

Fonksiyonel TiO₂-SP/PDMS Kompozit Süngerlerin Hazırlanması ve Boya, Metal, Yağ Giderimi Uygulamaları

Esma Mutlutürk 

Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Polatlı Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06900 Ankara, Türkiye

Öne Çıkanlar

- Boya, metal ve yağ giderimi için çok yönlü TiO₂-SP/PDMS kompozit sünger geliştirildi.
- TiO₂ yüzeyi spiropiran ile fonksiyonelleştirildi ve PDMS süngere entegre edildi.
- Süngerler, yüksek gözeneklilik, yapısal bütünlük ve elastik modül açısından başarılı mekanik özellikler sergiledi.

Makale Bilgileri

Geliş: 20/04/2025

Kabul: 23/07/2025

Anahtar Kelimeler

Boya ve Metal Giderim,
Yağ-Su Ayırma,
Poldimetilsiloksan,
Spiropran

Öz

Bu çalışmada, çevresel açıdan zararlı metilen mavisi boyası, metal iyonları ve yağların giderimi amacıyla, çok işlevli ve sürdürülebilir bir kompozit sünger sistemi geliştirildi. Titanyumdioksit (TiO₂) partikülleri, izosiyanat uç grubu taşıyan silan ajan (IPTMS) ile yüzey modifikasyonu ardından ışığa duyarlı spiropiran moleküllü ile fonksiyonelleştirilerek TiO₂-SP yapısı elde edildi. TiO₂-SP partiküllerinin sulu ortamlardan kolayca geri kazanımını sağlamak amacıyla, polidimetilsiloksan (PDMS) sünger matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıtılarak gözenekli ve esnek yapıda makroskobik kompozit süngerler (TiO₂-SP/PDMS) hazırlandı. Süngerlerin yapısal özellikleri ATR-FTIR spektroskopisi, morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), hidrofobik özellikleri su temas açısı ölçümleri ve mekanik özellikleri sıkıştırma testleri ile karakterize edildi. Üretilen TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerler, 1 gram başına % 25,1 ± 8,1 metilen mavisi giderimi ve 4,51 mg·g⁻¹ Cu²⁺ iyonu adsorpsiyon kapasitesi ile etkili bir performans sergiledi. Temas açısı ölçümleri sonucunda, sünger yüzeylerinin suya karşı ortalama 129,2° temas açısı ile belirgin bir hidrofobik karakter sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin hekzan, silikon yağı, diklorometan, ayçiçeği yağı ve toluen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla yaklaşık %338, %245, %284, %256 ve %366 olarak ölçülmüştür. Tüm bu sonuçlar, geliştirilen TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin, boya ve metal iyonlarının giderimi ile yağ-su ayırımı gibi çeşitli çevresel uygulamalarda alternatif bir malzeme olarak önemli katkılar sunma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Preparation of Functional TiO₂-SP/PDMS Composite Sponges and Their Applications in Dye, Metal, and Oil Removal

Highlights

- A multifunctional TiO₂-SP/PDMS composite sponge was developed for dye, metal, and oil removal.
- The surface of TiO₂ was functionalized with spiropran and successfully integrated into the PDMS sponge.
- The sponges exhibited high porosity, structural integrity, and favorable mechanical properties in terms of elastic modulus.

Article Info

Received: 20/04/2025

Accepted: 23/07/2025

Keywords

Dye and Metal Removal,
Oil-Water Separation,
Polydimethylsiloxane,
Spiropran

Abstract

In this study, a multifunctional and sustainable composite sponge was developed for the removal of hazardous methylene blue dye, metal ions, and oils. Titanium dioxide (TiO₂) particles were first modified with an isocyanate-functional silane agent (IPTMS), then functionalized with a photoresponsive spiropran to form TiO₂-SP. These particles were uniformly incorporated into a polydimethylsiloxane (PDMS) sponge matrix to enable easy recovery from aqueous media, resulting in porous and flexible TiO₂-SP/PDMS composite sponges. Characterization was performed using ATR-FTIR spectroscopy, SEM imaging, water contact angle measurements, and compression testing. The sponges exhibited a methylene blue removal capacity of % 25.1 ± 8.1 and Cu²⁺ ion adsorption capacity of 4.51 mg/g. Water contact angle measurements indicated strong hydrophobicity, with an average angle of 129.2°. Additionally, absorption capacities for hexane, silicone oil, dichloromethane, sunflower oil, and toluene were 338%, 245%, 284%, 256%, and 366%, respectively. These findings confirm the potential of TiO₂-SP/PDMS composite sponges as efficient materials for environmental remediation applications, such as dye and metal ion removal and oil-water separation.

1. GİRİŞ

İnsan nüfusunun artışı ve sanayileşme ile birlikte çevresel kirlilikler ciddi boyutlara ulaşmakta; ekosistemleri ve canlı yaşamını tehdit eden başlıca unsurlar arasında yer almaktadır [1]. İnsan faaliyetleri sonucu oluşan kirleticiler arasında yer alan sentetik boyalar ve toksik metal iyonları, hem ekosistem sağlığı hem de halk sağlığı açısından ciddi riskler oluşturmaktadır [2]. Bu bağlamda, çevresel kirleticiler arasında özellikle tekstil, kâğıt üretimi ve kozmetik gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan kompleks yapılı organik moleküller olan boyalar, önemli bir çevresel ve sağlık sorunu hâline gelmiştir.

Sentetik boyar maddeler, çevrede kalıcılık gösteren yapıları nedeniyle toksik etkiler sergileyebilmekte ve bu durum insan sağlığında ciddi semptomlara neden olabilmektedir. Nitekim bu bileşikler, cilt ve göz tahrişi, boğaz enfeksiyonları ve astım gibi solunum yolu hastalıklarına yol açabilmektedir [3, 4]. Özellikle metilen mavisi, pamuk, ipek ve ahşap gibi malzemelerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan sentetik bir boya maddesi olup, insanlarda ve hayvanlarda kalıcı göz hasarına neden olabilmektedir. Bu nedenle, boya bazlı kirleticilerin etkin şekilde arıtılması, çevreye olan zararlarının önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

Benzer şekilde, toksik metaller de çevresel ortamlarda son derece düşük konsantrasyonlarda dahi yüksek toksisite göstererek ciddi sağlık riskleri oluşturmaktadır. Bu elementler, canlı organizmalarda birikerek insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olabilmektedir. Ağır metallerle maruz kalmanın; organ hasarı, kanser ve nörolojik bozukluklar gibi çeşitli sağlık sorunlarıyla ilişkili olduğu gösterilmiştir [5]. Dolayısıyla, boya ve metal gibi toksik kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik etkili ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Boyaların giderilmesi amacıyla farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler geliştirilmiş olsa da, son yıllarda ışıkla aktive edilen foto katalitik oksidasyon (Photocatalytic Oxidation – PCO) yöntemi, yenilikçi ve çevre dostu bir teknik olarak ön plana çıkmaktadır [6,7]. Bu yöntemde, ışık ile aktive edilen yarı iletken bir katalizör kullanılarak kirleticilerin oksidatif bozunması sağlanır. Yaygın olarak kullanılan foto katalizörler arasında titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), zirkonyum dioksit (ZrO_2), kalay dioksit (SnO_2) ve tungsten trioksit (WO_3) gibi metal oksitler yer almaktadır [8]. Foto katalizörler arasında TiO_2 , ultraviyole ışık altında yüksek foto katalitik aktivite sergilemesi, toksik olmaması, kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve korozyon direnci gibi birçok avantajı nedeniyle en çok tercih edilen ve en verimli foto katalizörlerden biri olarak öne çıkmaktadır [9–12]. Bu özelliklerinden dolayı TiO_2 bazlı foto katalitik sistemler, özellikle güneş ışığı altında çevresel kirleticilerin parçalanmasında yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Metal iyonlarının giderilmesinde ise filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi geleneksel teknikler sıkça uygulanmaktadır [13–15]. Bu yöntemler içerisinde, adsorpsiyon tekniği hem ekonomik olması hem de yüksek verim sağlaması nedeniyle ön plana çıkmaktadır [16]. Ancak, birçok adsorban malzemenin tekrar kullanılamaması, bu yöntemin sürdürülebilirliğini sınırlayan önemli bir dezavantajdır [17]. Son yıllarda, ışığa duyarlı malzemeler yeni adsorbanların geliştirilmesi açısından önemli fırsatlar sunmaktadır. Mükemmel ışık duyarlılığına sahip spiropiran (SP) türevleri ışığa duyarlılıklarının yanı sıra metal iyonları ile şelat oluşturma yeteneği bilinmekte olup, çeşitli metallerin tespiti için spiropiran bazlı sensörler geliştirilmiştir [18–21]. Genellikle renksiz olan spiropiran molekülü, UV ışığına (özellikle 330–370 nm aralığında) maruz kaldığında halka açılma reaksiyonu ile cis-trans izomerleşmesi gerçekleştirerek renkli merosiyanin (MC) izomerine dönüşmektedir. Merosiyanin formu, görünür ışık (genellikle > 450 nm) ile uyarıldığında tekrar halka kapanarak renksiz spiropiran formuna geri döner. MC izomerinin metal iyonlarına karşı yüksek ilgisi ve seçiciliği, SP ile modifiye edilmiş malzemelerin metal iyonlarının tespiti ve giderimi için ekonomik ve çevre dostu bir alternatif sunmasını sağlamaktadır. Ayrıca, SP-MC izomerlerinin metal bağlama kapasitesi UV/görünür ışık ile tersinir şekilde kontrol edilebilmektedir [22, 23].

Endüstriyel işlemler sırasında her gün büyük miktarda yağlı atık su üretilmekte ve bu tür atık sular ekosistem üzerindeki ciddi sonuçlarla açıkça gözlemlenmektedir [24]. Yağların sudan ayrılması ve saflaştırılması, hem çevresel sürdürülebilirlik hem de su arıtma süreçlerinin verimliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Geleneksel petrol/su ayırım teknolojileri, yerçekimi ile ayırıştırma, filtrasyon, santrifüjleme, ve elektrokimyasal yöntemler gibi çeşitli teknikleri içermektedir. Ancak, bu geleneksel yöntemlerin çoğu uzun işlem süreleri gerektirmekte ve pratik uygulamalarda verimsiz hâle gelmektedir [25,26]. Yeni nesil süperhidrofobik-süperoleofilik malzemeler, nano-yapılı adsorbanlar ve biyolojik arıtma teknikleri daha etkili ve çevre dostu çözümler sunmaktadır. Son yıllarda, petrol/su ayırımı için özel ıslanabilirlik özelliklerine sahip malzemeler, önemli bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Bu nedenle malzemeler, su ve yağa karşı zıt afiniteleri sayesinde (hidrofobik-oleofilik veya hidrofilik-oleofobik), yağ/su karışımından yalnızca bir fazın seçici olarak uzaklaştırılmasını sağlarken, diğer fazın itilmesine olanak tanır. Böylece seçici yağ/su ayırımı gerçekleştirilebilir [27].

Bu çalışmada, çevresel kirliliğin azaltılmasına yönelik sürdürülebilir ve çok fonksiyonlu malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çevre problemlerine yenilikçi bir yaklaşım sunan TiO₂-SP/PDMS sünger malzemelerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve performans değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, ışığa duyarlı ve metal iyonları ile kompleks oluşturabilen spiropiran molekülü ile modifiye edilen titanyum dioksit (TiO₂-SP) partikülleri sentezlendi. TiO₂-SP partikülleri ATR-FTIR spektroskopisi ve zeta potansiyel ölçümleri ile karakterize edildi. UV-Vis spektrofotometrisi ile spiropiran bağlanma yoğunluğu hesaplandı. Ayrıca, ultraviyole (UV) ışık altında metilen mavisi (MB) giderim kapasitesi değerlendirildi ve sonuçlar saf (modifiye edilmemiş) TiO₂ partikülleri ile karşılaştırıldı TiO₂-SP partikülleri, boyaların veya metal iyonlarının giderilmesinin ardından sulu ortamdan kolayca uzaklaştırılmalarını sağlamak amacıyla polidimetilsiloksan (PDMS) süngerlerine entegre edilmiştir. Böylece, santrifüjleme gibi ek ayırma işlemlerine duyulan ihtiyaç ortadan kaldırılmıştır. TiO₂-SP/PDMS süngerinin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), ıslanabilirlik özellikleri su teması ölçümleri ve mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz - sıkıştırma testi ile karakterize edildi. TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin çevresel kirlenmelere karşı etkinliği, metilen mavisi çözeltisinde UV ışığı (364 nm, 8 W) altında boya bozunma performansı incelenerek belirlendi. Ayrıca, Cu²⁺ iyonlarının giderim kapasitesi, organik kirlenmelerle (hekzan, diklorometan, toluen, silikon yağı, bitkisel yağ) absorpsiyon kapasitesi test edildi.

Bu çalışma çevresel kirlenmelerin sürdürülebilir biçimde giderilmesine yönelik malzeme geliştirme çabalarına önemli bir katkı sağlamaktadır. Geliştirilen TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerler, aynı anda hem organik boyaların ve metal iyonlarının uzaklaştırılmasını hem de yağ-su ayırımını mümkün kılan çok işlevli yapısıyla dikkat çekmektedir. Işığa duyarlılığı, düşük enerji gereksinimi ve çevre dostu yapısı sayesinde, bu kompozit sistem çevresel kirlenmelerin giderimine yönelik çok yönlü bir malzeme alternatifi olarak öne çıkmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

TiO₂-SP-PDMS süngerinin yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI Quanta 200 FEG) kullanılarak incelenmiştir. Görüntüleme öncesinde, örnekler Precision Etching Coating System (PECSTM) kullanılarak Au-Pd tabakası ile kaplanmıştır. Mekanik özellikler TA Instruments - Water LLC-Q Serisi Dinamik Mekanik Analiz Cihazı kullanılarak ve 1,0 N/dk yükleme hızı uygulanarak değerlendirilmiştir. Bu ölçümler için 12 mm uzunluğunda ve 8,3 mm çapında silindirik numuneler kullanılmıştır. UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları, UV-görünür spektrofotometre (Shimadzu UV-1280) ile kaydedilmiştir. Partiküllerin hidrodinamik boyutu ve ζ -potansiyeli, 0,1 g/L derişiminde 25 °C sıcaklıkta, sırasıyla dinamik ışık saçılımı (DLS) ve lazer Doppler elektrofrezisi teknikleri kullanılarak Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) cihazıyla ölçülmüştür.

Hem partiküllerin hem de sünger örneklerinin kimyasal yapısı, Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (ATR-FTIR) ile karakterize edilmiştir. Sünger örneklerinin ıslanabilirliği, 5 µL su damlası kullanılarak temas açısının ölçülmesiyle belirlenmiş ve elde edilen görüntüler Image J yazılımı ile analiz edilmiştir.

BET yüzey alanı ölçümü, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak Micromeritics 3Flex Surface Characterization Analyzer (Model 3Flex, Serial No: 3261) cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz 25 °C'de, 10 saniyelik dengeleme aralıklarıyla yürütülmüş; analiz banyosu sıcaklığı 76,66 K olarak kaydedilmiştir.

2.2. Spiropiran ile Modifiye Edilmiş TiO₂ Partiküllerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Boya Giderim Performansının İncelenmesi

TiO₂ partikülleri ticari olarak temin edilerek, sırasıyla deiyonize su, etanol ve aseton ile ardışık yıkama işlemi uygulanarak organik safsızlıklardan arındırıldı. Yıkanan partiküller, 120°C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra, partiküllere 3-(trioksilil)propilsilyanat (IPTMS) moleküllerinin modifiye edilmesi için, 0,25 g partikül 25 mL susuz toluen içinde 10 dakika sonikatörde dağıtıldı. Karışıma 0,25 g silan bağlayıcı ajan, IPTMS eklendi ve 80 °C sıcaklıkta, azot atmosferinde 4 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, partiküller santrifüjleme (5000 rpm'de 10 dakika) ile çöktürüldü ve fazla silanı uzaklaştırmak için toluen ile 3 kez yıkandı. TiO₂ - IPTMS partiküller vakum etüvde 40 °C' de 24 saat süre ile kurutuldu [28–30].

TiO₂ - IPTMS partiküllere spiropran molekülün kovalent bağlanması için 175 mg TiO₂ - IPTMS partikül 15 ml susuz dimetilformamid içerisinde sonikatörde dağıtıldı ve 140 mg spiropran ilave edildi. Karışım, ışık geçirmeyen bir ortamda, azot atmosferi altında 80°C'de 24 saat boyunca sürekli karıştırıldı. Süre sonunda TiO₂ - SP partiküller, 5000 rpm'de 10 dakika çöktürüldü ve sırasıyla dimetilformamif ve etanol ile yıkama çözeltisi renksiz olana kadar yıkandı, 80°C'de 24 saat boyunca vakum etüvde kurutuldu [31].

Boya giderim performanslarının incelenmesi için 2 mg TiO₂ ve TiO₂-SP partikülleri, her biri 3,25 ppm metilen mavisi içeren 4 mL çözelti içinde disperse edildi (başlangıç konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometresi ile ölçüldü). Süspansiyonlar, 364 nm dalga boyunda ve 8 W gücünde UV ışığına, numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 15 cm olacak şekilde, 2 saat boyunca maruz bırakıldı ve 664 nm'deki absorbans ölçümleri ile takip edildi. TiO₂ ve TiO₂-SP partiküllerin boya giderim yüzdesi hesaplanarak sonuçlar kıyaslandı. Tüm ölçümler üç kez tekrarlanmış olup, sonuçlar ortalama ± standart sapma şeklinde raporlanmıştır.

2.3. TiO₂-SP/PDMS Kompozit Süngerlerin Hazırlanması, Boya Giderim, Metal Giderimi ve Yağ-Su Ayrımı Performansının İncelenmesi

TiO₂-SP partiküllerinin PDMS sünger yapısına entegre edilmesiyle, fotokatalitik boya bozunma işleminden sonra partiküllerin sistemden kolaylıkla uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla hazırlanan TiO₂-SP/PDMS kompozitinin sentezi için PDMS elastomer matrisi, kürlenme ajanı ve TiO₂-SP partikülü:etanol süspansiyonu, ağırlıkça sırasıyla 1:0,1:0,25:0,1 oranında karıştırılmıştır. Elde edilen karışımdan 1 gram alınarak, 4 gram granül şeker ile homojen şekilde karıştırılmış ve bu karışım 90 °C'de 24 saat süreyle kürlenme işlemine tabi tutulmuştur. Kürlenme sonrasında, örnekler kaynar suda yıkanarak şeker granülleri uzaklaştırılarak gözenekli kompozit malzeme elde edilmiştir [32–34].

TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin boya bozunma performansı incelemek için 1g sünger örneği 3,25 ppm konsantrasyonundaki 4 mL metilen mavisi çözeltisine daldırıldı. Daha sonra süspansiyonlar UV ışığına (364 nm, 8 W), numune ile ışık kaynağı arasındaki mesafe 15 cm olacak şekilde, maruz bırakıldı ve boya bozunma süreci, 664 nm'de absorbans ölçümleriyle takip edildi. Deneyle 3 tekrar şeklinde gerçekleştirildi.

TiO₂-SP/PDMS süngerleri metal iyon giderim kapasitesi, Cu²⁺ iyon giderim kapasitesi, başlangıç ve son Cu²⁺ iyon çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkı dikkate alınarak hesaplandı. 100 mg TiO₂-SP/PDMS süngerler kesildi ve SP'den MC'ye tam izomerizasyonu sağlamak amacıyla 365 nm UV ışığına 2 dakika boyunca maruz bırakıldı. Aktive edilen süngerler, etanol:su (1:1 v/v) karışımında hazırlanmış Cu²⁺ çözeltilerine daldırıldı ve 60 dakika boyunca karanlıkta bekletildi. Bekleme süresinin sonunda süngerler çözeltilerden çıkarıldı ve kalan sıvıyı uzaklaştırmak amacıyla sıkıldı. 60 dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi, q_t Eşitlik 1 kullanılarak hesaplandı [35]

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

Burada, C₀ ve C_t sırasıyla başlangıç konsantrasyonu ve belirli bir zamandaki konsantrasyonu (mol•L⁻¹); V, metal çözeltisinin hacmi (L); W TiO₂-SP/PDMS süngerinin ağırlığıdır (g). C_t değeri, 447 nm'de absorpsiyon ölçümü yapılarak Beer-Lambert denklemi (Eşitlik 2) kullanılarak belirlendi [36]

$$A = \epsilon b C \quad (2)$$

Burada, A absorpsiyon; ϵ molar absorptivite katsayısı (L•mol⁻¹•cm⁻¹); C konsantrasyon (mol•L⁻¹); b ise ışık yolu uzunluğudur (cm). Cu²⁺ iyonunun molar absorpsiyon katsayısı, maksimum absorpsiyon (447 nm) ile çözelti konsantrasyonu (1 ppm – 1000 ppm) grafiğinin eğimi kullanılarak belirlendi.

TiO₂-SP-PDMS kompozit süngerlerin hekzan, diklorometan, toluen, silikon yağı (500 cst), ayçiçeği yağ absorpsiyon kapasitesi incelendi. Farklı organik çözücüler ve yağlar için absorpsiyon kapasiteleri değerlendirilerek, elde edilen sonuçlar PDMS süngerlerin performansı ile karşılaştırıldı. Öncelikle, sünger örneklerin kuru ağırlığı (m_0) kaydedildi ve ardından seçilen organik çözücüler ve yağlara daldırıldı. Adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra süngerler çıkarılarak doymuş ağırlıkları (m_{eq}) ölçüldü. Adsorpsiyon kapasitesi (k), PDMS süngerlerin organik çözücü veya yağ absorbe etmeden önce ve sonra ağırlık değişimi dikkate alınarak Eşitlik 3 yardımıyla hesaplandı [37]. İşlem 3 kez tekrarlandı, sonuçlar ortalama \pm standart sapma şeklinde verildi

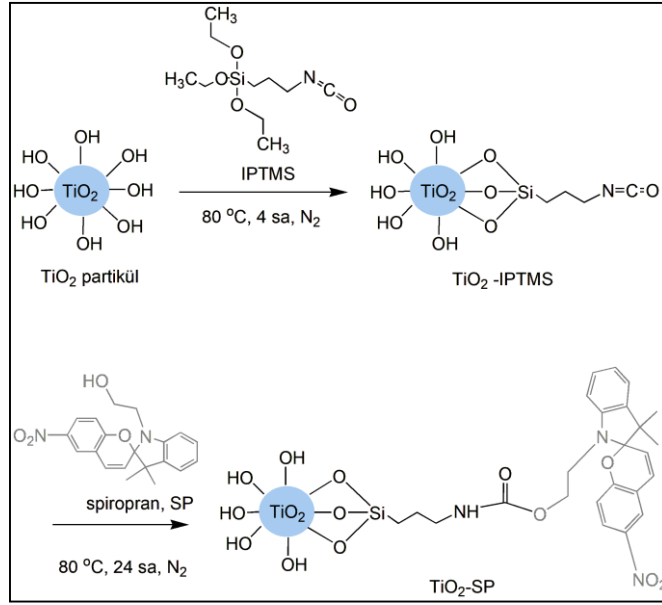
$$k = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

Burada m_{eq} adsorpsiyon sonrası örneklerin ağırlığını, m_0 ise örneklerin kuru ağırlığını ifade etmektedir.

3. BULGULAR

3.1. TiO₂-SP Partiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Boya Giderim Performansının Değerlendirilmesi

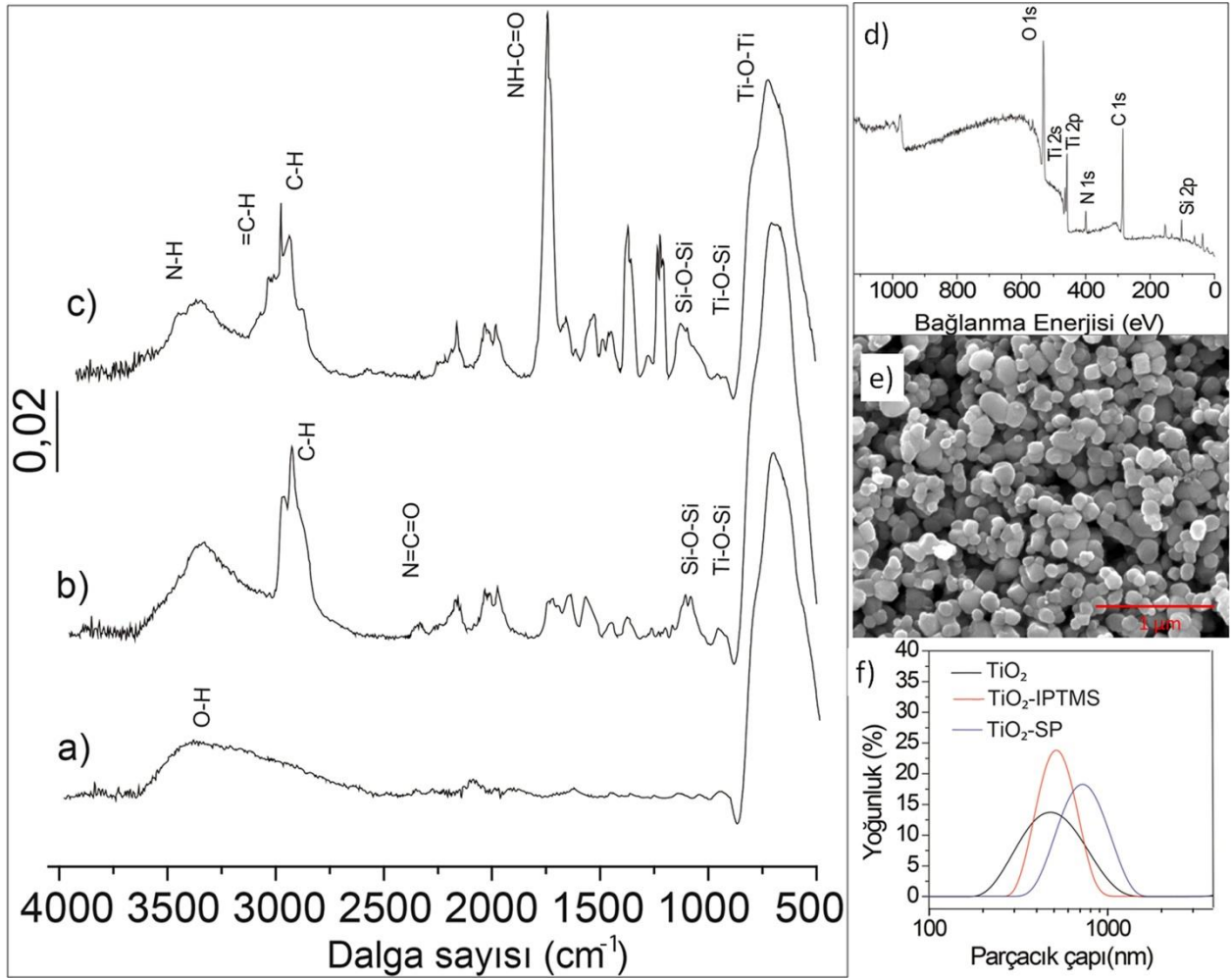
TiO₂ partiküllerinin spiropiran ile fonksiyonelleştirilmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta 3-(trietoksilil) propilsilyanat (IPTMS) kullanılarak susuz ortamda kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Bu işlem, TiO₂ yüzeyinde reaktif silan gruplarının oluşturularak spiropiranın bağlanabilir hâle gelmesini sağlamıştır. İkinci basamakta, spiropran siyano uç gruplarına sahip TiO₂- IPTMS partikül yüzeyine kimyasal olarak bağlanmıştır. Bu süreçlerin detayları ve sentez mekanizmasını gösteren şematik bir çizim Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. TiO₂ partiküllerin sırasıyla silan ajan IPTMS ve spiropran ile modifikasyonunu ait şematik gösterim

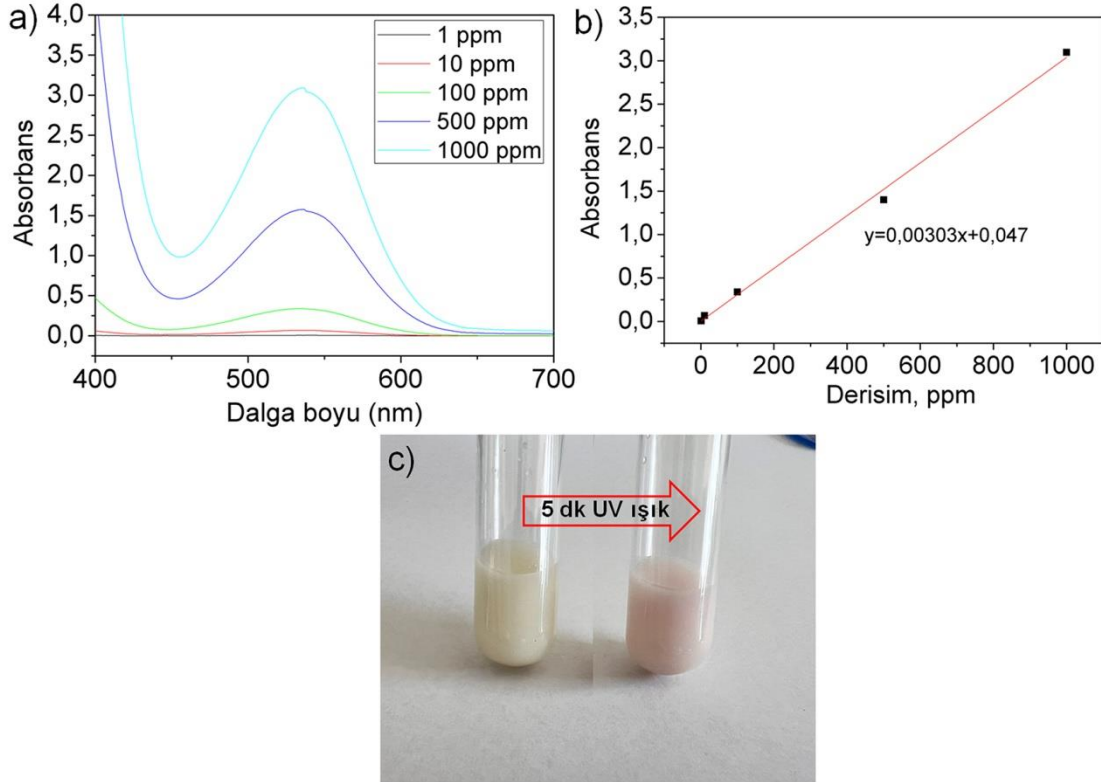
Ticari olarak temin edilen TiO₂ partiküllerinin ortalama boyutunun yaklaşık 140–200 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yapılan BET analizi sonucunda bu partiküllerin özgül yüzey alanı 10,98 m²/g olarak ölçülmüştür. TiO₂, TiO₂-IPTMS ve TiO₂-SP partiküllerinin kimyasal yapısı ATR-FTIR ile karakterize edilmiş olup, sırasıyla Şekil 2a, Şekil 2b ve Şekil 2c 'de bu partiküllere ait ATR-FTIR spektrumları gösterilmektedir. TiO₂ partiküllerine ait ATR-FTIR spektrumunda, yaklaşık 3400–3200 cm⁻¹ aralığında gözlenen geniş bant, yüzeyde adsorbe olmuş su molekülleri ile hidroksil (–OH) gruplarının O–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu karakteristik bant, TiO₂ yüzeyinin hidrofilik doğasını ve su tutma kapasitesini açıkça göstermektedir. Bununla birlikte, spektrumda yaklaşık 700 cm⁻¹ civarında görülen pikler, Ti–O ve Ti–O–Ti gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, TiO₂'nin inorganik yapısal omurgasını yansıtmaktadır. TiO₂ partiküllerinin, IPTMS ile yüzey fonksiyonelleştirilmesi sonrasında spektrumda belirgin değişiklikler gözlenmiştir. TiO₂-IPTMS örneklerinde, alifatik metilen gruplarına ait C–H bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 2928 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca, izosiyanat gruplarına (–NCO) özgü karakteristik absorpsiyon bandı 2260 cm⁻¹'de belirgin bir şekilde izlenmiştir. Bu bant, IPTMS ajanının yüzeye başarıyla bağlandığını göstermektedir. Sonraki adımda, TiO₂-IPTMS partiküllerinin spiropran (SP) molekülü ile yüzey modifikasyonu sonucunda, ATR-FTIR spektrumunda 1550 cm⁻¹'de yeni bir güçlü pik oluşmuştur. Bu pik, SP molekülünde bulunan hidroksil (–OH) grupları ile IPTMS'in izosiyanat (–NCO) grupları arasında gerçekleşen reaksiyonla oluşan üre bağları (–NHCO) ile ilişkilidir. Bu reaksiyon sonucunda, IPTMS spektrumunda gözlenen 2260 cm⁻¹'deki –NCO piki kaybolmuş, bu da fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bağ oluştuğunun güçlü bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, modifikasyon sonrasında da C–H gerilme titreşim bantlarının (2928 ve 2870 cm⁻¹) korunduğu gözlemlenmiştir; bu durum, alifatik zincirlerin yapıda hâlen mevcut olduğunu göstermektedir [38,39]. Spektrumlarda 700 cm⁻¹'de gözlenen pikler Ti–O ve Ti–O–Ti bağlarına karşılık gelmektedir. 3400–3200 cm⁻¹ arasındaki geniş bant, parçacıkların yüzeyinde bulunan adsorbe suyun ve yüzey hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [40]. TiO₂-SP partiküllerine ait XPS analizi kapsamında elde edilen genel tarama spektrumu (Şekil 2d), yüzeydeki temel elementlerin varlığını açıkça ortaya koymuştur. Spektrumda; 531,3 eV'da O 1s, 456 eV'da Ti 2p, 464,3 eV'da Ti 2s, 399,5 eV'da N 1s, 286,5 eV'da C 1s ve 102 eV'da Si 2p piklerinin gözlemlenmesi, TiO₂ yüzeyine 3-(trioksisisilil)propil izosiyanat aracılığıyla spiropran (SP) moleküllerinin başarılı bir şekilde immobilize edildiğini doğrulamaktadır. TiO₂-SP partiküllerinin morfolojik özellikleri, SEM görüntüleri aracılığıyla incelenmiştir (Şekil 2e). Yapılan analizler, partiküllerin homojen bir şekilde dağıldığını ortaya koymuştur. TiO₂-SP partiküllerinin özgül yüzey alanı BET yüzey alanı analizi ile belirlenmiş olup, 13,01 m²/g olarak ölçülmüştür.

Partiküllerin yüzey yüklerini değerlendirmek üzere, modifiye edilmemiş TiO_2 , TiO_2 -IPTMS ve TiO_2 -SP parçacıkların zeta potansiyelleri ölçüldü. TiO_2 nanoparçacıklarının zeta potansiyel değeri yaklaşık $-7,19$ mV olarak ölçülmüştür. Bu değer, literatürde bildirilen benzer sistemlerle uyumlu olup, partiküllerin elektrostatik olarak birbirini iterek flokülasyona uğramadan kararlı bir şekilde süspansiyonda kalabildiğini göstermektedir [41]. Fonksiyonel modifikasyon sonrası elde edilen TiO_2 -IPTMS partiküllerinin zeta potansiyel değeri $-8,56$ mV olarak belirlendi. Literatürde, 3- siyanopropiltrietoksilan CPTES ile modifiye edilen silika partiküllerinin zeta potansiyelinin saf TEOS (tetraetilortosilikat) temelli partiküllere oldukça yakın olduğu belirtilmiştir [42]. Spiropiran (SP) ile fonksiyonelleştirilmiş TiO_2 -SP partiküllerinin zeta potansiyel değeri $-29,8$ mV olarak ölçülmüş olup, bu değer literatürde bildirilen aralıklarla uyumludur. Daha önceki çalışmalarda, SP içeren çeşitli nanopartikül sistemlerinin genellikle -30 mV ila -40 mV arasında değişen negatif yüzey yüklerine sahip olduğu raporlanmıştır [43–45]. Şekil 2f' de zeta size ölçümleri oluşturulan yoğunluk-hidrodinamik yarıçap grafiği verilmiş; TiO_2 , TiO_2 -IPTMS ve TiO_2 -SP partiküllerine ait hidrodinamik çapların sırasıyla 530 nm, 830 nm ve 1161 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. a) Saf TiO_2 partiküllerine ait ATR-FTIR spektrumu b) TiO_2 'nin izosiyanat grubu taşıyan silan ajan (IPTMS) ile modifiye edilmesiyle elde edilen TiO_2 -IPTMS partiküllerine ait ATR-FTIR spektrumu. c) Spiropiran molekülü ile fonksiyonelleştirilmiş TiO_2 -SP partiküllerine ait ATR-FTIR spektrumu. d) TiO_2 -SP partiküllerine ait XPS genel tarama spektrumu e) TiO_2 -SP partiküllerinin yüzey morfolojisini gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. f) Zeta size ölçümleri ile belirlenen TiO_2 , TiO_2 -IPTMS ve TiO_2 -SP partiküllerine ait parçacık çapı-yoğunluk grafiği

Spiropiran ile modifiye edilmiş titanyumdioksit partiküllerindeki bağlanma yoğunluğunu belirlemek amacıyla UV-Vis spektrofotometrisi kullanılmıştır. Bu amaçla, spiropiran molekülünün 1:1 oranında etanol:su (hacim/hacim) karışımı içinde 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 500 ppm ve 1000 ppm konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler, 365 nm dalga boyundaki UV ışığına 2 dakika süreyle maruz bırakılarak spiropiranın merosiyanin formuna dönüşmesi sağlanmıştır. Bu derişimlere ait UV-vis spektrumları Şekil 3a'da verilmiştir. Spiropiran molekülünün molar absorptivite katsayısı, maksimum absorpsiyon dalga boyundaki (532 nm) absorbans değerlerinin çözelti konsantrasyonlarına karşı çizilen grafiği ve Eşitlik 2 yardımıyla eğimi kullanılarak hesaplandı (Şekil 3b) [35].



Şekil 3. a) Spiropiran molekülünün 1 ppm- 1000 ppm konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin 365 nm UV ışığı altında ışınlanması sonrasında elde edilen UV-Vis absorpsiyon spektrumları. b) Merosiyanin formuna ait karakteristik maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 532 nm'de ölçülen absorbans değerlerine karşılık gelen derişim kalibrasyon eğrisi. c) TiO₂-SP partikül süspansiyonunun UV ışınıma öncesi ve sonrası gerçekleşen renk değişimini gösteren görseller

Spiropiran bağlanma yoğunluğunun belirlenmesi için, TiO₂-SP partiküllerinin 3 mL'lik (0,25 mg/mL) çözeltisi 1:1 (etanol:su) karışımı içinde hazırlandı. Çözelti, 10 dakika boyunca sonikatör banyosunda homojen hâle getirilmiş, ardından beyaz ışık ve UV ışığı ile muamele edilerek UV-Vis spektrumları kaydedildi. Spektrumda 532 nm'deki merosiyanin forma ait absorpsiyon değeri Eşitlik 2'de yerine konarak, spiropiran modifikasyon derecesi 0,012 mg spiropiran / g TiO₂-SP partikülü olarak hesaplandı. TiO₂ ve TiO₂-SP partiküllerinin metilen mavisi boya giderim performansını belirlemek amacıyla, 2 mg partikül numunesi belirli bir konsantrasyona sahip (3,25 ppm) 4 mL metilen mavisi (MB) çözeltisinde homojen olarak dağıtıldı. Elde edilen süspansiyonlar, 364 nm dalga boyunda ve 8 W gücünde UV ışığına 2 saat boyunca maruz bırakıldı (Şekil 3c). Belirlenen süre sonunda, süspansiyon içerisindeki partiküller santrifüj işlemiyle çöktürülerek ortamdan ayrıldı. Ardından, metilen mavisi çözeltilerinin absorbans değerleri 664 nm'de ölçüldü ve Eşitlik 4 yardımıyla boya giderim verimliliği (%E) belirlendi [46,47]

$$\% E = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100. \quad (4)$$

Burada, A_0 , başlangıçta metilen mavisi (MB) çözeltisinin absorpsiyonu (664 nm), A_t ise 2 saat UV ışık altında giderim sonrası absorpsiyonu (664 nm) değeridir.

DeneySEL veriler doğrultusunda, 1 mg TiO_2 partiküllerinin 2 saat süreyle ultraviyole (UV) ışık altında gerçekleştirdiği fotokatalitik boya giderim verimliliği % $43,5 \pm 1,5$ olarak belirlenmiştir. Buna karşın, spiropran ile modifiye edilmiş TiO_2 -SP partiküllerinin aynı koşullarda boya giderim verimliliği % $8,5 \pm 1,1$ olarak hesaplanmıştır. Bu performans düşüşü, TiO_2 'nin spiropran ile yüzey modifikasyonunun fotokatalitik özellikleri değiştirerek boya bozunması için aktif bölgelerin sayısını azaltmasına bağlanabilir. Literatürde bilindiği üzere, partikül yüzeyinin modifikasyon sonrasında meydana gelen kaplama, TiO_2 'nin ultraviyole ışığı emmesiyle oluşan negatif yüklü elektronların oksijen molekülleriyle etkileşime girerek süperoksit anyonu (O_2^-) üretimini zorlaştırarak ve boya giderim verimliliğinde düşüşe neden olmaktadır [30,38].

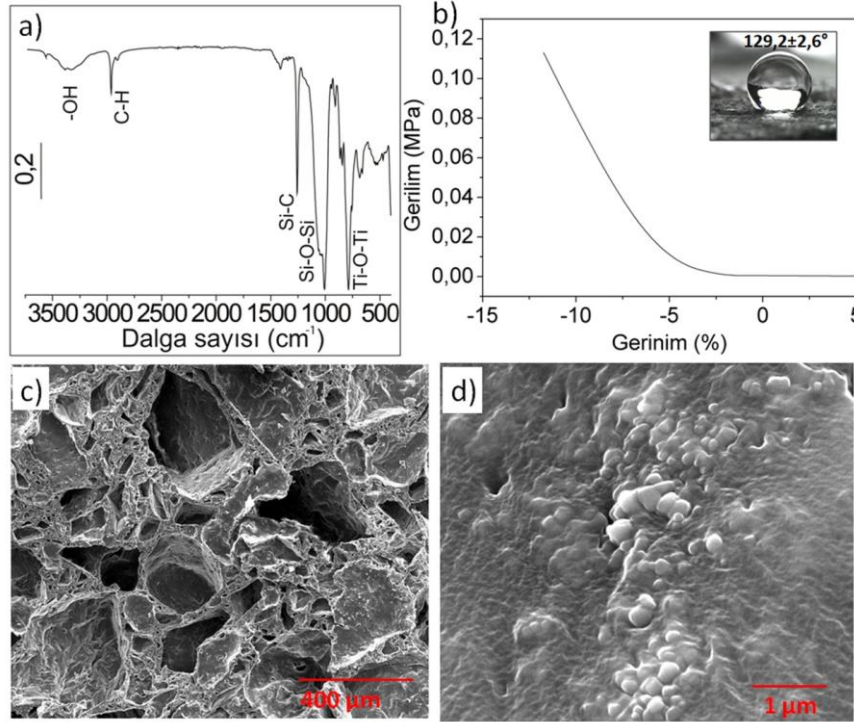
3.2 TiO_2 -SP/PDMS Kompozit Süngerlerinin Karakterizasyonu ve Boya Giderimi, Metal Giderimi ve Yağ-Su Ayırma Performansının İncelenmesi

Bu çalışmada, TiO_2 -SP partikülleri, boyar madde bozunumu sonrasında kolayca uzaklaştırılabilmesi amacıyla PDMS (polidimetilsiloksan) sünger yapısı içerisine entegre edilmiştir. Bu yaklaşımla, partiküllerin çevreye yayılması önlenmiş ve sürdürülebilir kullanım olanakları sağlanmıştır. Bilindiği üzere, TiO_2 partiküllerinin sulu ortamdan ayrılması zor ve zaman alıcı bir süreçtir; ayrıca serbest hâlde kalmaları durumunda canlılar üzerinde toksik etkilere neden olabildikleri literatürde çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir [48,49]. Bu nedenle, bu tür partiküllerin sabitlenerek bir yüzeye tutturulması, ince film hâlinde kaplanması ya da polimer matris içerisinde immobilize edilmesi, hem çevresel yayılımın kontrol altına alınması hem de uzun süreli kullanım açısından önemlidir.

PDMS, esneklik, kimyasal stabilite, düşük toksisite, suda çözünmezlik ve yüksek dielektrik sabiti gibi özellikleriyle fotokatalitik sistemlerde destek malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [50]. Bu özellikleri sayesinde, fotokatalitik nanopartiküllerin etkinliğini ve dayanıklılığını artırmak amacıyla uygun bir platform sunar.

Bu doğrultuda, TiO_2 -SP/PDMS kompozit süngerler, PDMS ön polimeri, kütleme ajanı ve TiO_2 -SP partiküllerinin, gözenekli yapı oluşturmak amacıyla granül şeker ile karıştırılması ve ardından kürlenmesiyle hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan granül şeker, literatürde yaygın olarak uygulanan şeker-temelli kalıplama (sugar-templating) yöntemine dayanmaktadır [33,34,51].

Bu yöntemde şeker, PDMS matrisine fiziksel olarak gömülen geçici bir porojen görevi görmekte; kütleme işleminin ardından ise yalnızca su kullanılarak çözündürülmekte ve sistemden uzaklaştırılmaktadır. Böylece PDMS yapısı içerisinde birbiriyle bağlantılı, homojen ve kontrollü gözenekler oluşturulmaktadır. Bu yaklaşım, çevreye duyarlı olması, ilave kimyasal madde gerektirmemesi ve özel ekipman zorunluluğu bulunmaması nedeniyle sürdürülebilir ve ekonomik bir üretim yöntemi olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 4.a) TiO_2 -SP/PDMS süngerlerine ait ATR-FTIR spektrumu. **b)** TiO_2 -SP/PDMS süngerlerinin sıkıştırma testleri sonucunda elde edilen gerinim-gerilim eğrisi. **c)** ve **d)** TiO_2 -SP/PDMS süngerlerinin SEM görüntüleri; sırasıyla 400 μm ve 1 μm ölçeklerde yüzey morfolojisi

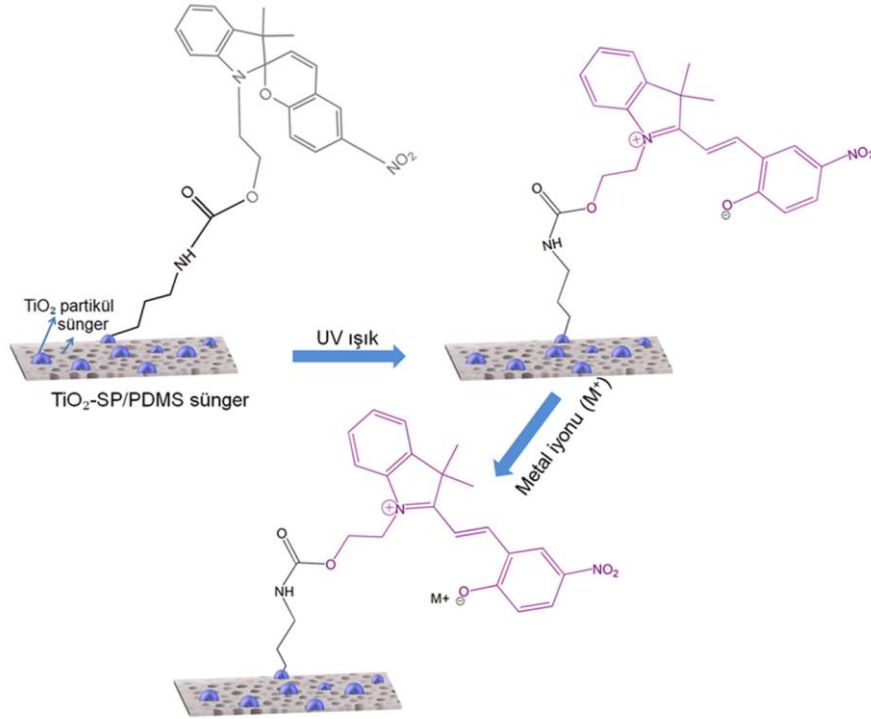
TiO_2 -SP/PDMS süngerlerin yapısal karakterizasyonuna yönelik elde edilen ATR-FTIR spektrumunda (Şekil 4a), 3400–3200 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant, parçacıkların yüzeyinde bulunan hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Metilen gruplarına ait C–H bağlarının asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 2930 ve 2875 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir. Si–C bağlarının gerilme titreşimleri 1250 cm^{-1} civarında belirirken, 700 cm^{-1} 'deki pikler Ti–O ve Ti–O–Ti bağlarına karşılık gelmektedir [40].

TiO_2 -SP/PDMS süngerlerin mekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla yapılan sıkıştırma testleri sonucunda elde edilen gerinim-gerilim grafiği analiz edilmiştir (Şekil 4b). Grafiğin lineer elastik bölgesindeki eğim yardımıyla elastik modül yaklaşık 1,6 MPa olarak hesaplanmıştır. Bu değer, benzer gözenekli elastomerik malzemeler için literatürde bildirilen elastik modül aralıklarıyla uyumlu olup beklenen elastik davranışa sahip olduğunu doğrulamaktadır [52–54]. Ayrıca, sünger yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri, oda sıcaklığında gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile değerlendirilmiş; su damlacıklarının ortalama temas açısı $129,2 \pm 2,6^\circ$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4b). Elde edilen yüksek temas açısı, TiO_2 -SP/PDMS süngerlerin güçlü hidrofobik özellik sergilediğini göstermekte olup, bu yapıların suyu iterek sadece yağı absorbe etme yeteneği sayesinde yağ-su ayrımı uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

TiO_2 -SP/PDMS süngerlerin morfolojik analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4c, süngerlerin üç boyutlu, birbirine bağlı gözenekli yapısını detaylı bir şekilde göstermektedir. Bu gözenekli yapı, PDMS süngerlerin yüksek yüzey alanına sahip olmasını sağlayarak, fotokatalitik uygulamalarda etkinliğini artırmaktadır. Ayrıca, SEM görüntülerinde (Şekil 4d), TiO_2 -SP partiküllerinin sünger matriksi içinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Bu entegrasyon, partiküllerin sünger içinde stabil kalmasını sağlayarak, kullanım sırasında çözünme veya kaybolma riskini minimize etmektedir.

TiO₂-SP partiküllerinin boyar madde giderim performansı deneysel olarak belirlenmiş; benzer şekilde, bu partiküllerin PDMS sünger yapısına entegre edilmesiyle elde edilen TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin de boyar madde giderim kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla, 3,25 ppm metilen mavisi içeren çözeltiler hazırlandı ve 1 g TiO₂-SP/PDMS süngerler bu çözeltilere daldırıldı. Boya giderim performansının değerlendirilmesi için, numuneler 2 saat süre boyunca UV ışığına maruz bırakıldı ve çözeltilerden alınan örneklerin absorbans değerleri ölçüldü. Boyar madde giderim süreci, UV-Vis spektrofotometrisi kullanılarak takip edildi ve eşitlik 4'te yerine konarak boya giderim yüzdesi 25,1±8,1 olarak hesaplandı. Kontrol amacıyla aynı deneysel koşullarda yalnızca saf PDMS süngerlerle gerçekleştirilen çalışmalarda, metilen mavisi çözeltilerinin absorbansında anlamlı bir değişim tespit edilmemiştir. TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin yeniden kullanılabilirliği, metilen mavisi giderimi üzerinden on döngü boyunca değerlendirilmiştir. Her döngüde sünger UV ışığına maruz bırakılmış, absorbans ölçümleri ile boya giderim yüzdesi belirlenmiştir. İlk döngü sonunda sünger sistemden çıkarılarak sıkılmış, bol miktarda saf su ile yıkanmış ve kurutulduktan sonra yeniden kullanıma alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, üçüncü, beşinci ve onuncu döngülerde sırasıyla %23,1 ± 6,0, %24,9 ± 4,05 ve %21,1 ± 3,9 olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar, sistemin on ardışık kullanımda da performansını koruduğunu ve tekrar kullanılabilir çevresel artırım malzemesi olarak uygunluğunu göstermektedir.

Spiropiran ile yapılan yüzey modifikasyonu her ne kadar TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesini sınırlasa da, bu modifikasyonun metal iyonlarının seçici giderimi açısından önemli bir fonksiyon kazandırdığı görülmüştür. TiO₂-SP partikülleri, saf TiO₂'nin sahip olmadığı bir özellik olarak, sulu ortamlardan metal iyonlarını etkili bir şekilde uzaklaştırma yeteneği sergilemiştir. Bu özellik, yüzeyinde ışığa duyarlı spiropiran molekülleri içeren TiO₂-SP/PDMS süngerlerin UV ışığına (300–370 nm) maruz bırakılmasıyla aktif hâle gelir. UV ışınımı, spiropiran halkasının açılmasına neden olarak renkli ve yüklü merosiyanin (MC) izomerinin oluşmasına yol açar. Merosiyanin formu, yapısında bulunan konjuge sistem ve yüklü fonksiyonel gruplar sayesinde metal katyonlarıyla şelat kompleksleri oluşturabilir ya da yüzeydeki iyonik etkileşimler yoluyla adsorpsiyon mekanizmalarını destekler (Şekil 5). Bu dönüşüm, süngerin metal iyonlarının uzaklaştırmasını sağlayan temel mekanizmayı oluşturmaktadır.

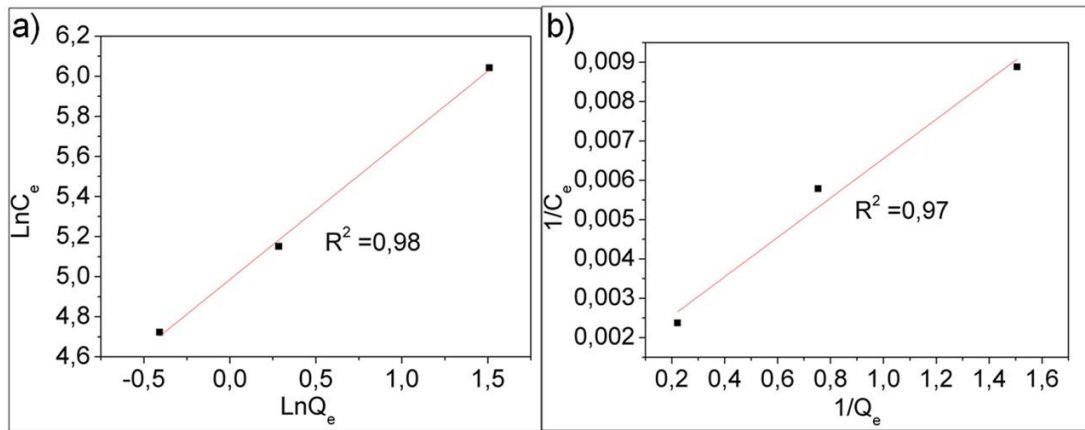


Şekil 5. TiO₂-SP/PDMS süngerlerin UV ışık ile uyarılması sonucu, yüzeyde bulunan spiropiran moleküllerinin merosiyanin izomerine dönüşümü ve ardından metal iyonları ile etkileşerek kompleks oluşumu sürecine ait şematik gösterim

TiO₂-SP/PDMS süngerlerin metal iyonlarını giderme performansını değerlendirmek amacıyla, sünger örnekleri öncelikle ultraviyole (UV) ışık ile ışınlanarak yüzeylerindeki spiropiran gruplarının aktif hâle gelmesi sağlanmıştır. Bu ön aktivasyon işlemi sonrasında süngerler 100 ppm, 200 ppm ve 400 ppm konsantrasyonlarında hazırlanmış Cu²⁺ iyon çözeltilerine daldırılmıştır. Çözeltilerdeki Cu²⁺ iyonlarının konsantrasyon değişimi, kompleks oluşumuna dayalı spektrofotometrik bir yöntemle izlenmiştir. Bu yöntem kapsamında, kompleksleme ajanı olarak sodyum dietilditiokarbamat (NaDDTC) kullanılmış; oluşan Cu-DDTC kompleksi ise karakteristik olarak 447 nm dalga boyunda absorpsiyon göstermesi sayesinde UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile nicel olarak tayin edilmiştir [55]. Ölçülen absorpsiyon değerleri, Eşitlik 2 kullanılarak başlangıçtaki (C₀) ve belirli bir temas süresi sonundaki (C_t) Cu²⁺ konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen bu konsantrasyon verileri Eşitlik 1'e uygulanarak süngerlerin birim kütle başına adsorpladığı Cu²⁺ iyon miktarı, yani adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda, 100 ppm, 200 ppm ve 400 ppm Cu²⁺ çözeltileri için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,63 mg·g⁻¹, 1,32 mg·g⁻¹ ve 4,51 mg·g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Süngerlerin adsorpsiyon davranışını daha ayrıntılı olarak değerlendirmek amacıyla elde edilen deneysel veriler Langmuir (Eşitlik 5) ve Freundlich (Eşitlik 6) izoterm modellerine uygulanmıştır [56,57].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{1,qm}} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e). \quad (6)$$



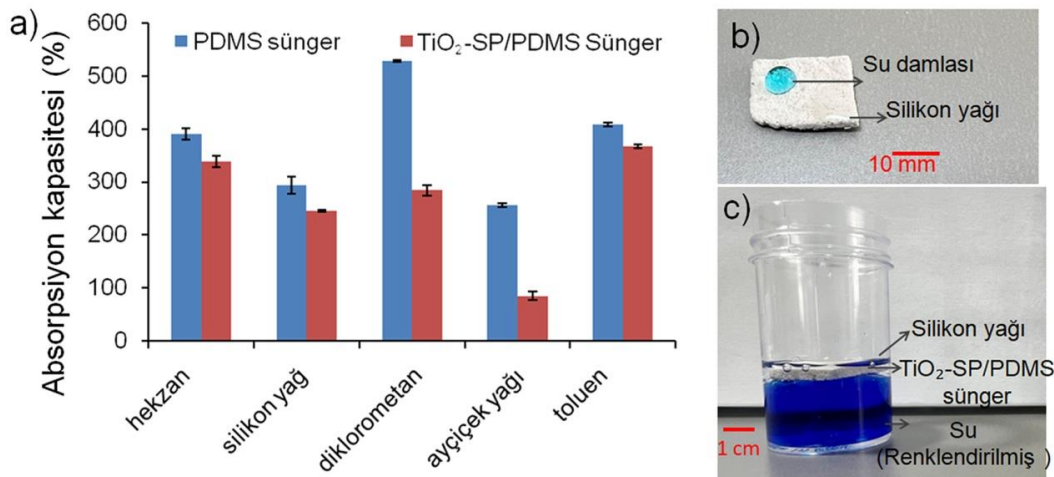
Şekil 6. TiO₂-SP/PDMS süngerlerin Cu²⁺ adsorpsiyonuna ait a) Freundlich ve b) Langmuir ve adsorpsiyon izotermeleri

İzoterm modellemesi sonuçları, TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerinin Cu²⁺ iyonlarını giderme davranışının hem Langmuir hem de Freundlich modelleri ile yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Langmuir modeli için elde edilen korelasyon katsayısı R² = 0,97 (Şekil 6b), Freundlich modeli için ise R² = 0,98 olarak bulunmuştur (Şekil 6a). Bu yüksek uyum değerleri, adsorpsiyon mekanizmasının hem homojen yüzeylerde gerçekleşen tek katmanlı adsorpsiyonu (Langmuir) hem de heterojen yüzeylerde gerçekleşen çok katmanlı adsorpsiyonu (Freundlich) kapsadığını göstermektedir. Bu da, yüzeyde farklı enerji seviyelerine sahip aktif bölgelerin varlığına ve adsorpsiyon sürecinin kompleks doğasına işaret etmektedir. Bu bulgular, literatürde yer alan benzer çalışmalarla da tutarlıdır. Örneğin, spiropiran (SP) ile fonksiyonelleştirilmiş mezogözenekli silika (SiO₂) nanoparçacıklarından oluşturulan florür adsorbanlarında, hem Langmuir hem de Freundlich modellerinin başarılı bir şekilde uygulandığı ve yüksek korelasyon katsayılarına ulaşıldığı bildirilmiştir [58]. Söz konusu çalışmada, SP molekülünün ışığa duyarlı yapısı sayesinde adsorpsiyon/desorpsiyon süreçlerinin fotokontrolle yönetilebildiği gösterilmiş, bu da adsorpsiyon mekanizmasının yüzey çeşitliliğine ve moleküler etkileşim türlerine bağlı olarak değişkenlik gösterebileceğini ortaya koymuştur.

Benzer şekilde, bu çalışmada kullanılan TiO_2 -SP/PDMS sünger yapısının, hem fotokatalitik hem de ışığa duyarlı özellikler taşıması nedeniyle Cu^{2+} iyonları ile farklı yüzey bölgelerinde farklı düzeylerde etkileşim kurabilmesi mümkündür. Bu nedenle, elde edilen izoterm verilerinin çift modelle yüksek uyum göstermesi, sistemin yüzey karmaşıklığını ve çok yönlü adsorpsiyon davranışını yansıtmaktadır. Ayrıca, literatürde SP-türevli sistemlerin adsorpsiyon ve izomerleşme mekanizmalarının sıklıkla birinci dereceden ya da pseudo-first-order kinetik modellerle tanımlandığı bildirilmektedir. Örneğin, Zhang ve arkadaşları SP@ SiO_2 sisteminde F^- iyonu gideriminin pseudo-first-order kinetiğe uyduğunu ve adsorpsiyonun, MC formundaki pozitif yüklü N^+ bölgeleri üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir [57]. Yine, Lin ve Zakharova tarafından yapılan çalışmalarda, SP'nin UV ışığıyla MC formuna izomerleşmesi ve sonrasında metal iyonları ile gerçekleştirdiği kompleksleşme tepkimelerinin de birinci dereceden kinetik davranış sergilediği raporlanmıştır [59]. Bu bulgular, ışıkla tetiklenen SP-türevli sistemlerin hem izoterm hem de kinetik modellemeye dayalı olarak güvenilir şekilde açıklanabileceğini göstermektedir.

TiO_2 -SP/PDMS kompozit süngerlerin farklı organik çözücüler ve yağlar kullanılarak süngerlerin adsorpsiyon performansı değerlendirilmiş ve sonuçlar PDMS süngerler ile karşılaştırılmıştır. Böylece, malzemenin çok yönlülüğü detaylı bir şekilde incelenmiştir. Öncelikle, numunelerin kuru ağırlığı (m_0) kaydedilmiş, ardından seçilen organik çözücü veya yağ içerisine daldırılmıştır. Adsorpsiyon dengesi sağlandıktan sonra, süngerler çözelti içerisinden çıkarılmış ve doymuş hâle gelmiş numunelerin ağırlıkları (m_1) ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi (k), süngerlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ağırlıkları arasındaki fark dikkate alınarak Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır [37,58].

Şekil 7a'da sunulan verilere göre, TiO_2 -SP/PDMS kompozit süngerlerin adsorpsiyon kapasiteleri, TiO_2 -SP partikül içermeyen PDMS süngerlere kıyasla bir miktar azalma göstermiştir. Bu düşüş, TiO_2 partiküllerinin sünger yapısına dâhil edilmesiyle oluşan yüzey kimyası ve gözenek yapısındaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. TiO_2 -SP/PDMS süngerlerin hekzan, silikon yağı, diklorometan, ayçiçeği yağı ve toluen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla yaklaşık 338 ± 10 , 245 ± 5 , 284 ± 9 , 256 ± 8 ve 366 ± 5 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, süngerin özellikle düşük yüzey gerilimi ve küçük moleküler yapıya sahip çözücülerle daha yüksek oranda adsorpsiyon gerçekleştirebildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, viskozitesi yüksek olan silikon yağı ve ayçiçeği yağı gibi sıvılarla da etkin adsorpsiyon sağlanabilmesi, bu süngerlerin hem organik çözücüler hem de yağ temelli kirleticiler için geniş bir uygulama alanı sunduğunu göstermektedir.



Şekil 7. a) TiO_2 -SP/PDMS ve saf PDMS süngerlerin hekzan, silikon yağı, diklorometan, ayçiçeği yağı ve toluen çeşitli organik sıvılar karşısındaki adsorpsiyon kapasiteleri. b) TiO_2 -SP/PDMS kompozit sünger yüzeyine damlatılan su ve silikon yağı damllarına ait görseller. c) TiO_2 -SP/PDMS kompozit süngerinin silikon yağı ve renklendirilmiş su içeren emülsiyon ortamındaki seçimli yağ adsorpsiyonu

Şekil 7b’de, TiO₂-SP/PDMS sünger yüzeyine bırakılan su ve silikon yağı damlalarının temas şekilleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Hidrofobik karakterden dolayı su damlası küresel formunu koruyarak yüzeyde kalırken, silikon yağı damlası sünger yüzeyinde yayılmakta ve hızla emilmektedir. Bu durum, süngerin hidrofilik sıvıları itici, lipofilik sıvıları ise tercihli olarak absorplayıcı davranışını ortaya koymaktadır. Şekil 7c’de mavi renkli boyar madde ile renklendirilmiş su ve silikon yağı içeren iki fazlı emülsiyon ortamında TiO₂-SP/PDMS süngerin sadece silikon yağını seçici olarak absorpladığı görülmektedir. Sünger, su fazında yüzmekte ve yağ fazına temas ettiğinde yalnızca yağ emerek ortamdan uzaklaştırmaktadır. Bu seçici adsorpsiyon davranışı, süngerin hidrofobik ve oleofilik yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve yağ-su ayrımı uygulamaları için önemli bir potansiyel sunmaktadır.

Bu çalışmada geliştirilen TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerlerin metilen mavisi (MB) boyası, Cu²⁺ metal iyonları, organik çözücü ve yağ giderim performansı, literatürde raporlanan benzer sistemlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, ilgili çalışmalardan seçilmiş performans verileri Çizelge 1’de sunulmuştur. Geliştirilen kompozit sünger, 1 gram başına %25,1 ± 8,1 oranında metilen mavisi giderimi, 4,51 mg·g⁻¹ Cu²⁺ adsorpsiyon kapasitesi ve %200-300 yağ ve organik çözücü adsorpsiyon kapasitesi ile çok işlevli ve etkili bir giderim performansı sergilemiştir. Literatürde TiO₂ partiküllerinin tek başına kullanıldığı sistemlerde metilen mavisi giderim oranının %80–99 aralığında değiştiği, ancak bu sistemlerin çoğunun yüksek UV ışık şiddetinde test edildiği görülmektedir. Örneğin, TiO₂-PDMS kompozit sünger kullanılarak Rodamin B gideriminde %80 düzeyinde başarı elde edilmiştir [33]. Benzer şekilde, anatase–rutile faz karışımı içeren TiO₂ partikülleri ile MB giderim oranı yaklaşık %80 olarak raporlanırken [60], yüksek saflıkta TiO₂ partikülleriyle yürütülen çalışmalarda bu oran %99’a kadar çıkmaktadır [61]. Giderim etkinliğindeki bu farklılıklar, kullanılan TiO₂’nin kristal faz kompozisyonu, partikül morfolojisi, yüzey kimyası ve deneysel parametrelerle yakından ilişkilidir.

Geliştirilen TiO₂-SP/PDMS kompozit sünger, yalnızca TiO₂’nin fotokatalitik etkisiyle sınırlı kalmayıp, spiropiranın ışıkla uyarılabilen yapısal dönüşümü sayesinde ilave adsorpsiyon kapasiteleri sunmakta ve böylece fiziksel adsorpsiyon ile fotokatalitik bozunma mekanizmalarını bir arada sunarak yüksek performanslı bir giderim stratejisi geliştirmektedir. Özellikle Cu²⁺ iyonlarına karşı elde edilen 4,51 mg/g’lik kapasite, spiropiran ile fonksiyonelleştirilmiş PVA sünger (Pb²⁺: 5,78 mg/g, [35]) ve silika nanoparçacık (F⁻: 2,3 mg/g) gibi sistemlerle [62] kıyaslandığında oldukça rekabetçidir.

Bunun yanında, geliştirilen kompozit süngerlerin organik çözücüler ve yağlara karşı gösterdiği adsorpsiyon kapasiteleri %200–300 aralığında belirlenmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada yalnızca organik çözücü ve yağların ayrımı üzerine odaklanan PDMS süngerlerde bu kapasitenin %200 ile %1000 arasında değiştiği bildirilmiştir [34]. Diğer bir çalışmada 3D baskı yöntemiyle oluşturulan içi boş PDMS süngerlerin yağ ve organik çözücü adsorpsiyon kapasitelerinin %200 ile %800 arasında olduğu raporlanmıştır [37].

Genel olarak değerlendirildiğinde, TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerler hem boyar maddeleri hem de ağır metal iyonları ve organik kirleticileri etkili şekilde giderme kapasitesine sahip, çok işlevli, yeniden kullanılabilir ve çevre dostu bir platform sunmaktadır. Bu özellikleriyle, atık su arıtımı ve çevresel kirliliğin kontrolü açısından büyük potansiyel taşımaktadır.

Çizelge 1. Literatürde yer alan çeşitli spiropiran-türevli ve TiO₂ bazlı malzemelerin farklı kirleticilere karşı maksimum giderim kapasiteleri

Çalışma	Hedef Kirletici	Maksimum giderim kapasitesi	Referans
Spiropiran modifiye edilmiş poli(vinil alkol) sünger	Pb ²⁺	5,78 mg/g	[35]
Spiropiran ile fonksiyonelleştirilmiş çinko hidroksit tuzu	Ca ²⁺	16,06 mg/g)	[63]
Spiropiran ile fonksiyonelleştirilmiş silika nanoparçacık	F ⁻	2,3 mg/g	[62]
Spiropiran modifiye metal organik yapılar	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Li ⁺ : 2,27; Na ⁺ : 1,72; K ⁺ : 1.0, Ca ²⁺ : 0,8; Mg ²⁺ : 0,55 mmol/g	[64]
TiO ₂ -PDMS kompozit sünger	Rodamin B	%80 giderim	[33]
TiO ₂ partikül (anatase-rutile faz karışımı)	Metilen mavisi	~%80 giderim	[60]
TiO ₂ partikül	Metilen mavisi	%99 giderim	[61]
PDMS sünger	Organik çözücü ve yağ ayırma	% 200-1000 absorpsiyon kapasitesi	[34]
İçi boş PDMS sünger	Organik çözücü ve yağ ayırma	% 200-800 absorpsiyon kapasitesi	[37]
Spiropiran modifiye edilmiş TiO ₂ partikül- PDMS sünger kompozitler	Metilen mavisi	% 25	Bu çalışma
	Cu ²⁺	4,51 mg/g	
	Organik çözücü ve yağ ayırma	% 200-300 absorpsiyon kapasitesi	

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, çevresel kirliliklerin giderilmesine yönelik çok işlevli bir malzeme tasarımı gerçekleştirilmiş. Öncelikle, TiO₂ yüzeyi spiropiran molekülleriyle iki aşamalı bir modifikasyon süreciyle fonksiyonelleştirilmiş, ardından bu partiküller PDMS sünger matrisi içerisine entegre edilerek gözenekli ve esnek bir kompozit yapı oluşturulmuştur. Yapılan ATR-FTIR, SEM ve mekanik test analizleri sonucunda, geliştirilen süngerlerin yapısal bütünlüğe, homojen partikül dağılımına ve literatürde bildirilen elastik modül aralıklarıyla uyumlu mekanik özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur.

Fotokatalitik performans değerlendirmelerinde, saf TiO₂ partiküllerine kıyasla TiO₂-SP partiküllerinin metilen mavisi bozunma verimliliğinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, spiropiran modifikasyonunun TiO₂'nin aktif yüzey bölgelerini kısmen kapatması ve süperoksit radikali oluşumunu sınırlamasıyla ilişkilendirilmektedir. Bununla birlikte, TiO₂-SP yapısı fotokatalitik aktivitesindeki bu düşüşe rağmen, Cu²⁺ iyonlarının seçici adsorpsiyonu ile farklı bir işlev kazanmış ve çok işlevli bir yapıya dönüşmüştür. Bu durum, sistemin çevresel arıtma performansını olumsuz etkilemekten ziyade, UV ışığı altında hem organik boyar maddelerin fotokatalitik degradasyonunu hem de metal iyonlarının ışığa duyarlı adsorpsiyonunu eşzamanlı olarak gerçekleştirebilmesiyle sistemin çok yönlülüğünü ortaya koymaktadır. TiO₂-SP partiküller, bu bağlamda hem fotokatalitik hem de adsorptif mekanizmaları aynı anda devreye sokabilen şekilde tasarlanmıştır. Her iki giderim sürecinin UV ışığıyla aktive edilebilmesi, sistemin farklı türde kirleticilere karşı eşzamanlı arıtım olanağı sunmasını sağlamaktadır. SP modifikasyonunun fotokatalitik aktiviteyi kısmen azaltması ise, bu bağlamda bir dezavantajdan ziyade, metal iyonlarına karşı kazanılan işlevsellik açısından bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Literatürde, SP ile modifiye edilmiş TiO₂ sistemlerinin bu yönde karşılaştırmalı olarak değerlendirildiği çalışmalara nadiren rastlanmakta olup, bu çalışma hem fotokatalitik hem de ışıkla kontrol edilen çevresel arıtım teknolojilerine özgün bir katkı sunmaktadır.

İzoterm modellemeleri, süngerlerin hem homojen hem de heterojen yüzeylerde çok katmanlı adsorpsiyon gerçekleştirebildiğini göstermiştir. Ayrıca, TiO₂-SP/PDMS süngerlerin yağ ve organik çözücülerin adsorpsiyonunda da etkili olduğu ve PDMS tabanlı süngerlerle karşılaştırıldığında benzer düzeyde yüksek performans sunduğu belirlenmiştir. Hidrofobik yapıları sayesinde suyu iterek sadece organik kirleticileri seçici şekilde uzaklaştırabilmeleri, bu malzemeyi özellikle yağ-su ayırımı gibi pratik uygulamalarda değerli kılmaktadır. Yapılan tekrar kullanım deneyleri ve literatürde yer alan bulgular, geliştirilen sistemin sürdürülebilirlik ve yeniden kullanılabilirlik açısından yüksek potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır. PDMS'in esnek yapısı, TiO₂'nin kimyasal ve termal kararlılığı ile SP'nin ışığa bağlı izomerizasyon stabilitesi sayesinde, kompozit süngerlerin çoklu kullanım döngüleri boyunca mekanik bütünlüğünü koruyabildiği görülmektedir. Nitekim, çeşitli çalışmalarda hem PDMS-TiO₂ tabanlı sistemlerin fotokatalitik olarak tekrar kullanılabilirliği [33,65,66], hem de SP-türevli yapıların ışıkla tetiklenen adsorpsiyon kapasitelerini döngüler boyunca sürdürebildikleri [64,67,68] raporlanmıştır. Sonuç olarak, bu çalışmada geliştirilen TiO₂-SP/PDMS kompozit süngerler; boya ve metal giderim, yağ-su ayırma özelliklerini bir arada sunan, çevresel temizlik ve su arıtma süreçleri için yüksek potansiyele sahip, sürdürülebilir ve çok yönlü bir malzeme sistemi olarak öne çıkmaktadır.

YAZAR KATKI ORANLARI

Esmâ Mutlütürk: Metodoloji, Araştırma, Materyal temini, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme.

ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Alharbi, N. S., Hu, B., Hayat, T., Rabah, S. O., Alsaedi, A., Zhuang, L., Wang, X. (2020). Efficient elimination of environmental pollutants through sorption-reduction and photocatalytic degradation using nanomaterials. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 14, 1124–1135.
- [2] Aslam, A. A., Hassan, S. U., Saeed, M. H., Kokab, O., Ali, Z., Nazir, M. S., Siddiqi, W., Aslam, A. A. (2023). Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metals and dyes removal. *Journal of Cleaner Production*, 421, 138555.
- [3] Ghaedi, M., Ghayedi, M., Kokhdan, S. N., Sahraei, R., Daneshfar, A. (2013). Palladium, silver, and zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon as adsorbent for removal of bromophenol red from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1209–1217.
- [4] Cheng, S., Zhang, L., Ma, A., Xia, H., Peng, J., Li, C., Shu, J. (2018). Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 65, 92–102.
- [5] Futralan, C. M., Kan, C.-C., Dalida, M. L., Pascua, C., Wan, M.-W. (2011). Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*, 83, 697–704.
- [6] Nasar, A., Mashkoor, F. (2019). Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5333–5356.
- [7] Tsoumachidou, S., Berberidou, C., Kitsiou, V., Poullos, I. (2021). Photocatalytic oxidation of simulated and real hazardous medical wastewater: Decolorization, mineralization and toxicity evaluation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 96, 3207–3215.
- [8] Szczepanik, B. (2017). Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*, 141, 227–239.
- [9] Kanan, S., Moyet, M. A., Arthur, R. B., Patterson, H. H. (2020). Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. *Catalysis Reviews*, 62, 1–65.
- [10] Ismael, M. (2020). A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO₂ nanoparticles. *Solar Energy*, 211, 522–546.
- [11] Pinho, L., Mosquera, M. J. (2011). Titania-Silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22851–22862.

- [12] Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169–189.
- [13] Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- [14] L.-L. Li, X.-Q. Feng, R.-P. Han, S.-Q. Zang, G. Yang, Cr(VI) removal via anion exchange on a silver-triazolate MOF. *Journal of Hazardous Materials*, 321 (2017) 622–628. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.029>.
- [15] Korak, J. A., Huggins, R., Arias-Paic, M. (2017). Regeneration of pilot-scale ion exchange columns for hexavalent chromium removal. *Water Research*, 118, 141–151.
- [16] Hasanpour, M., Hatami, M. (2020). Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284, 102247.
- [17] Uribe Santos, D. L., Delgado Dobladez, J. A., Águeda Maté, V. I., Álvarez Torrellas, S., Larriba Martínez, M. (2020). Recovery and purification of acetic acid from aqueous mixtures by simulated moving bed adsorption with methanol and water as desorbents. *Separation and Purification Technology*, 237, 116368.
- [18] Shao, N., Zhang, Y., Cheung, S., Yang, R., Chan, W., Mo, T., Li, K., Liu, F. (2005). Copper ion-selective fluorescent sensor based on the inner filter effect using a spiropyran derivative. *Analytical Chemistry*, 77(22), 7294–7303.
- [19] Ahmed, S. A., Tanaka, M., Ando, H., Tawa, K., Kimura, K. (2004). Fluorescence emission control and switching of oxymethylcrowned spirobenzopyrans by metal ion. *Tetrahedron*, 60(27), 6029–6036.
- [20] Huang, M., Zhou, J., Zheng, X., Zhang, Y., Xu, S., Li, Z. (2020). Novel spiropyran derivative based reversible photo-driven colorimetric and fluorescent probes for recognizing Fe³⁺, Cr³⁺ and Al³⁺ metal ions. *Inorganic Chemistry Communications*, 117, 107968.
- [21] Ali, A. A., Kharbush, R., Kim, Y. (2020). Chemo- and biosensing applications of spiropyran and its derivatives – A review. *Analytica Chimica Acta*, 1110, 199–223.
- [22] Suzuki, T., Kawata, Y., Kahata, S., Kato, T. (2003). Photo-reversible Pb²⁺-complexation of insoluble poly(spiropyran methacrylate-co-perfluorohydroxy methacrylate) in polar solvents. *Chemical Communications*, 16, 18-20.
- [23] Wang, K.-P., Deng, Y.-P., Wang, T., Wang, Q.-D., Qian, C.-G., Zhang, X.-Y. (2020). Development of spiropyran bonded bio-based waterborne polyurethanes for mechanical-responsive color-variable films. *Polymer*, 210, 123017.
- [24] Zhu, Y., Wang, D., Jiang, L., Jin, J. (2014). Recent progress in developing advanced membranes for emulsified oil/water separation. *NPG Asia Materials*, 6, e101–e101.
- [25] Nordvik, A. B., Simmons, J. L., Bitting, K. R., Lewis, A., Strøm-Kristiansen, T. (1996). Oil and water separation in marine oil spill clean-up operations. *Spill Science & Technology Bulletin*, 3(3), 107–122.
- [26] Wang, B., Liang, W., Guo, Z., Liu, W. (2015). Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: A new strategy beyond nature. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 336–361.
- [27] Ma, Q., Cheng, H., Fane, A. G., Wang, R., Zhang, H. (2016). Recent development of advanced materials with special wettability for selective oil/water separation. *Small*, 12(16), 2186–2202.
- [28] Enache, D. F., Vasile, E., Simonescu, C. M., Răzvan, A., Nicolescu, A., Nechifor, A.-C., Oprea, O., Pătescu, R.-E., Onose, C., Dumitru, F. (2017). Cysteine-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as potential nanoadsorbents. *Journal of Solid State Chemistry*, 253, 318–328.
- [29] Zhang, Q., Dong, R., Chang, X., Ren, B., Tong, Z. (2015). Spiropyran-decorated SiO₂-Pt Janus micromotor: Preparation and light-induced dynamic self-assembly and disassembly. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(45), 24585–24591.
- [30] Zhao, J., Milanova, M., Warmoeskerken, M. M. C. G., Dutschk, V. (2012). Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413, 273–279.
- [31] Allouche, J., Le Beulze, A., Dupin, J.-C., Ledeuil, J.-B., Blanc, S., Gonbeau, D. (2010). Hybrid spiropyran-silica nanoparticles with a core-shell structure: Sol-gel synthesis and photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9370.
- [32] Zhang, L., Li, R., Ding, H., Chen, D., Wang, X. (2024). Preparation of a self-cleaning TiO₂-SiO₂/PFDTs coating with superamphiphobicity and photocatalytic performance. *Progress in Organic Coatings*, 197, 108767.
- [33] Hickman, R., Walker, E., Chowdhury, S. (2018). TiO₂-PDMS composite sponge for adsorption and solar mediated photodegradation of dye pollutants. *Journal of Water Process Engineering*, 24, 74–82.
- [34] Choi, S.-J., Kwon, T.-H., Im, H., Moon, D.-I., Baek, D. J., Seol, M.-L., Duarte, J. P., Choi, Y.-K. (2011). A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(12), 4552–4556.
- [35] Liu, G., Wang, M., Gao, H., Cui, C., Gao, J. (2021). Spiropyran modified polyvinyl alcohol sponge as a light-responsive adsorbent for the removal of Pb(II) in aqueous solution. *European Polymer Journal*, 161, 110828.

- [36] Kanokwijitsilp, T., Körner, M., Prucker, O., Anton, A., Lübke, J., Rühle, J. (2021). Kinetics of photocrosslinking and surface attachment of thick polymer films. *Macromolecules*, 54(14), 6238–6246.
- [37] Shin, J. H., Heo, J.-H., Jeon, S., Park, J. H., Kim, S., Kang, H.-W. (2019). Bio-inspired hollow PDMS sponge for enhanced oil–water separation. *Journal of Hazardous Materials*, 365, 494–501.
- [38] Ukaji, E., Furusawa, T., Sato, M., Suzuki, N. (2007). The effect of surface modification with silane coupling agent on suppressing the photo-catalytic activity of fine TiO₂ particles as inorganic UV filter. *Applied Surface Science*, 254(2), 563–569.
- [39] Wang, Z., Liu, F., Han, E., Ke, W., Luo, S. (2009). Effect of ZnO nanoparticles on anti-aging properties of polyurethane coating. *Science Bulletin*, 54(22), 3464–3472.
- [40] Chen, Q., Yakovlev, N. L. (2010). Adsorption and interaction of organosilanes on TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 257(4), 1395–1400.
- [41] Grover, I. S., Singh, S., Pal, B. (2013). The preparation, surface structure, zeta potential, surface charge density and photocatalytic activity of TiO₂ nanostructures of different shapes. *Applied Surface Science*, 280, 366–372.
- [42] Bevilacqua, F., Cibaka-Ndaya, C., Sanz Camacho, P., Lacomme, S., Durand, E., Ledeuil, J.-B., Allouche, J., Boissière, C., Sanchez, C., Drisko, G. L. (2025). Impact on silica particle physical characteristics of co-condensed alkoxide precursors. *Journal of Materials Chemistry C*, 13, 7318–7326.
- [43] Abdollahi, A., Sahandi-Zangabad, K., Roghani-Mamaqani, H. (2018). Light-induced aggregation and disaggregation of stimuli-responsive latex particles depending on spiropyran concentration: Kinetics of photochromism and investigation of reversible photopatterning. *Langmuir*, 34, 13910–13923.
- [44] Ye, X., Wang, A., Zhang, D., Zhou, P., Zhu, P. (2023). Light and pH dual-responsive spiropyran-based cellulose nanocrystals. *RSC Advances*, 13, 11495–11502.
- [45] Wang, B., Shen, L., Xu, J., Fei, L., Li, B., Lin, H., Chen, C. (2024). Spiropyran molecular aggregates implanted photo-responsive graphene oxide membrane with self-cleaning ability for enhanced water purification. *Journal of Membrane Science*, 702, 122744.
- [46] Ataabadi, M. R., Jamshidi, M. (2023). Silane modification of TiO₂ nanoparticles and usage in acrylic film for effective photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. *Scientific Reports*, 13, 7383.
- [47] Ahmed, M. A., El-Katori, E. E., Gharni, Z. H. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 19–29.
- [48] Lei, P., Wang, F., Gao, X., Ding, Y., Zhang, S., Zhao, J., Liu, S., Yang, M. (2012). Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 185–194.
- [49] Ge, Y., Schimel, J. P., Holden, P. A. (2011). Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities. *Environmental Science & Technology*, 45(4), 1659–1664.
- [50] Sosnin, I. M., Vlassov, S., Dorogin, L. M. (2021). Application of polydimethylsiloxane in photocatalyst composite materials: A review. *Reactive and Functional Polymers*, 158, 104781.
- [51] Kulikouskaya, V. I., Paribok, I. V., Pinchuk, S. V., Kraskouski, A. N., Vasilevich, I. B., Matievski, K. A., Agabekov, V. E., Volotovskii, I. D. (2018). Polydimethylsiloxane films modified with chitosan/pectin multilayers as scaffolds for mesenchymal stem cells. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 54(5), 468–473.
- [52] Mutlutürk, E., Özbek, D., Özcan, O., Birlık Demirel, G., Baytekin, B. (2024). Single-material solvent-driven polydimethylsiloxane sponge bending actuators. *Soft Robotics*, 11(4), 812–820.
- [53] Aronson, M. P., Petko, M. F. (1993). Highly concentrated water-in-oil emulsions: Influence of electrolyte on their properties and stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 159(1), 134–149.
- [54] San Keskin, N. O., Celebioglu, A., Sarioglu, O. F., Uyar, T., Tekinay, T. (2018). Encapsulation of living bacteria in electrospun cyclodextrin ultrathin fibers for bioremediation of heavy metals and reactive dye from wastewater. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 161, 169–176.
- [55] Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385–470.
- [56] Ozkan Hukum, K., Tezcan, T., Salmanli, E., Tamer, U. (2024). New polymer brush-coated monodisperse magnetic nanoparticles prepared via interface-mediated RAFT polymerization for high-throughput DNA extraction from pathogen bacteria. *Separation and Purification Technology*, 333, 125867.
- [57] Guan, X., He, M., Chang, J., Wang, Z., Chen, Z., Fan, H. (2021). Photo-controllability of fluoride remediation by spiropyran-functionalized mesoporous silica powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104655.
- [58] Guo, J., Wang, J., Wang, W., Bai, Z., Zhang, Z., Zhang, Y., Zhang, S. (2019). The fabrication of 3D porous PDMS sponge for oil and organic solvent absorption. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(5).
- [59] Atabekyan, L. S. (2002). The kinetics of photocoloration of spiropyrans upon complexation. *High Energy Chemistry*, 36(6), 397–404.
- [60] Tichapondwa, S. M., Newman, J. P., Kubheka, O. (2020). Effect of TiO₂ phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 118–119, 102900.

- [61] Arbuç, S. S., Hawaldar, R. R., Mulik, U. P., Wani, B. N., Amalnerkar, D. P., Waghmode, S. B. (2010). Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ towards methylene blue degradation. *Materials Science and Engineering: B*, 168(1–3), 90–94.
- [62] Guan, X., He, M., Chang, J., Wang, Z., Chen, Z., & Fan, H. (2021). Photo-controllability of fluoride remediation by spiropyran-functionalized mesoporous silica powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104655.
- [63] Morais de Faria, J., Muniz, L. A., Netto, J. F. Z., Firak, D. S., De Sousa, F. B., Lisboa, F. da S. (2021). Application of a hybrid material formed by layered zinc hydroxide chloride modified with spiropyran in the adsorption of Ca²⁺ from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 631, 127738.
- [64] Liu, Y., Zhao, Y., Jiang, L. (2023). Spiropyran-decorated nanoporous metal–organic frameworks for reversible light-controlled adsorption of multiple salts from water: Implications for water purification. *ACS Applied Nano Materials*, 6(19), 17996–18004.
- [65] Lian, Z., Wei, C., Gao, B., Yang, X., Chan, Y., Wang, J., Chen, G. Z., Koh, K. S., Shi, Y., Yan, Y., Ren, Y., He, J., Liu, F. (2020). Synergetic treatment of dye contaminated wastewater using microparticles functionalized with carbon nanotubes/titanium dioxide nanocomposites. *RSC Advances*, 10(15), 9210–9225.
- [66] Lee, S. Y., Kang, D., Jeong, S., Do, H. T., Kim, J. H. (2020). Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by TiO₂ and gold nanoparticles supported on a floating porous polydimethylsiloxane sponge under ultraviolet and visible light irradiation. *ACS Omega*, 5(9), 4233–4241.
- [67] Shi, S., Li, K.-D., Li, Y.-X., Ma, Z.-D., Qi, S.-C., Liu, X.-Q., Sun, L.-B. (2023). Spiropyran-embedded metal–organic frameworks with thermoresponsiveness for tunable gas adsorption. *ACS Materials Letters*, 5(3), 2189–2196.
- [68] Shi, S., Ma, Z.-D., Li, Y.-X., Qi, S.-C., Sun, L.-B. (2024). Spiropyran-incorporated Y zeolite: A visible-light-responsive system for controllable CO adsorption. *Chemical & Biological Engineering*, 1(4), 783–789.