE AND ITS CATALYTIC ACTIVITY ON WASTEWATER

Efsane SALTİK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet Nedim AY

April 2024, 71 pages

In this master of science thesis study, metal doped/undoped hydroxyapatites in various size were blended in determined ratio to synthesize its self-composites. Iron doped/undoped hydroxyapatite self-composites synthesized for the first time in this study. Synthesized materials' characterizations were analysed. HA materials structures' enlightened through XRD analysis and their crystallite sizes were calculated. HA vibration peaks were identified by FTIR spectra. Morphological structures of materials were investigated with SEM and TEM analysis. Elemental homogenous determination were carried out with SEM-EDS mapping technique. Elemental quantities of materials were enlightened with TEM-EDS. BET surface area of different materials and their effect on surface area were investigated. Thermal stabilities were determined with TGA analysis. Photocatalytic experiments were carried out on methylene blue dye and photocatalytic system's optimum conditions were

determined. Removal efficiency were determined with different catalysts by UV-Vis. Reusability of the catalyst with the highest corresponse were investigated. The results shows that, Nano/Mikro-Fe-HA (1:1) could be a new alternative catalyst kind for photocatalytic applications.

Keywords: Hydroxyapatite, self-composite, photocatalyst, methylene blue, photocatalytic degradation.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve her konuda yardımcı olan değerli danışmanım Prof. Dr. Ahmet Nedim AY'a çok teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden bilgisini, yardımını, manevi desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Okan İÇTEN'e ve Doç. Dr. Bengi Özgün ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim, iyi ki varsınız.

X-Işınları analizi çalışmalarında laboratuvar imkânlarını sunan sayın hocam Prof. Dr. Abidin TEMEL'e ve XRD çekimleri için Gülay KILIÇ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, benden desteğini esirgemeyen, her zaman moral veren tüm kalbimle sevdiğim biricik aileme, değerli arkadaşlarım Can KARABULUT'a, Mert ALBAN'a, Nadire Nur YILDIRIM'a ve Sıla BAŞKAN'a, sonsuz teşekkür ederim, iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER.....	xi
TABLOLAR.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Hidroksiapatit.....	2
2.2. Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri.....	4
2.2.1. Hidroksiapatitin Yaş Sentez Yöntemleri.....	4
2.2.1.1. Birlikte Çöktürme.....	4
2.2.1.2. Hidrotermal.....	4
2.2.1.3. Sol-Jel.....	5
2.2.1.4. Emülsiyon.....	5
2.3. Hidroksiapatitin Uygulama Alanları.....	5
2.3.1. Biyomedikal Uygulamalar.....	6
2.3.2. Endüstriyel ve Çevre Uygulamaları.....	6
2.3.2.1. Hidroksiapatitin Adsorbent Olarak Kullanımı.....	7
2.4. Metilen Mavisini.....	7
2.5. Tez Çalışmasının Amacı.....	9
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	10
3.1. Kullanılan Maddeler.....	10
3.2. Malzeme Sentezleri.....	10
3.2.1. Nano-HA Sentezi.....	11
3.2.2. Mikro-HA Sentezi.....	11

3.2.3. Nano/Mikro-HA Sentezleri	11
3.2.3.1. Nano/Mikro-HA (2:1).....	11
3.2.3.2. Nano/Mikro-HA (6:1).....	11
3.2.4. Metal doplanmış HA Sentezleri	12
3.2.4.1. Nano-Fe-HA	12
3.2.4.2. Mikro-Fe-HA.....	12
3.2.4.3. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)	12
3.3. Fotokatalitik Deneyleer	12
3.4. Malzeme Karakterizasyonları	13
3.4.1. Isısal Analizler	13
3.4.2. XRD Analizleri	13
3.4.3. SEM Analizleri.....	13
3.4.4. FT-IR Analizleri.....	13
3.4.5. TEM Analizleri	14
3.4.6. BET Analizi	14
3.4.7. Fotokatalitik Ölçümler	14
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	15
4.1. Nano-HA Karakterizasyonu	15
4.1.1. XRD Analizi.....	15
4.1.2. FT-IR Analizi	16
4.1.3. SEM Analizi.....	17
4.1.3.1. EDS Analizi.....	18
4.1.4. TEM Analizi.....	18
4.1.4.1. EDS Analizi.....	19
4.1.5. BET Analizi	19
4.1.6. TGA Analizi.....	20
4.2. Mikro-HA Karakterizasyonu	21
4.2.1. XRD Analizi.....	21
4.2.2. FT-IR Analizi	22

4.2.3. SEM Analizi	23
4.2.3.1. EDS Analizi.....	23
4.2.4. TEM Analizi	24
4.2.4.1. EDS Analizi.....	25
4.2.5. BET Analizi	25
4.2.6. TGA Analizi	26
4.3. Nano/Mikro-HA (2:1) Karakterizasyonu	27
4.3.1. XRD Analizi	27
4.3.2. FT-IR Analizi.....	28
4.3.3. SEM Analizi	29
4.3.3.1 EDS Analizi.....	30
4.3.4. TEM Analizi	30
4.3.4.1. EDS Analizi.....	31
4.3.5. TGA Analizi	31
4.4. Nano/Mikro-HA (6:1) Karakterizasyonu	32
4.4.1. XRD Analizi	32
4.4.2. FT-IR Analizi.....	33
4.4.3. SEM Analizi	34
4.4.3.1 EDS Analizi.....	35
4.4.4. TEM Analizi	35
4.4.4.1. EDS Analizi.....	36
4.4.5. BET Analizi	36
4.4.6. TGA Analizi	37
4.5. Nano-Fe-HA Karakterizasyonu	38
4.5.1. XRD Analizi	38
4.5.2. FT-IR Analizi.....	39
4.5.3. SEM Analizi	40
4.5.3.1. EDS Analizi.....	41
4.5.4. TEM Analizi	41

4.5.4.1. EDS Analizi	42
4.5.5. BET Analizi	42
4.5.6. TGA Analizi	43
4.6. Mikro-Fe-HA Karakterizasyonu	44
4.6.1. XRD Analizi	44
4.6.2. FT-IR Analizi	45
4.6.3. SEM Analizi	46
4.6.3.1. EDS Analizi	47
4.6.4. TEM Analizi	47
4.6.4.1. EDS Analizi	48
4.6.5. BET Analizi	48
4.6.6. TGA Analizi	49
4.7. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1) Karakterizasyonu	50
4.7.1. XRD Analizi	50
4.7.2. FT-IR Analizi	51
4.7.3. SEM Analizi	52
4.7.3.1. EDS Analizi	53
4.7.4. TEM Analizi	53
4.7.4.1. EDS Analizi	54
4.7.5. BET Analizi	54
4.7.6. TGA Analizi	55
4.8. Fotokatalitik Deneyler	56
4.8.1. Katalizör Miktarı	57
4.8.2. pH Etkisi	58
4.8.3. Katalizör Türünün Degredasyona Etkisi	60
4.8.4. Katalizörün Geri Kullanılabilirliği	61
5. SONUÇLAR	62
REFERANSLAR	65

EKLER	69
EK 1-Metilen Mavisinin Korelasyon Grafiği	69
EK 2-Tez alışması Orjinallik Raporu	70
ÖZGEÇMİŐ	71

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Hidroksiapatitin kristal yapısı [10].....	2
Şekil 2.2. Hidroksiapatitin kristal yapısı [14].....	3
Şekil 2.3. Metilen mavisinin rezonans yapısı [43].....	8
Şekil 2.4. Metilen mavisinin 3D yapısı [42].	8
Şekil 4.1. NanoHA'nın XRD deseni.	15
Şekil 4.2. Nano-HA'nın FT-IR spektrumu.....	16
Şekil 4.3. Nano-HA'nın SEM görüntüleri.	17
Şekil 4.4. NanoHA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.	18
Şekil 4.5. Nano-HA'nın TEM görüntüleri.	18
Şekil 4.6. Nano-HA'nın TGA eğrisi.	20
Şekil 4.7. Mikro-HA'nın XRD deseni.	21
Şekil 4.8. Mikro-HA'nın FT-IR spektrumu.	22
Şekil 4.9. Mikro-HA'nın SEM görüntüleri.	23
Şekil 4.10. Mikro-HA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.....	23
Şekil 4.11. Mikro-HA'nın TEM görüntüleri.....	24
Şekil 4.12. Mikro-HA'nın TGA eğrisi.	26
Şekil 4.13. Nano/Mikro-HA (2:1)'in XRD deseni.....	27
Şekil 4.14. Nano/Mikro-HA (2:1)'in FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 4.15. Nano/Mikro-HA (2:1)'in SEM görüntüleri.....	29
Şekil 4.16. Nano/Mikro-HA (2:1)'in EDS haritalandırma görüntüleri.	30
Şekil 4.17. Nano/Mikro-HA (2:1)'in TEM görüntüleri.	30
Şekil 4.18. Nano/Mikro-HA (2:1)'in TGA eğrisi.	31
Şekil 4.19. Nano/Mikro-HA (6:1)'in XRD deseni.....	32
Şekil 4.20. Nano/Mikro-HA (6:1)'in FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.21. Nano/Mikro-HA (6:1)'in SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.22. Nano/Mikro-HA (6:1)'in EDS haritalandırma görüntüleri.....	35
Şekil 4.23. Nano/Mikro-HA (6:1)'in TEM görüntüleri.	35
Şekil 4.24. Nano/Mikro-HA (6:1)'in TGA eğrisi.	37
Şekil 4.25. Nano-Fe-HA XRD deseni.....	38
Şekil 4.26. Nano-Fe-HA'nın FT-IR spektrumu.	39
Şekil 4.27. Nano-Fe-HA'nın SEM görüntüleri.	40
Şekil 4.28. Nano-Fe-HA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.....	41

Şekil 4.29. Nano-Fe-HA'nın TEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.30. Nano-Fe-HA'nın TGA eğrisi.....	43
Şekil 4.31. Mikro-Fe-HA'nın XRD deseni.....	44
Şekil 4.32. Mikro-Fe-HA'nın FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.33. Mikro-Fe-HA'nın SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.34. Mikro-Fe-HA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.....	47
Şekil 4.35. Mikro-Fe-HA'nın TEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.36. Mikro-Fe-HA'nın TGA eğrisi.....	49
Şekil 4.37. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in XRD deseni.....	50
Şekil 4.38. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.39. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.40. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in EDS haritalandırma görüntüleri.....	53
Şekil 4.41. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in TEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.42. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in TGA eğrisi.....	55
Şekil 4.43. Fotokatalitik sistemin çalışma mekanizması.....	56
Şekil 4.44. Metilen mavisinin 400-800 nm'deki UV spektrumu.....	56
Şekil 4.45. Farklı katalizör miktarının metilen mavisine fotokatalitik etkisi.....	57
Şekil 4.46. Farklı pH ortamlarının non-kat./kat. metilen mavisine fotokatalitik etkisi.....	58
Şekil 4.47. pH 7 & 9 başlangıçta ayarlanmış ve sabit tutulmuş pH'ları.....	59
Şekil 4.48. Farklı katalizör türlerinin metilen mavisine fotokatalitik etkisi.....	60
Şekil 4.49. Nano/Mikro-Fe-HA'nın fotokatalitik döngü grafiği.....	61
Şekil 4.50. Sentezlenen malzemelerin 0.1 µm-50 nm yakınlaştırılmış TEM görüntüleri.....	63
Şekil EK-1 Metilen mavisinin korelasyon grafiği.....	69

TABLÖLAR

Tablo 3.1. Malzeme sentez listesi	10
Tablo 4.1. Nano-HA'nın EDS analizi.....	19
Tablo 4.2. Nano-HA'nın BET analizi.....	19
Tablo 4.3. Mikro-HA'nın EDS Analizi.	25
Tablo 4.4. Mikro-HA'nın BET analizi.	25
Tablo 4.5. Nano/Mikro-HA (2:1)'in EDS Analizi.....	31
Tablo 4.6. Nano/Mikro-HA (6:1)'in EDS Analizi.....	36
Tablo 4.7. Nano/Mikro-HA (6:1)'in BET analizi.....	36
Tablo 4.8. Nano-Fe-HA'nın EDS analizi.	42
Tablo 4.9. Nano-Fe-HA'nın BET analizi.	42
Tablo 4.10. Mikro-Fe-HA'nın EDS Analizi.....	48
Tablo 4.11. Mikro-Fe-HA'nın BET analizi.	48
Tablo 4.12. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in EDS analizi.	54
Tablo 4.13. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in BET analizi.	54
Tablo 4.14. Malzemelerin ortalama kristal boyutları.....	62
Tablo 4.15. Malzemelerin BET yüzey alanı sonuçları.	63
Tablo EK-1 Metilen mavisinin korelasyon verileri.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Angstrom
C ₀	Başlangıç derişimi
C _t	t anındaki derişim
cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
δ	IR eğilme (bending) titreşim bandı
γ _{as}	IR asimetrik gerilim (stretching) titreşim bandı
γ _s	IR simetrik gerilim titreşim bandı
L	Litre
mL	Mililitre
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
M	Molarite
nm	Nanometre
ppm	Parts per million (milyonda bir, mg.L ⁻¹)
t	Zaman

Kısaltmalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Analizi
CNTH	Kalsiyum nitrat tetrahidrat, Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
DAHP	Diamonyum hidrojen fosfat, (NH ₄) ₂ HPO ₄
DDW	Dekarbonize deiyonize su

EDS	Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi
INN	Demir(III) nitrat nonahidrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
JCPD 9-432	Hidroksiapatitin x-ışını kırınım desenine ait referans kartı
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standarts
Kat.	Katalizör
Nano-HA	Nano hidroksiapatit
Nano-Fe-HA	Nano demir-hidroksiapatit
Nano/Mikro-HA	Nano/mikro hidroksiapatit
Non-kat.	Katalizörsüz
MB	Metilen mavisi
Mikro-HA	Mikro hidroksiapatit
Mikro-Fe-HA	Mikro demir-hidroksiapatit
Nano/mikro-Fe-HA	Nano/Mikro demir-hidroksiapatit
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA	Thermal Gravimetric Analysis (Isısal Gravimetrik Analiz)
UV-Vis	Ultraviyole-Visible Spektroskopi (Ultraviyole-Görünür Işık Spektroskopi)
XRD	X Işınları Difraksiyonu (X Işınları Kırınımı)

1. GİRİŞ

Nüfusun artması, teknolojinin hızla gelişmesi ve üretimin ilerlemesiyle birlikte atık ürün miktarının artmasının sağlığa ve çevreye olumsuz etkisi giderek artmaktadır. Özellikle en önemli kaynak olan suyun içerisindeki atık boya, organik çözücüler, ağır metaller, toksik iyonlar, bakteriler gibi organik ve inorganik maddelerin arıtım kapasitesinin yeterince yüksek olmaması insan, hayvan ve doğaya zarar vermekte ayrıca doğal ve yapay üretimi de etkilemektedir.

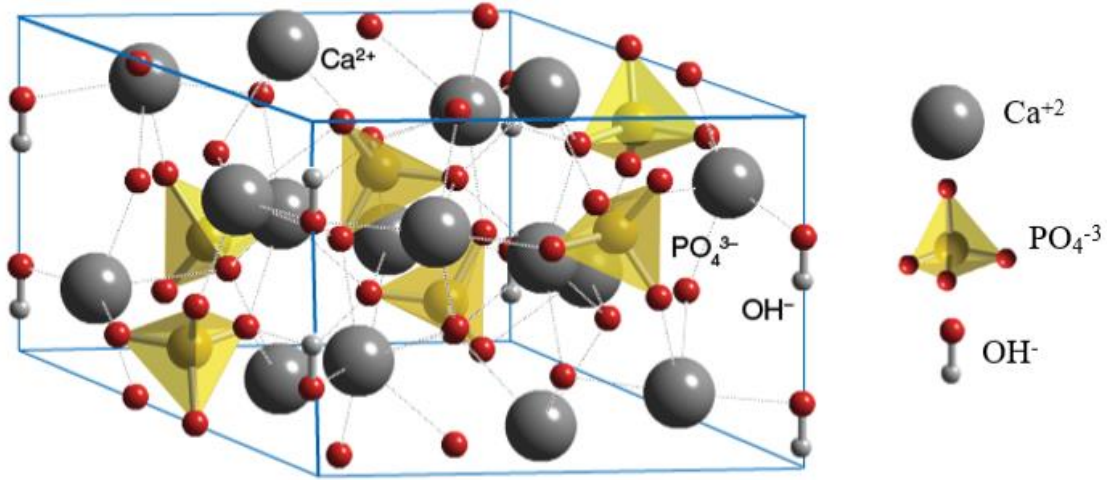
Boyar maddeler, tekstil, kozmetik, gıda, ilaç, boya gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Boyar madde sınıflandırmalarının başında gelen azoboyalar, boya sınıfının %60'ından fazlasını oluşturmakta ve endüstrinin yaklaşık olarak %70'i azoboya kullanılmaktadır [1-3]. Genel olarak boya kullanımında su tüketimi fazladır. Üretim sonucu atık sular da boya miktarı da artmakta, atık suyun geri kullanımı zorlaşmaktadır. Bu sebeple, suyun sağlığa ve çevreye zarar vermeden, doğal ve yapay üretimde kullanılabilir olması ve atık suların daha iyi arıtılması için yeni yöntemler uygulanmaktadır. En etkili yöntemlerden biri katalitik arıtma yöntemidir. Atık suyun en iyi şekilde arıtılıp yeniden kazandırılabilmesi için, sitotoksik etkisi bulunmayan, hem biyoyoumluluğu hem de adsorpsiyon kapasitesi yüksek, bir katalizör geliştirilmesi gerekmektedir.

Yapılan yüksek lisans tez çalışması kapsamında nano- ve mikro- hidroksiapatit malzemelerine demir tutturularak belirli oranda karışımları ile yeni bir malzeme olan Nano/Mikro-Fe-HA hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Malzemenin kimyasal bileşimleri (TEM-EDS), yapısal ve kristalografik (FT-IR, XRD), morfolojik (SEM, TEM, BET), termal (TGA) karakterizasyonları yapılmıştır. Bu malzeme ile bir atık su örneği olan metilen mavisinin degradasyonuna fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Bu çalışma dâhilinde katalizör miktarı, pH gibi parametrelerin degradasyona etkileri gözlemlenmiştir. Belirlenen optimum şartlar doğrultusunda fotokatalitik deneyler gerçekleştirilerek katalizörün geri kullanılabilirliği belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hidroksiapatit

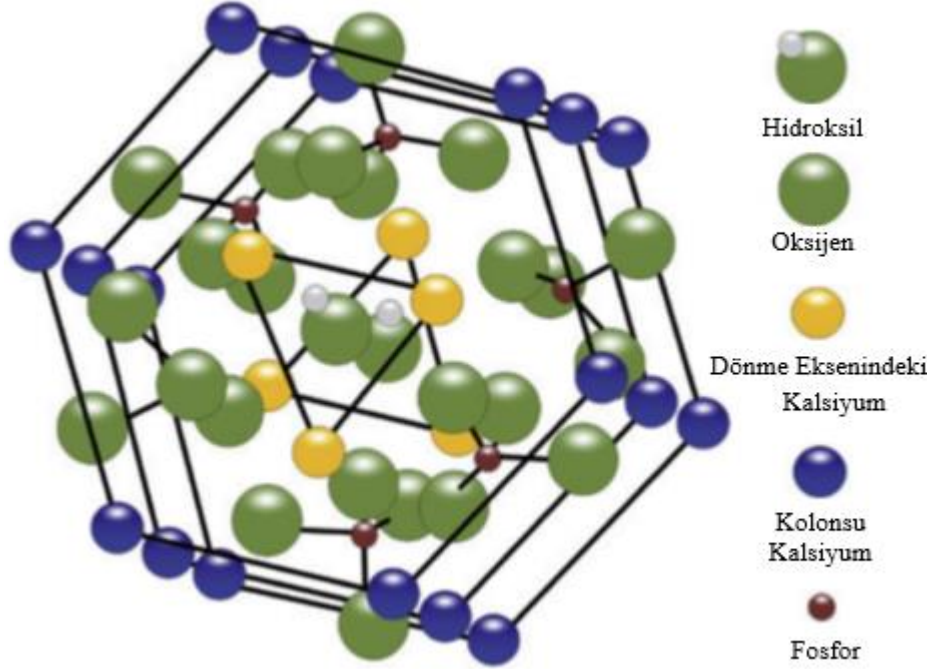
Apatitler, $A_{10}(BO_4)_6C_2$ genel formülüne sahip minerallerdir. A, çoğunlukla divalent katyonları (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} ...), BO_4 , trivalent anyonları (PO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ...), C ise F^- , OH^- , Cl^- gibi monovalent iyonları temsil etmektedir. Hidroksiapatit bu mineral ailesine dâhil genel formülü $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ olan bir malzemedir [4, 5]. Mohs' sertlik skalasına göre orta sertlikte bir seramiktir [6, 7]. Diğer kalsiyum-fosfat bileşiklerine göre en kararlı yapıya sahip olan hidroksiapatitler, Ca/P oranının sert (diş ve kemik) ve yumuşak (cilt ve kas) dokulardaki Ca/P oranına yakın olması, vücutta kimyasal bağ yaparak varolan dokuyla tamamen bir bütün yapı oluşturarak biyoaktif bir malzeme olması sebepleriyle vücuttaki hastalıklı ve hasarlı yapıların iyileştirilmesi ve onarımı için 1900'lü yıllardan günümüze kadar kemik-doku mühendisliği için vazgeçilmez bir biyomalzeme haline gelmiştir [8, 9].



Şekil 2.1. Hidroksiapatitin kristal yapısı [10].

Biyoaktif bir biyomalzeme olmasının beraberinde malzemenin erişilebilirliğinin ve eldesinin kolay olması, düşük yoğunluğa, geniş özgül yüzey alana, termal kararlılığa, geniş pH çalışma aralığına sahip olması ve mekanik özelliklerinin iyileştirilebilir olması hidroksiapatiti önemli bir malzeme kılmaktadır. Hidroksiapatitin kompozit malzeme olarak kullanılabilmesi ve yapısının hem katyonik hem de anyonik değişime açık olması birçok alana uygulanabilirliğini artırmaktadır [11, 12]. Stokiyometrik hidroksiapatit hekzagonal kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1) [13]. Kristal kafes yapısı mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde büyük rol oynamaktadır. Bunun sebebi, hidroksiapatitin basınç dayanımının yüksek olmasına rağmen kırılğan yapıya sahip olmasından dolayı kafes

yapısının bozunmadan farklı iyonlarla yer değişimine açık olması hidroksiapatitin daha sert ve güçlü bir malzeme olarak elde edilmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda iyon değişimi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesiyle beraber çevre-atık kontrolünde (toksik metal varlığının indirgenmesi gibi) ve katalitik aktivitesinin artırılmasında önemli rol oynamaktadır.



Şekil 2.2. Hidroksiapatitin kristal yapısı [14].

Hidroksiapatitin iyon değişimiyle ilgili öne çıkan özelliği metal-iyon değişiminin kontrollü şekilde gerçekleştirilebiliyor olmasıdır. Kristal yapısında Ca(I) ve Ca(II) olmak üzere iki merkezli Ca^{2+} iyonu bulunmaktadır. Ca(II) yapının dönme ekseninde yer alırken Ca(I) kafes yapısının kolonik kısmında bulunur. Ca^{2+} iyonundan daha küçük iyonik yarıçapa sahip iyonlar Ca(I) merkezine yönelme eğilimindeyken Ca^{2+} iyonundan daha büyük iyonik yarıçapa sahip iyonlar Ca(II) merkezine yönelirler. Böylece kristal yapısı bozunmadan kontrollü iyon değişimi gerçekleşmiş olur. Stokiyometrik hidroksiapatitin yapısı $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ iken metal-iyon değişimi gerçekleştirilmiş hidroksiapatitin genel formülü $Ca_{10-x}M_x(PO_4)_6(OH)_2$ olur (M:metal) [4, 14, 15].

2.2. Hidroksiapatit Sentez Yöntemleri

Hidroksiapatitin kimyasal olarak laboratuvar ortamında eldesi kolay ve ekonomiktir, çeşitli yöntemleri bulunmaktadır. Birlikte çöktürme, sol-jel, emülsiyon, hidrotermal gibi sulu faz (yaş) sentezleri, mikrodalga-destekli, bilye-değirmen gibi alternatif enerji girişimli sentezleri, ateşleme ve piroliz gibi yüksek sıcaklıkta sentez yöntemleri mevcuttur [16-18]. Hidroksiapatit eldesi için en sık kullanılan yöntem sulu fazdaki sentezleri olup ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Hidroksiapatitin Yaş Sentez Yöntemleri

2.2.1.1. Birlikte Çöktürme

Hidroksiapatitin sentezi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu sentez Ca^{+2} ve PO_4^{-3} reaktiflerinin tepkimeye girmesiyle oluşur. Ca^{+2} kaynağı için, kalsiyum nitrat, klorür, hidroksit gibi tuzları, PO_4^{-3} kaynağı için diamonyumhidrojen fosfat, ortofosforik asit gibi asit veya tuzları kullanılmaktadır. Belirlenen konsantrasyonda çözeltileri hazırlanarak stokiometrik oranda (Ca/P: 1.67) karıştırılır. Gerçekleştirilecek deneyin sıcaklık aralığı oda sıcaklığından suyun kaynama noktasına kadar olan sıcaklıkta, pH ise 3 ile 12 aralığında olabilir. Hedeflenen parametreler sonunda oluşan çökelek belirli karıştırma hızında yaşlandırmaya bırakılabilir. Yaşlandırma sonunda süzme, yıkama, kurutma işlemlerinin ardından hidroksiapatit elde edilir. Bu yöntemin ekonomik olmasının yanında avantajlarından biri parametrelerin (çözeltilerin konsantrasyonu ve akış hızı, pH noktası, sıcaklık, iyon kaynağı seçimi vb.) çok çeşitli ve kontrol edilebilir olması bir diğeri ise yüksek miktarlarda ürün sentezlenebiliyor olmasıdır [19].

2.2.1.2. Hidrotermal

Bu sentez yönteminde Ca^{+2} ve PO_4^{-3} tuzlarının belirlenen konsantrasyondaki çözeltileri stokiometrik oranda karıştırılır. Hedeflenen pH noktasına ayarlanarak çözelti ortam sıcaklığında yaşlandırılır. Yaşlandırma işlemi sonrası çözelti otoklavlanır. Belirlenen süre sonunda oluşan çökelekten süzme, yıkama, kurutma işlemleri sonrası malzeme elde edilir. Hidrotermal sentezde sıcaklık daha yüksek dolayısıyla basınç mevcut ortam basıncından daha fazladır. Düşük miktarlarda olmasına rağmen yüksek sıcaklık ve basınçta çalışıldığından kristalitesi daha yüksek malzemeler elde edilir [20, 21].

2.2.1.3. Sol-Jel

Bu yöntemde başlangıç maddesi olarak Ca^{+2} ve PO_4^{-3} iyonlarının organometalik bileşikleri veya tuzları kullanılmaktadır. Jel fazının oluşması için su ve alkol (genellikle etanol) kullanılarak çözeltileri hazırlanır. Stokiyometrik oranda karıştırılır. pH değeri ve sıcaklığı ayarlanır. Yaşlandırma sonunda süzme, yıkama, kurutma işlemleri sonrası malzeme elde edilir. Hidroksiapatit kaplama uygulamaları için kullanılan yaygın bir yöntemken birlikte çöktürme ve hidrotermal yöntemlere göre daha pahalı ham maddeler kullanılması, bazı parametrelerin kontrolünün zor olması kaynaklı β -TCP ve CaO gibi ikinci faz oluşumu sebepleriyle çok fazla tercih edilmemektedir [22-24].

2.2.1.4. Emülsiyon

Bu yöntemde Ca^{+2} tuzları ve PO_4^{-3} tuzları veya ortofosforik asit kullanılır. Sulu çözeltileri hazırlanarak stokiyometrik oranda karıştırılır. Emülsiyon oluşumu için setiltrimetilamonyum bromür(CTAB), sodyum dodesil sülfat(SDS), polioksietilen gibi yüzey aktif maddeler kullanılır. Sıcaklık ve pH ayarlanarak yaşlandırma işlemine bırakılır. Yaşlandırma sonrası süzme, yıkama, kurutma işlemleri sonrası malzeme elde edilir. Emülsif sentezin avantajları malzemedeki aglomerasyon oluşumunun indirgenmesi, tanecik büyüklüğü dağılımı ve morfoloji kontrolünün yüksek olmasıdır [25-27].

2.3. Hidroksiapatitin Uygulama Alanları

Hidroksiapatitin biyoyumlu, sitotoksik etkileri bulunmayan, çeşitli morfolojik yapıya sahip, iyon ve kompozit değişimlerine açık olması özellikleriyle öne çıkan bir malzeme olması uygulama alanlarını oldukça geniş kılmaktadır. Hidroksiapatit kemik-doku mühendisliğinde, farmakoloji, kozmetik, sensör, arıtım teknolojisi, katalizör sistemleri vb. alanlarda uygulanmaktadır. Hidroksiapatitin uygulama alanları, ilgili alan alt başlıklarında ayrıntılı açıklanmıştır.

2.3.1. Biyomedikal Uygulamalar

Hidroksiapatitin sitotoksik etkiler bulundurmaması, stokiyometrik hidroksiapatitin vücuttaki kemik ve diş yapısındaki kalsiyum-fosfor oranına oldukça yakın olması, vücut sıvılarına ve sıcaklığa karşı kararlı (stabil) olması bu alanda kullanılan en önemli biyomalzemelerden biri kılmaktadır. Ayrıca farklı metallere doplanarak antibakteriyel etkilerinin artırılması, hidroksiapatitin vücutta kimyasal bağ yaparak biyoaktif rol oynamasıyla ortopedik implantasyonlarda, dişlerde dolgu-implant malzemesi olarak kullanılmakta, kemik-doku yenilenmesi ve iyileşmesi için kemik kanseri tedavilerinde, ilaç taşıma sistemlerinde ve kontrollü ilaç salınımlarında uygulanmaktadır [8, 28-30].

2.3.2. Endüstriyel ve Çevre Uygulamaları

Hidroksiapatitin poroz yapısı, yapısında hem anyonik hem de katyonik bölgelerinin bulunması ve iyonik değişimlere açık olması, kristalinitesi, sıcaklık artışlarındaki stabilitesiyle itriyum doplanmış hidroksiapatit proton iletken yakıt hücresi olarak [31], bu özelliklerle beraber toksik etkilerinin bulunmamasıyla birlikte katalitik alanda sıkça kullanılmaktadır. Katalitik alanda uygulamalarında başlıca boya inceltme, kuru temizleme ajanları, vernik, dezenfektan, yağ çözücü olarak endüstriyel alanlarda kullanılan uçucu organik bileşiklerin oksidasyonu yer almaktadır. Uçucu organik bileşiklerin toksik ve karsinojenik etkisi olduğu, insan sağlığına kısa ve uzun süreli olmak üzere olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Uçucu organik bileşiklerin palladyum, platinyum gibi ağır metallere oksidasyonuna alternatif olarak hidroksiapatitle oksidasyonunda gelecek vadede yüksek katalitik etkili sonuçlar vermesi atıkların toksitesinin çevre ve insan sağlığına etkisinin minimuma indirgenmesi açısından önemlidir. Bununla birlikte stokiyometrik hidroksiapatitin bazı aktif bölgeleri, geri dönüştürülebilirliğinin iyi düzeyde olmasıyla biyodizel üretiminde de rol oynamaktadır. Ayrıca farmakoloji sektörü için önemli olan çapraz bağlama (cross-coupling) reaksiyonlarında da yer alarak yüksek verimli sonuçlar vermektedir [14, 16, 32, 33].

Hidroksiapatit fotokatalitik etkileriyle son yıllarda yapılan çalışmalarda arıtım teknolojisinde de dikkatleri çekmektedir. Atık sulardan ağır metallere, boyaların, pestisitlerin, antiinflamatuar, antibiyotik gibi farmakolojik ürünlerin arıtılmasında

hidroksiapatit ve kompozitlerinin sadece kompozit ürünlerine nazaran daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir [14, 34].

2.3.2.1. Hidroksiapatitin Adsorbent Olarak Kullanımı

Ziraat, farmakoloji, tekstil gibi endüstriyel alanların üretim sonucunda su içerisindeki pestisit, boya, organik, inorganik atık miktarının artmasıyla arıtım teknolojileri için düşük maliyetli, verimi yüksek, doğa dostu alternatif yöntemler aranmaktadır. Adsorpsiyon, arıtma teknolojisi için büyük önem taşımakta ve arıtma yöntemine uygun çeşitli adsorbent malzemelerin üretimi için çalışmaların sayısı artmaktadır. Hidroksiapatit geniş yüzey alanı, yapısının iyon değişimine ve kompozit oluşumuna açık olması, suda çözünürlüğünün düşük olması, termal stabilitesi, sitotoksik etkiler içermediğinden çevre dostu olması sebepleriyle adsorbent olarak sıkça kullanılmaktadır. Hidroksiapatitin adsorpsiyon sistemlerinde kullanımının avantajlarının olmasıyla birlikte sınırlamaları mevcuttur. Tekli iyon sistemlerinde Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} iyonların adsorpsiyonu %85 üzerinde olup nano hidroksiapatitin adsorpsiyonu çoklu iyon sistemlerindeki yanıt oranı düşmekte ve hedef iyonun adsorpsiyonu ortamdaki diğer iyonların varlığıyla azalmaktadır [35].

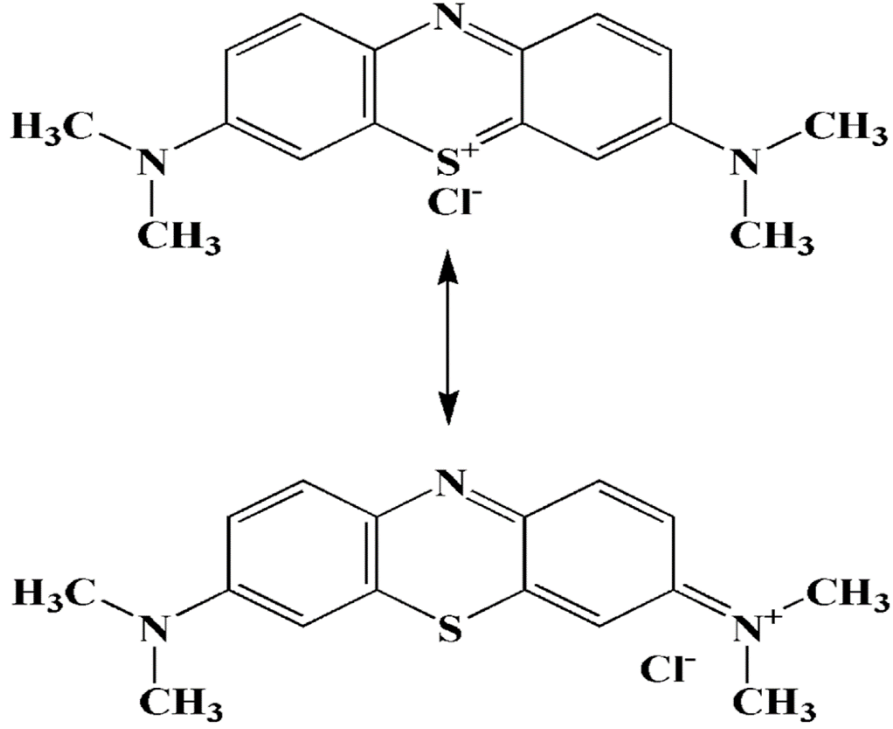
Sr(II), Co(II), Ni(II), U(VI) gibi radyonüklit metallerin adsorpsiyonu karsinojenik etkilerin minimize edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır ve hidroksiapatitle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları pozitif yanıt vermiştir [14, 36, 37].

Organik atıklarda, boyalarda yanıt vermesine rağmen nano hidroksiapatit sınırlı aktif katalitik bölgesinin olması sebebiyle organik/inorganik kompozitlerle veya katyonik doplamalarla entegre edilerek yapılan çalışmalarda yanıt oranları artarak malzeme iyileştirilmekte ve daha yüksek adsorpsiyon kapasiteli, daha düşük band enerjili malzeme elde edilmektedir [34, 38-40].

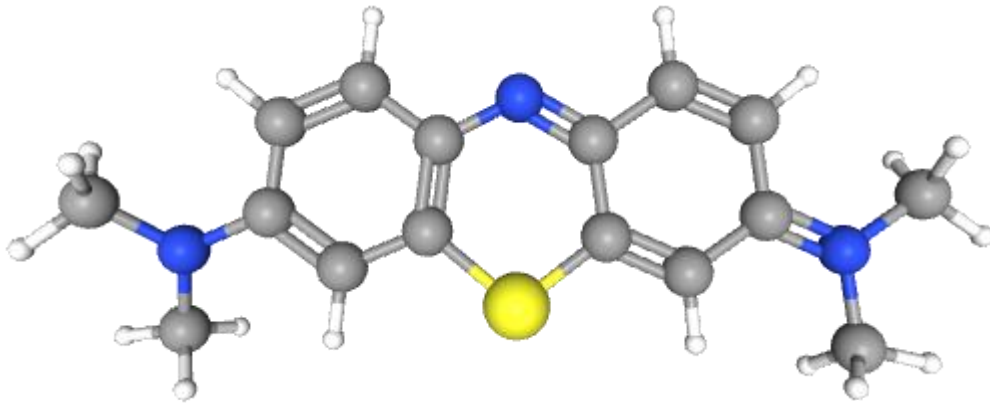
2.4. Metilen Mavisi

Metilen mavisi (MB) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ genel formülüne sahip heterosiklik yapıda katyonik bir boyadır. Suda ve etanol, 2-propanol, aseton gibi organik çözücülerde çözünebilir. Tekstil, kozmetik, farmakoloji ve sağlık alanlarında kardiyak, septik şok, methemoglobinemi gibi

tedavilerde sıkça kullanılmaktadır. Boya yapısının toksik, karsinojenik etkilere sahip olması ve biyodegrede yapıda olmaması sebepleriyle kullanımının artmasıyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkilerinin olduğu bilinmektedir. Bu sebeple fotokatalitik arıtma teknolojisiyle MB degradesyonu önem arz etmektedir. Metilen mavisinin fotokatalitik degradesyonu bazik ortamda gerçekleşmektedir. Ortamda bulunan radikaller N atomu üzerinden bağ yaparak heterosiklik yapının açılmasını sağlar ve yapıyı degrede ederek SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_2 , H_2O moleküllerine indirger [41-44].



Şekil 2.3. Metilen mavisinin rezonans yapısı [43].



Şekil 2.4. Metilen mavisinin 3D yapısı [42].

2.5. Tez Çalışmasının Amacı

Bahsedilen literatür bilgileri doğrultusunda nano hidroksiapatitin kimyasal ve morfolojik yapısı, avantajları, limitasyonları, adsorpsiyon ve arıtma teknolojilerindeki özellikleri dikkate alınarak;

- Farklı boyutlarda (nano- ve mikro-) hidroksiapatit sentezlenmesi,
- Fotokatalitik performansını artırmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla nano hidroksiapatit ile mikro hidroksiapatite demir tutturularak yeni bir malzeme olan nano/mikro-Fe-HA sentezlenmesi,
- Malzemelerin kimyasal, kristalografik ve morfolojik karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesi,
- Bu malzeme ile azoboya içeren atık su örneğinin fotokatalitik yöntemle geri kullanılabilirliğinin sağlanması,
- Fotokatalitik etkileri doğrultusunda nano/mikro-Fe-HA'nın optimum parametrelerinin belirlenmesi,
- Arıtma ve katalizör sistemleri için yeni tür katalizör kazandırılması amaçlanmıştır.

Nano-hidroksiapatit ve mikro-hidroksiapatite demir tutturularak özkompzit olan malzeme Nano/Mikro-Fe-HA sentezi ilk kez bu tez çalışmasında yapılmıştır. Bu malzemenin daha yüksek adsorpsiyon kapasiteli, geri kullanılabilir, toksik etkileri olmayan, fotokatalitik etkisi daha yüksek malzeme olması hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Kalsiyum nitrat tetrahidrat, CNTH ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck), Diammonyum hidrojen fosfat, DAHP ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck), Demir(III) nitrat nonahidrat, INNH ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck), Amonyak (NH_3 , Merck), Nitrik asit (HNO_3 , Merck), Üre (H_2NCONH_2 , Merck), Hidroklorik asit (HCl , Merck), Sodyum hidroksit (NaOH , Merck), Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Alkomed), Metilen Mavisi, MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Merck) ileri saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanıldı. Çözelti hazırlama ve yıkama işlemleri saf su ve/veya dekarbonize deiyonize su (DDW) kullanılarak yapıldı.

3.2. Malzeme Sentezleri

Tablo 3.1. Malzeme sentez listesi

Malzeme Adı	Kullanılan Kimyasallar	Sentez Yöntemi	Sentez Süresi
Nano-HA	CNTH, DAHP, NH_3 , DDW	Birlikte Çöktürme	72 saat
Mikro-HA	CNTH, DAHP, Üre, HNO_3 , Saf su	Hidrotermal	5 saat
Nano/Mikro-HA (0.5:1)	NanoHA _(k) + MikroHA _(aq)	Hidrotermal	5 saat
Nano/Mikro-HA (0.2:1)	NanoHA _(k) + MikroHA _(aq)	Hidrotermal	5 saat
Nano/Mikro-HA (0.1:1)	NanoHA _(k) + MikroHA _(aq)	Hidrotermal	5 saat
Nano/Mikro-HA (2:1)	NanoHA _(aq) + MikroHA _(aq)	Hidrotermal	5 saat
Nano/Mikro-HA (6:1)	NanoHA _(aq) + MikroHA _(aq)	Hidrotermal	5 saat
Nano-Fe-HA	CNTH, DAHP, INNH, NH_3 , DDW	Birlikte Çöktürme	72 saat
Mikro-Fe-HA	CNTH, DAHP, INNH, Üre, HNO_3 , DDW	Hidrotermal	5 saat
Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)	Nano-Fe-HA _(aq) + Mikro-Fe-HA _(aq)	Hidrotermal	5 saat

Tablo 3.1.'de belirtilen malzeme sentez listesindeki malzemeler sentezlenmiş Nano-/Mikro-HA (0.1:1), Nano-/Mikro-HA (0.2:1), Nano-/Mikro-HA (0.5:1) sentezlerinde amaçlanan yapılar elde edilmemiş bu nedenle ileri sentez ve katalitik deneylere dahil edilmemiştir.

3.2.1. Nano-HA Sentezi

Çözeltiler Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde hesaplanarak DDW kullanılarak hazırlandı ve birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak malzeme sentezlendi. 0.2 M CNTH çözeltisine, N₂(g) altında, damla damla (dropwise) 0.2 M DAHP çözeltisi eklendi. Ardından %25'lik NH₃ ile pH 11'e ayarlandı. Çözelti ortam sıcaklığında hazırlandı ve ayarlanan çözelti ortam sıcaklığında 72 saat yaşlandırma işlemine bırakıldı. Yaşlandırma sonrası ürün filtrelenerek DDW ile yıkandı, ardından vakumda 80°C'de kurutma işlemine bırakıldı.

3.2.2. Mikro-HA Sentezi

Çözeltiler Ca/P oranı 1.67 olacak şekilde hesaplanarak DDW ile hazırlandı. 0.1 M CNTH çözeltisine, N₂(g) altında, 40 mL üre eklendi [21]. Ardından damla damla (dropwise) 0.06 M DAHP çözeltisi eklendi. Damlatma tamamlanınca çözelti, %10'luk HNO₃ ile pH 4'e ayarlandı ve 2 saat karıştırıldı. Sentez çözeltisi ortam sıcaklığında hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiden 70 mL alınıp otoklavlandı ve 180°C'de 5 saat boyunca hidrotermal yöntem ile sentezlendi. Sentez sonunda filtrelendi, DDW ile yıkandı ve yıkanan ürün vakumda 40°C'de kurutuldu.

3.2.3. Nano/Mikro-HA Sentezleri

3.2.3.1. Nano/Mikro-HA (2:1)

3.2.1. Nano-HA için hazırlanan sentez çözeltisiyle 3.2.2. Mikro-HA için hazırlanan sentez çözeltisinden 2:1 (v/v) oranda kısım alınarak otoklavlandı. Hidrotermal yöntem ile 180°C'de 5 saat boyunca sentezlendi. Sentezlenen ürün filtrelendi, DDW ile yıkandı ve vakumda 40°C'de kurutuldu.

3.2.3.2. Nano/Mikro-HA (6:1)

3.2.1. Nano-HA ve 3.2.2. Mikro-HA için hazırlanan sentez çözeltilerinden 6:1 (v/v) oranda çözelti alınarak otoklavlandı. 180°C'de 5 saat boyunca hidrotermal yöntem ile sentezi gerçekleştirildi. Sentez sonu ürün filtrelendi, DDW yıkandı ve vakumda 40°C'de kurutuldu.

3.2.4. Metal doplanmış HA Sentezleri

3.2.4.1. Nano-Fe-HA

Çözeltiler Ca+Fe/P 1.67 olacak şekilde hesaplanarak DDW ile hazırlandı. 0.2 M CNTH çözeltisi ile 0.2 M INNH çözeltisi N₂(g) altında 30 dakika karıştırıldı. Ardından damla damla 0.2 M DAHP çözeltisi eklendi. İşlem tamamlanınca %25'lik NH₃ ile pH 11'e ayarlandı ve 72 saat yaşlandırmaya bırakıldı. Sentez ve yaşlandırma işlemleri ortam sıcaklığında gerçekleştirildi. Yaşlandırma sonunda ürün filtrelenerek DDW ile yıkandı ve vakumda 80 °C'de kurutuldu.

3.2.4.2. Mikro-Fe-HA

Çözeltiler Ca+Fe/P 1.67 olacak şekilde hesaplanarak DDW ile hazırlandı. 0.09 M CNTH ve 0.01 M INNH çözeltilerine 40 mL üre eklenerek N₂(g) altında 30 dakika karıştırıldı. Ardından damla damla 0.06 M DAHP eklendi. %10'luk HNO₃ ile pH 4'e ayarlandı ve 1 saat karıştırılmaya bırakıldı. Hazırlanan çözeltiden 70 mL alınarak otoklavlandı ve hidrotermal yöntem ile 180 °C'de 5 saat sentezlendi. Elde edilen ürün filtrelendi, DDW ile yıkandı ve vakumda 40 °C'de kurutuldu.

3.2.4.3. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)

3.2.4.1 Nano-Fe-HA ile 3.2.4.2 Mikro-Fe-HA çözeltilerinden 1:1 (v/v) kısım alınarak otoklavlandı. Hidrotermal yöntemle 180 °C'de 5 saat boyunca sentezlendi. Sentezlenen ürün filtrelendi, DDW ile yıkandı ve vakumda 40 °C'de kurutuldu.

3.3. Fotokatalitik Deneyler

Fotokatalitik çalışmalar sentezlenen malzemelerle bir atık su örneği olan metilen mavisi üzerinde incelendi. UV kaynağı olarak Osram Ultravitalux 300W kullanıldı. Metilen mavisinin (MB) 10 ppmlik çözeltileri hazırlanarak 100 mL MB çözeltilerinde geri soğutuculu sistemde fotokatalitik deneyler gerçekleştirildi. Işık mesafesi çözeltiden 15 cm uzaklığa ayarlandı. pH ayarlamaları için 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileri kullanıldı. Katalizör yıkaması için etanol/saf su (1:1) (v/v) ve saf su kullanıldı ve kurutma için 40 °C vakumda bekletildi. Degredasyon miktarını hesaplamak için aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$\% \text{Degredasyon} = 100 - \left(\frac{C_t}{C_0} \times 100 \right)$$

C_t : t anındaki derişim (ppm)

C_0 : başlangıç anındaki derişim (ppm)

3.4. Malzeme Karakterizasyonları

3.4.1. Isısal Analizler

Isısal analizler (TGA), Shimadzu DTG-60 sisteminde $N_2(g)$ atmosferinde (100 ml/dk) 1000 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirildi.

3.4.2. XRD Analizleri

Toz X-Işını Difraksiyon desenleri, Rigaku D/MAX-2200 difraktometre ile $Cu K\alpha$ ışınması ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) kullanılarak $2\theta=2-70^\circ$ aralığında 2°/dk tarama hızında analizi yapıldı. Elde edilen desenler sonucunda Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutları (D) hesaplandı.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

K: Scherrer sabiti, hidroksiapatit için 0.9 olarak verilmiştir.

λ : X-ışınının dalgaboyu, $Cu K\alpha$ için 1.54056 Å.

β : Pikin maksimum yüksekliğindeki tam genişlik.

θ : X-ışınının kırınım açısı.

3.4.3. SEM Analizleri

SEM analizleri TESCAN GAIA3+ cihazı ile yapıldı ve ardından Oxford Xmax 150 ile EDS analizleri yapıldı.

3.4.4. FT-IR Analizleri

FT-IR analizleri Thermo Scientific Nicolet Is5 spektrometre cihazı ile 4000-400 cm^{-1} aralığında çekildi.

3.4.5. TEM Analizleri

TEM analizleri FEI Tecnai G2 F30 cihazında 300 veya 100 kV'ta gerçekleştirildi. Ardından EDS analizleri yapıldı.

3.4.6. BET Analizi

BET analizleri Micromeritics TriStar II Plus cihazı ile yapıldı.

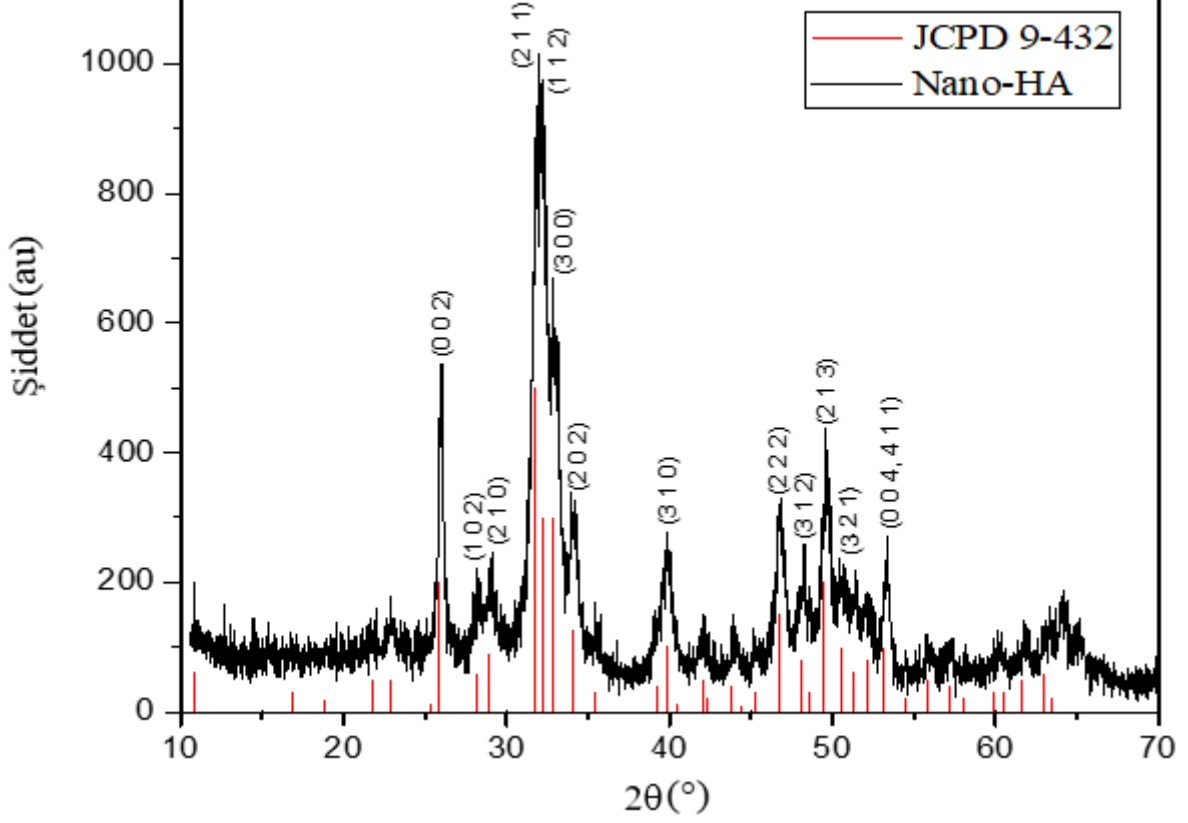
3.4.7. Fotokatalitik Ölçümler

Fotokatalitik deney süresince belirli zamanlarda alınan örneklerin Thermo Fischer Evolution 201 UV-Visible spektrofotometresiyle 664 nm'de analizleri yapıldı.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Nano-HA Karakterizasyonu

4.1.1. XRD Analizi

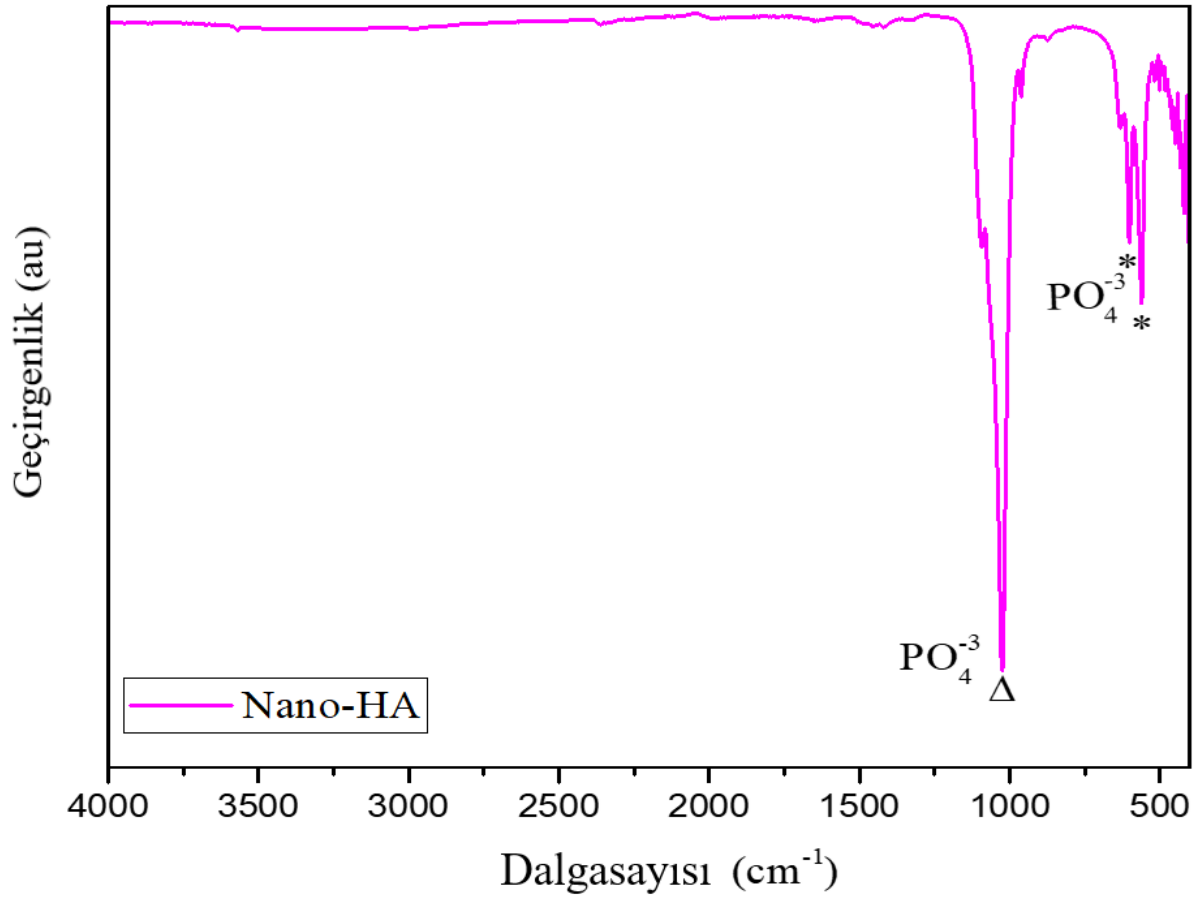


Şekil 4.1. NanoHA'nın XRD deseni.

Sentezlenen nano hidroksiapatitin XRD deseni Şekil 4.1'de görülmektedir. %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin hidroksiapatite ait JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Şekil 4.1'deki XRD desenleri ile JCPDS 9-432 numaralı kartta verilen PXRD deseni ile örtüşmektedir. Yüksek kristalinite Nano-HA sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.1'deki XRD pik verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 79.46 Å bulundu.

4.1.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.2. Nano-HA'nın FT-IR spektrumu.

FT-IR spektroskopisi anyonların belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Şekil 4.2'de Nano-HA'nın FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrumdaki piklerin karakteristik bantları aşağıdaki gibidir [45, 46].

$\gamma_s \text{OH}^-$: 3575 cm^{-1}

$\gamma_{as} \text{H}_2\text{O}$: 3200-3500 cm^{-1}

$\delta \text{H}_2\text{O}$: 1642 cm^{-1}

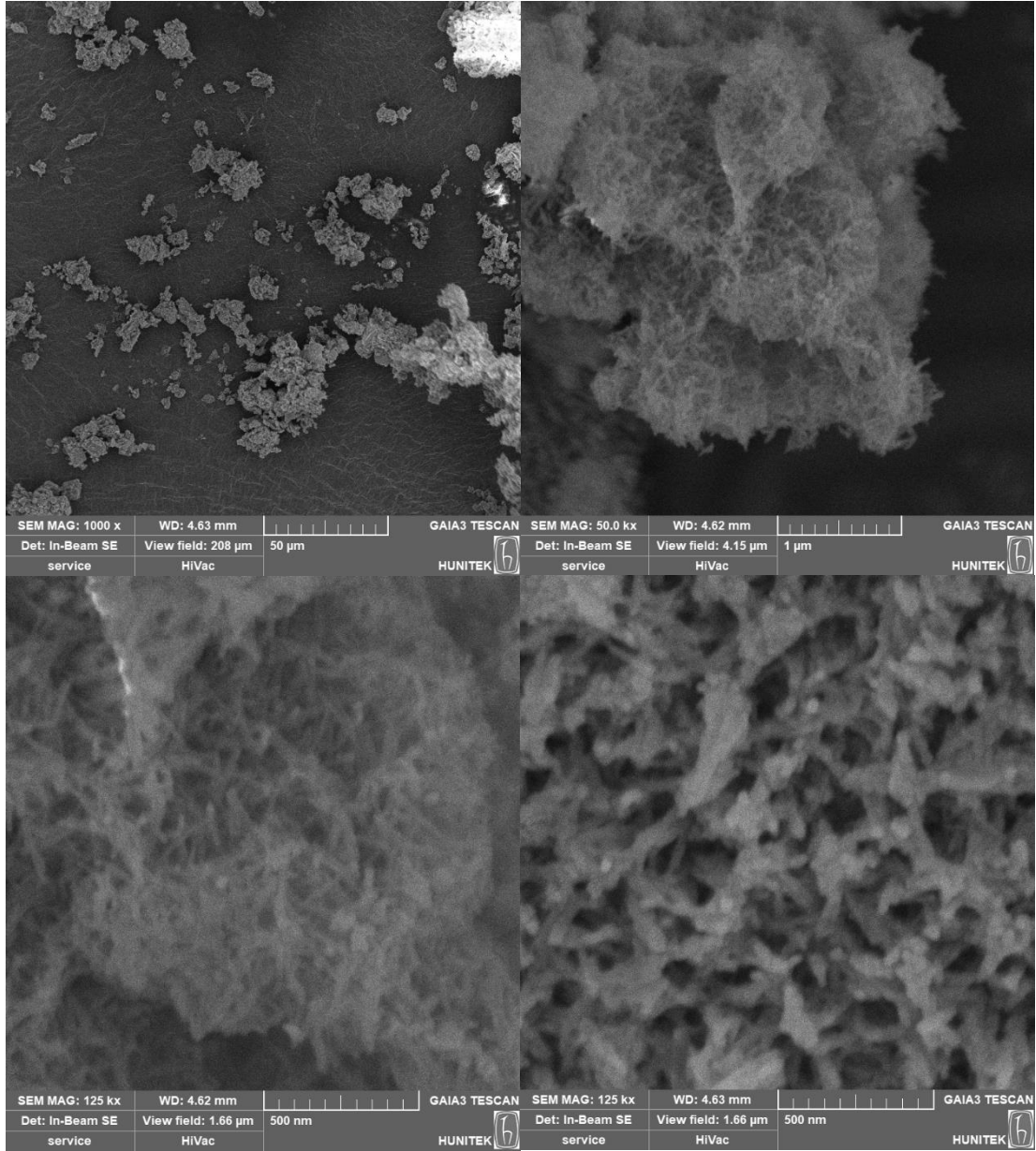
$\gamma_{as} \text{CO}_3^{2-}$: 1410-1457 cm^{-1}

$\gamma_{as} \text{PO}_4^{3-}$: 1000-1096 cm^{-1}

$\gamma_s \text{PO}_4^{3-}$: 964 cm^{-1}

δPO_4^{3-} : 561, 603 cm^{-1}

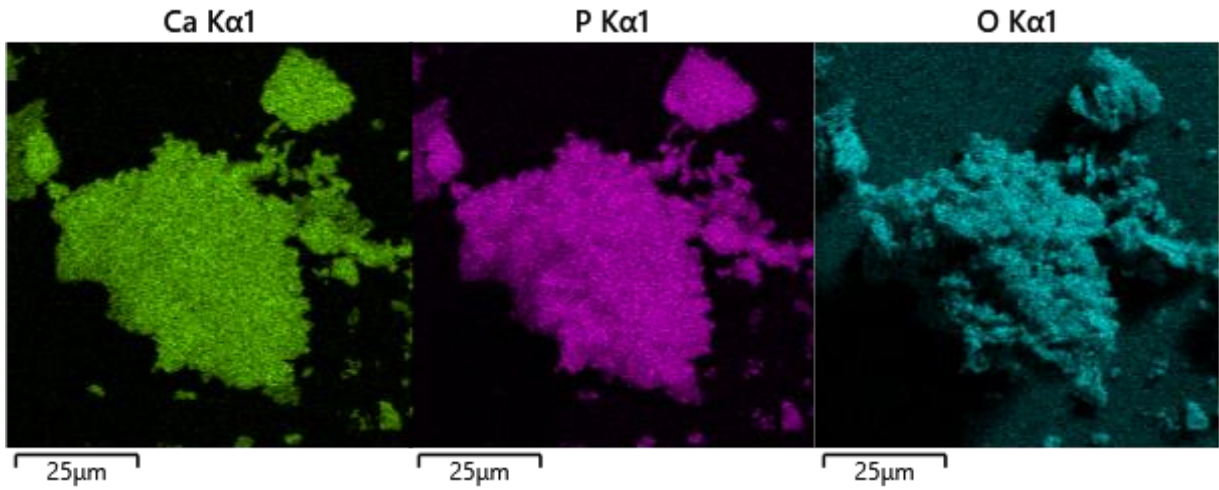
4.1.3. SEM Analizi



Şekil 4.3. Nano-HA'nın SEM görüntüleri.

Şekil 4.3'te Nano-HA'nın SEM görüntüleri görülmektedir. Nano-HA'nın sentezi sonucu nano boyutta rod tipi morfolojiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

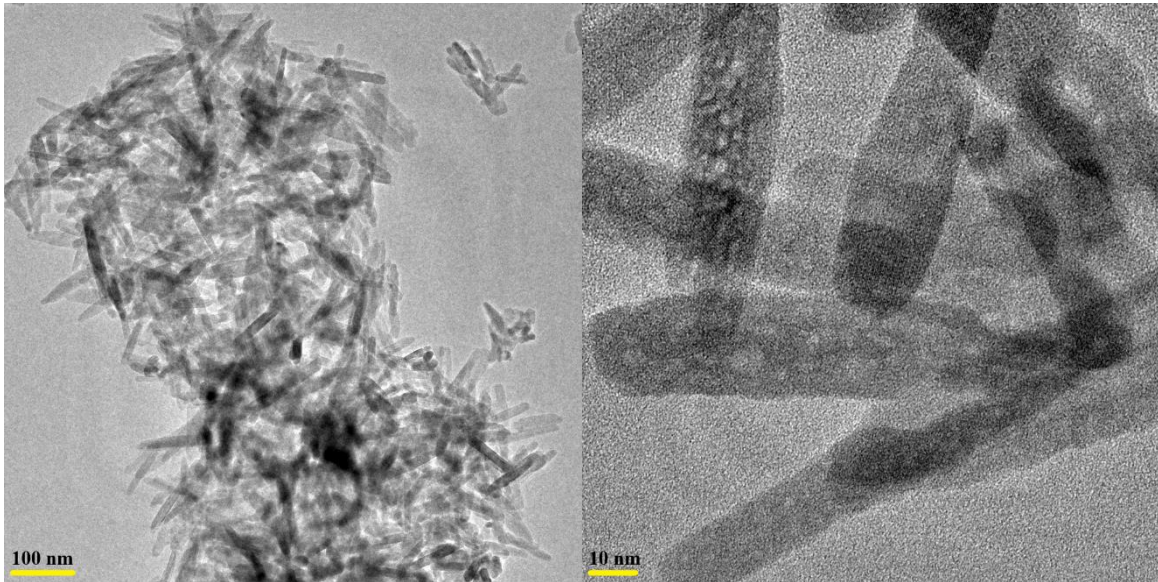
4.1.3.1. EDS Analizi



Şekil 4.4. NanoHA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.4'teki EDS görüntüleri, Nano-HA yapısındaki elementlerin homojen bir dağılıma sahip olduğunu, sentezinin de başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.4. TEM Analizi



Şekil 4.5. Nano-HA'nın TEM görüntüleri.

Şekil 4.5'te Nano-HA'nın TEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde Nano-HA yapısının aglomerasyon oluşumunu göstermektedir.

4.1.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.1. Nano-HA'nın EDS analizi.

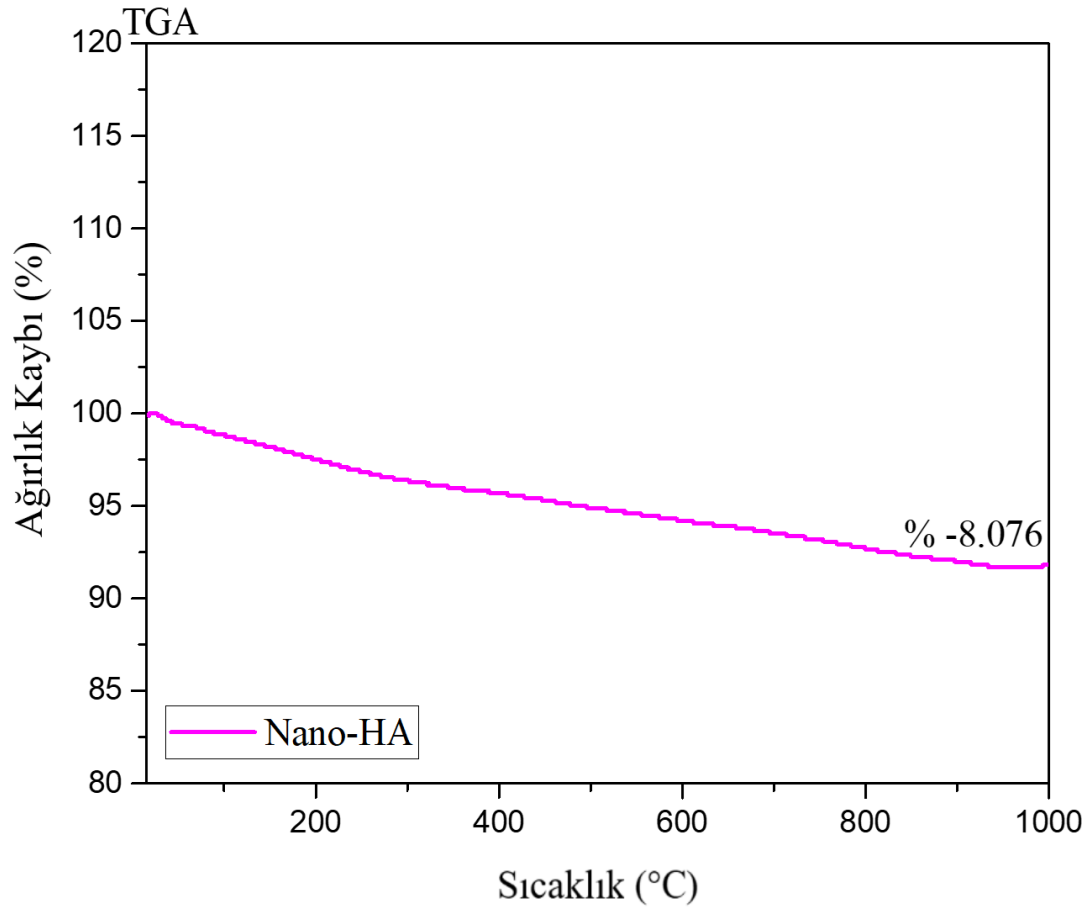
	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	30.89	16.93
P	17.75	12.59
O	51.34	70.47

4.1.5. BET Analizi

Tablo 4.2. Nano-HA'nın BET analizi.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Nano-HA	97.27	11	0.2675

4.1.6. TGA Analizi

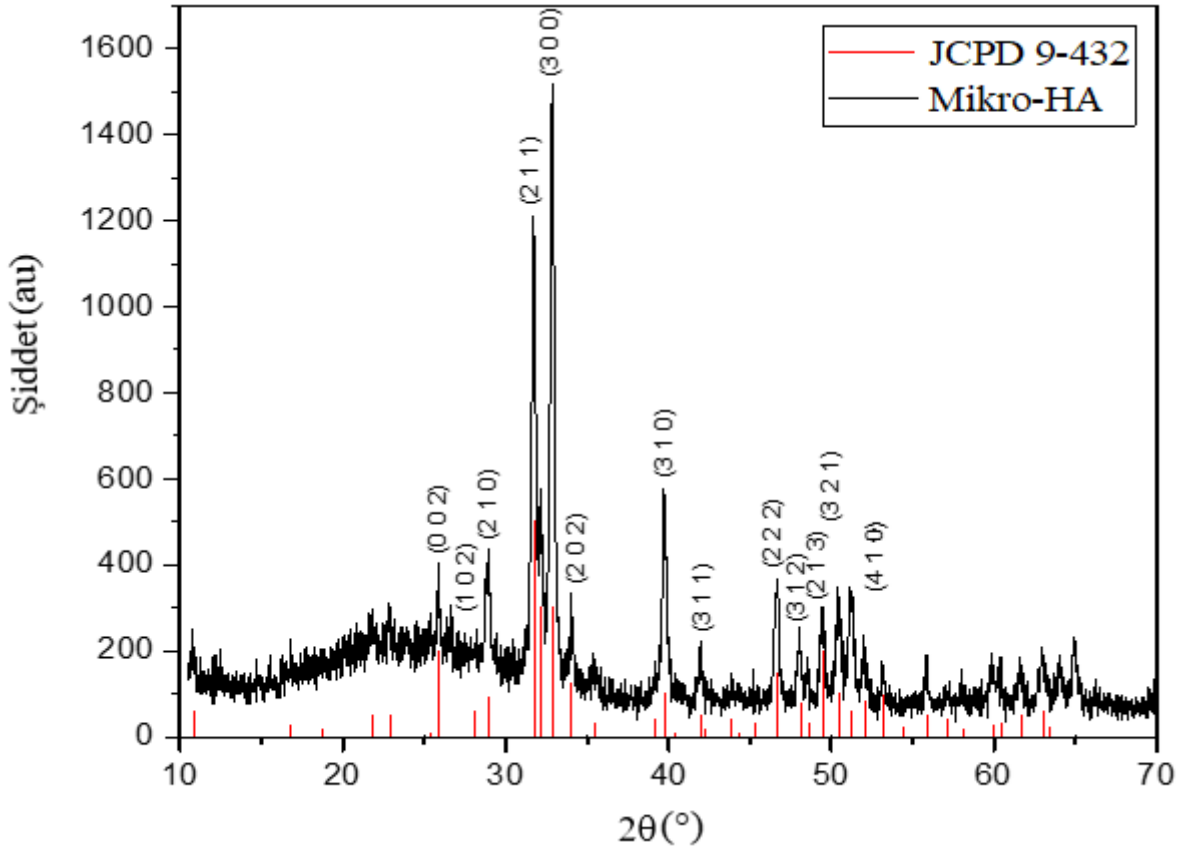


Şekil 4.6. Nano-HA'nın TGA eğrisi.

Şekil 4.6'da Nano-HA'nın TGA eğrisi görülmektedir. 1000°C'ye kadar olan kademeli sıcaklık artırımını sonucu %8.076'lık ağırlık kaybı görülmektedir. Bu yapının yüzeyinde ve gözeneklerinde adsorplanan H₂O moleküllerinin kaybolmasından ileri gelmektedir [47, 48].

4.2. Mikro-HA Karakterizasyonu

4.2.1. XRD Analizi

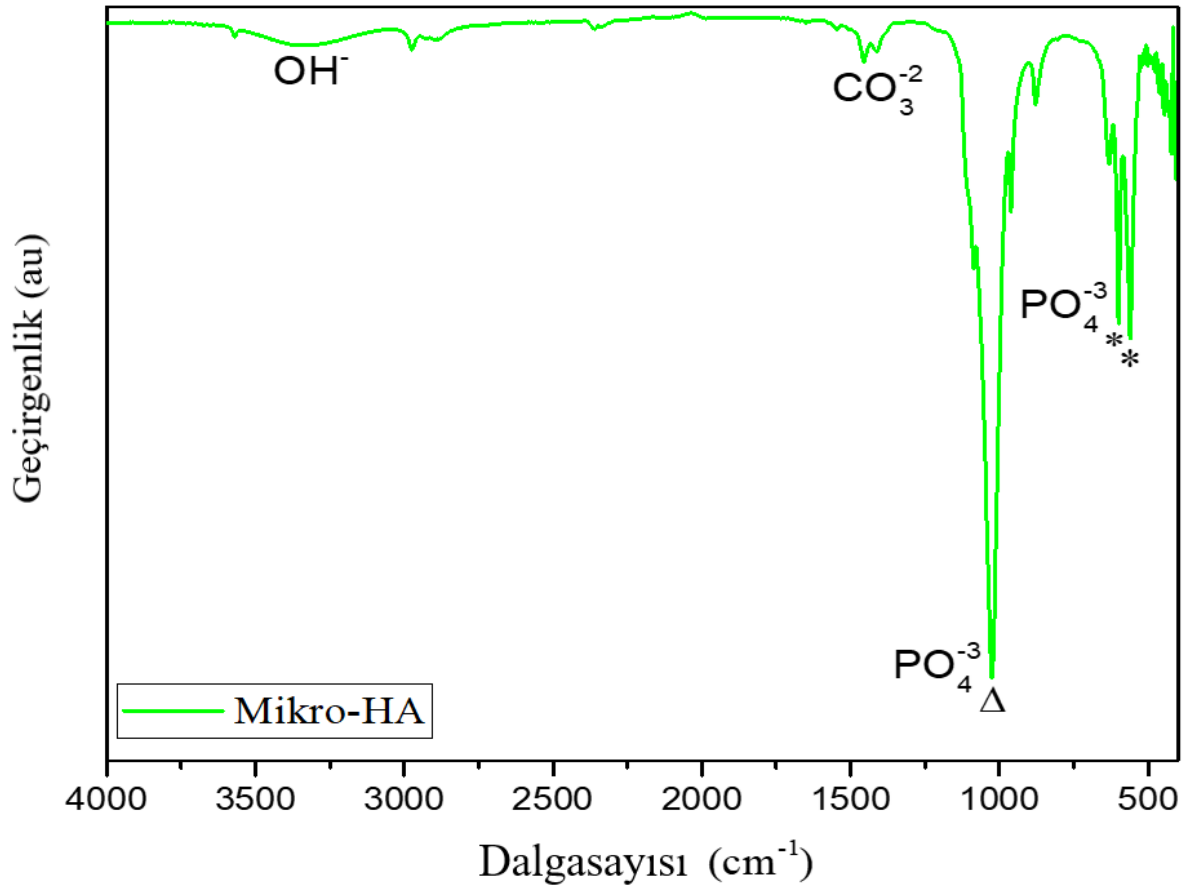


Şekil 4.7. Mikro-HA'nın XRD deseni.

Sentezlenen mikro hidroksiapatitin XRD deseni Şekil 4.7'de görülmektedir. %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Nano hidroksiapatit için 100'lük piki (2 1 1) yansıma piki iken mikro hidroksiapatit için 100'lük pik (3 0 0) yansıma pikidir. Bununla birlikte nano hidroksiapatitte 40'lık olan (0 0 2) yansıma pikinin şiddeti mikro hidroksiapatitte daha düşük ve (3 1 0) yansımali pikinin şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.7'deki XRD pik verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 243.58 Å bulundu.

4.2.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.8. Mikro-HA'nın FT-IR spektrumu.

Şekil 4.8'de Mikro-HA'nın FT-IR spektrumu görülmektedir. Mikro-HA'ya ait spektrumun karakteristik pikleri aşağıdaki gibidir [21, 45, 46, 49].

γ_{OH^-} : 3570 cm⁻¹

$\gamma_{\text{asH}_2\text{O}}$: 2880-3500 cm⁻¹

$\delta \text{H}_2\text{O}$: 1654 cm⁻¹

$\gamma_{\text{asCO}_3^{2-}}$: 1405-1458 cm⁻¹

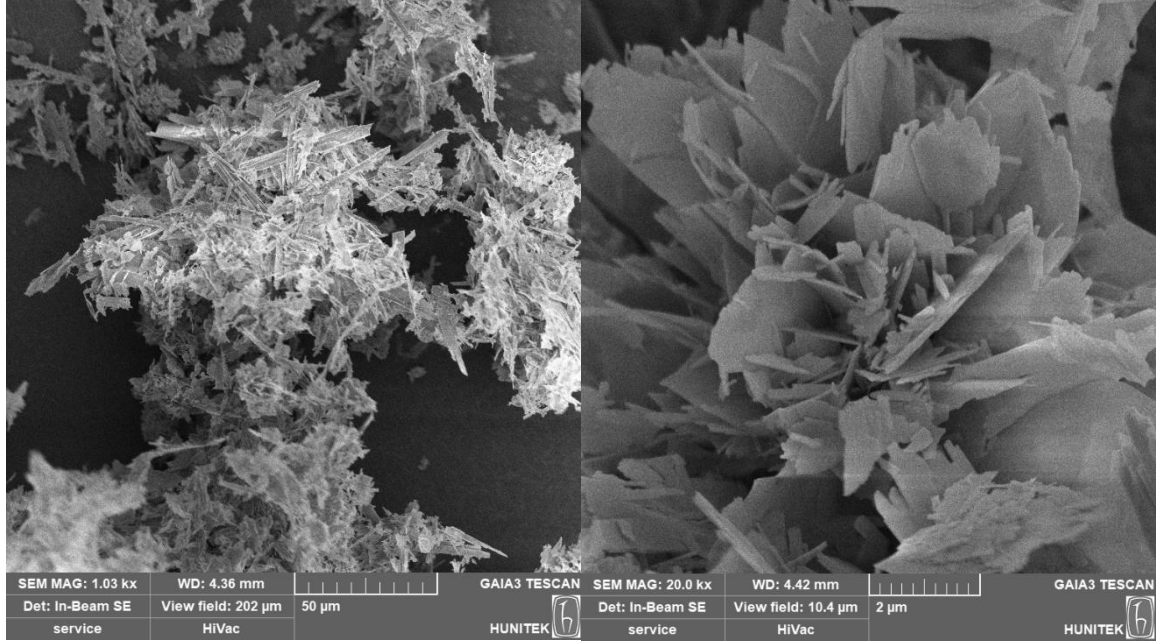
δCO_3^{2-} : 880 cm⁻¹

$\gamma_{\text{asPO}_4^{3-}}$: 1000-1096 cm⁻¹

$\gamma_{\text{s}} \text{PO}_4^{3-}$: 960 cm⁻¹

δPO_4^{3-} : 560, 600 cm⁻¹

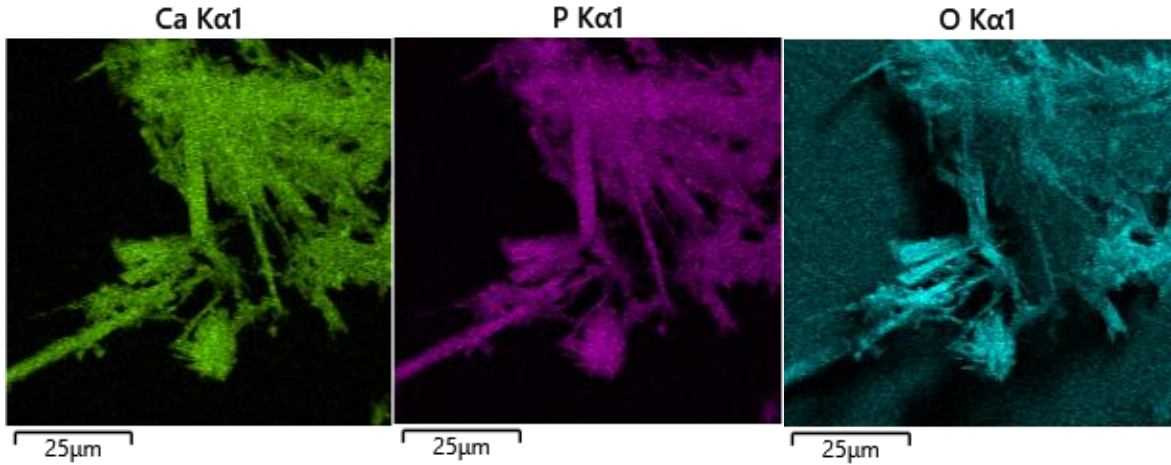
4.2.3. SEM Analizi



Şekil 4.9. Mikro-HA'nın SEM görüntüleri.

Şekil 4.9'da Mikro-HA'ya ait SEM görüntüleri görülmektedir. Morfolojik yapısı incelendiğinde levha (plate/sheet-like) tipi yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır [50].

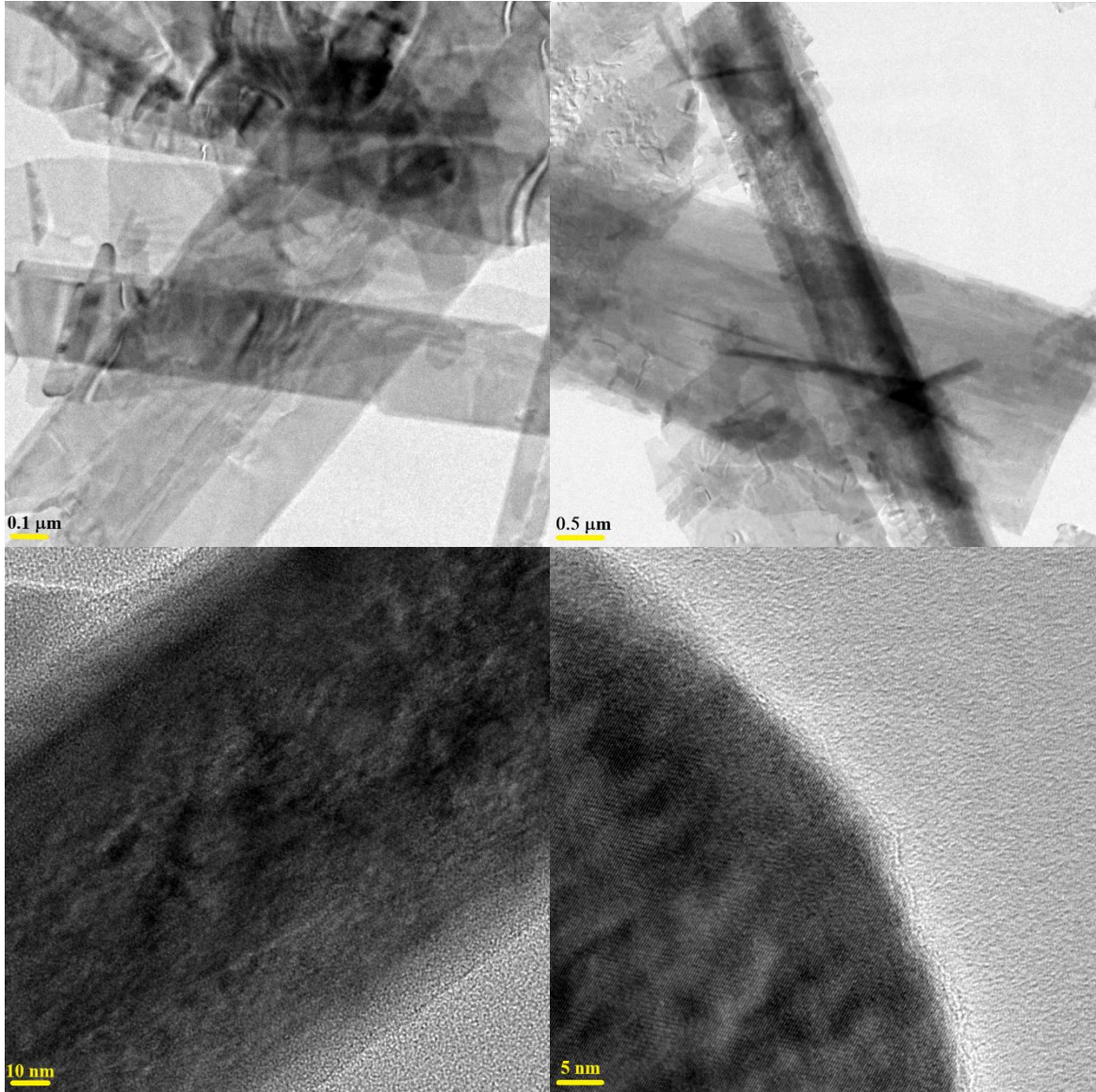
4.2.3.1. EDS Analizi



Şekil 4.10. Mikro-HA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.10'daki EDS görüntüleri, Mikro-HA yapısındaki elementlerin homojen bir dağılıma sahip olduğunu, sentezinin de başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2.4. TEM Analizi



Şekil 4.11. Mikro-HA'nın TEM görüntüleri.

Şekil 4.11'de Mikro-HA'ya ait TEM görüntüleri incelendiğinde mikro yapının oluştuğu görülmektedir.

4.2.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.3. Mikro-HA'nın EDS Analizi.

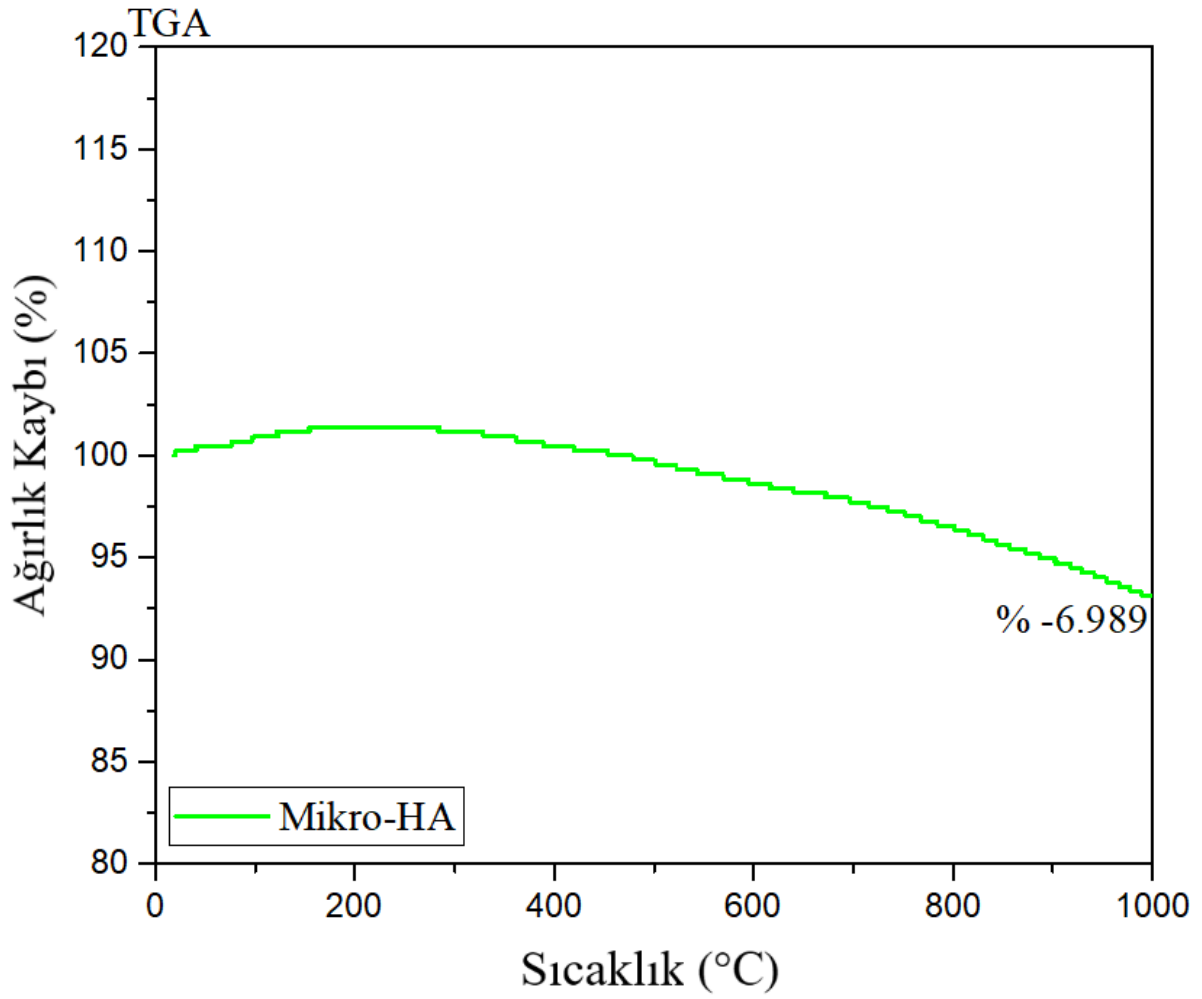
	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	51.78	36.30
P	24.73	22.43
O	23.48	41.25

4.2.5. BET Analizi

Tablo 4.4. Mikro-HA'nın BET analizi.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Mikro-HA	2.095	63.23	0.0331

4.2.6. TGA Analizi

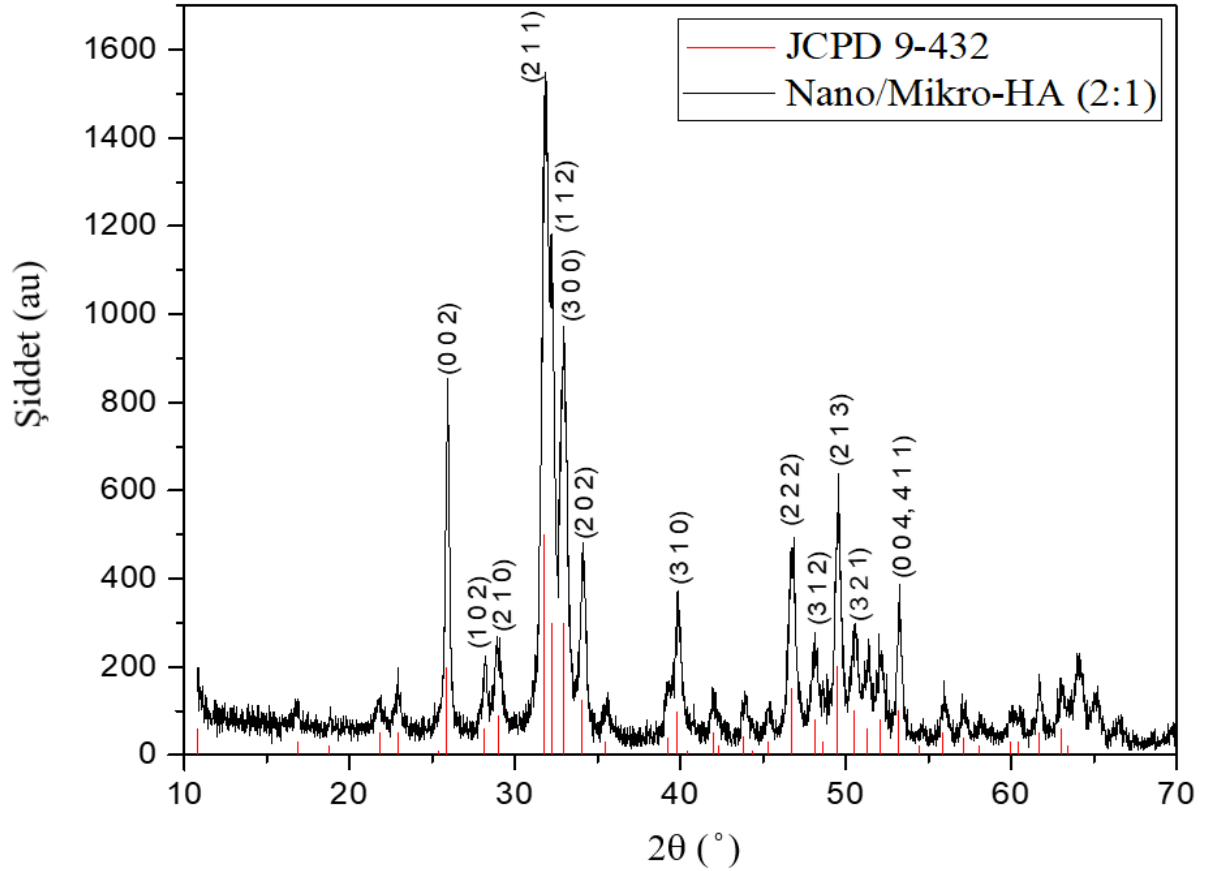


Şekil 4.12. Mikro-HA'nın TGA eğrisi.

Şekil 4.12'de Mikro-HA'ya ait TGA eğrisi görülmektedir. Yapıda %6.989 kayıp olduğu gözlemlenmiştir. Bu kayıp mikro yapının yüzeyinde ve gözeneklerinde tutunan H₂O moleküllerinin yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır.

4.3. Nano/Mikro-HA (2:1) Karakterizasyonu

4.3.1. XRD Analizi

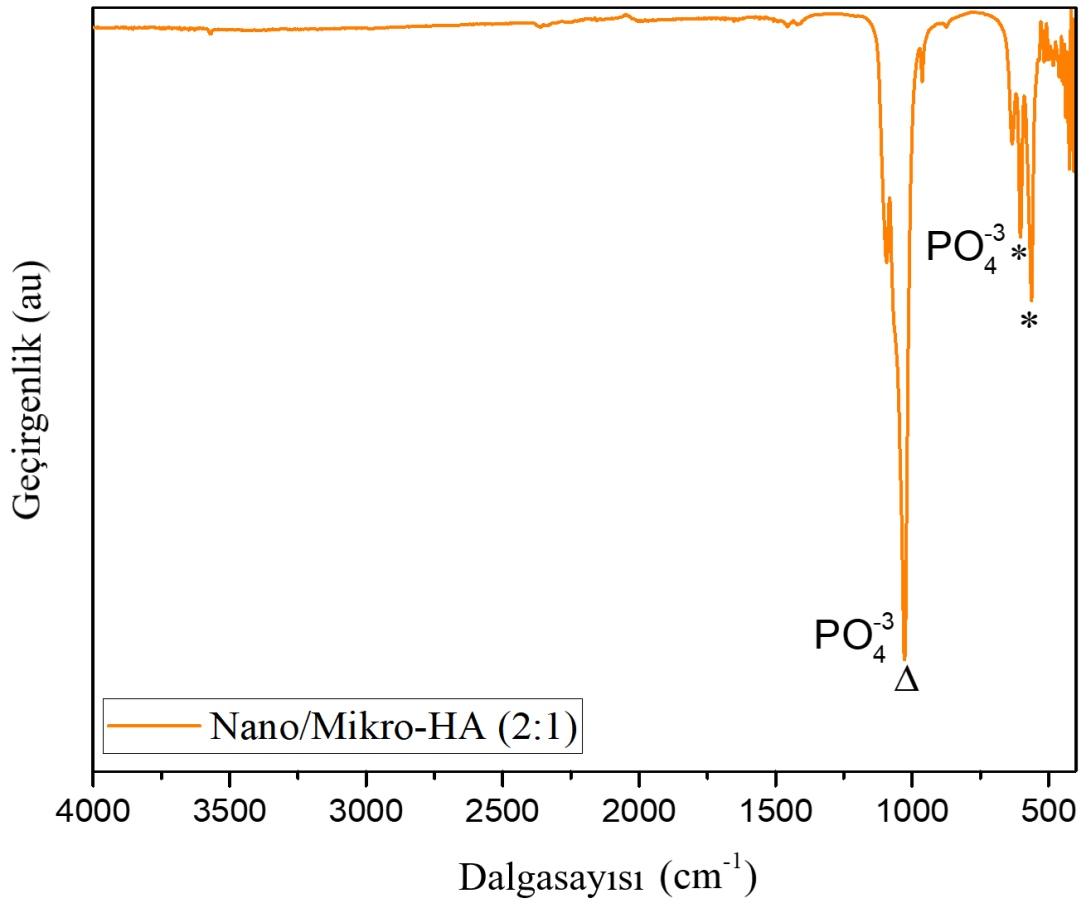


Şekil 4.13. Nano/Mikro-HA (2:1)'in XRD deseni.

Sentezlenen Nano/Mikro-Hidroksiapatit (2:1)'in XRD deseni Şekil 4.13'te görülmektedir. Hidroksiapatitin %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Şekil 4.13'teki Nano/Mikro-HA (2:1)'in XRD desenleri ile JCPDS 9-432 numaralı karakteristik pikleri uyum göstermektedir.

Şekil 4.13'teki XRD verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 108.7 Å bulundu.

4.3.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.14. Nano/Mikro-HA (2:1)'in FT-IR spektrumu.

Şekil 4.14'te Nano/Mikro-HA (2:1)'in FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektruma ait karakteristik pikler aşağıdaki gibidir.

$$\gamma_{\text{OH}^-} : 3571 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{asH}_2\text{O}} : 2900\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{H}_2\text{O} : 1637 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{asCO}_3^{2-}} : 1413\text{-}1461 \text{ cm}^{-1}$$

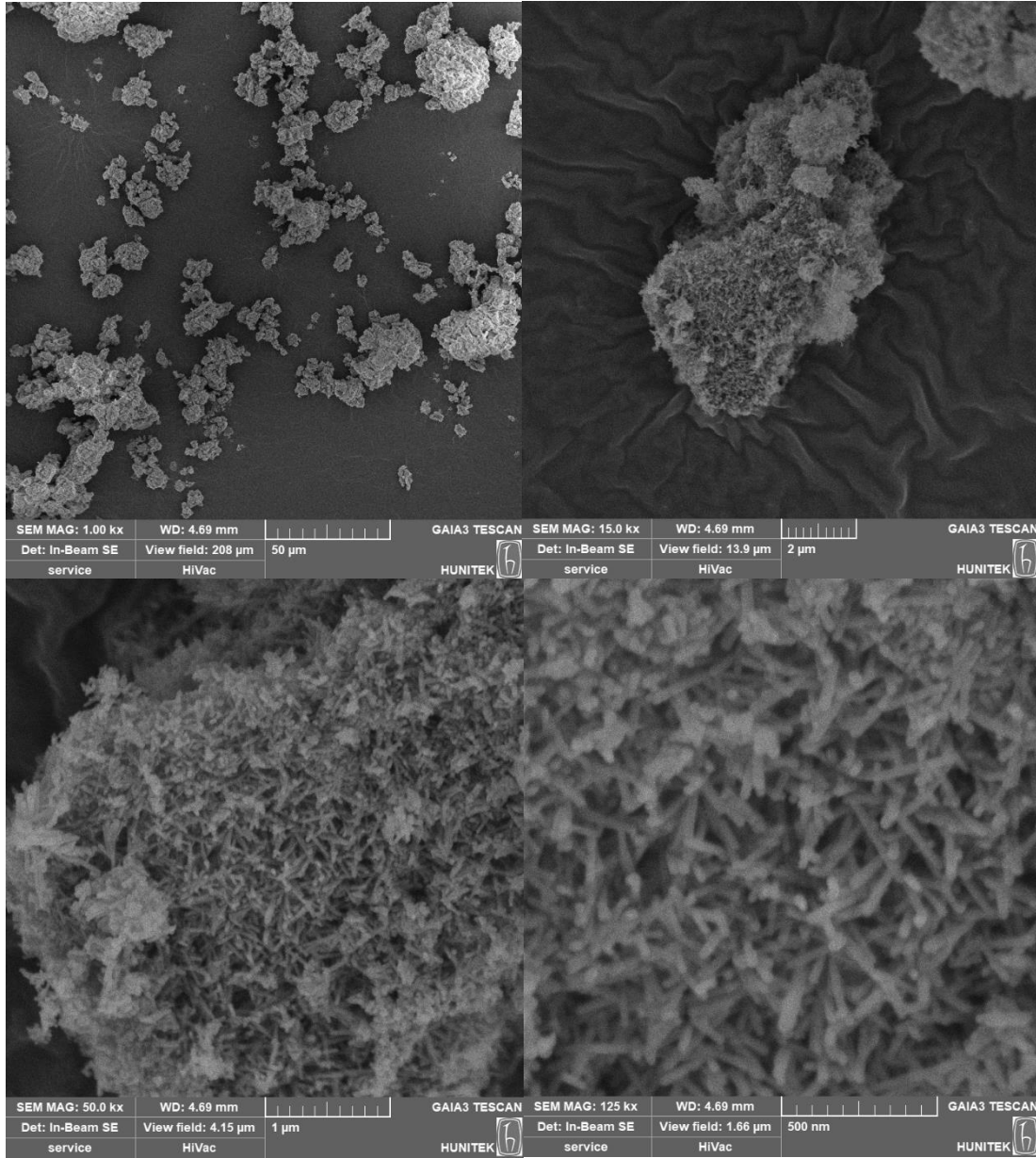
$$\delta \text{CO}_3^{2-} : 874 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{asPO}_4^{3-}} : 1007\text{-}1096 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{s}} \text{PO}_4^{3-} : 962 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{PO}_4^{3-} : 561, 602 \text{ cm}^{-1}$$

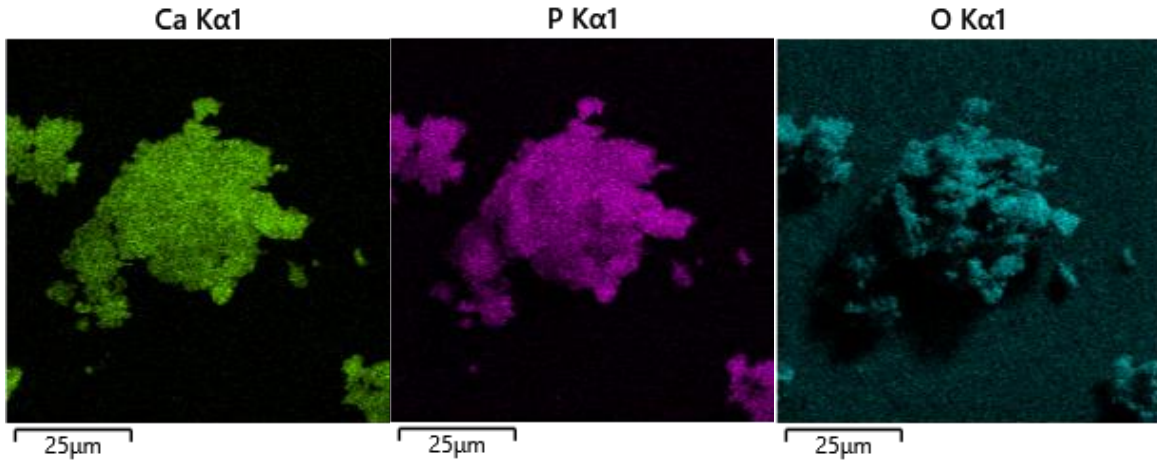
4.3.3. SEM Analizi



Şekil 4.15. Nano/Mikro-HA (2:1)'in SEM görüntüleri.

Şekil 4.15'te Nano/Mikro-HA (2:1) ait SEM görüntüleri incelendiğinde morfolojik yapının nano ve mikro boyutlardaki hidroksiapatit tanecikleri içerdiği ve rod tipi yapıda olduğu görülmektedir.

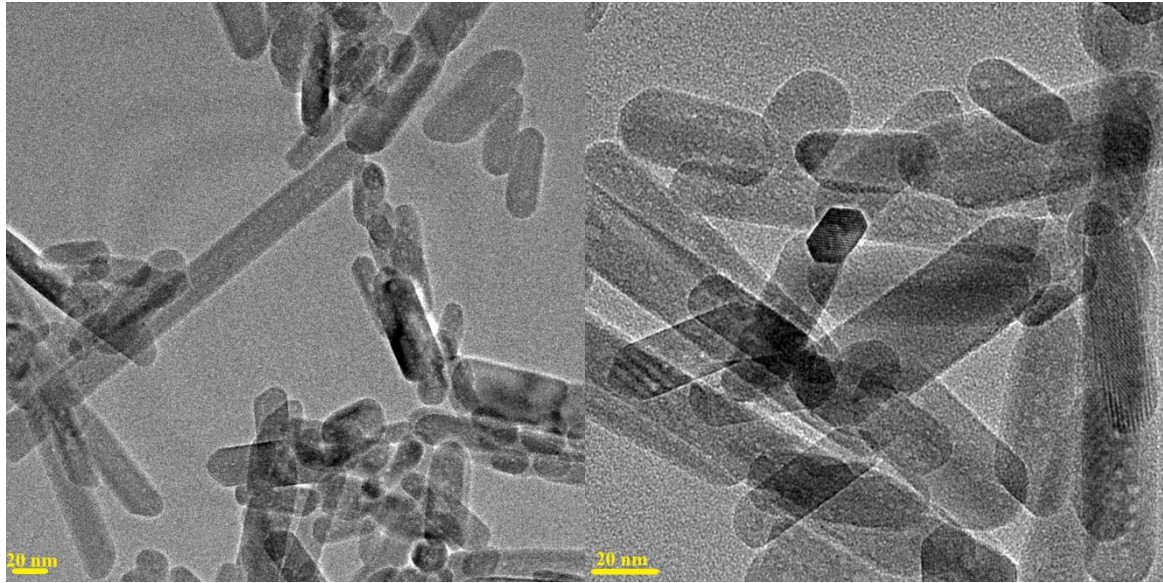
4.3.3.1 EDS Analizi



Şekil 4.16. Nano/Mikro-HA (2:1)'in EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.16'daki SEM-EDS haritalandırma tekniğine göre Nano/Mikro-HA (2:1)'in analizi incelendiğinde yapıdaki elementlerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

4.3.4. TEM Analizi



Şekil 4.17. Nano/Mikro-HA (2:1)'in TEM görüntüleri.

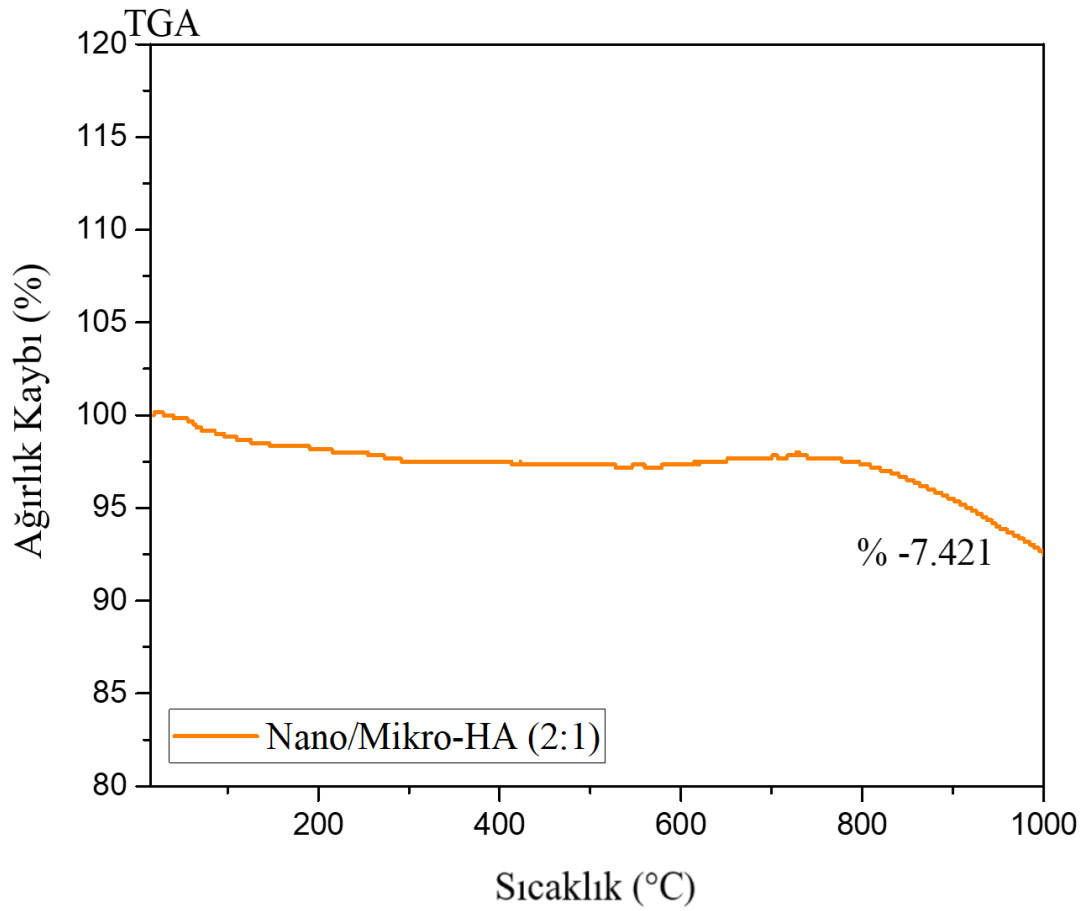
Şekil 4.17'de Nano/Mikro-HA (2:1)'in TEM görüntüleri görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde mikro yapının küçülerek nano yapıyla etkileşime girdiği ve kompozit yapının oluştuğu anlaşılmaktadır.

4.3.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.5. Nano/Mikro-HA (2:1)'in EDS Analizi.

	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	37.89	22.07
P	17.96	13.53
O	44.13	64.38

4.3.5. TGA Analizi

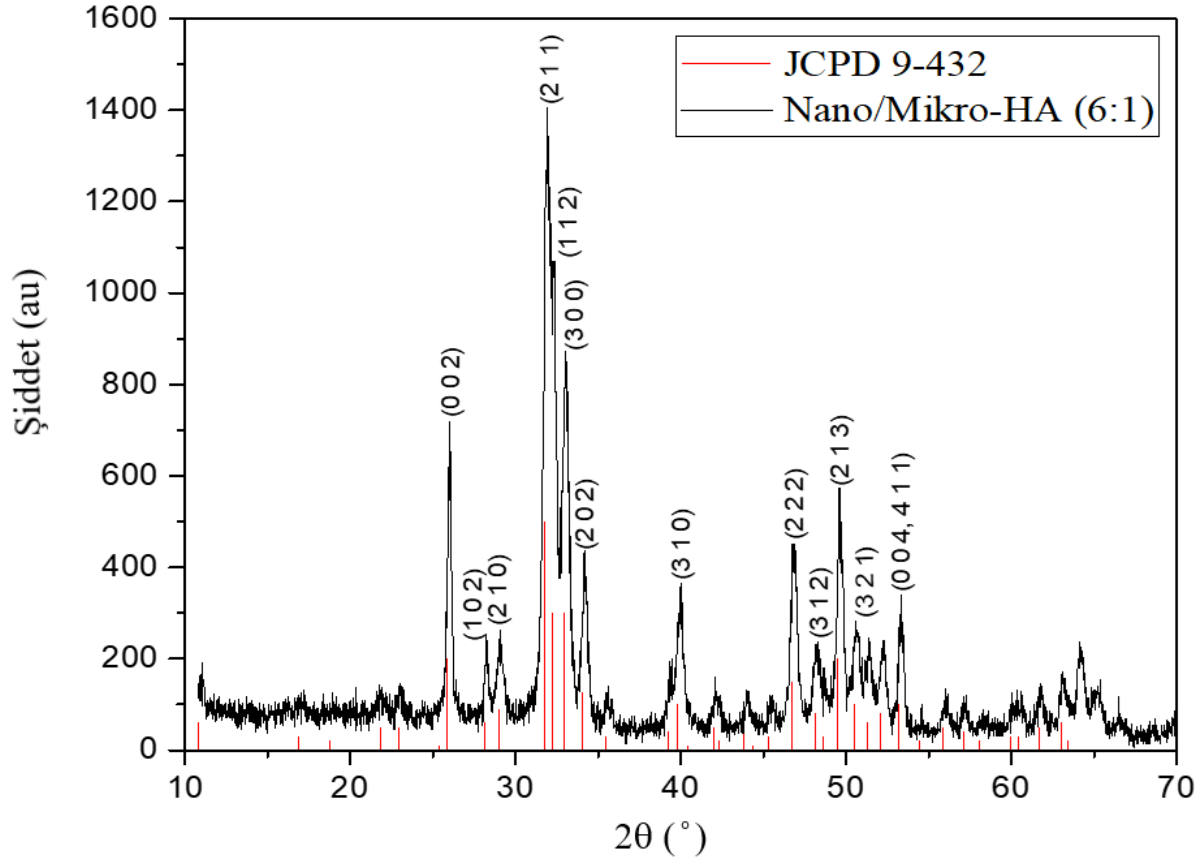


Şekil 4.18. Nano/Mikro-HA (2:1)'in TGA eğrisi.

Şekil 4.18'de Nano/Mikro-HA (2:1)'in TGA eğrisi görülmektedir. Yapıdaki %7.421'lik ağırlık kaybı yapının yüzey ve gözeneklerinde adsorplanan H₂O moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

4.4. Nano/Mikro-HA (6:1) Karakterizasyonu

4.4.1. XRD Analizi

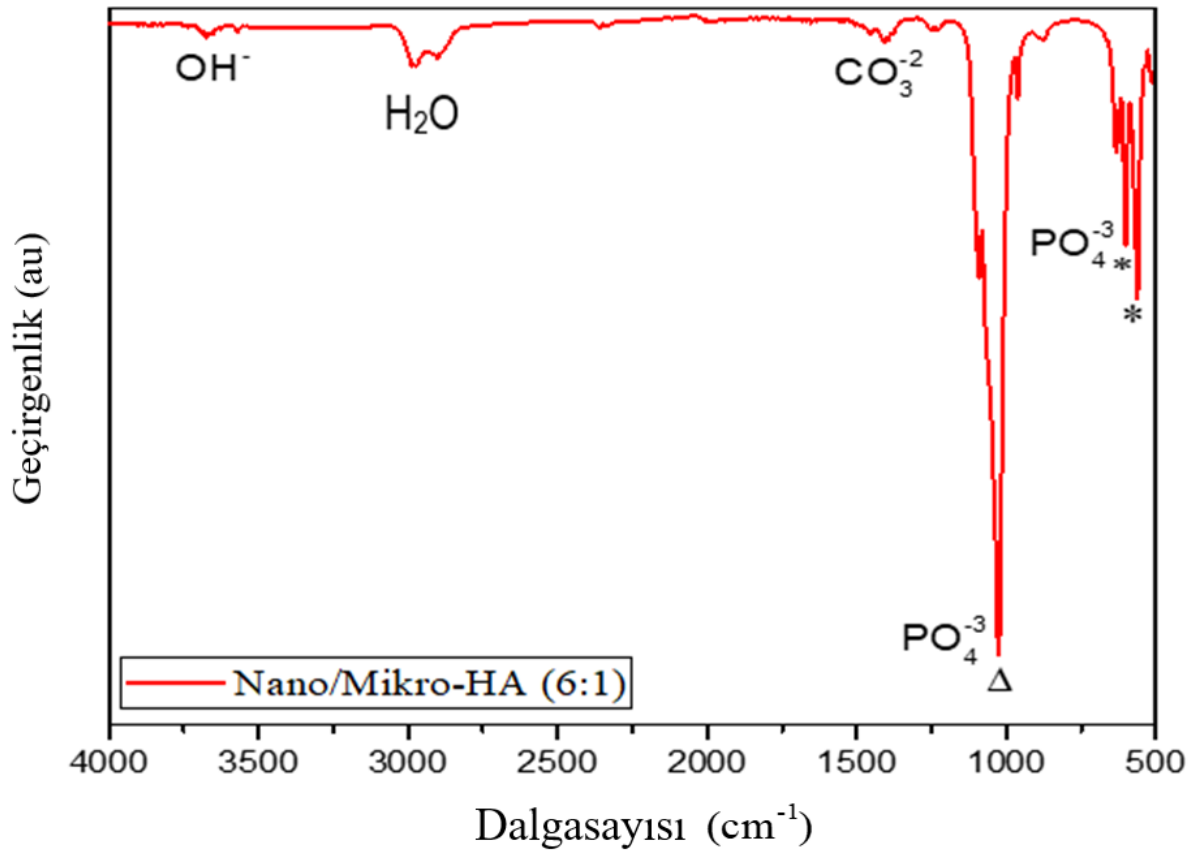


Şekil 4.19. Nano/Mikro-HA (6:1)'in XRD deseni.

Sentezlenen Nano/Mikro-Hidroksiapatit (6:1)'in XRD deseni Şekil 4.19'da görülmektedir. Hidroksiapatitin %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Şekil 4.19'daki Nano/Mikro-HA (6:1)'in XRD desenleri ile JCPDS 9-432 numaralı karakteristik pikleri uyum göstermektedir.

Şekil 4.19'daki XRD verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 105.93 Å bulundu.

4.4.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.20. Nano/Mikro-HA (6:1)'in FT-IR spektrumu.

Şekil 4.20'de Nano/Mikro-HA (6:1)'in FT-IR spektrumu görülmektedir. Bu spektruma ait karakteristik pikler aşağıdaki gibidir.

$$\gamma_{\text{S}} \text{OH}^- : 3571-3675 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}} \text{H}_2\text{O} : 2898-2983 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{H}_2\text{O} : 1637 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}} \text{CO}_3^{-2} : 1403-1456 \text{ cm}^{-1}$$

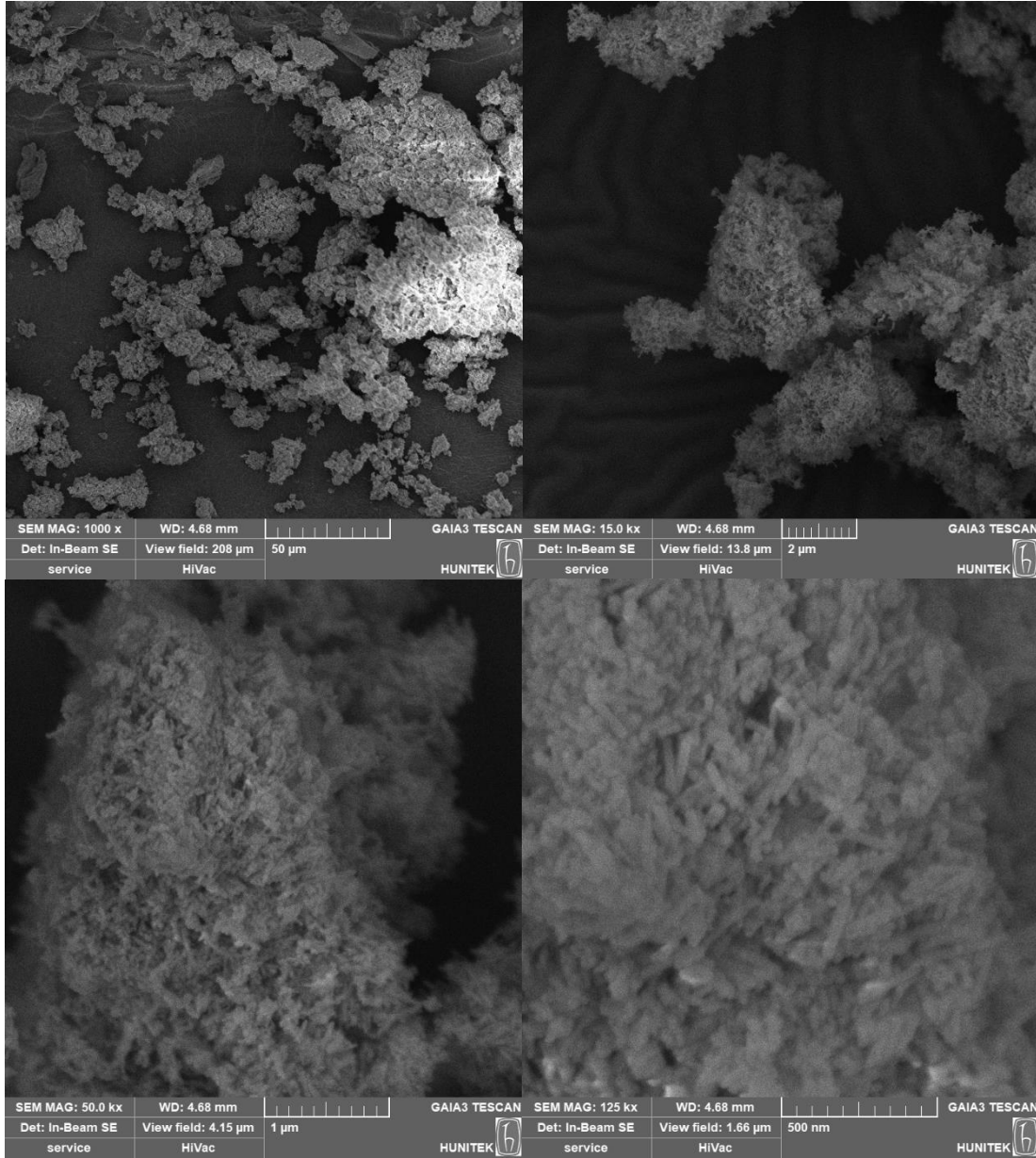
$$\delta \text{CO}_3^{-2} : 879 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}} \text{PO}_4^{-3} : 1007-1094 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{S}} \text{PO}_4^{-3} : 963 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{PO}_4^{-3} : 562, 602 \text{ cm}^{-1}$$

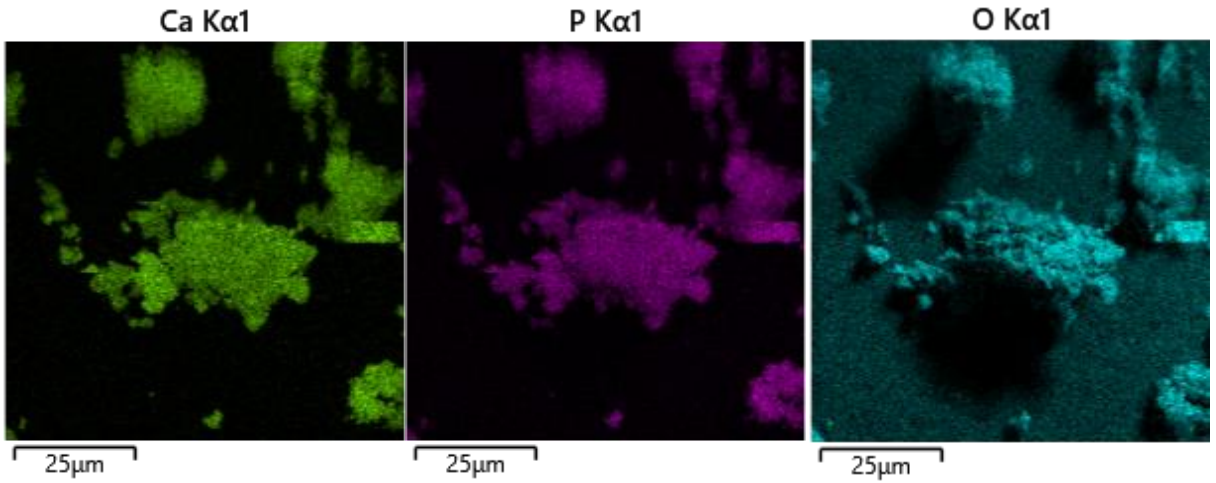
4.4.3. SEM Analizi



Şekil 4.21. Nano/Mikro-HA (6:1)'in SEM görüntüleri.

Şekil 4.21'de Nano/Mikro-HA (6:1)'e ait SEM görüntüleri görülmektedir. Nano-HA ve Mikro-HA ile karşılaştırıldığında farklı boyutlarda rod tipi morfolojiye sahip olduğu, Nano/Mikro-HA (2:1) ile karşılaştırıldığında ise daha yoğun bir aglomerasyon oluşumu gerçekleştiği görülmektedir.

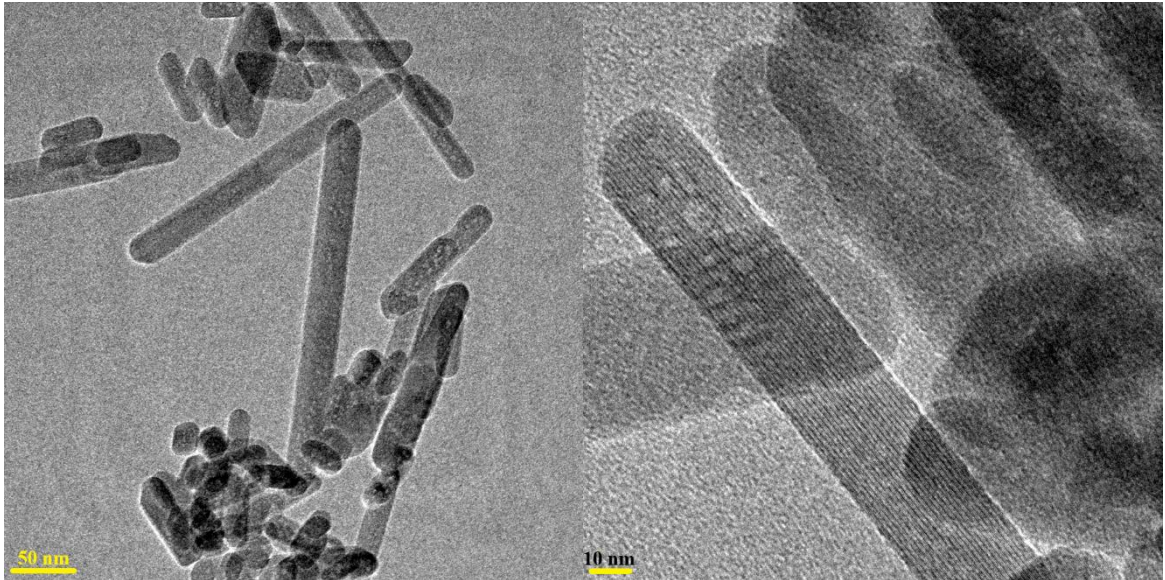
4.4.3.1 EDS Analizi



Şekil 4.22. Nano/Mikro-HA (6:1)'in EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.22'de Nano/Mikro-HA (6:1)'e ait SEM-EDS haritalandırma görüntüleri görülmektedir. Nano/Mikro-HA (6:1) yapısındaki elementlerin homojen şekilde dağıldığı ve sentezin başarıyla gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

4.4.4. TEM Analizi



Şekil 4.23. Nano/Mikro-HA (6:1)'in TEM görüntüleri.

Şekil 4.23'te Nano/Mikro-HA (6:1)'e ait TEM görüntüleri incelendiğinde nano yapıların mikro yapılarla etkileşerek mikro yapıların küçüldüğü görülmektedir. Bu etkileşim sonucunda kompozit malzemenin oluştuğu anlaşılmaktadır.

4.4.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.6. Nano/Mikro-HA (6:1)'in EDS Analizi.

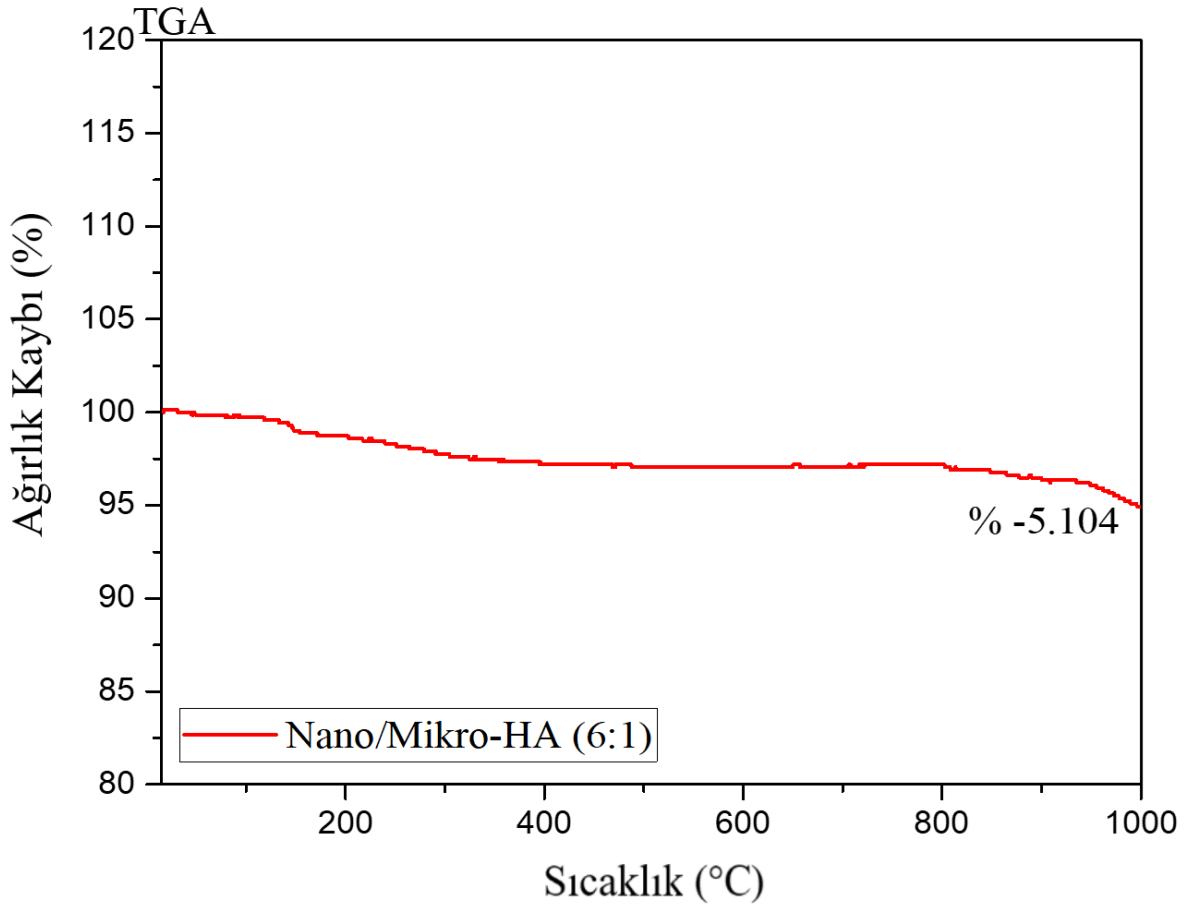
	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	46.95	31.60
P	23.56	20.52
O	27.05	45.61

4.4.5. BET Analizi

Tablo 4.7. Nano/Mikro-HA (6:1)'in BET analizi.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Nano/Mikro-HA (6:1)	38.49	36.29	0.3492

4.4.6. TGA Analizi

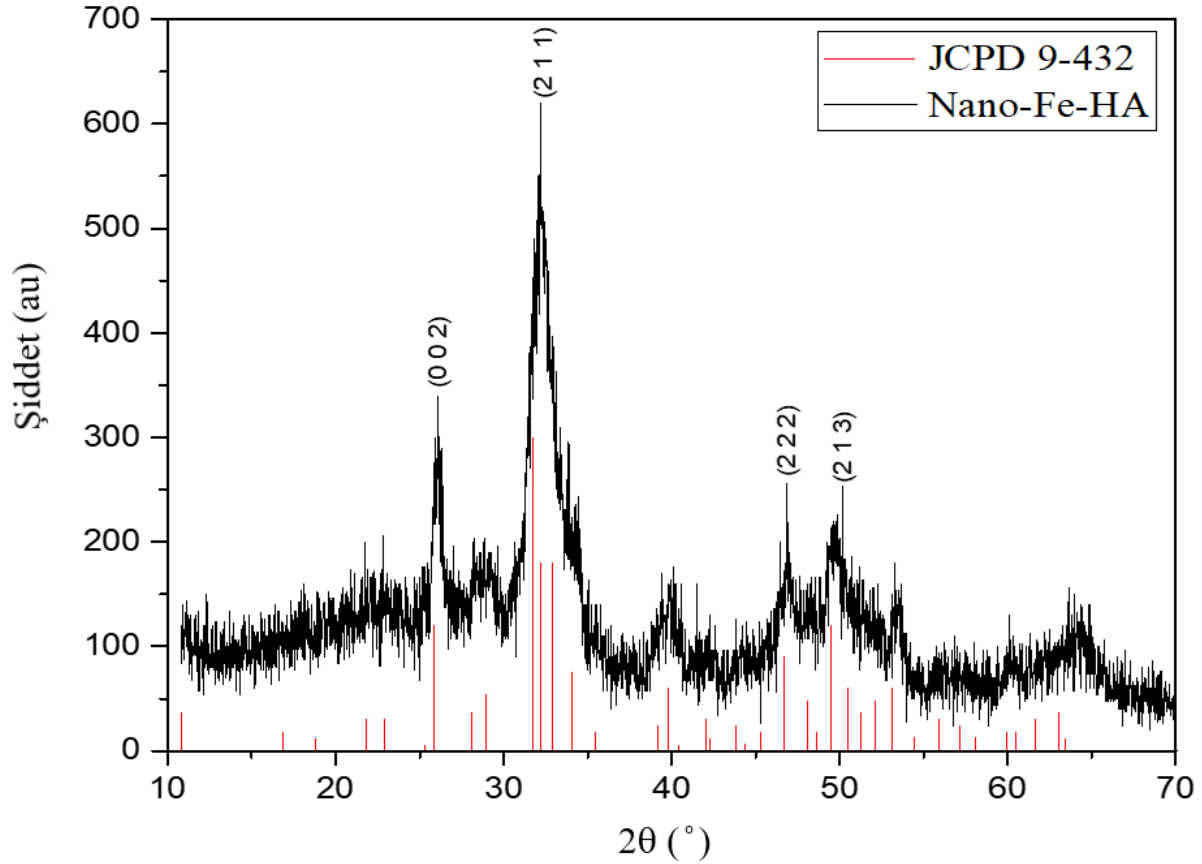


Şekil 4.24. Nano/Mikro-HA (6:1)'in TGA eğrisi.

Şekil 4.24'te Nano/Mikro-HA (6:1)'e ait TGA eğrisi görülmektedir. %5.104'lük ağırlık kaybı Nano/Mikro-HA (6:1) yapısının yüzeyinde ve porlarında bulunan H₂O moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır.

4.5. Nano-Fe-HA Karakterizasyonu

4.5.1. XRD Analizi

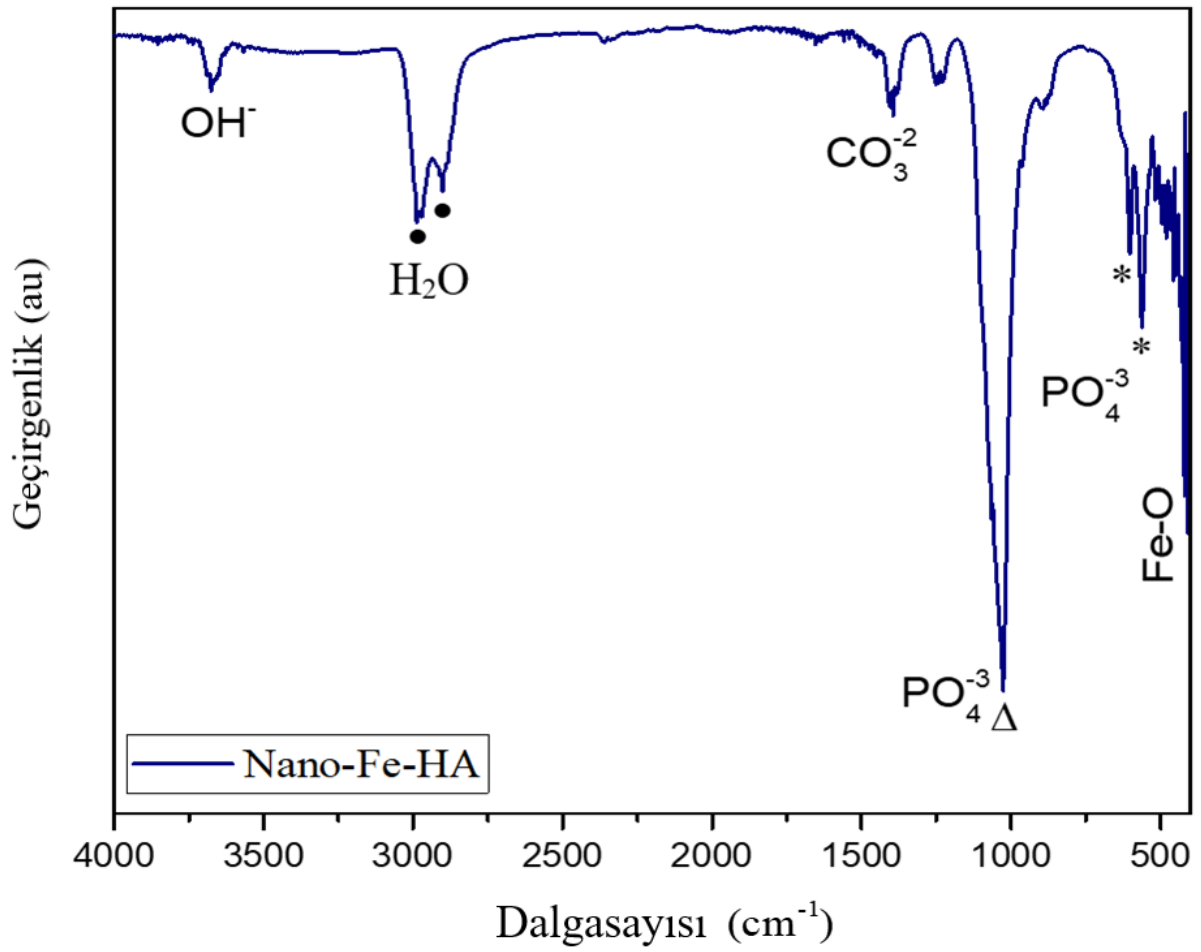


Şekil 4.25. Nano-Fe-HA XRD deseni.

Sentezlenen nano demir-hidroksiapatitin XRD deseni Şekil 4.25'te görülmektedir. %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Şekil 4.25'teki XRD desenleri sağa kaymıştır fakat bu değer hidroksiapatit için kayma değeri (0.05) sınırının altındadır. Bu sebeple şekil 4.25'teki XRD desenleri ile JCPDS 9-432 numaralı karakteristik pikleri uyum göstermektedir.

Şekil 4.25'teki XRD verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 59.91 Å bulundu.

4.5.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.26. Nano-Fe-HA'nın FT-IR spektrumu.

Şekil 4.26'da Nano-Fe-HA'nın FT-IR spektrumuna ait karakteristik pikler aşağıdaki gibidir.

$$\gamma_s \text{OH}^- : 3675 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{as} \text{H}_2\text{O} : 2901-2988 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{H}_2\text{O} : 1637 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_s \text{CO}_2 : 2361 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{as} \text{CO}_3^{-2} : 1380-1406 \text{ cm}^{-1}, \delta \text{CO}_3^{-2} : 891 \text{ cm}^{-1}$$

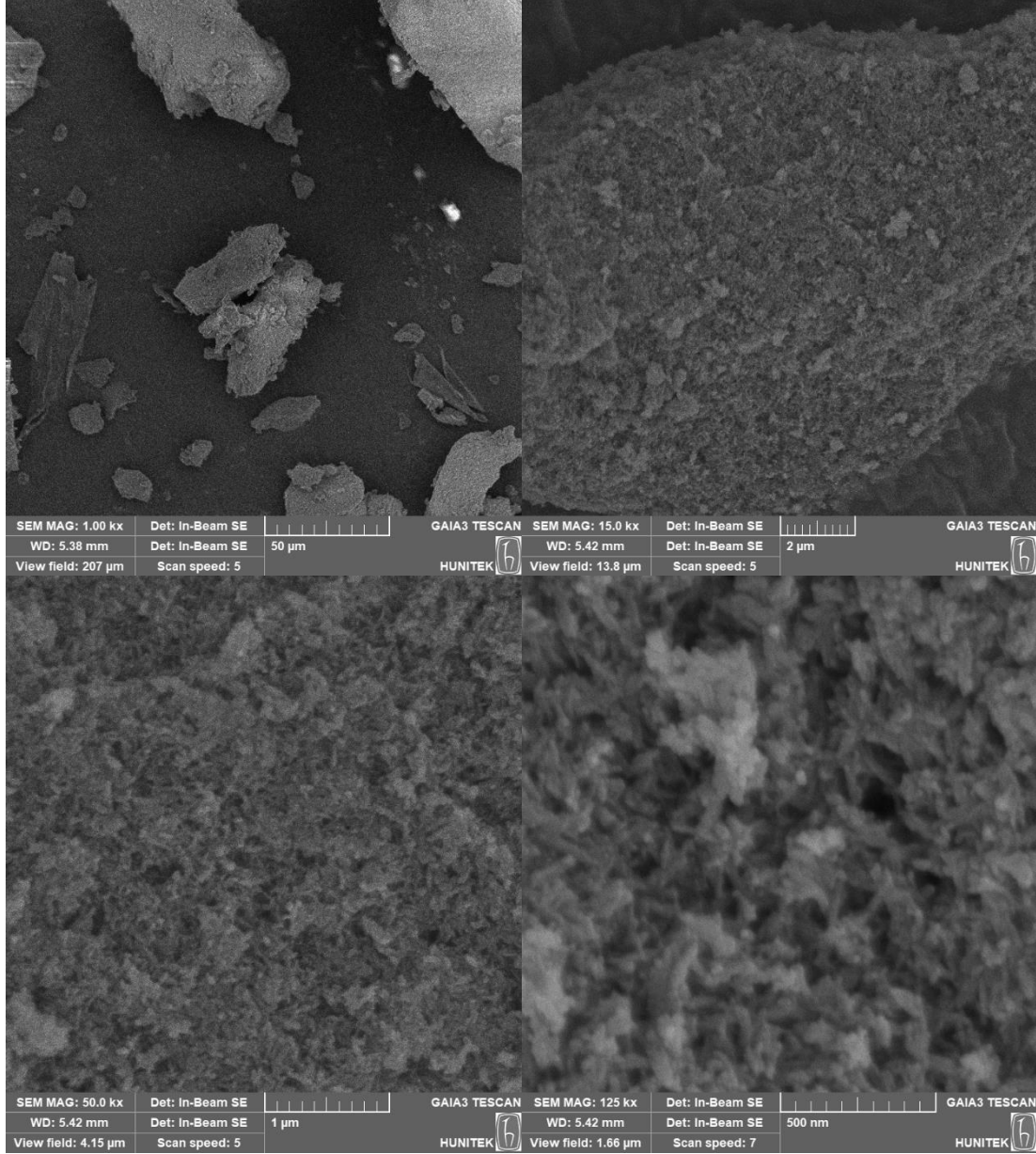
$$\gamma_{as} \text{PO}_4^{-3} : 1007-1083 \text{ cm}^{-1}, \gamma_s \text{PO}_4^{-3} : 964 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{PO}_4^{-3} : 562, 604 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{as} \text{Fe-O} : 407-457 \text{ cm}^{-1}$$

Fe-O bağ gerilmeleri için spesifik olarak 407-457 cm^{-1} piklerinde ve CO_3^{2-} piklerinde artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.2'deki Nano-HA FTIR pikleriyle karşılaştırıldığında CO_3^{2-} piki görülmemekte, 407-457 cm^{-1} piklerindeki şiddet ise daha düşük olduğu görülmektedir. Fe-O bağlarındaki gerilmelerin pikleri literatür bilgisiyle uyum içerisindedir [20, 51].

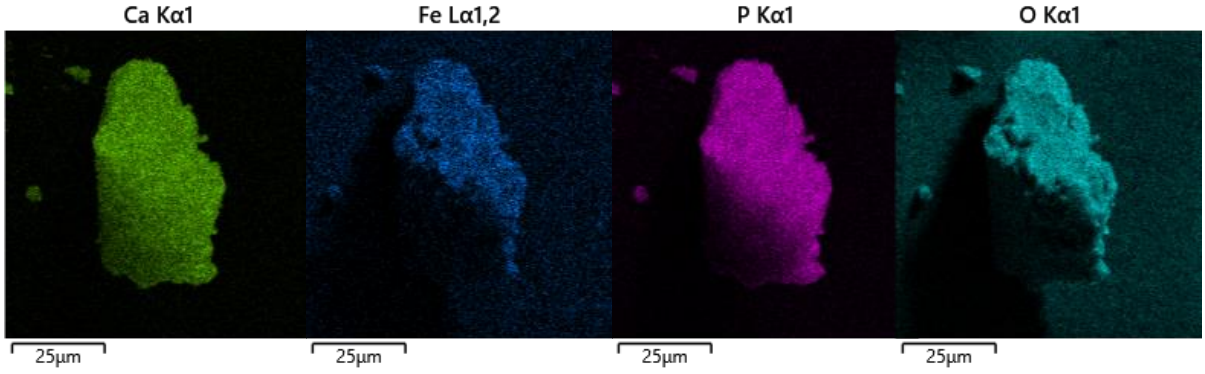
4.5.3. SEM Analizi



Şekil 4.27. Nano-Fe-HA'nın SEM görüntüleri.

Şekil 4.27’de Nano-Fe-HA’nın SEM görüntüleri görülmektedir. Rod tipi morfolojiye sahiptir. Şekil 4.3’teki Nano-HA ile karşılaştırıldığında Fe katkısıyla aglomerasyon artışı görülmektedir.

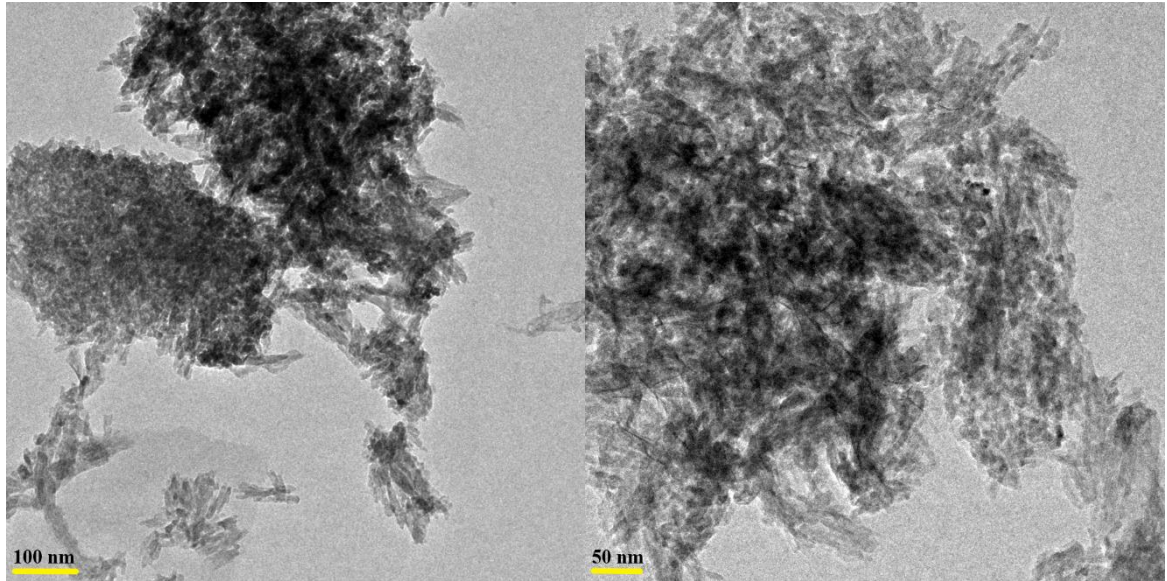
4.5.3.1. EDS Analizi



Şekil 4.28. Nano-Fe-HA’nın EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.28’de SEM-EDS haritalandırma tekniğiyle elde edilen Nano-Fe-HA’nın elementel dağılımı görülmektedir. Yapıda bulunan elementler homojen olarak dağılım gösterdiği ve sentezin başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.

4.5.4. TEM Analizi



Şekil 4.29. Nano-Fe-HA’nın TEM görüntüleri.

Şekil 4.29’da Nano-Fe-HA’nın TEM görüntüleri Şekil 4.5’teki Nano-HA ile karşılaştırıldığında aglomerasyon oluşumunun daha fazla olduğu, bu durumun HA yapısına tutunan Fe elementinden ileri geldiği düşünülmektedir.

4.5.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.8. Nano-Fe-HA’nın EDS analizi.

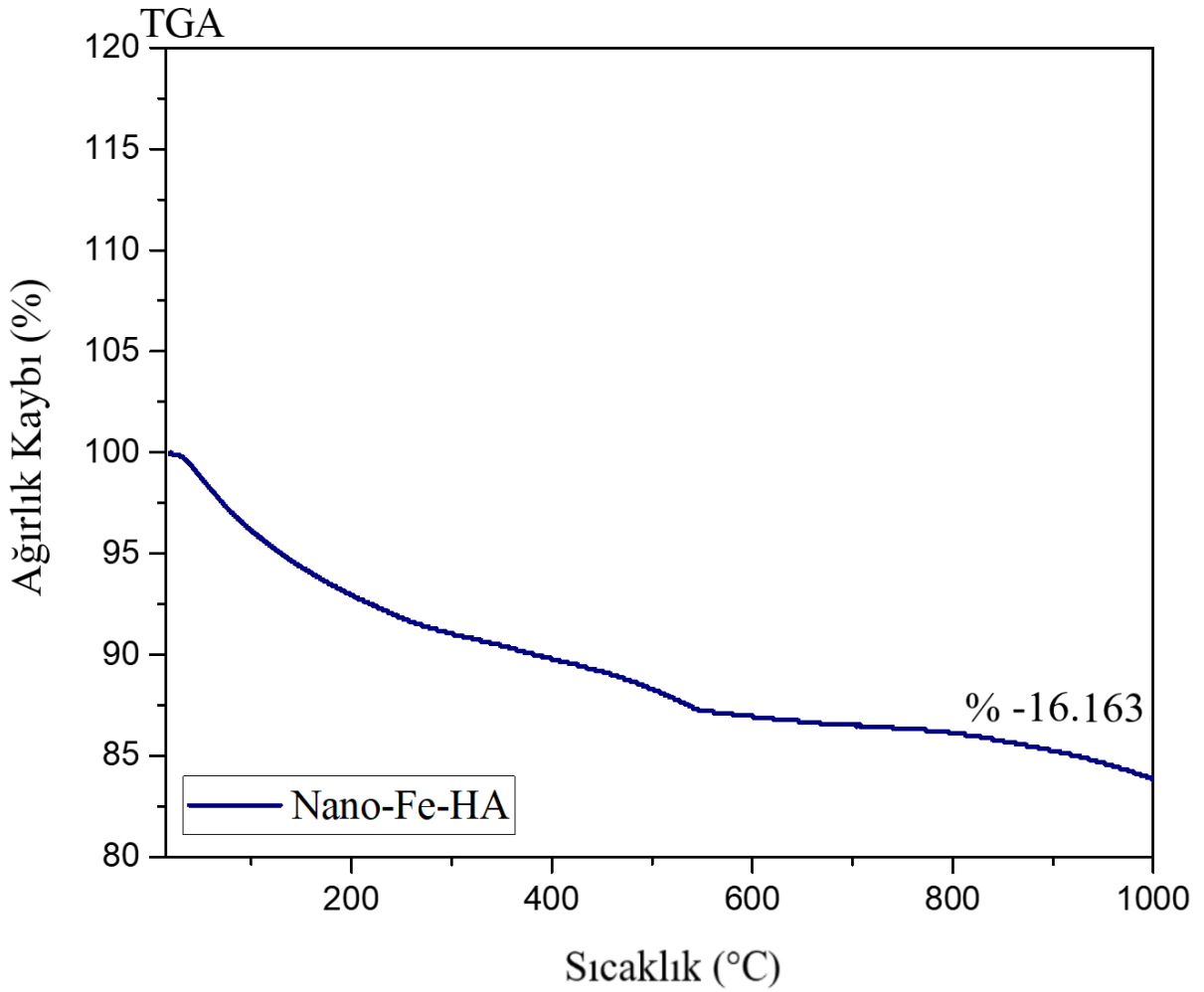
	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	29.13	16.38
Fe	5.24	2.11
P	16.07	11.70
O	49.54	69.79

4.5.5. BET Analizi

Tablo 4.9. Nano-Fe-HA’nın BET analizi.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Nano-Fe-HA	116.02	12.36	0.3585

4.5.6. TGA Analizi

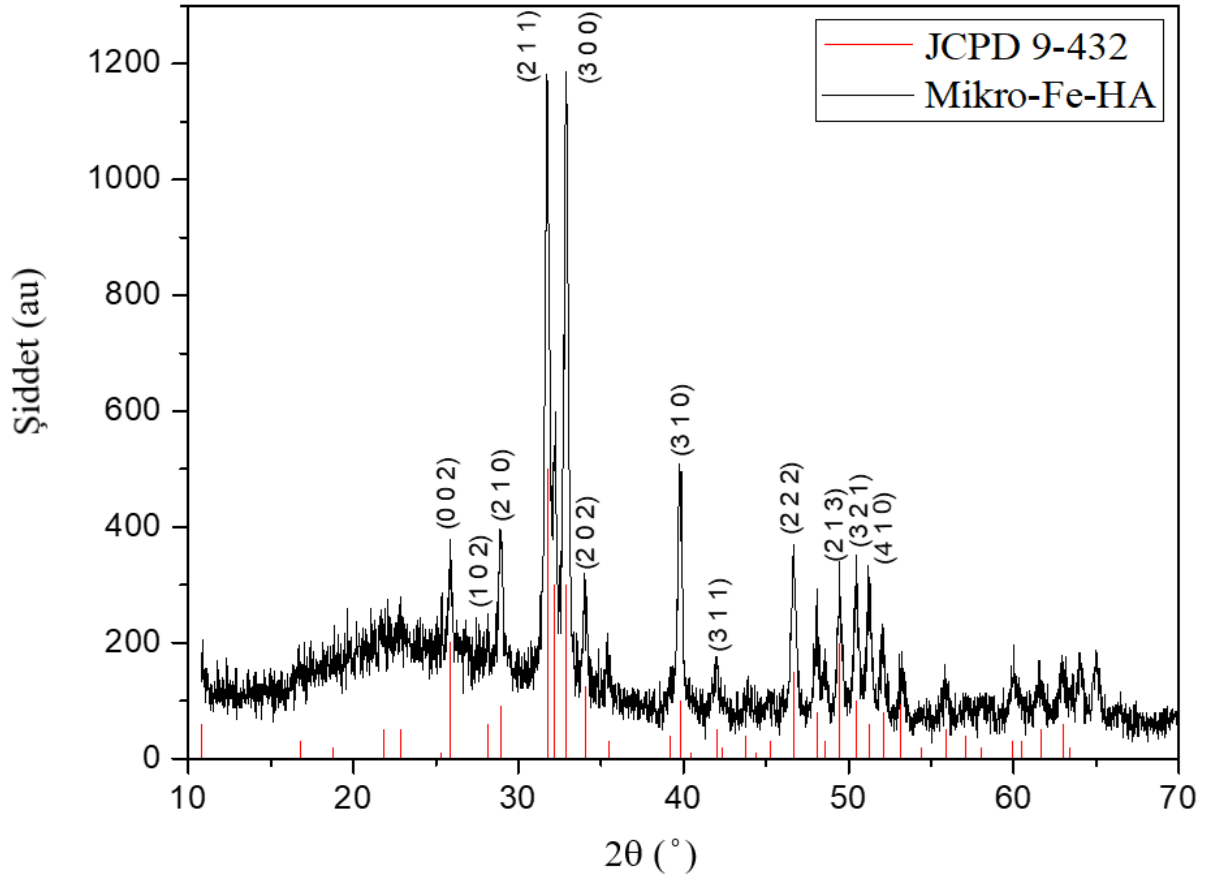


Şekil 4.30. Nano-Fe-HA'nın TGA eğrisi.

Şekil 4.30'da Nano-Fe-HA'nın TGA eğrisi görülmektedir. Analiz sonucunda %16.163'lük ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. HA yapısına ait O atomlarının Fe ile etkileşimi sonucunda HA kristal yapısının zayıflamasına ve yapının dehidroksilasyon sonucunda su kaybının artmasına neden olmaktadır. Bu durum diğer Fe içeren örneklerde de görülmektedir (Şekil 4.36, Şekil 4.42).

4.6. Mikro-Fe-HA Karakterizasyonu

4.6.1. XRD Analizi

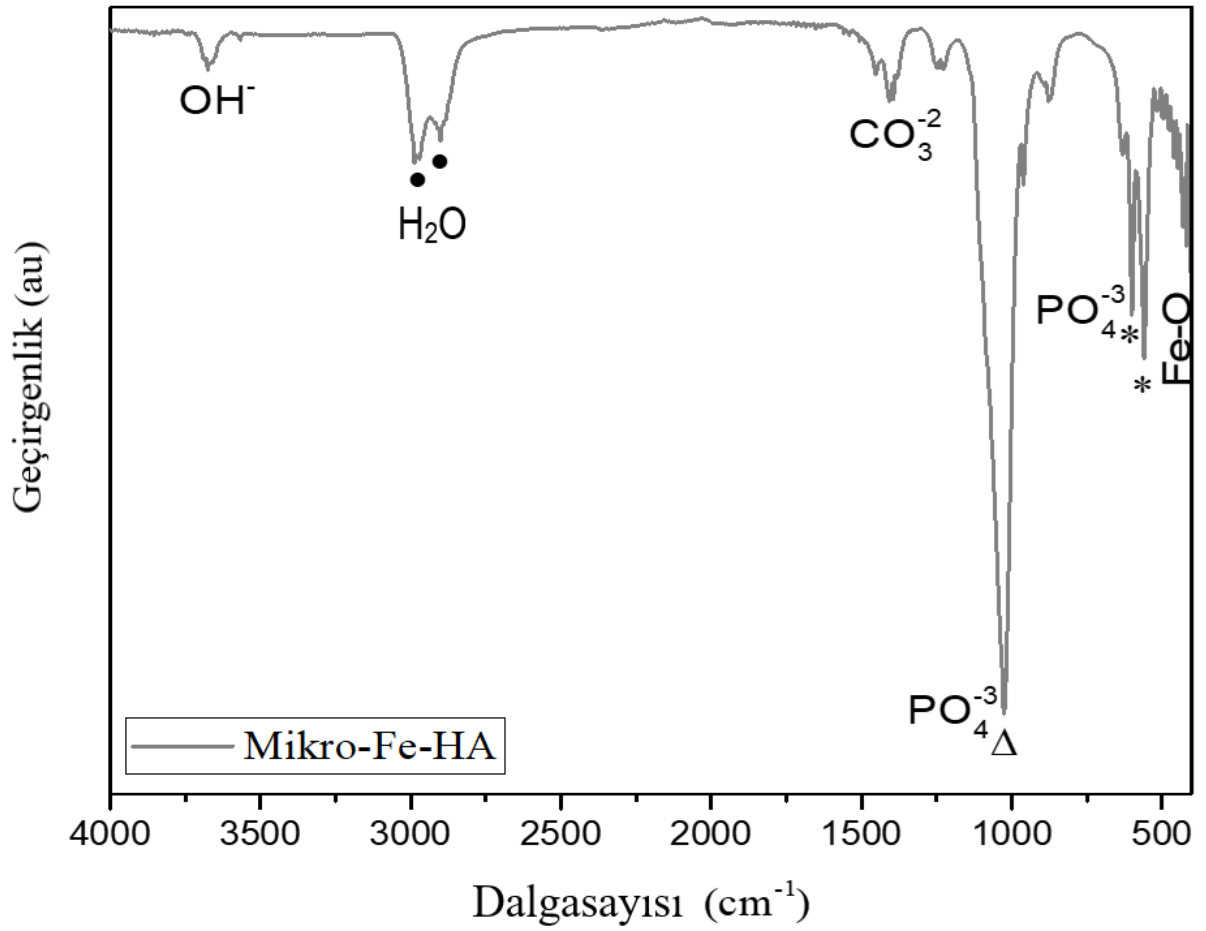


Şekil 4.31. Mikro-Fe-HA'nın XRD deseni.

Sentezlenen mikro demir-hidroksiapatitin XRD deseni Şekil 4.31'de görülmektedir. %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Şekil 4.31'deki XRD desenleri ile JCPDS 9-432 numaralı karakteristik pikleri uyum göstermektedir. Nano-HA ve Nano-Fe-HA için 100'lük piki (2 1 1) olup Mikro-HA için 100'lük piki (3 0 0) yansıması iken Mikro-Fe-HA için 100'lük pik (3 0 0) yansıması olmakla beraber (2 1 1) yansıma pikinin şiddeti 100'lük pike oldukça yakın değerdedir. Ayrıca Mikro-HA'da gözlemlendiği gibi (0 0 2) pikinin şiddeti azalırken (3 1 0) pikinin şiddeti artış göstermiştir.

Şekil 4.31'deki XRD verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 276.09 Å bulundu.

4.6.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.32. Mikro-Fe-HA'nın FT-IR spektrumu.

Şekil 4.32'de Mikro-Fe-HA'nın FT-IR spektrumuna ait karakteristik pikler aşağıdaki gibidir.

$$\gamma_{\text{OH}^-} : 3676 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{asH}_2\text{O}} : 2900-2988 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{H}_2\text{O} : 1653 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{asCO}_3^{2-}} : 1404-1456 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{CO}_3^{2-} : 879 \text{ cm}^{-1}$$

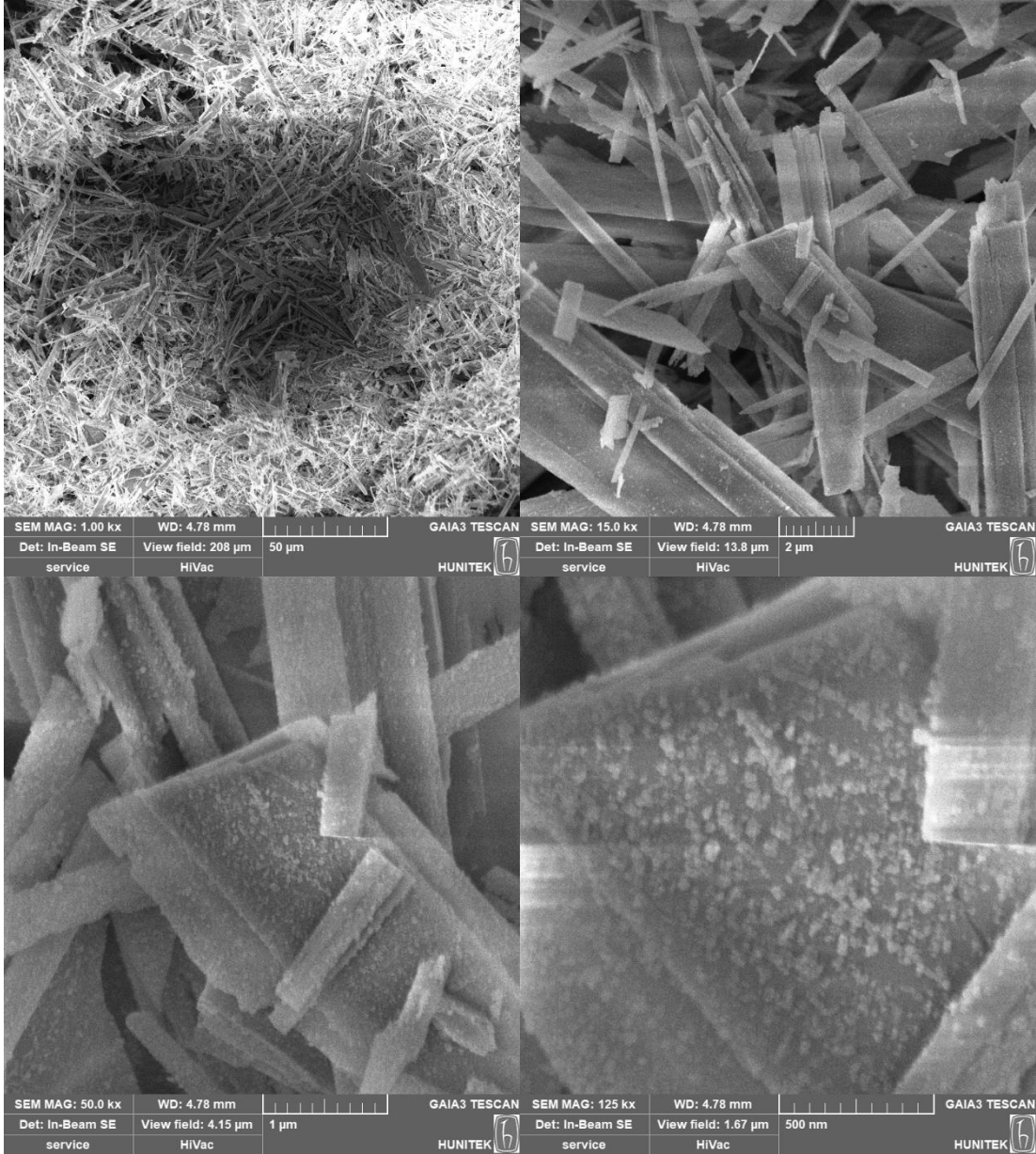
$$\gamma_{\text{asPO}_4^{3-}} : 1004-1060 \text{ cm}^{-1}, \gamma_{\text{sPO}_4^{3-}} : 962 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta \text{PO}_4^{3-} : 560, 601 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{asFe-O}} : 407-457 \text{ cm}^{-1}$$

Fe-O pik gerilmeleri için Şekil 4.8 Mikro-HA IR pikleriyle karşılaştırıldığında spesifik olarak $407-457\text{ cm}^{-1}$ piklerinde ve CO_3^{-2} piklerinde artış gözlemlenmiştir. $1220-1250\text{ cm}^{-1}$ oluşan piklerin karbonata O-C-O gerilmeleri olduğu düşünülmektedir.

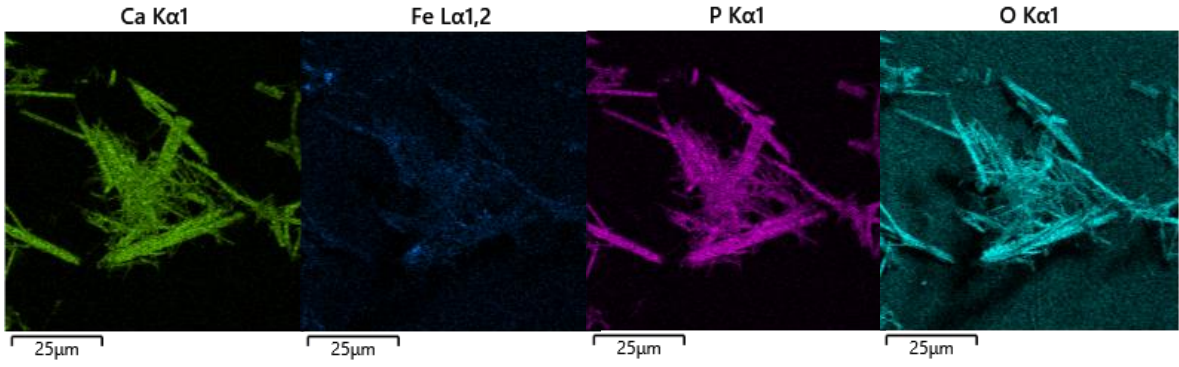
4.6.3. SEM Analizi



Şekil 4.33. Mikro-Fe-HA'nın SEM görüntüleri.

Şekil 4.33'te Mikro-Fe-HA'ya ait SEM görüntüleri incelendiğinde mikro levha yapının olduğu görülmektedir.

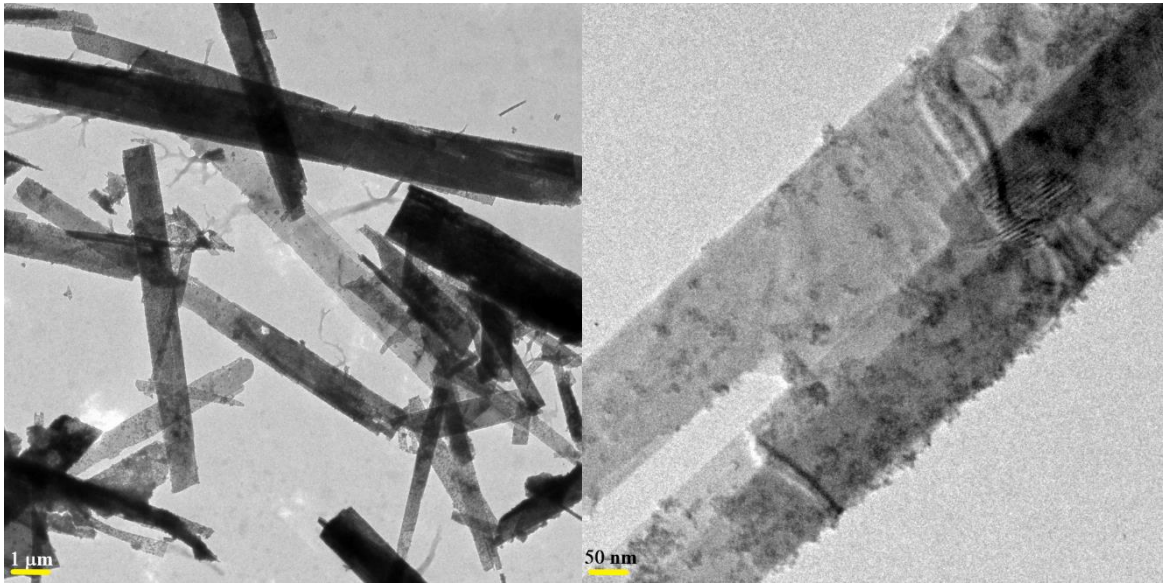
4.6.3.1. EDS Analizi



Şekil 4.34. Mikro-Fe-HA'nın EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.34'de Mikro-Fe-HA'nın SEM-EDS haritalandırma görüntüleri incelendiğinde yapı içerisindeki elementlerin homojen dağılıma sahip olduğu görülmektedir.

4.6.4. TEM Analizi



Şekil 4.35. Mikro-Fe-HA'nın TEM görüntüleri.

Şekil 4.35'te Mikro-Fe-HA'nın TEM görüntüleri görülmektedir. Farklı boyutlarda mikro yapılar oluşmuştur.

4.6.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.10. Mikro-Fe-HA'nın EDS Analizi.

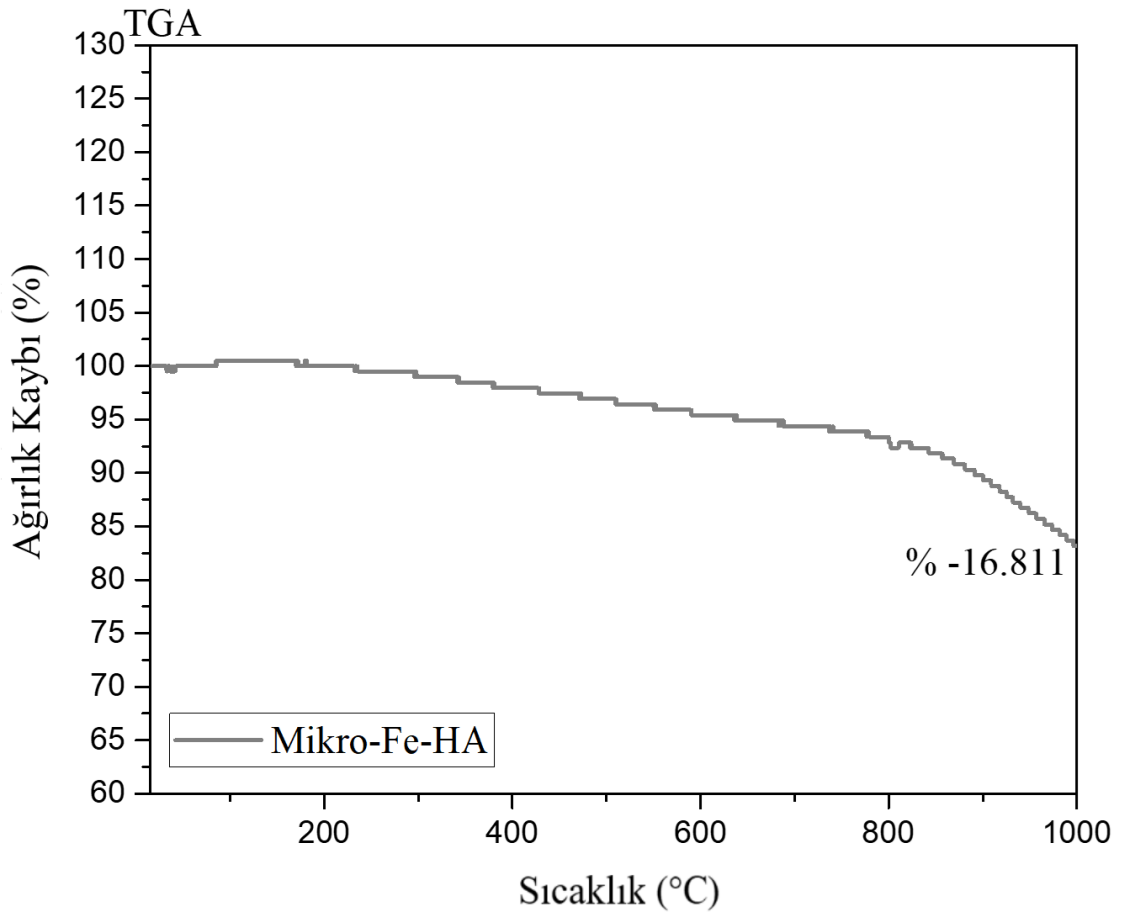
	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	52.35	37.32
Fe	1.51	0.77
P	23.71	21.87
O	22.41	40.02

4.6.5. BET Analizi

Tablo 4.11. Mikro-Fe-HA'nın BET analizi.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Mikro-Fe-HA	2.2525	0	0

4.6.6. TGA Analizi

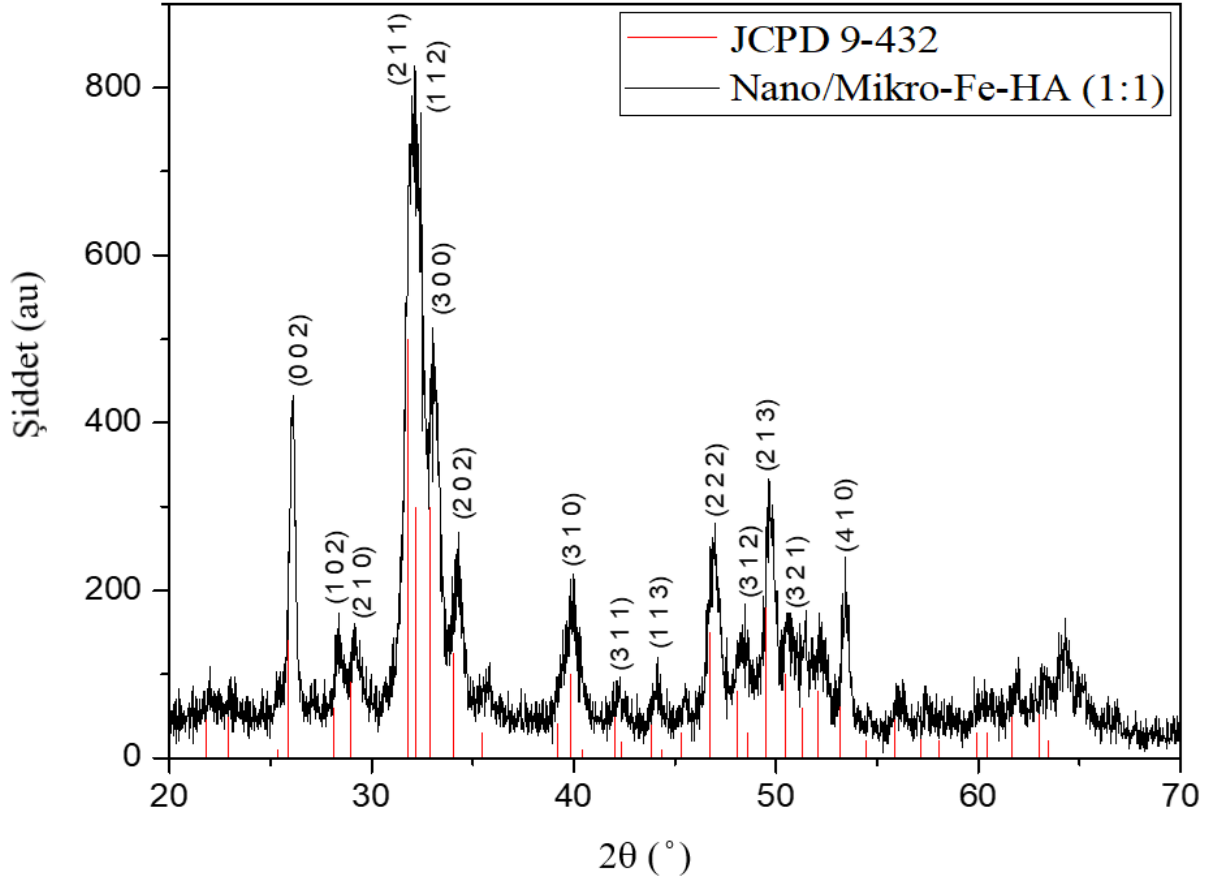


Şekil 4.36. Mikro-Fe-HA'nın TGA eğrisi.

Hidroksiapatit yapılarına Fe eklendiğinde Şekil 4.32'deki FTIR spektrumundan da görüleceği üzere O atomları ile bağlanma meydana gelmektedir. HA yapısı elmastan sonra bilinen en sert malzemelerdendir ve HA yapısına ait O atomlarının Fe ile etkileşimi sonucunda HA kristal yapısının zayıflamasına ve 800°C üzerinde yapının dehidroksilasyon sonucunda su kaybının artmasına neden olmaktadır. Bu durum diğer Fe içeren örneklerde de görülmektedir (Şekil 4.30, Şekil 4.42).

4.7. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1) Karakterizasyonu

4.7.1. XRD Analizi

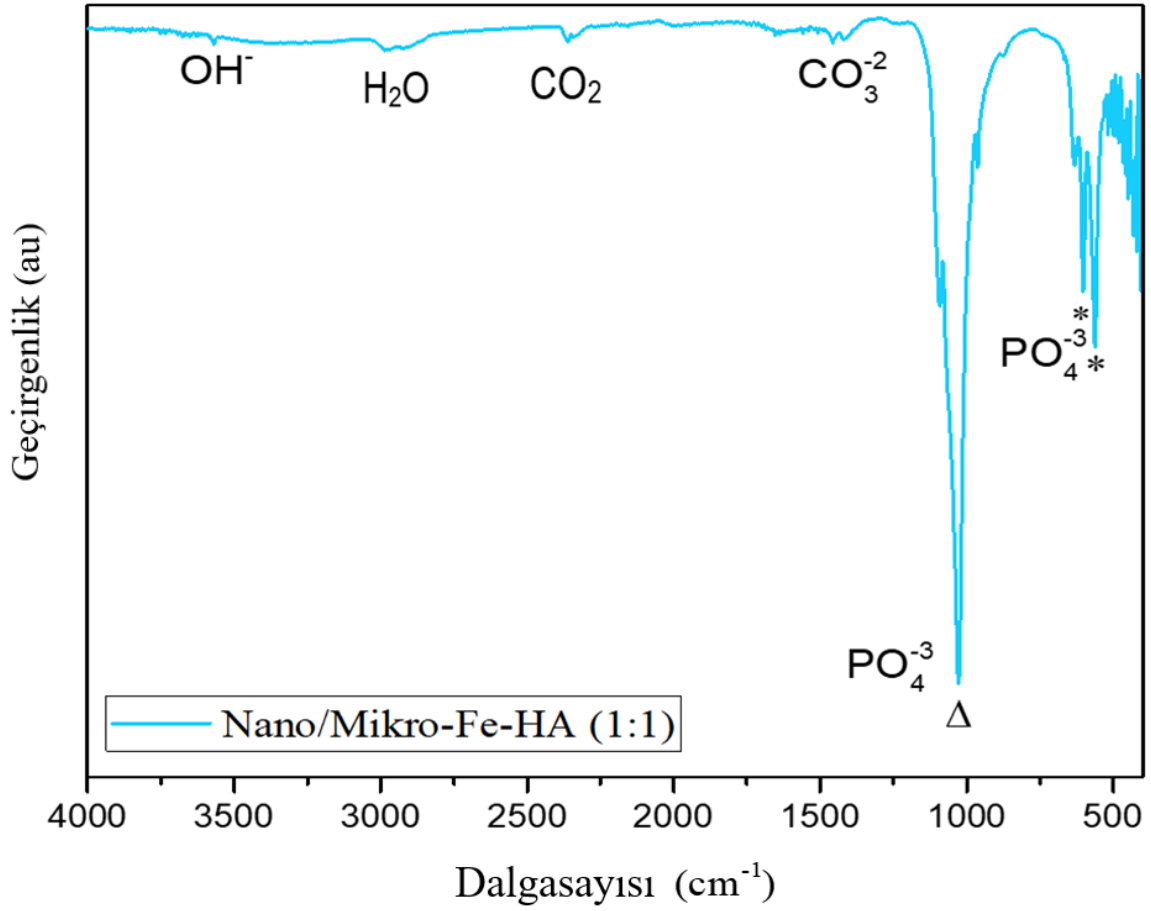


Şekil 4.37. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in XRD deseni.

Sentezlenen nano/mikro demir-hidroksiapatitin XRD deseni Şekil 4.37'de görülmektedir. %10 üzeri kırınım şiddetli piklerin JCPDS 9-432 numaralı referans kartına göre soldan sağa sırasıyla 8.17 (1 0 0), 3.44 (0 0 2), 3.17 (1 0 2), 3.08 (2 1 0), 2.814 (2 1 1), 2.778 (1 1 2), 2.720 (3 0 0), 2.631 (2 0 2), 2.262 (3 1 0), 1.943 (2 2 2), 1.890 (3 1 2), 1.841 (2 1 3), 1.780 (4 1 0), 1.754 (4 0 2, 3 0 3), 1.722 (0 0 4, 4 1 1) şeklindedir. Şekil 4.37'deki XRD desenleri sağa kaymıştır fakat bu değer hidroksiapatit için kayma değeri (0.05) sınırının altındadır. Bu sebeple Şekil 4.37'deki XRD desenleri ile JCPDS 9-432 numaralı karakteristik pikleri uyum göstermektedir.

Şekil 4.37'deki XRD verilerine göre Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak kristal boyutu hesaplandı ve sonuç 87.95 Å bulundu.

4.7.2. FT-IR Analizi



Şekil 4.38. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in FT-IR spektrumu.

Şekil 4.38'de Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in FT-IR spektrumuna ait karakteristik pikleri aşağıdaki gibidir.

$$\gamma_{\text{S}}\text{OH}^- : 3568 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}}\text{H}_2\text{O}: 2901-2988 \text{ cm}^{-1}, \delta \text{H}_2\text{O}: 1637 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{S}} \text{CO}_2: 2362 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}}\text{CO}_3^{-2}: 1411-1455 \text{ cm}^{-1}, \delta \text{CO}_3^{-2}: 891 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}}\text{PO}_4^{-3}: 1002-1092 \text{ cm}^{-1}, \gamma_{\text{S}} \text{PO}_4^{-3}: 962 \text{ cm}^{-1}$$

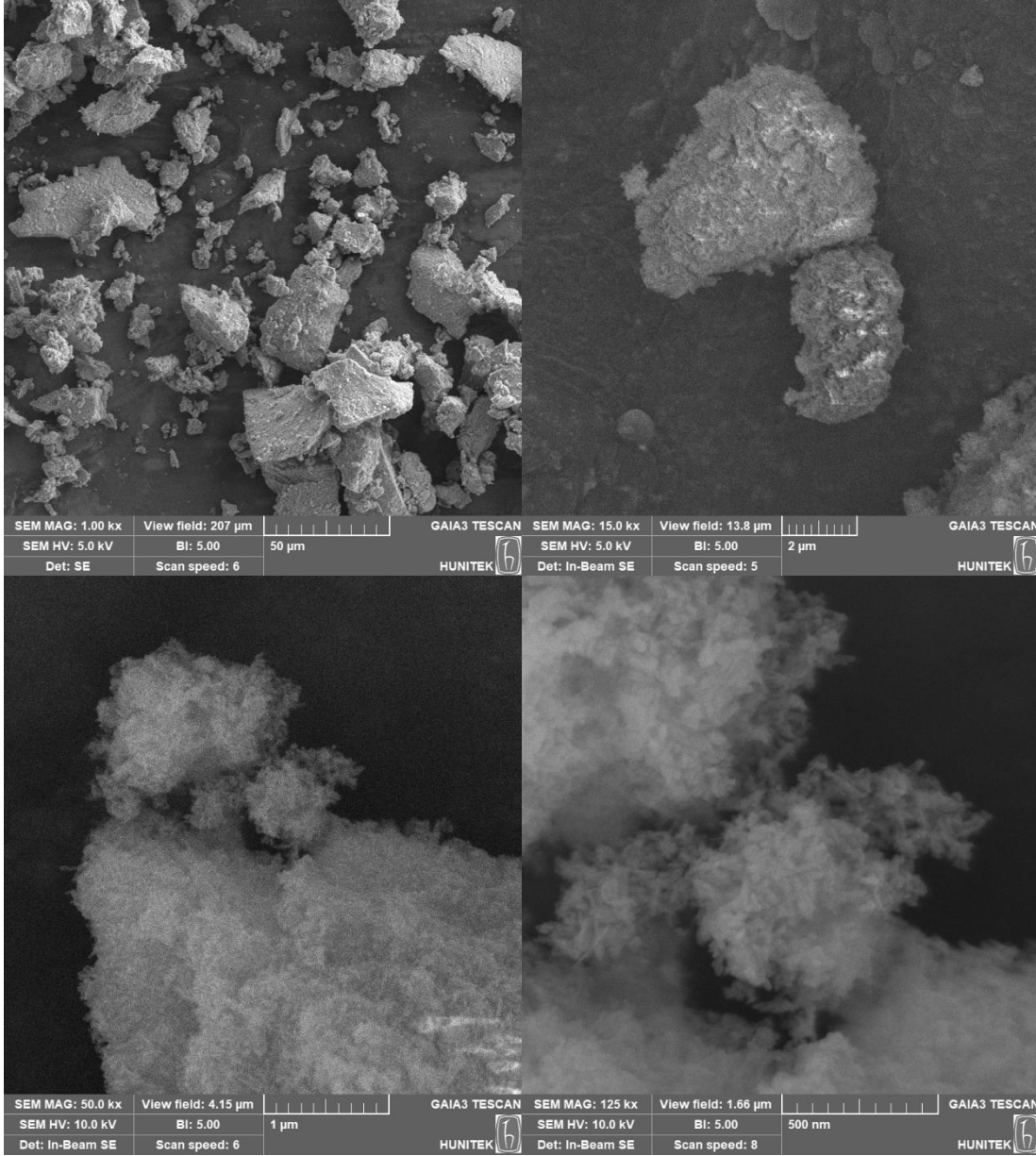
$$\delta \text{PO}_4^{-3}: 562, 603 \text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma_{\text{as}}\text{Fe-O}: 407-457 \text{ cm}^{-1}$$

Fe-O bağ gerilmeleri için spesifik olarak 407-457 cm⁻¹ piklerinde ve CO₃⁻² piklerinde artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.2'deki Nano-HA ve Şekil 4.14'teki Nano/Mikro-HA (2:1) FTIR

pikleriyle karşılaştırıldığında CO_3^{2-} piki görülmemekte, 407-457 cm^{-1} piklerindeki şiddetin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Fe-O bağlarındaki gerilmelerin pikleri literatür bilgisiyle uyum içerisindedir [20, 51]. 2360 cm^{-1} bandında görülen düşük şiddetli pikin CO_2 pikine ait olduğu düşünülmektedir [52].

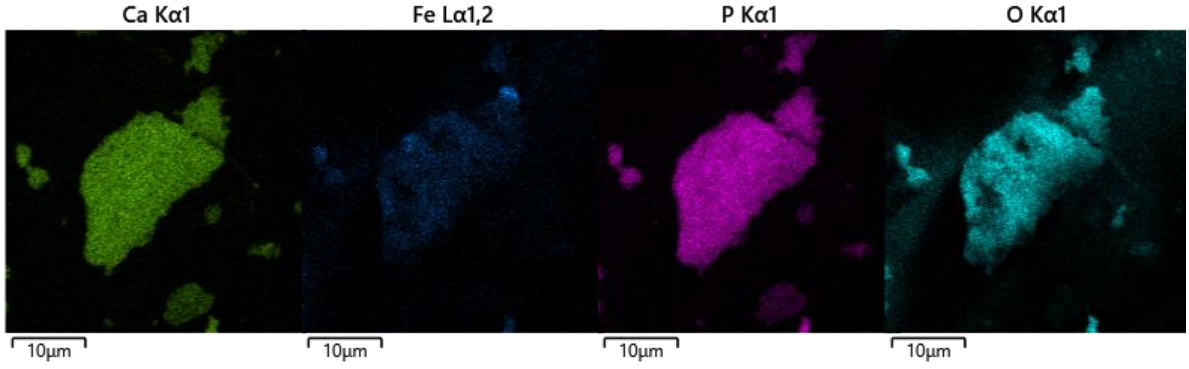
4.7.3. SEM Analizi



Şekil 4.39. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in SEM görüntüleri.

Şekil 4.39'da Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in SEM görüntüleri görülmektedir. Yapının aglomere olduğu ve rod tipi morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

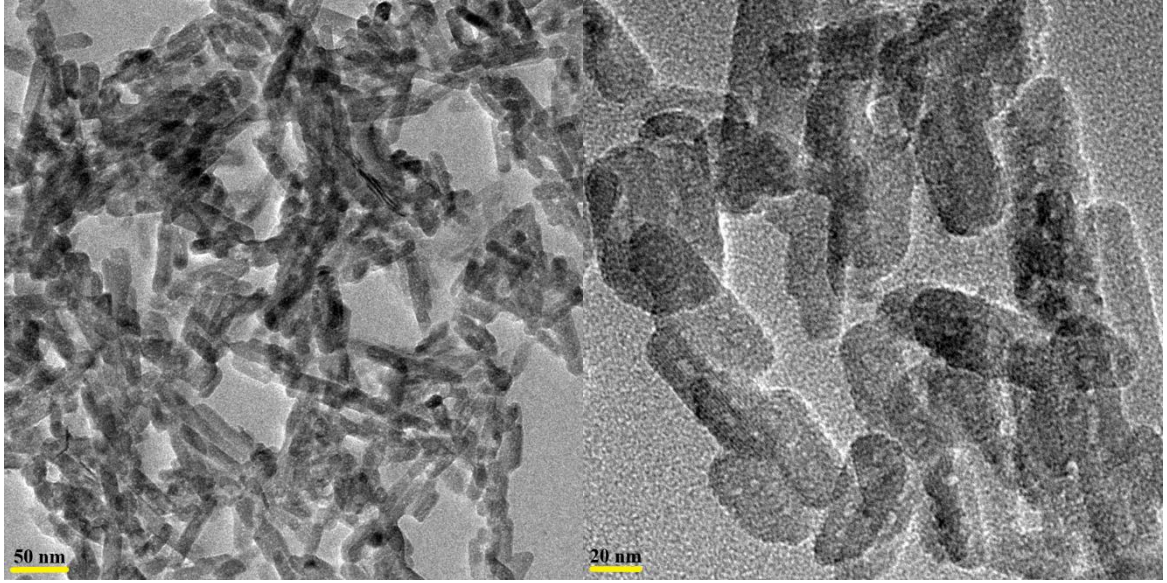
4.7.3.1. EDS Analizi



Şekil 4.40. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in EDS haritalandırma görüntüleri.

Şekil 4.40'taki Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'e ait SEM-EDS görüntüleri incelendiğinde malzemedeki elementlerin homojen olarak dağılımının gerçekleştiği görülmektedir.

4.7.4. TEM Analizi



Şekil 4.41. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in TEM görüntüleri.

Şekil 4.41'de Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'e ait TEM görüntüleri incelendiğinde yapı içerisindeki Nano-Fe-HA ile Mikro-Fe-HA yapılarının etkileşerek mikro yapıların küçüldüğü ve kompozit oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir.

4.7.4.1. EDS Analizi

Tablo 4.12. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in EDS analizi.

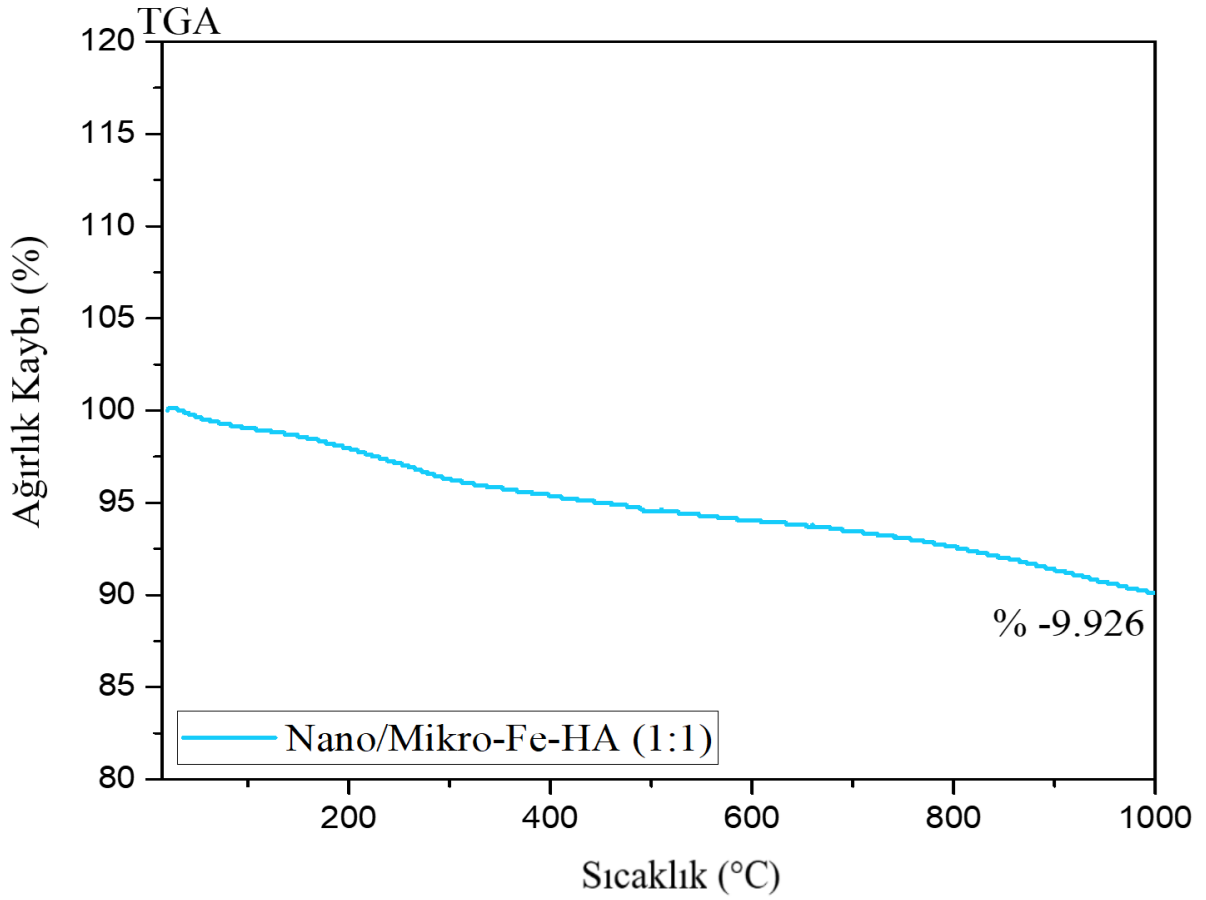
	Elementel Ağırlık (%)	Atomik (%)
Ca	16.81	7.98
Fe	1.88	0.64
P	9.34	5.74
O	71.96	85.63

4.7.5. BET Analizi

Tablo 4.13. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in BET analizi.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)	77.84	13.58	0.2643

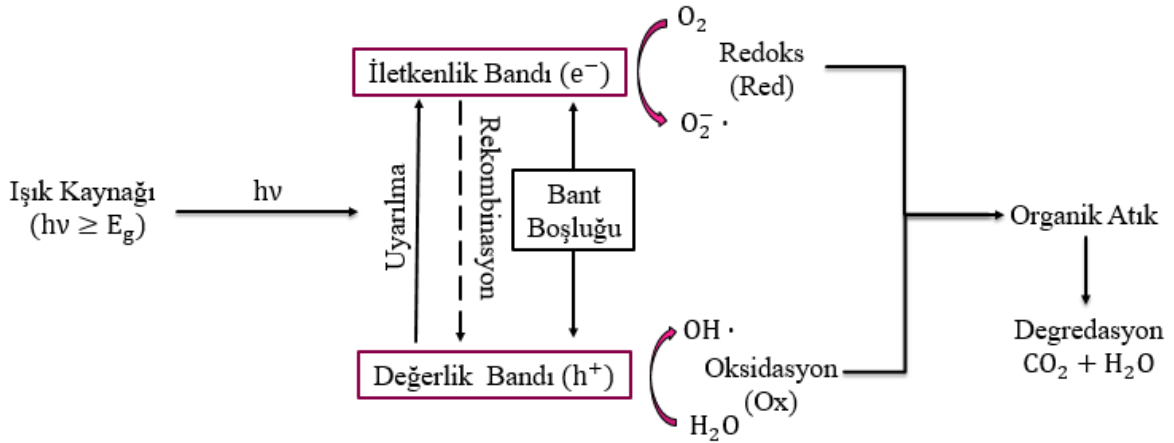
4.7.6. TGA Analizi



Şekil 4.42. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in TGA eğrisi.

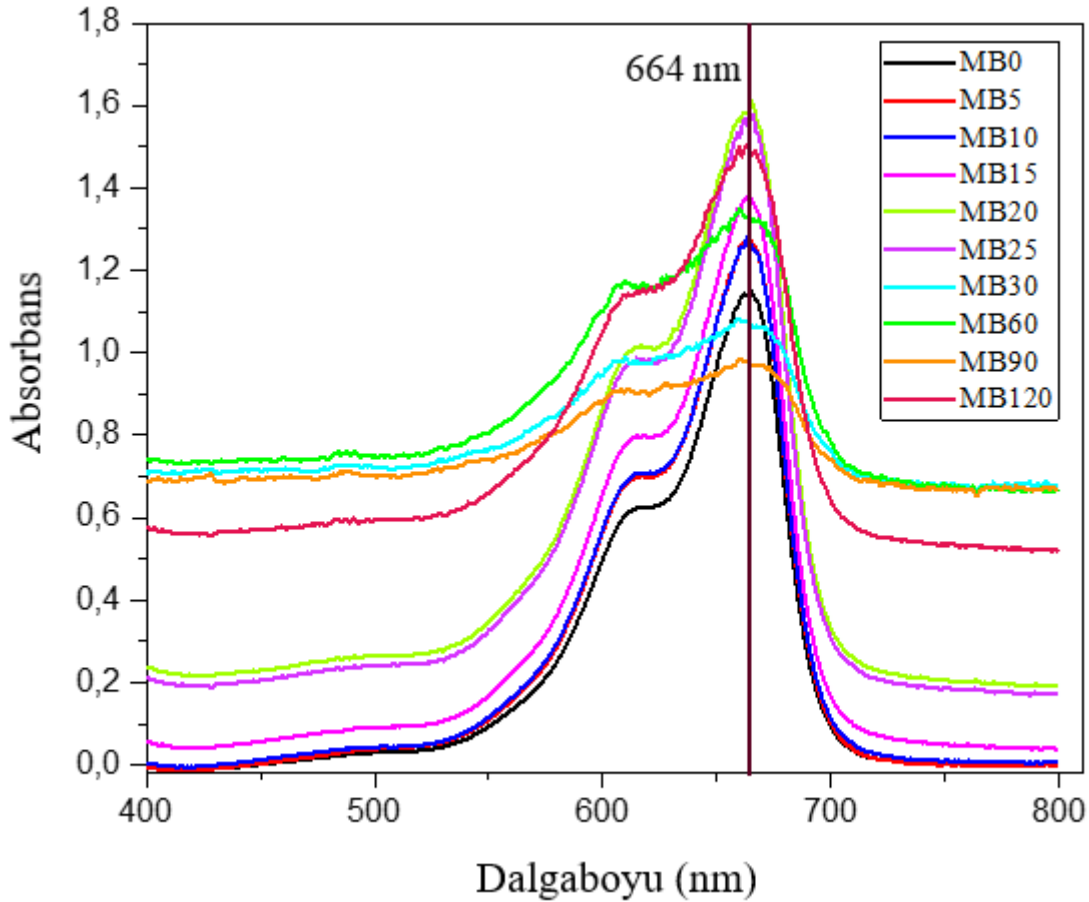
Şekil 4.42’de Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)’in TGA eğrisi incelendiğinde %9.926’lık ağırlık kaybı gerçekleştiği görülmektedir. Bu ağırlık kaybı, malzemenin yüzey ve gözeneklerinde adsorplanan H₂O moleküllerinin buharlaşmasından ileri gelmektedir. Nano-Fe-HA (Şekil 4.30) ve Mikro-Fe-HA (Şekil 4.36) yapılarının TGA eğrileriyle karşılaştırıldığında ağırlık kaybının diğer iki malzemeye göre azaldığı sentezlenen özkompozit malzeme yapısının daha sağlam olması, sıcaklığa daha dayanıklı olması sebepleriyle ağırlık kaybının düştüğü düşünülmektedir.

4.8. Fotokatalitik Deneyle



Şekil 4.43. Fotokatalitik sistemin çalışma mekanizması.

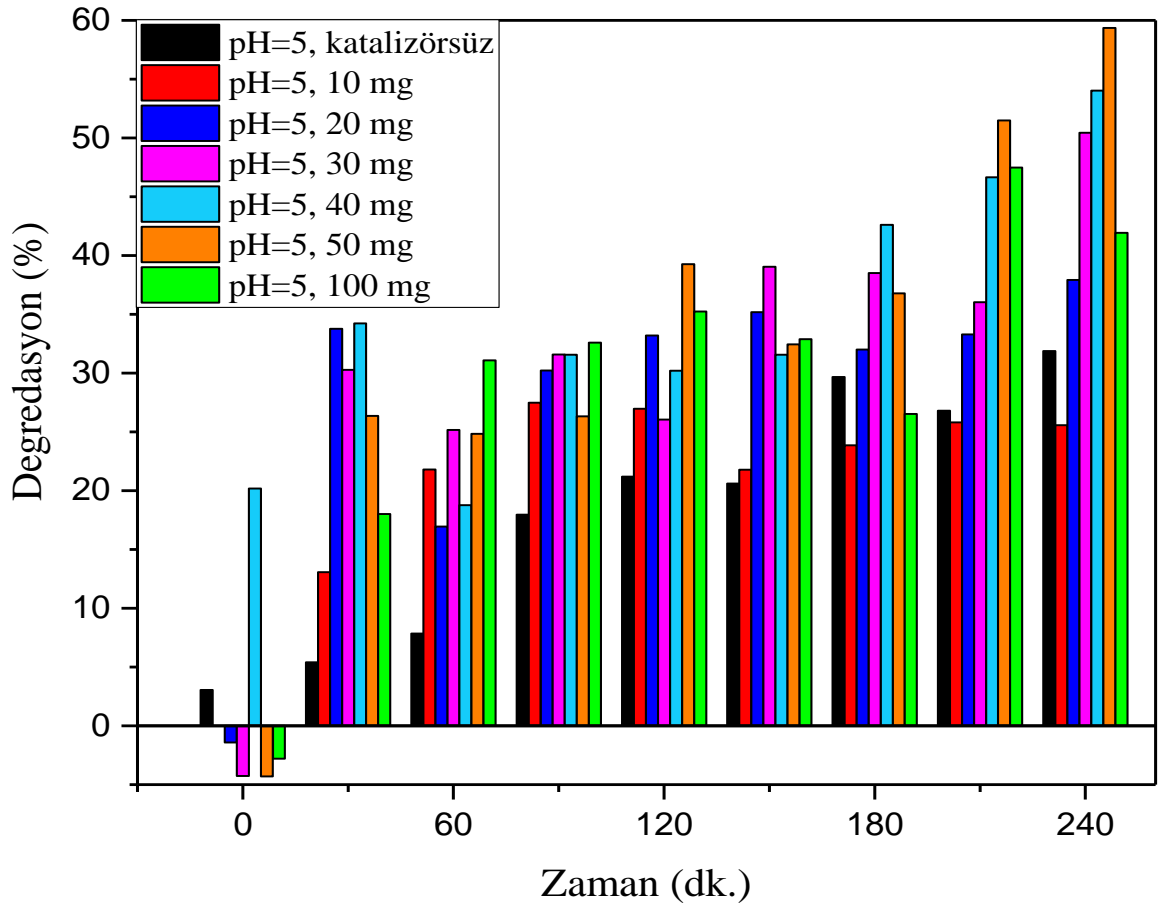
Fotokatalitik sistemin çalışma mekanizması Şekil 4.43'te gösterilmiştir. Bu sistem doğrultusunda Tablo 3.1'de belirlenen malzemelerle fotokatalitik deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan fotokatalitik çalışma kapsamında farklı parametreler incelenmiştir ve incelenen parametreler alt başlıklarda verilmiştir.



Şekil 4.44. Metilen mavisinin 400-800 nm'deki UV spektrumu.

Şekil 2.3'te metilen mavisinin rezonans yapıları, Şekil 2.4'te ise 3-boyutlu yapısı görülmektedir. Katyonik yapıda olması dikkate alınarak fotokatalitik degradasyonda kullanılacak malzemenin aktif bazik bölgelerinin olması, ortam pH'sı, katalizör miktarı gibi parametreler dikkate alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney süresince alınan örneklerin UV-Vis analizi yapılmış ve maksimum absorbans piki için optimum değer belirlenmiş ve 664 nm bulunmuştur (Şekil 4.44).

4.8.1. Katalizör Miktarı



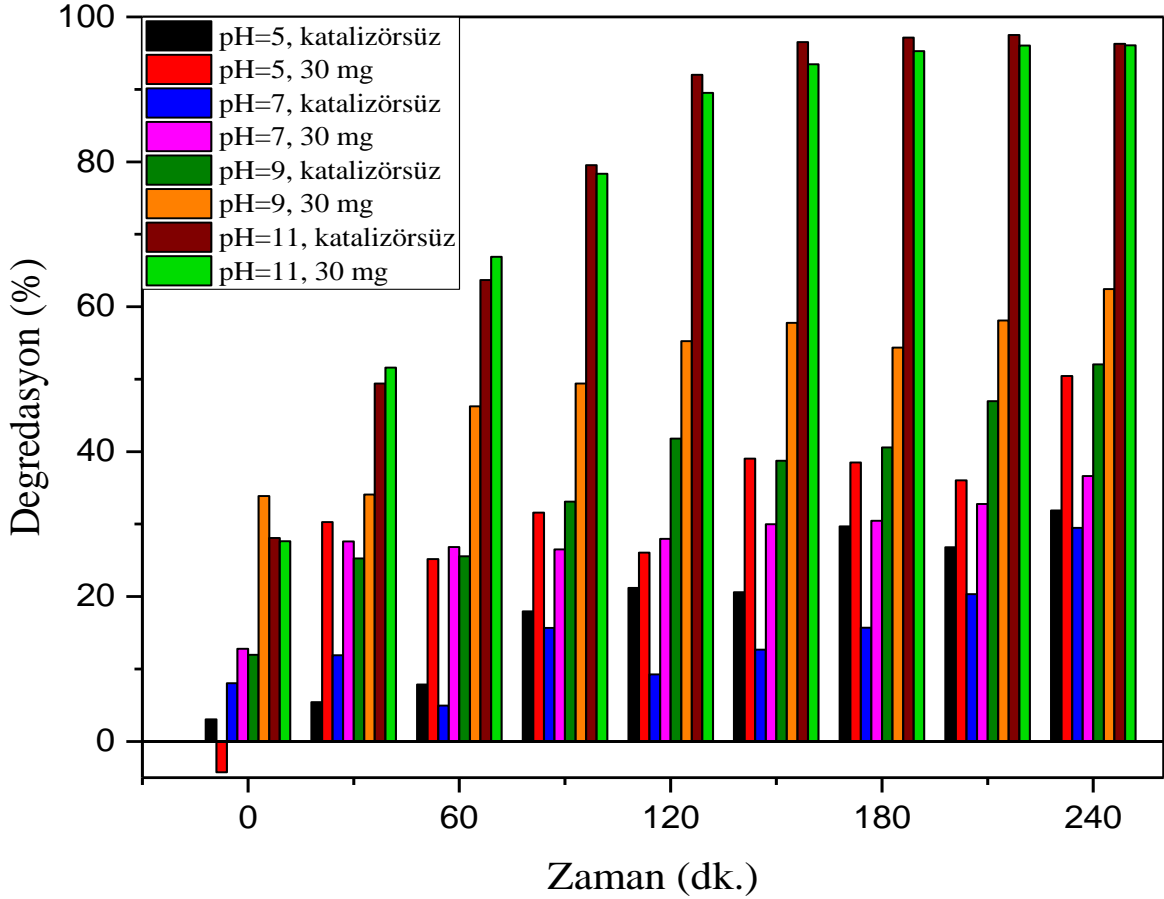
Şekil 4.45. Farklı katalizör miktarının metilen mavisine fotokatalitik etkisi.

(Deney ortamı: 10 ppm MB, pH=5, kullanılan katalizör: Nano/Mikro-Fe-HA(1:1))

Metilen mavisinin yapısının katyonik olması sebebiyle katalizörlerin fotokatalitik aktivitesini gözlemlemek amacıyla pH < 7 ortamında çalışılmıştır. Katalizör miktarının metilen mavisine fotokatalitik etkisi Şekil 4.45'te verilmiştir. Başlangıçta desorpsiyon gerçekleşmiş bu sebeple degradasyonda eser düzeyde sapmalar gözlemlenmiştir. İlerleyen

sürelerde farklı katalizör miktarlarında, asidik pH ortamında, fotokatalitik etkilerinde ortamda oluşan radikal miktarının ve katalizörün bazik aktif bölge miktarının değişiminden kaynaklı dalgalanmalar gözlemlenmiş ve 4 saatlik fotokatalitik deney sonunda en yüksek degradasyon %59.36 ile 50 mg katalizörde görülmüştür.

4.8.2. pH Etkisi

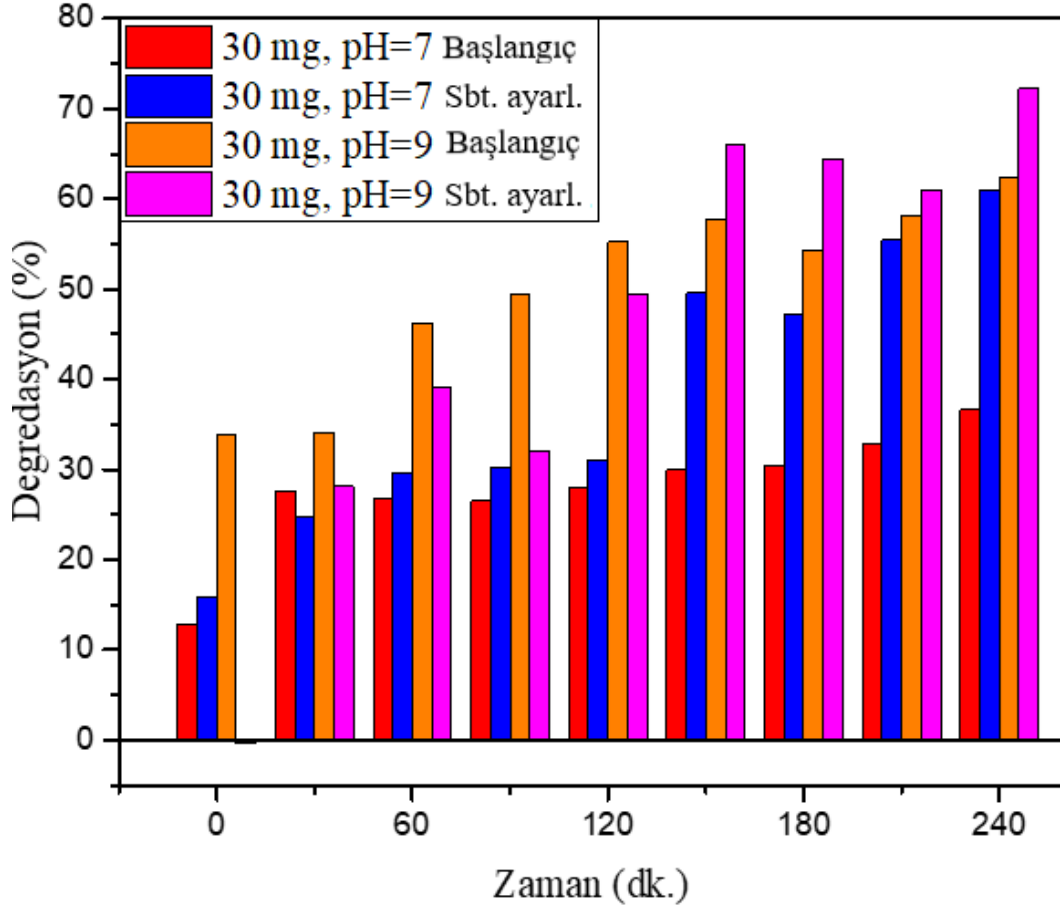


Şekil 4.46. Farklı pH ortamlarının non-kat./kat. metilen mavisine fotokatalitik etkisi.

(Deney ortamı: 10 ppm MB, kat. 30 mg Nano/Mikro-Fe-HA (1:1))

MB'nin pKa değeri 3.8'dir [53]. $pH > 3.8$ olduğunda fotokatalitik etki artması beklenmektedir. Şekil 4.46'da farklı pH ortamlarının (5, 7, 9, 11) katalizörsüz/katalizör varlığındaki fotokatalitik etkisi incelenmiştir. pH 5 ve 7'de 4 saatlik çalışma sonucunda katalizörsüz ortamda sırasıyla %31.87 ve %29.47 oranında degradasyon gösterirken katalizör varlığında bu değerler sırasıyla %50.44 ve %36.64 olarak artış göstermiştir. pH 7'de deney esnasında şiddetli pH dalgalanmaları gözlemlenmiş bu sebeple degradasyona

yüksek katkı sağlamamıştır. pH 11’de çözeltideki aşırı OH• radikallerinin varlığıyla %96 degradasyon gerçekleşmiştir. Ortamdaki katalizör varlığı bu pH düzeyinde degradasyona katkı sağlamamaktadır. pH 9’da ise katalizörsüz ve katalizör varlığındaki degradasyon miktarları sırasıyla %52.04 ve %62.43’tür. 30 mg’da en yüksek degradasyon miktarı bu pH seviyesinde gözlemlenmiştir.



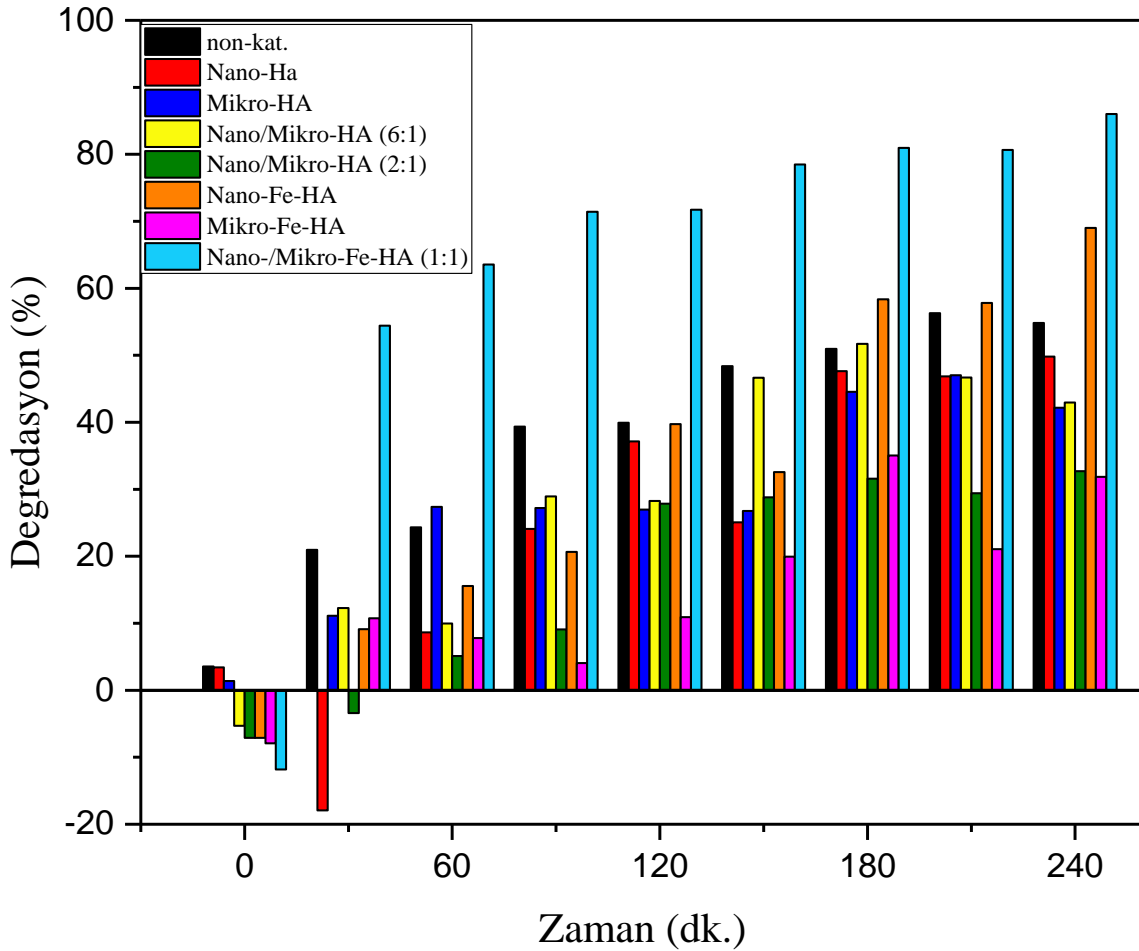
Şekil 4.47. pH 7 & 9 başlangıçta ayarlanmış ve sabit tutulmuş pH’ları.

(Deney ortamı: 10 ppm MB, kat. 30 mg Nano/Mikro-Fe-HA (1:1))

Şekil 4.47’de 30 mg katalizör varlığında pH 7 ve 9 seviyelerinin sadece başlangıçta ayarlanmış ve 7 ve 9 düzeylerinde pH sabit tutulmuş çalışmanın metilen mavisine fotokatalitik etkisi görülmektedir. Başlangıçta ayarlanmış pH 7 düzeyinde degradasyon miktarı %36.64 iken pH 7’de sabit tutulan çalışmanın degradasyon miktarı %61.04 olup %24.4’lük artış göstermiştir. pH 9 düzeyinde bu durum sırasıyla %62.43 ve %72.21 olup en yüksek degradasyonu pH 9’da sabit tutulan çalışmada gözlemlenmiştir.

4.8.3. Katalizör Türünün Degredasyona Etkisi

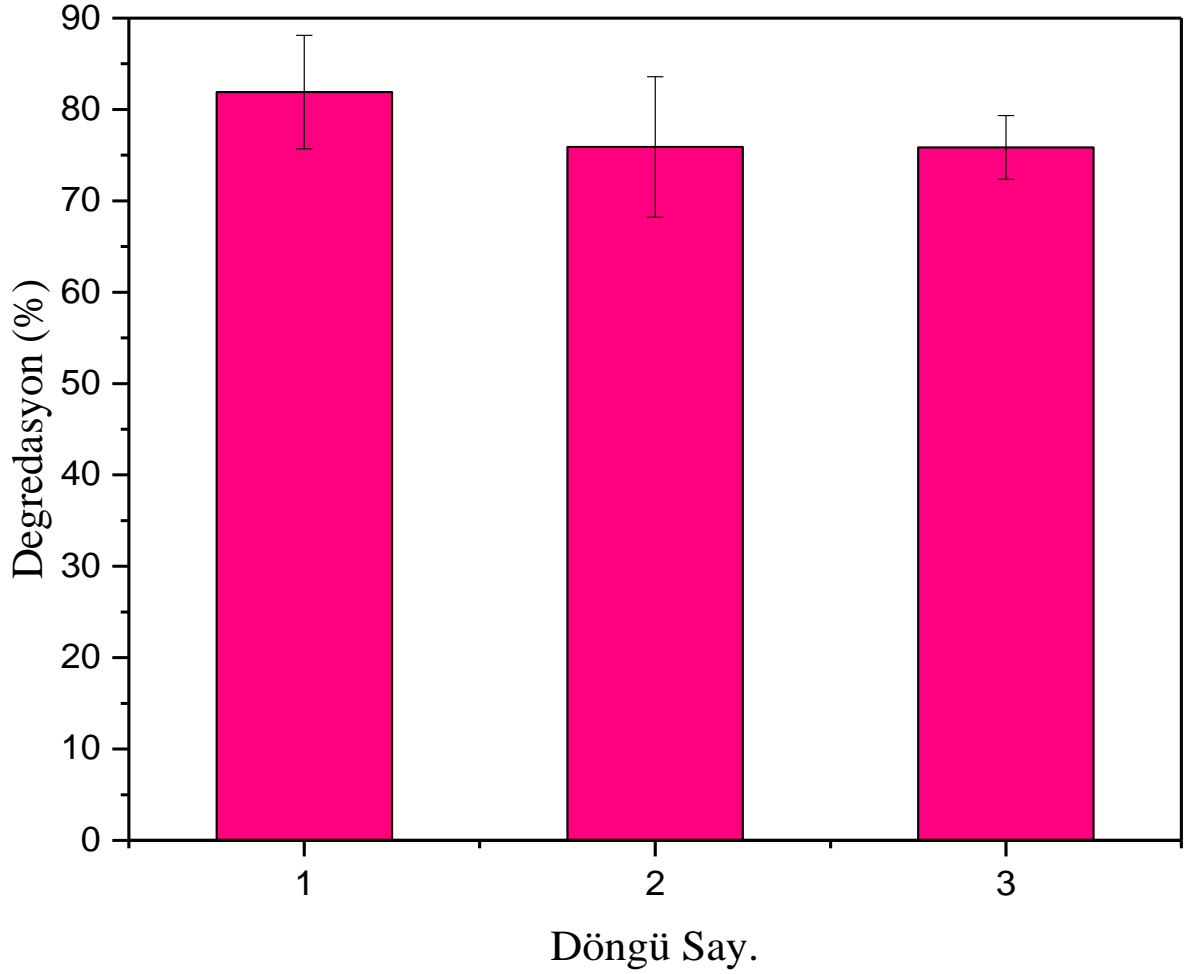
Bu kısımda Tablo 3.1'deki malzemelerle Bölüm 4.8.2 ve Bölüm 4.8.3'teki sonuçlar dikkate alınarak farklı katalizör türlerinin metilen mavisine fotokatalitik etkilerini incelemek için optimum koşullar belirlenmiştir. Şekil 4.48'de belirlenen parametrelerle farklı katalizör türlerinin metilen mavisine fotokatalitik etkisi görülmektedir. Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in ilk 30 dakikada degredasyonu %54.4 seviyesine ulaşmıştır. 2.saatte bu durum Nano/Mikro-Fe-HA (1:1) için %72'ye yaklaşırken diğer katalizörler için bu durum en yüksek %40 seviyesindedir (Nano-Fe-HA). 4.saatin sonunda ise %86.03 ile Nano/Mikro-Fe-HA (1:1) katalizörü en yüksek degredasyon miktarını vermiştir ve en yüksek verimde çalışan katalizör türü olduğu görülmektedir.



Şekil 4.48. Farklı katalizör türlerinin metilen mavisine fotokatalitik etkisi.

4.8.4. Katalizörün Geri Kullanılabilirliği

Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'in sabit parametrelerle katalitik olarak geri kullanılabilirliği incelenmiştir. 4 setlik fotokatalitik sistem kurulup verilerin her bir döngü (cycle) için ortalaması alınmıştır ve Şekil 4.49'da görülmektedir. İlk döngüde %81.89'luk degradasyon gerçekleşmiş olup bu değer 2. ve 3. döngüler için sırasıyla %75.89 ve %75.85 olup ilk döngüye göre yaklaşık olarak %6'lık düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.49. Nano/Mikro-Fe-HA'nın fotokatalitik döngü grafiği.

(Deney koşulları: 50 mg kat., 10 ppm MB, pH=9 sabit ayarlama)

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında hidroksiapatitin yeni özkompozit malzemeleri sentezlendi ve fotokatalitik arıtım sistemi için bu malzemeler geliştirilerek demir tutturulmuş hidroksiapatit özkompoziti sentezlendi.

Toz X-Işını Difraksiyonu ve FT-IR analizleri, hidroksiapatit ve demir doplanmış hidroksiapatitin yapısal özelliklerinin pikleriyle uyum göstermektedir.

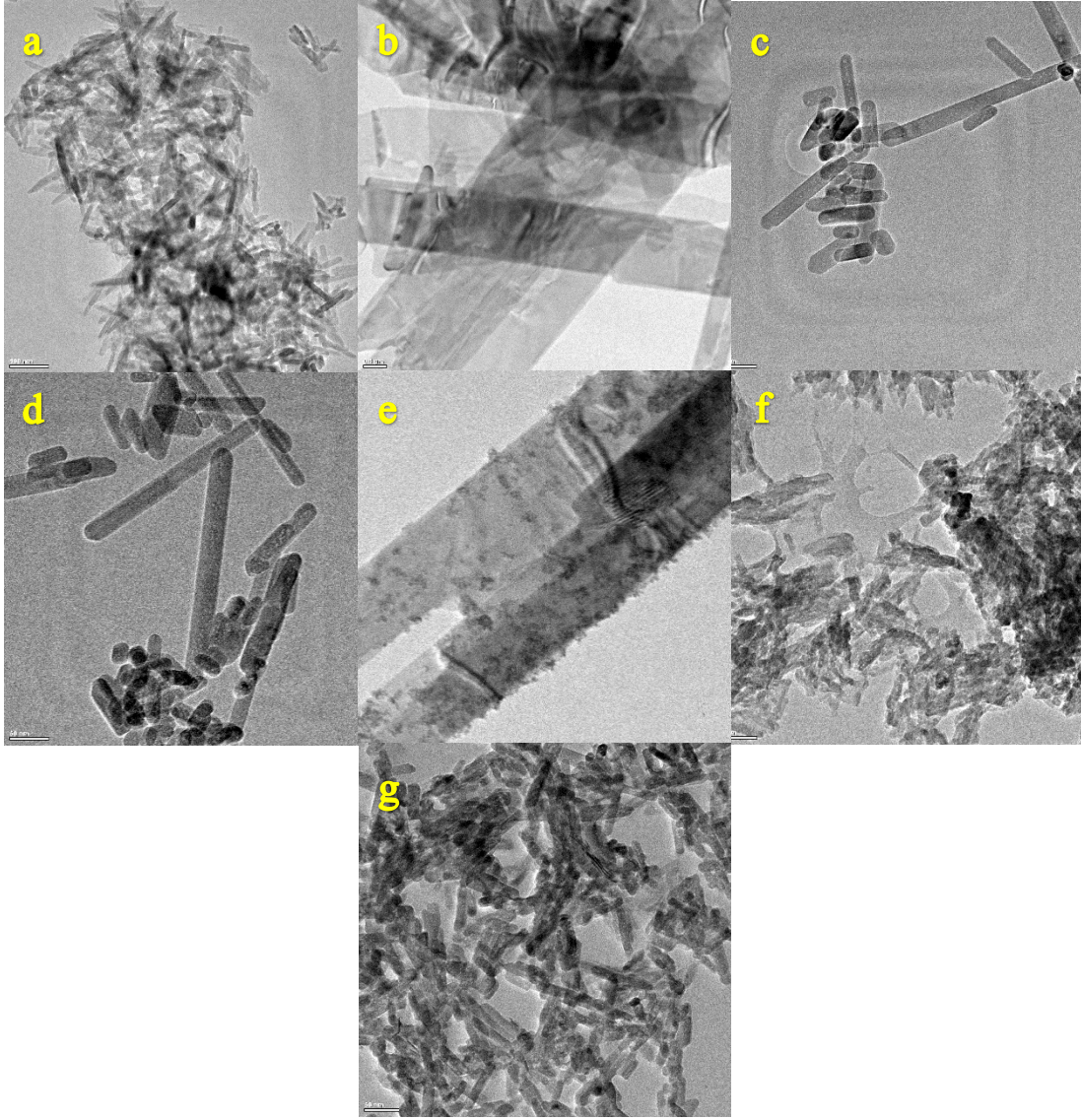
SEM görüntüleri incelendiğinde özkompozit hidroksiapatitlerin farklı boyutlarda nanorod içerdiği görülmüş Debye-Scherrer yöntemine göre ortalama kristal boyutları özkompozit yapılarda farklılık göstermiştir. Malzemelerin ortalama kristal büyüklükleri Tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14. Malzemelerin ortalama kristal boyutları.

Malzemeler	Ortalama Kristal Boyutu (Å)
Nano-HA	79.46
Mikro-HA	243.58
Nano/Mikro-HA (2:1)	105.93
Nano/Mikro-HA (6:1)	108.70
Nano-Fe-HA	59.91
Mikro-Fe-HA	276.09
Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)	87.95

SEM-EDS haritalandırma görüntülerine göre tüm sentezlerin içerdiği elementlerin homojen şekilde dağıldığı ve başarıyla sentezlendiği görülmüştür.

TEM analizlerinde her bir malzemenin farklı boyutlarda olduğu görülmektedir. Hedeflenen farklı boyutlardaki sentezler başarıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. Sentezlenen malzemelerin 0.1 μm -50 nm yakınlaştırılmış TEM görüntüleri.

(a; Nano-HA, b; Mikro-HA, c; Nano/Mikro-HA (2:1), d; Nano/Mikro-HA (6:1), e; Nano-Fe-HA, f; Mikro-Fe-HA, g; Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)'e ait görüntülerdir.)

Tablo 4.15. Malzemelerin BET yüzey alanı sonuçları.

Örnek Adı	Yüzey Parametreleri		
	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)
Nano-HA	97.27	11	0.2675
Mikro-HA	2.095	63.23	0.0331
Nano/Mikro-HA (6:1)	38.49	36.29	0.3492
Nano-Fe-HA	116.02	12.36	0.3585
Mikro-Fe-HA	2.2525	0	0
Nano/Mikro-Fe-HA (1:1)	77.84	13.58	0.2643

BET analizleri incelendiğinde özkompozitlerin yüzey alanlarının mikro ve nanoya göre ara değerde alana sahip olduğunu buna bağlı olarak gözenek çaplarının değiştiğini göstermektedir (Tablo 4.15).

Fotokatalitik deney çalışmalarında bazik ortamın katalizörün katalitik aktif bölgesini artırdığı ve degradasyona etkisinin pozitif olduğu gözlemlenmiştir. pH 11’de katalizörden bağımsız olarak doğrudan parçalanma gerçekleşmiştir. En iyi çalışan pH noktasının hidroksiapatitin aktif bölgesine katkısı pH 9’da olduğu gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak belirlenen parametrelerde gerçekleştirilen deneylerde en iyi çalışan malzemenin Nano/Mikro-Fe-HA (1:1) olduğu ve degradasyonu %86 ile tamamladığı görülmüştür. Katalizörün geri kullanılabilirliği ölçülmüş 4 farklı sette ortalaması alınmış, bunun sonucunda 3 döngüde başarılı sonuçlar vermiştir.

Bu yüksek lisans çalışması sonucunda alternatif yeni fotokatalizör türü elde edilmiştir.

REFERANSLAR

1. Le Coz, C.J., *Dyes*. 2005.
2. Benkhaya, S., S. M'rabet, and A. El Harfi, *Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes*. Heliyon, 2020. **6**(1): p. e03271.
3. Nikfar, S. and M. Jaberidoost, *Dyes and colorants*. 2014.
4. Evis, Z. and T. Webster, *Nanosize hydroxyapatite: doping with various ions*. Advances in Applied Ceramics, 2011. **110**(5): p. 311-321.
5. Zarinfar, A., M. Shafaei, and F. Ziaie, *Synthesis, characterization and thermoluminescence properties of nano-structure gadolinium doped hydroxyapatite (HAP: Gd)*. Procedia Materials Science, 2015. **11**: p. 293-298.
6. *Biomaterials Principles and Practices*. 1 ed. 2012, Boca Raton: CRC Press. 44.
7. William D. Callister, J., David G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8 ed. 2009, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. 992.
8. Hench, L.L., *Bioceramics: From Concept to Clinic*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(7): p. 1487-1510.
9. Okada, M. and T. Matsumoto, *Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications*. Japanese Dental Science Review, 2015. **51**(4): p. 85-95.
10. *Hydroxyapatite* $Ca_5(OH)(PO_4)_3$. 2008-2024; Available from: www.chemtube3d.com/sshydroxyapatite/.
11. Amer, W., et al., *Synthesis of mesoporous nano-hydroxyapatite by using zwitterions surfactant*. Materials Letters, 2013. **107**: p. 189-193.
12. Mazumder, S., et al., *Hydroxyapatite composites for dentistry*. Applications of Nanocomposite Materials in Dentistry, 2019: p. 123-143.
13. Zahn, D. and O. Hochrein, *On the composition and atomic arrangement of calcium-deficient hydroxyapatite: An ab-initio analysis*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(8): p. 1712-1716.
14. Ibrahim, M., et al., *Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review*. Journal of hazardous materials, 2020. **383**: p. 121139.

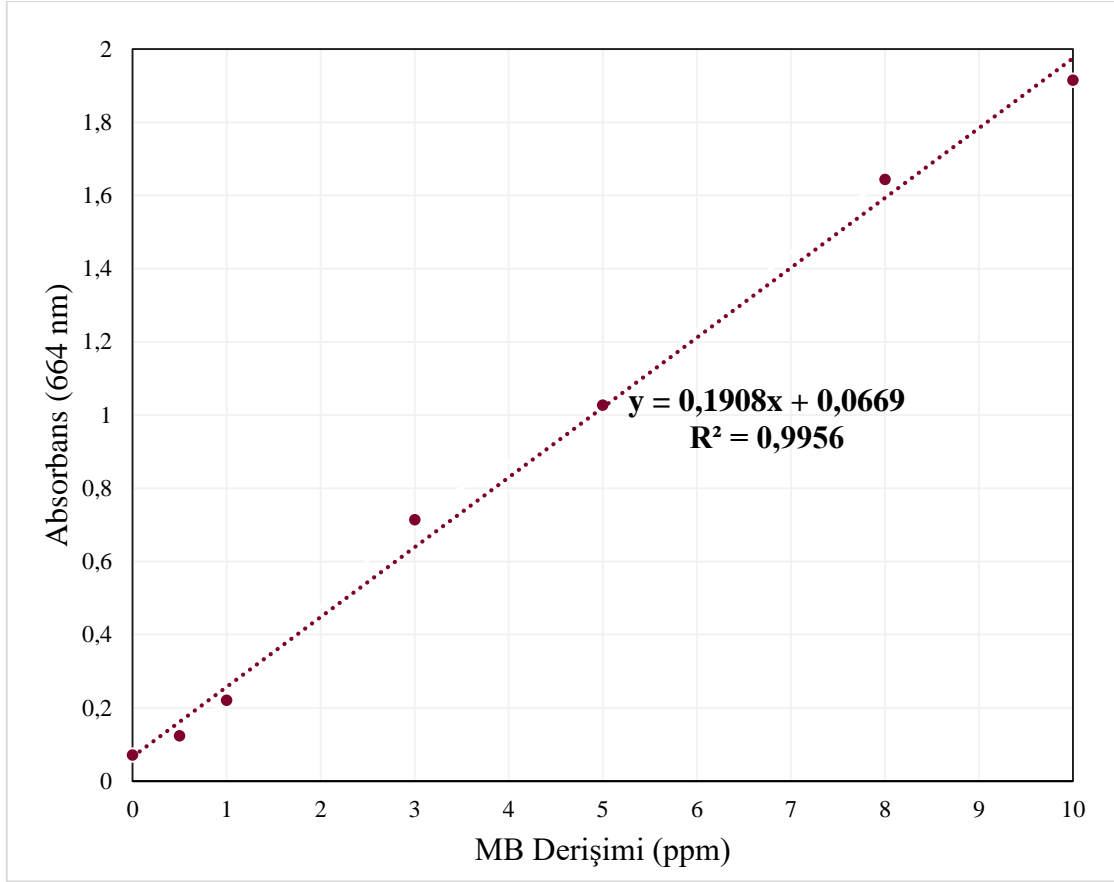
15. Ma, G. and X.Y. Liu, *Hydroxyapatite: hexagonal or monoclinic?* Crystal Growth and Design, 2009. **9**(7): p. 2991-2994.
16. Fihri, A., et al., *Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis.* Coordination Chemistry Reviews, 2017. **347**: p. 48-76.
17. Nayak, A.K., *Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview.* International Journal of ChemTech Research, 2010. **2**(2): p. 903-907.
18. Pu'ad, N.M., et al., *Synthesis method of hydroxyapatite: A review.* Materials Today: Proceedings, 2020. **29**: p. 233-239.
19. Guesmi, Y., et al., *Synthesis of hydroxyapatite-sodium alginate via a co-precipitation technique for efficient adsorption of Methylene Blue dye.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **249**: p. 912-920.
20. Balakrishnan, S., et al., *Influence of iron doping towards the physicochemical and biological characteristics of hydroxyapatite.* Ceramics International, 2021. **47**(4): p. 5061-5070.
21. Ying, R.-L., et al., *Synthesis of ultralong hydroxyapatite micro/nanoribbons and their application as reinforcement in collagen scaffolds for bone regeneration.* Ceramics International, 2019. **45**(5): p. 5914-5921.
22. Feng, W., et al., *A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders.* Materials Letters, 2005. **59**(8-9): p. 916-919.
23. Kuriakose, T.A., et al., *Synthesis of stoichiometric nano crystalline hydroxyapatite by ethanol-based sol-gel technique at low temperature.* Journal of Crystal Growth, 2004. **263**(1-4): p. 517-523.
24. Sopyan, I., R. Singh, and M. Hamdi, *Synthesis of nano sized hydroxyapatite powder using sol-gel technique and its conversion to dense and porous bodies.* 2008.
25. Bose, S. and S.K. Saha, *Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanopowders by emulsion technique.* Chemistry of materials, 2003. **15**(23): p. 4464-4469.
26. Guo, G., et al., *Preparation of hydroxyapatite nanoparticles by reverse microemulsion.* Ceramics international, 2005. **31**(6): p. 869-872.
27. Gao, S., et al., *Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanofiber by chemical precipitation method using surfactants.* Materials Research Bulletin, 2013. **48**(3): p. 1003-1006.
28. Szcześ, A., L. Hołysz, and E. Chibowski, *Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications.* Advances in colloid and interface science, 2017. **249**: p. 321-330.

29. Kim, T., et al., *Antimicrobial effects of metal ions (Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) in hydroxyapatite*. Journal of materials science: Materials in Medicine, 1998. **9**: p. 129-134.
30. Šupová, M., *Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review*. Ceramics international, 2015. **41**(8): p. 9203-9231.
31. Wei, X. and M.Z. Yates, *Yttrium-doped hydroxyapatite membranes with high proton conductivity*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(10): p. 1738-1743.
32. EPA, U.S.E.P.A. *What are volatile organic compounds (VOCs)?* 2023; Available from: www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/what-are-volatile-organic-compounds-vocs.
33. Xin, Y. and T. Shirai, *Noble-metal-free hydroxyapatite activated by facile mechanochemical treatment towards highly-efficient catalytic oxidation of volatile organic compound*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 7512.
34. Yang, Z.-p., X.-y. Gong, and C.-j. Zhang, *Recyclable Fe₃O₄/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic applications*. Chemical Engineering Journal, 2010. **165**(1): p. 117-121.
35. Nayak, A. and B. Bhushan, *Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations*. Materials Today: Proceedings, 2021. **46**: p. 11029-11034.
36. Balasooriya, I.L., et al., *Applications of nano hydroxyapatite as adsorbents: A review*. Nanomaterials, 2022. **12**(14): p. 2324.
37. Tran, T.N., et al., *Novel hydroxyapatite beads for the adsorption of radionuclides from decommissioned nuclear power plant sites*. Applied Sciences, 2021. **11**(4): p. 1746.
38. Rocha, R.L.P., et al., *Light-activated Hydroxyapatite Photocatalysts: New environmentally-friendly materials to mitigate pollutants*. Minerals, 2022. **12**(5): p. 525.
39. Amedlous, A., et al., *Copper loaded hydroxyapatite nanoparticles as eco-friendly fenton-like catalyst to effectively remove organic dyes*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. **9**(4): p. 105501.
40. Bystrov, V., et al., *Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **196**: p. 100-107.
41. Ginimuge, P.R. and S. Jyothi, *Methylene blue: revisited*. Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology, 2010. **26**(4): p. 517-520.

42. *PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene Blue*. 2024; Available from: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue>.
43. Khan, I., et al., *Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation*. *Water*, 2022. **14**(2): p. 242.
44. Wang, X.-q., et al. *Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTO2*. in *MATEC web of conferences*. 2018. EDP Sciences.
45. KESMEZ, Ö., *Preparation of anti-bacterial biocomposite nanofibers fabricated by electrospinning method*. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 2020. **7**(1): p. 125-142.
46. Lolo, J.A., et al., *Synthesis and characterization of hydroxyapatite derived from milkfish bone by simple heat treatments*. *Biointerface research in applied chemistry*, 2022. **12**(2): p. 2440.
47. Zhou, J., et al., *High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite*. *Journal of materials science: materials in medicine*, 1993. **4**: p. 83-85.
48. Wang, T., A. Dorner-Reisel, and E. Müller, *Thermogravimetric and thermokinetic investigation of the dehydroxylation of a hydroxyapatite powder*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. **24**(4): p. 693-698.
49. Parthiban, S.P., et al., *Effect of urea on formation of hydroxyapatite through double-step hydrothermal processing*. *Materials Science and Engineering: C*, 2011. **31**(7): p. 1383-1388.
50. Zhuang, Z., H. Yamamoto, and M. Aizawa, *Synthesis of plate-shaped hydroxyapatite via an enzyme reaction of urea with urease and its characterization*. *Powder technology*, 2012. **222**: p. 193-200.
51. Fekri Aval, S., et al., *Gene silencing effect of SiRNA-magnetic modified with biodegradable copolymer nanoparticles on hTERT gene expression in lung cancer cell line*. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 2016. **44**(1): p. 188-193.
52. NIST. *Carbon Dioxide IR Spectrum*. Available from: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>.
53. Sen, T.K., *Adsorptive removal of dye (Methylene blue) organic pollutant from water by pine tree leaf biomass adsorbent*. *Processes*, 2023. **11**(7): p. 1877.

EKLER

EK 1-Metilen Mavisinin Korelasyon Grafiği



Şekil EK-1 Metilen mavisinin korelasyon grafiği.

Şekil Ek-1’de metilen mavisinin farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak korelasyon grafiği elde edilmiştir. Çözelti derişimleri ve absorbanslar Tablo EK-1’de verilmiştir.

Tablo EK-1 Metilen mavisinin korelasyon verileri.

Çözeltiler (ppm)	Absorbance (664 nm)
0*	0,071
0,5	0,124
1	0,221
3	0,714
5	1,027
8	1,644
10	1,915

0*: MB çözücüsü, saf su.