



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN**  
**SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE**  
**KULLANIMI**

**Süreyya KARAMAN**

**YÜKSEK LİSANS**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temmuz-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Süreyya KARAMAN tarafından hazırlanan “Manyetik Nanoparçacıkların Sulardan Ağır Metal Gideriminde Kullanımı” adlı tez çalışması 17/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

#### Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

#### Üye

Dr.Öğr.Üyesi Süheyla TONGUR

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 17201159 no.lu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Süreyya KARAMAN

Tarih: 21.06.2019



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

## MANYETİK NANOPARÇACIKLARIN SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

Süreyya KARAMAN

Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2019, 50 Sayfa

Jüri  
Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR  
Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK  
Dr.Öğr.Üyesi Süheyla TONGUR

Manyetik nanoparçacıklar elektronik cihazlar, biyomedikal uygulamalar, mineral ayırma, ısı transfer uygulamaları vb. farklı alanlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda manyetik nanoparçacıkların yüzey özellikleri ve çözüldüden kolay ayrılabilmesi nedeniyle, atıksulardan farklı kirleticilerin giderilmesinde adsorban madde olarak kullanımı artmaktadır. Bu çalışmada hidrotermal yöntemle üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartikülleri kullanılarak kesikli işletilen reaktörlerde farklı ortam şartlarında (temas süresi, adsorban dozu, pH, başlangıç ağır metal konsantrasyonu vb.) sucul ortamlardan nikel gideriminin incelenmesi hedeflenmiştir. Nanopartikül karakterizasyonu FT-IR, SEM analizleri ile aydınlatılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda 25 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonuna sahip bir sucul ortamdan en yüksek nikel gideriminin, 40 dk temas süresinde, 125 rpm karıştırma hızında, 2 g/L nanoparçacık dozunda ve pH 9 değerindeki reaktörde %95.8 oranında sağlanabildiği tespit edilmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm deneyleri yapılmış ve korelasyon katsayıları sırasıyla %90.8 ve %91.2 olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Manyetik nanopartikül, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nikel, sucul ortam.

**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**THE USAGE OF MAGNETIC NANOPARTICLES FOR THE REMOVAL OF  
HEAVY METAL FROM WATERS**

**Süreyya KARAMAN**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Environmental Engineering**

**Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR**

**2019, 50 Pages**

**Jury  
Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR  
Asst.Prof.Dr. Zehra GÖK  
Asst.Prof.Dr. Süheyla TONGUR**

The magnetic nanoparticles have been used in different fields such as electronic devices, biomedical practices, mineral separation, heat transfer application etc. In recent years the usage of magnetic nanoparticles as an adsorbent for removal of various pollutants from wastewaters have been increased, because of surface properties and easy separation of materials from solution. In this study the investigation of nickel removal from aqueous solution using  $Fe_3O_4$  nanoparticles synthesized by hydrothermal method at different conditions (contact time, adsorbent dose, pH, initial heavy metal concentration etc.) in batch reactors were aimed. Nanoparticle characterization was illuminated with FT-IR, SEM analysis. The experimental studies have shown that, the highest nickel removal was achieved as 95.8% from aqueous solution containing 25 mg/L initial nickel concentration at 40 minute contact time, 125 rpm shaking speed, 2 g/L nanoparticle dose and pH 9. Freundlich and Langmuir isotherm experiments were performed and correlation coefficients were determined as 90.8% and 91.2%, respectively.

**Keywords:** Magnetic nanoparticle,  $Fe_3O_4$ , nickel, aqueous solution.

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerini paylaşan, verdiği sonsuz destek, sabır ve anlayıştan dolayı çok değerli hocam ve danışmanım Sayın Dr. Öğretim Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a,

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımcı olan değerli hocam Arş. Gör. Mehmet TÜRKYILMAZ'a, nanoparçacık sentezindeki teknik desteklerinden dolayı değerli hocam İlkey ÖZAYTEKİN'e,

Yaşamım boyunca bana her koşulda destek olan, inanan, güvenen ve çalışmamda ayrıca destek veren canım babam Cenap ŞİMŞEK, her zaman yanımda olan annem Nedime ŞİMŞEK, ablam, eniştem ve yeğenim Sümeyra-Erhan-Elif Su MÜSTECEP, kardeşlerim Ömer-Süheyla-Ali Kemal ŞİMŞEK ve gece gündüz demeden her an yanımda destekçim olan canım eşim Mehmet Cemil KARAMAN ve en değerlim canım kızım Zeynep KARAMAN'a teşekkür ederim.

Süreyya KARAMAN  
KONYA-2019

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Projenin Amacı.....	2
1.2. Projenin Önemi .....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Sularda Nikel Problemleri.....	4
2.1.1. Sulardan Nikel Giderim Yöntemleri .....	5
2.2. Adsorpsiyon .....	5
2.2.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	5
2.2.1.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	6
2.2.1.2. Freundlich İzoterm Modeli .....	6
2.2.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	7
2.2.2.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model .....	7
2.2.2.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model.....	7
2.2.2.3. Partikül İçi Difüzyon Model .....	7
2.3. Nanoparçacıklar .....	8
2.3.1. Manyetik Nanoparçacıklar .....	9
2.3.1.1. Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi .....	10
2.3.1.2. Manyetik Nanoparçacıkların Uygulama Alanları .....	11
2.3.2. Demir Oksit Nanoparçacıklar .....	11
2.3.2.1. Demir Oksit Manyetik Nanoparçacıkların Uygulama Alanları .....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal .....	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	19
3.2. Yöntem.....	20
3.2.1. Hidrotermal yöntemle Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacıklarının sentezi.....	20
3.2.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparçacığının Karakteristik Özelliklerinin Tayini .....	21
3.2.3. Kesikli Reaktör Çalışmaları.....	21
3.2.3.1. Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ile sentetik atıksu hazırlanması .....	21

3.2.3.2. Adsorpsiyon yöntemi ile nikel giderim çalışmaları.....	21
3.2.3.2.1. Temas süresinin etkisi.....	23
3.2.3.2.2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparçacığı dozunun etkisi .....	24
3.2.3.2.3. pH'nın etkisi .....	24
3.2.3.2.4. Karıştırma hızının etkisi.....	24
3.2.3.2.5. Başlangıç nikel konsantrasyonunun etkisi.....	25
3.2.3.3. Desorpsiyon çalışmaları.....	25
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	26
4.1. Malzemenin Karakteristik Özellikleri.....	26
4.1.1. XRD (X-Işını Dağılımı) Analizleri .....	26
4.1.2. FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi.....	27
4.2. Kesikli Reaktör Çalışmaları.....	35
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	44
5.1 Sonuçlar .....	44
5.2 Öneriler .....	45
KAYNAKLAR .....	46
ÖZGEÇMİŞ .....	50



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

C	: Partikül içi difüzyon sabiti
$^{\circ}\text{C}$	: Sıcaklık
$C_e$	: Adsorpsiyon sonrası kalan maddenin konsntrasyonu (mg/l)
$C_0$	: Ni(II) başlangıç konsantrasyonu (mg/l)
Fe	: Demir
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	: Demir Oksit nanoparçacık (Magnetit)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	: Maghemit
HCl	: Hidroklorik asit
$\text{HNO}_3$	: Nitrik asit
$K_1$	: Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
$K_2$	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)
$K_f$	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (1/dk)
m	: Adsorban madde miktarı (g)
Ni	: Nikel
R(%)	: Nikelin yüzde giderimi (%)
t	: Optimum süre (dk)
V	: Numune hacmi (ml)
q <sub>max</sub>	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q <sub>e</sub>	: Dengede adsorplanan miktar (mg/g)
q <sub>t</sub>	: t zamanında adsorplanan maksimum miktar (mg/g)

### Kısaltmalar

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Dağılımı

## 1. GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliğinin artması, su kaynaklarının azalması gibi nedenlerle su kirliliğinin kontrolü gittikçe önem kazanmaktadır. Kaplama, metalürji, cam ve seramik üretimi, tekstil, kimya, deri ve daha birçok tesislerde yapılan işlemler sonucunda krom, nikel, arsenik, kadmiyum, kurşun, mangan, demir, bakır vb. birçok ağır metal atıksuya karışmaktadır. Geçiş metalleri serisinden olan nikel, hava, su ve alkali maddelerin korozyonuna karşı dayanıklılığı nedeniyle, paslanmaz çelik, madeni paralar, metal alaşımları, süper alaşımlar, demir dışı metaller, piller, bakır sülfat, elektrokaplama, demircilik, porselen emaye üretiminde, mineral işleme, boya formülasyonu ve buhar elektrik santrallerinde düzenli olarak kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda nikel maruz kalmak, oksidatif enzim aktivitesinin inhibisyonu, akciğer ve böbrek rahatsızlıkları, cilt tahrişi gibi sağlık problemlerine neden olabilmektedir (Raval ve ark., 2016). Endüstrinin yapısı ve alıcı ortamın planlanan kullanım amacına bağlı olarak atıksudaki bazı maddelerin deşarjdan önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Atıksulardan ağır metallerin deşarjdan önce uzaklaştırılmaması durumunda ağır metaller biyolojik proses için toksik olabilir ve çamurda birikerek problemlere yol açabilir.

Ağır metal gideriminde genellikle adsorpsiyon, iyon değiştirme, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrokoagülasyon gibi arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon bu metotlar içerisinde daha az kimyasal ihtiyacı, uygulama kolaylığı, daha ekonomik olması gibi nedenlerden dolayı yaygınlıkla uygulanmaktadır. Kullanılan adsorban maddenin, ağır metali giderim etkinliği, farklı kirleticilerin giderimi için yüzeyinde farklı modifikasyonlar yapılabilmesine uygunluğu, homojen yapıya sahip olması, çevre dostu ve ekonomik olması gibi özelliklerinin olması tercih sebebidir. Nanoparçacıklar yüksek yüzey alanları, metalik türlerle etkileşimlerini kuvvetlendiren aktif bölgelerinin fazla olması nedeniyle bu sektörde kullanılabilir (Panneerselvam ve ark., 2011). Nanoparçacıklara manyetik özellik kazandırılması ise ağır metal giderim proseslerinde oluşan yüksek ağır metal içeriğine sahip olan problemler için çamurların sudan manyetik özellikleri nedeniyle ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle manyetik nanoparçacıklar aktif karbon, membran filtrasyonu ve iyon değiştirme gibi işlemlerde kullanılan maliyetli materyallerin yerine kullanılacak alternatif bir adsorban maddedir (Gautam ve ark., 2015a).

Manyetik nanoparçacıklar sulardan ağır metal, yağ asitleri, boyalar, organik madde vb. gibi maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Nanoparçacığın sentez yöntemine göre kullanım alanı, giderim verimi gibi etkenler değişiklik göstermektedir. Nanoparçacıkların sentezinde ortak çöktürme, termal parçalanma, mikroemülsiyon, hidrotermal yöntem, sonokimyasal sentez gibi pek çok yöntem kullanılmakta ve sentez esnasında veya sonrasında nanoparçacık yüzeyinde kaplama, kompleks, hibrit oluşturma gibi değişiklikler yapılabilmektedir. 2-merkaptobenzotiazol içeren (Parham ve ark., 2012), poli ( $\gamma$ -glutamik asit) ile kaplanmış (Chang ve ark., 2013), 3-glisidoksi propil trimetoksisilan ve glisin ile modifiye edilmiş (Zhang ve ark., 2013), kitosan kaplı (Neeraj ve ark., 2016), kalsine destekli çift oksit katmanlı (Lee ve ark., 2018) manyetik nanoparçacıklar sentezlenmiş ve bir kısmı sulardan Cr, Cu, Pb, Hg, As ve Sb gibi maddelerin gideriminde kullanılmıştır. Literatürde kimyasal çökeltme yöntemi ile sentezlenen ve çay atığı üzerine emprenye edilen (Panneerselvam ve ark., 2011), ortak çökeltme yöntemi ile sentezlenen (Gautam ve ark., 2015a) farklı organik ve inorganik maddelerle kaplama yapılan (Baseri ve Tizro, 2017), bitki özütü kullanılarak ortak çökeltme yöntemi ile sentezlenen (Sundararajan ve ark., 2017) demir oksit nanoparçacıkları su ortamından nikel iyonlarının gideriminde kullanılmıştır.

### 1.1. Projenin Amacı

Çevre kirliliği, su kirliliği, su kaynaklarının azalması gibi nedenlerle su kirliliğinin kontrolü günümüzde gittikçe önem kazanmaktadır. Ağır metal kirliliğinin artması bütün canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Bu yüzden başta içme suyu kaynakları olmak üzere, atıksular, tarım toprakları, besin maddeleri gibi birçok kaynaktan bulunan ağır metal için yönetmelikler oluşturulmuştur. Özellikle canlıların sağlığını tehdit eden ağır metallerin endüstriyel atıksulardan giderimi büyük önem taşımaktadır. Endüstrilerde (metalürji, tekstil, kaplama, kimya, deri vb.) yapılan işlemler sonucunda birçok ağır metal atıksuya karışmaktadır. Endüstrinin yapısı ve alıcı ortamın planlanan kullanım amacına bağlı olarak atıksudaki bazı maddelerin deşarjdan önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Atıksulardan ağır metallerin deşarjdan önce uzaklaştırılmaması durumunda ağır metaller biyolojik proses için toksik olabilir ve çamurda birikebilir. Bu durum çamur uzaklaştırmada da problemlere yol açabilir.

Bu çalışmada sulardan nikel gideriminde hidrotermal yöntemle sentezlenmiş demir oksit manyetik nanoparçacıkların kullanımının etkinliği, ortam şartlarının giderim verimine etkilerinin ve desorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 1.2. Projenin Önemi

Kullanılabilir su kaynaklarının azalması, çevre kirliliğinin artması, sanayileşmenin artması gibi faktörler su arıtımının önemini arttırmaktadır. Endüstrilerden ve sanayilerden kaynaklanan, ağır metal içeren atıksuların, canlı sağlığı, çevre şartları, doğal dengenin olumsuz yönde etkilenmesi gibi birçok nedenlerden dolayı, alıcı ortamın şartlarına göre arıtılması gerekmektedir. Atıksulardan ağır metallerin deşarjdan önce uzaklaştırılmaması durumunda da ağır metaller biyolojik proses için toksik olabilir ve çamurda birikebilir. Bu durum çamur uzaklaştırmada problemlere yol açabilir. Ağır metal gideriminde genellikle adsorpsiyon, iyon değiştirme, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon gibi arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada ağır metal giderimi için adsorpsiyon yöntemi uygulanacak olup, adsorban olarak manyetik nanoparçacık kullanılacaktır. Yapılacak deneylerde, giderim verimleri, ortam şartlarının giderime etkileri ile birlikte, adsorban maddenin geri kullanılabilirliği de incelenecektir. Manyetik nanoparçacıklar manyetik özelliklerinden dolayı sulardan kolay ayrılabilen ve güçlü desorpsiyon özelliğine sahip materyallerdir. Bu özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında adsorban maddenin sudan ayrılması ve yeniden kullanılabilirliği konusunda, yaygınlıkla kullanılan mevcut diğer adsorban maddelerde karşılaşılabilen problemlerin azaltılmasına bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ile katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Sularda Nikel Problemleri

Nikel, gümüş renginde parlak ve sert yapılı bir metaldir. Bu özellikleri ve korozyona dayanıklı olması sebebiyle metal kaplama endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Demir alaşımlarının yapımında da kullanılmaktadır. Nikelin kimyasal maddelere karşı dayanıklı olması özelliğiyle laboratuvarlardaki araç ve gereçlerin yapımında kullanılmaktadır. (Dündar ve ark., 2012) Nikelin diğer önemli kullanım alanı ise birçok organik tepkimede katalizör olmasıdır (Altındağ, 2002). Nikel tuzlarının pek çoğu suda eriyebilmektedir. Bu nedenle özellikle nikel içeren bileşiklerin nehirlere atılması içme suyu vasıtasıyla canlılara bulaşmada rol oynar. Nikel, genel olarak toksik olmayan bir elementtir. Dokularda birikimi gözlenmez fakat vücuda girmesi halinde bulantı, kusma, baş dönmesi, baş ağrısı, ishal, halsizlik gibi semptomlar görülebilir. Nikel elementinin  $0,001 \text{ mg/m}^3$ 'ünün solunum yoluyla akciğerlere inmesinin kansere neden olabileceği de tespit edilmiştir (Akhter ve Madany, 1993). Bu nedenlerle nikelin sulardan giderilmesi gerekmektedir.

Nikel endüstride, metal sanayiinde (metal hazırlama ve işleme, elektrolitik kaplama vb.), paslanmaz çelik tesislerinde, cam sanayiinde, nikel arıtma tesisleri ve nikel kadmiyum pillerinin üretim tesislerinde oluşmaktadır. Nikel kirliliğinin giderileceği alana göre yöntem belirlemek gerektiği gibi metal türü ve özelliğine göre de giderim metodu belirlenmesi gerekir. Atıksularda nikel konsantrasyonunun alıcı ortama deşarj edilebilmesi için farklı sektörlerde farklı standartlar bulunmaktadır. Cam sanayii atıksularının alıcı ortama deşarj standartlarında 3 mg/L, metal sanayii (genelde metal hazırlama ve işleme) 3 mg/L, metal sanayii (galvanizleme) 3 mg/L, metal sanayii (dağlama) 2 mg/L, metal sanayii (metal renklendirme) 2 mg/L, metal sanayii (iletken plaka imalatı) 3 mg/L, metal sanayii (akü imalatı, stabilizatör imali, birincil ve ikincil akümülatör, batarya ve pil imalatı ve benzeri) 3 mg/L, metal sanayii (sırlama, emayeleme, mineleme tesisleri) 2 mg/L, metal sanayii (metal taşlama ve zımparalama tesisleri) 1 mg/L, metal sanayii (laklama/boyama) 1 mg/L, metal sanayii (alüminyum hariç olmak üzere demir dışı metal üretimi) 3 mg/L, metal sanayii (demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme) 3 mg/L, taşıt fabrikaları (otomobil, kamyon, traktör, minibüs, bisiklet, motosiklet ve benzeri taşıt aracı üreten fabrikalar) 1 mg/L,

atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörölen atıksu standartları 5 mg/L'dir (Yönetmeliği, 1998)

### 2.1.1. Sulardan Nikel Giderim Yöntemleri

Atıksulardan nikel iyonlarının uzaklaştırılması için fiziksel arıtma olarak mikrofiltrasyon (AYDINER ve İNCE, 2010) kompozit membran (Çelikaş, 2007), ultrafiltrasyon (Katsou ve ark., 2011), elektrokoagölasyon (ARSLAN ve ark., 2010) (Dermentzis ve ark., 2011) (Akbal ve Camcı, 2011), ters osmoz (İnoğlu, 2014) , adsorpsiyon (Nithya ve ark., 2018) (Gautam ve ark., 2015b) (Baseri ve Tizro, 2017), iyon değiştirme (Papadopoulos ve ark., 2004) gibi çeşitli yöntemler denenmiştir. Adsorpsiyon son yıllarda ağır metallerin uzaklaştırılması için kolay uygulanabilir, ekonomik ve etkili bir yöntem olmuştur.

## 2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atomların, iyonların veya moleküllerin bir gaz, sıvı veya çözünmüş katıdan bir yüzeye yapışmasıdır. Bu işlem, adsorban yüzeyinde adsorbat bir film oluşturur. Bu işlem, bir sıvının sırasıyla bir sıvı veya katı tarafından çözüldüğü veya nüfuz ettiği emilimden farklıdır. Adsorpsiyon yöntemi, kolay kullanılabilir olması, çalışmalarda yüksek kapasite verimi gerçekleştirilmesi, düşük maliyetli olması ve çevre dostu olması özellikleriyle sulardan birçok kirleticilerin gideriminde tercih edilmektedir.

Nikel giderimi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda farklı adsorban maddeler kullanılarak adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazıları; üzüm sapından hazırlanan aktif karbon (ORHAN ve ERDEM, 2017), çay atığına emprenye edilmiş manyetik nanopartikül ( $Fe_3O_4$ ) (Panneerselvam ve ark., 2011), manyetik nanopartikül (Gautam ve ark., 2015b), çelik konvertör cürufu (Ortiz ve ark., 2001), uçucu kül (Gupta ve ark., 2003) vb.'dir.

### 2.2.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sabit sıcaklıkta birim adsorban madde miktarı tarafından adsorblanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi adsorbsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon izotermi için kullanılan bazı matematiksel modeller vardır. Bunlardan

bazıları Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermidir. Freundlich ve Langmuir izotermi diğeri izotermelere göre daha çok kullanılmaktadır (Panneerselvam ve ark., 2011).

### 2.2.1.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin oluştuğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir;

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot c_e \quad (1.1)$$

$q_m$  : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

$K_L$  : Langmuir izoterm sabiti

Bu denkleme göre  $C_e$ ' ye karşı  $\frac{c_e}{q_e}$  grafiği çizilirse doğrunun eğiminden  $q_m$ , kayma değerinden ise  $K_L$  sabiti hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.2)$$

Bu denklemden  $C_0$  Ni(II) başlangıç konsantrasyonu ve  $K_L$  Langmuir izoterm sabitidir.  $R_L < 1$  değeri adsorpsiyon prosesini olumlu yani uygun olduğunu gösterirken,  $R_L > 1$  değeri prosesin olumsuz yani uygun olmadığını göstermektedir (Gautam ve ark., 2015b). Langmuir izotermi homojen bir yüzey üzerinde metal iyonlarının adsorplanması ile gerçekleşir (Panneerselvam ve ark., 2011).

### 2.2.1.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir;

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

$K_F$  : Freundlich sabiti

$n$  : sabit  $n > 1$  olmalıdır.

Bu denkleme göre  $\ln q_e$ ' ye karşı  $\ln C_e$  grafiği çizilirse doğrunun eğiminden  $n$ , kayma değerinden ise  $K_F$  sabiti hesaplanır.

Freundlich izotermi, heterojen bir yüzeydeki adsorpsiyona dayanan bir denklemdir (Gautam ve ark., 2015b).

## 2.2.2. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

### 2.2.2.1. Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model

Yalancı (Pseudo) birinci derece kinetik model; adsorplama kapasitesindeki zamana bağlı olarak meydana gelen değişimini incelemektedir (Lagergren, 1898). Lagergren kinetik modeli olarak da bilinen bu modelin matematiksel ifadesi aşağıda belirtilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (3.1)$$

$q_e$  : Dengede iken adsorplanan miktar (mg/g)

$q_t$  : t zamanında adsorplanan maksimum miktar (mg/g)

$K_1$  : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)

Hız sabiti  $K_1$ ,  $\log(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğın eğiliminden hesaplanır. Teorik  $q_e$  değeri ise grafiğın kesişim noktasından hesaplanır.

### 2.2.2.2. Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model

Bu model Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş olup, adsorplama kapasitesinin zamanla değişimini göstermektedir (Ho ve McKay, 1999). Yalancı ikinci derece kinetik modelin matematiksel ifadesi aşağıda belirtilmiştir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.1)$$

$t$  : Optimum süre (dk)

$K_2$  : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk)

Hız sabiti  $K_2$  ve teorik  $q_e$  değerleri sırasıyla  $t/q_t$  'nin t'ye karşı çizilen grafiğın kesişim ve eğiminden hesaplanır.

### 2.2.2.3. Partikül İçi Difüzyon Model

Bu model Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir (Weber ve Borchardt, 1972). Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.



$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C \quad (5.1)$$

$K_i$  : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk<sup>0,5</sup>)

$C$  : Partikül içi difüzyon sabiti (mg/g)

Burada hız sabiti  $K_i$ ,  $q_t$ 'nin  $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır.  $C$  ise kesişim değerine eşittir.

### 2.3. Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, çevresindeki bir ara yüzey tabakası ile 1 ila 100 nanometre büyüklüğünde parçacıklardır. Ara yüzey tabakası, temel olarak tüm özelliklerini etkileyen nano ölçekli maddenin ayrılmaz bir parçasıdır. Ara yüzey tabakası tipik olarak iyonlardan, inorganik ve organik moleküllerden oluşur. Özelliklerine, şekillerine veya boyutlarına bağlı olarak farklı sınıflara ayrılabilirler. Nanoparçacıklar, yüksek yüzey alanlarından ve nano ölçekli boyutlarından dolayı benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.

Nanoparçacıkların avantajları

- Kararlılık
- Yüzey alanı
- Boyut
- Modifikasyon
- Taşınımıdır.

Nanoparçacıklar özelliklerinden dolayı, kataliz, görüntüleme, tıbbi uygulamalar, enerji tabanlı araştırma ve çevresel uygulamaları içeren çeşitli ticari uygulamalar için uygun parçacıklardır. Nanoparçacıkların özellikleri başlangıçta kullanılan malzemenin karakteristiğinden etkilendiğinden dolayı farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Nanoparçacıkların birçok alanda sıkça kullanılmaya başlanması, nanoparçacık sentezlenmesinin önemini artırmaktadır. Nanoparçacıklar üretimin yanı sıra doğada da oluşabilmektedir. Bunun sonucu olarak, ortamlarda nanoparçacık konsantrasyonlarının yükselmesi de muhtemeldir.

Nanoparçacıkların boyutu hem avantaj hem de dezavantaj sayılmaktadır. Nanoparçacıkların cilt ya da saç kökü üzerinden vücuda yayıldığı bilinmekte ancak vücudun hangi bölgelerine ne tür zarar verdiği araştırılmaktadır. Çünkü artık birçok

kozmetik ürünü nanoparçacık içermektedir. Bu tür ürünlerdeki maddeler vücutta birikip sorunlara yol açabilir.

Nanoparçacıkların burun yoluyla kan-beyin bariyerini aşabildiği kanıtlanmış, ancak yaratabileceği etkiler henüz bilinmemektedir. Araştırmalara göre, spreylerde bulunan nanoparçacıkların solunum yoluyla vücuda girip akciğerde hasara yol açtığı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle nanoparçacık içeren ürünlerin dikkatli kullanılması gerekmektedir. Gıdalarda bulunan nanoparçacıklar bağırsaklar üzerinden vücuda yerleşip, damar sertliği veya kalp rahatsızlığı gibi hastalıkları tetikleyebilmektedir

### 2.3.1. Manyetik Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, malzemelerinin kullanımı, benzersiz boyutları ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle büyük avantajlar sunar. Biyoteknoloji, biyomedikal, malzeme bilimi, mühendislik ve çevre alanlarındaki manyetik nanoparçacıkların yaygın kullanımı nedeniyle farklı türlerdeki manyetik nanoparçacıkların sentezine çok dikkat edilmektedir.

Nano yapılı malzemelerin günümüzde kullanımı nadirdir. Ancak, bu malzemelerin mükemmel özellikleri gelecekteki kullanımlar için çok umut vericidir. Nanoparçacıkların uygulama alanları açısından oldukça kullanışlı olduğu kritik değer aralığı 10-20 nm arasındadır. Bu aralıkta bloklama ( $T_c$ ) sıcaklığının üstünde süperparamanyetik özellik gösterirler. Yani harici bir manyetik alanın uygulanmasıyla doyumluk mıknatıslanmasına kadar mıknatıslanırlar ve manyetik alanın çıkarılması üzerine artık herhangi bir manyetik etkileşim göstermezler. Bu özellik boyuta bağlıdır ve genellikle nanopartiküllerin boyutu 10-20 nm kadar düşük olduğunda ortaya çıkar.

Manyetik nanoparçacıklar birçok farklı kompozisyonlarda oluşturulabilirler. Bunlar;

- Demir oksit nanoparçacıklar;  $Fe_3O_4$  (magnetit) ve  $\gamma-Fe_2O_3$  (maghemit)
- Manganez oksit nanoparçacıklar
- Nikel ferrit nanoparçacıklar
- Toz metalleri, Fe ve Co
- Spinel yapıda ferrimagnetler,  $CoFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  ve  $MnFe_2O_4$
- Alaşımlar FePt ve  $CoPt_3$
- İyonik sıvılar

Bu çalışmada demiroksit nanoparçacıkları kullanılmıştır.

### 2.3.1.1. Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi

Manyetik nanoparçacık sentezi pek çok metotla yapılabilmektedir. Bunlardan bazıları:

- Ortak çöktürme
- Termal parçalanma
- Hidrotermal sentez
- Mikroemülsiyon
- Yeşil sentez

Ortak çöktürme, MNP'leri, oda sıcaklığında veya yüksek bir sıcaklıkta bir baz ile sulu  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  tuz çözeltilerini titre ederek sentezlemenin basit bir yoludur. Manyetik NP'lerin büyüklüğü, şekli ve bileşimi, kullanılan tuz türlerine (örneğin, klorürler, sülfatlar, nitratlar),  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oranına, reaksiyon sıcaklığına, pH değerine ve ortamdaki iyonik sertliğe bağlıdır (Lee ve ark., 1996) (Kim ve ark., 2014).

Termal parçalanma, organometalik bileşiklerin, yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücülerde termal ayrışması, daha küçük boyutlu monodispers manyetik nanokristallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Park ve ark., 2004) (Redl ve ark., 2004).

Hidrotermal sentez, magnetit dahil çok çeşitli nanoyapılı materyallerin sentezlenmesi için hidrotermal koşullar altında sıvı-katı-çözelti reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Wang ve ark., 2005).

Mikroemülsiyon, birbirine karışmayan iki sıvının (yağ ve su) yüzey aktif madde ortamında, isotropik olarak dağılmasıdır. Yüzey aktif madde bu iki faz arasında tek bir tabaka oluşturur. Miseller oluşturarak iki sıvı fazın kararlılığı sağlanır. (Babel ve Kurniawan, 2003). Yeşil kimya, üretimin çevresel etkisini ve nanomalzemeler de dahil olmak üzere kimyasalların kullanımını en aza indirmeyi hedeflemektedir. Çevre dostu yeşil nanomalzemelerin sentezi, sürdürülebilir uygulamalar ve çevresel iyileştirme için alternatif enerji girişlerinin (örneğin mikrodalga ışınlama) ve iyi huylu reaksiyon ortamlarının (bitki özleri ve polifenolik antioksidanlar) kullanımını içermektedir (Gawande ve ark., 2013). (Varma, 2014).

Bu çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenmiş demir oksit manyetik nanoparçacıkları kullanılmıştır.

### 2.3.1.2. Manyetik Nanoparçacıkların Uygulama Alanları

Nanoparçacıklar manyetik özelliklerinden dolayı birçok sektörde kullanılmaktadır. Biyoteknolojide, magnetik ayırma işlemi için kullanılırlar. Tıpta ilaç taşıyıcı sistemler olarak ve kanserli hücrelerin tedavisinde (hyperthermia) kullanılmaktadır. Manyetik kayıt cihazlarında kullanılan nanoparçacıkların boyutlarının oldukça küçük ve sıcaklık değişimine ve korozyona dayanıklı olması gerekmektedir. Çevre uygulamalarında atıksu, yeraltı suyu, toprak ve havadaki farklı tür kirleticilerin giderilmesi için çok yönlü bir araç olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi için diğer manyetik nanoparçacıklar araştırılmaktadır.

### 2.3.2. Demir Oksit Nanoparçacıklar

Son yıllarda demiroksit nanoparçacıkları mühendislik uygulamalarında çok tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda başta manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) olmak üzere birçok demir oksit nanoparçacığı kullanılmaktadır. Manyetik nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Geniş yüzey alanı ve kuantum özelliklerinden dolayı manyetik nanoparçacıkların boyutları ve manyetik özellikleri değiştirilerek süperparamanyetik hale getirilebilmektedir. Bunun nedeni her nanoparçacığın ayrı ayrı manyetik birim oluşturabilmesidir (Goya ve ark., 2003).

Manyetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) M.Ö. 1500'lü yıllarda keşfedilen ilk manyetik yapıdır. Günümüzde manyetitin yanı sıra birçok manyetik malzeme bulunmasına rağmen en çok kullanılan malzemedir. Manyetit, ters bir spinel yapıya sahip olup kübiktir. Bu yapıyı oluşturan oksijen atomları merkeze bakacak şekilde sıralanırken, Fe kanyonları bazı bölgelerde 4, bazı bölgelerde 6 oksijen atomuyla çevrelenmiştir (Cornell ve Schwertmann, 1996). Manyetit,  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının her ikisini de içeren siyah, ferrimanyetik bir mineraldir.

#### 2.3.2.1. Demir Oksit Manyetik Nanoparçacıkların Uygulama Alanları

Manyetik mürekkeplerin, kayıt araçlarının, katalizörlerin ve ferro sıvıların kullanıldığı birçok uygulama alanında demir oksitlerin manyetik özelliklerinden

yararlanılır. Bu uygulamalarda, nanoparçacıklara özgü olan tanecik büyüklüğüne, yüzey karakteristiğine ve manyetik özelliğine ihtiyaç duyulur.

Manyetik nanoparçacıkların, manyetik rezonans görüntüleme tekniğinde ve hedefe yönelik ilaç salım sistemlerinde kullanımı bu parçacıklara verilen önemi arttırmıştır. Bu uygulamalarda kullanılacak taneciklerin oda sıcaklığında süperparamanyetik özellik göstermesi gerekir. Bunların yanı sıra, biyolojik ve tıbbi teşhis uygulamalarında kullanılacak manyetik parçacıkların su içerisinde nötr pH değerinde ve fizyolojik koşullar altında kararlı bir yapıda olması gerekir. Manyetik sıvıların kolloidal kararlılığı, parçacık boyutuna, yüküne ve yüzey kimyasına bağlıdır. Parçacıklar yer çekimi etkisiyle oluşacak çökeltme miktarını en aza indirmek için olabildiğince küçük boyutlarda olmalıdır. Manyetit ve maghemit biyomedikal uygulamalarda en çok kullanılan malzemelerdir.

Manyetit ve maghemit nanoparçacıklar, biyoyumlu olup düşük seviyelerde toksisite göstermeleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar için büyük önem taşımaktadır. Bu alandaki uygulamaların büyük bir kısmını da, dışarıdan uygulanan manyetik alan yardımıyla magnetit nanoparçacığın yönlendirilebilmesi için manyetik özelliklerinin kullanıldığı biyolojik incelemeler oluşturmaktadır.

Manyetik nanoparçacıkların kullanıldığı diğer bir uygulama alanı ise kanser tedavisindeki hipertermi yöntemidir. Alternatif manyetik alana maruz kalan süperparamanyetik nanoparçacıklar tümör hücrelerinin 41-45°C arasında ısınmasını sağlar. Bu yöntemde sağlıklı dokulardaki hasar giderilebilir bir hasar olmasına rağmen tümör hücrelerindeki hasar kalıcı olur. Bu şekilde tümörlü hücreye hasar verilerek tedavi gerçekleştirilir (ERDOĞAN, 2018).

Manyetik demir oksitlerin manyetit, maghemit ve hematit şeklinde bulunan bileşiklerinin üçü de sentetik pigment olarak boya, seramik ve porselen sanayinde kullanılmaktadır. Bu uygulama ile saf tonlar ve yüksek renklendirme gücü elde edilerek geniş bir renk skalasına ulaşılır. Ayrıca bu manyetik demir oksit çeşitleri son derece kararlı yapıda olup, asit ve alkalilere karşı yüksek direnç gösterir. Hematit yapılı olan pigmentler kırmızı, maghemit yapılı olanlar kahverengi ve manyetit yapılı olanlar ise siyah renktedir. Bu tür pigmentler ahşabın suya karşı leke tutmasını önlemek için kullanılırken aynı zamanda ahşabın güneş ışınlarının hasar verici etkisinden de korunmasını sağlar.

Manyetit ve hematit, NH<sub>3</sub> sentezi (Haber prosesi), yüksek sıcaklıktaki su gazı shift reaksiyonları ve doğal gazdan kükürt giderme reaksiyonları gibi önemli birçok

endüstriyel tepkimelerde katalizör olarak kullanılır. Bunların yanı sıra etil benzenin dehidrojenasyonu ile stiren eldesinde, Fisher-Tropsch sentezi ile hidrokarbonların eldesinde, alkol oksidasyonunda, büyük ölçekli bütadien üretiminde de katalizör olarak demir oksit tanecikler kullanılmaktadır. Manyetit ve hematit malzemeler yarı iletkenler ve indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarında da katalizör özellik gösterirler.

Demir oksitlerin birçok uygulamada kullanılan bu üstün özellikleri nanoparçacıkların sentez yöntemine bağlıdır. Kullanılacak sentez yöntemi; parçacık boyutunun ve şeklinin, büyüklük dağılımının, yüzey kimyasının belirlenmesinde büyük önem taşır. Ayrıca, sentez yöntemi parçacığın safsızlık içeriğini ve yapısal kusurluk derecesini de belirler. Bu nedenle birçok sentez yöntemi parçacık boyutunu, polidispersitesini, şeklini, kristalitesini ve manyetik özelliklerini göz önünde tutarak geliştirilmiştir (Teja ve Koh, 2009).

#### 2.4. Yapılan Çalışmalar

Manyetik nanoparçacıkların su arıtımında kullanımı son yıllarda yaygınlaşmıştır. Manyetik nanoparçacıklar sulardan ağır metal, yağ asitleri, boyalar, organik madde vb. gibi maddelerin gideriminde kullanılmıştır. Arıtımda manyetit ( $Fe_3O_4$ ) istenilen bir başka madde ile hibrit yapılar kullanılmaktadır. Nanoparçacığın sentezine göre kullanım alanı, giderim verimi gibi etkenler değişiklik göstermektedir. Arıtım sonrası verimler göz önüne alındığında genellikle yüksek oranda giderim sağlandığı görülmüştür. Su arıtımında manyetit adsorban olarak kullanılmakta ve deneylerde adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında desorpsiyon işlemi de yapılarak manyetik nanoparçacığın tekrar kullanılabilirliği test edilmektedir.

Chang ve ark., (2013), birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak poli ( $\gamma$ -glutamik asit) ile kaplanmış  $Fe_3O_4$  manyetik nanopartiküller ( $\gamma$ -PGA /  $Fe_3O_4$  MNP'ler) üretilen  $Fe_3O_4$  MNP'ler ile karşılaştırmışlardır. Ortalama boyut ve spesifik yüzey alanı sonuçları,  $\gamma$ -PGA /  $Fe_3O_4$  MNP'lerin (52.4 nm,  $88.41 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )  $Fe_3O_4$  MNP'lere (62.0 nm,  $76.83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) kıyasla daha küçük parçacık boyutuna ve daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.  $\gamma$ -PGA /  $Fe_3O_4$  MNP'ler, de-iyonize suda,  $\gamma$ -PGA'nın ve  $Fe_3O_4$  MNP'lerinden çok daha yüksek ve daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olduğunu ve  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$ 'nin %99'undan fazlasını ve  $Ni^{2+}$ 'nin %77'sinden fazlasını giderebildiğini göstermişlerdir. Çözeltinin pH değeri 6.0'dan daha yüksek

olduğunda,  $\gamma$ -PGA / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNP'leri daha iyi bir giderim aktivitesi gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

[Kilianova ve ark., \(2013\)](#), dar boyut dağılımına sahip ultra ince demir(III) oksit nanoparçacıklarının basit ve ucuz sentezi ve sulu ortamdan arsenat gideriminde kullanımı hakkında bilgi vermiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin, nanoparçacıklar arasında gelişen güçlü manyetik etkileşimlere bağlı olarak, sistemlerinde nanopartikül düzeninin mezo-gözenekli bir niteliği ile geliştirildiğini göstermiştir. Arsenat Fe / As oranı  $\geq 20/1$  ve pH değeri 5 ila 7.6 arasında iken birkaç dakika işlemten sonra tamamen giderilmiştir.

[Bee ve ark., \(2011\)](#), manyetik bir adsorban (magsorbent olarak adlandırılır), magnezyum fonksiyonlu nanoparçacıkların kalsiyum-aljinat boncuklar içine kapsüllenmesiyle geliştirmişlerdir. Bu manyetik boncuklar ile Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelemiş ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve çözelti pH değeri gibi farklı parametrelerin etkisi araştırmışlardır. Magsorbentin Pb(II) iyonlarını pH 2.3-6 aralığında maksimum adsorpsiyon kapasitesinin bulunduğunu tespit etmişlerdir. Pb(II) iyonlarının %50'si 20 dakika içinde giderilmiş ve dengeyi yaklaşık 100 dakika içinde elde etmişlerdir. Deney sonucuna göre manyetik alginat boncukların bir su arıtma işleminde ağır metalleri gidermek için verimli bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

[Zhao ve ark., \(2014\)](#), S katkılı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> çekirdek-karbon kabuğu nanopartiküllerinin (S-katkılı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ C NPs) hidrotermal preparasyonunu geri dönüşümlü olarak aktarmışlardır. S katkılı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ CNP'lerin adsorpsiyon kapasitesi aktif karbonunkinden 10 kat daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. S-katkılı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ C NP'leri en etkin adsorbentler arasında sıralamışlardır. Geri kalan Cu<sup>2+</sup> konsantrasyonları içme suyu ölçütlerine göre 1.0 mg/L'den daha düşük değere ulaşmıştır. Cu<sup>2+</sup> adsorbe edildikten sonra kolayca yenilenebilirliğini gözlemlemişlerdir.

[Shen ve ark., \(2016\)](#), amorf FeB alaşım modifiyeli manyetit nanokompozitleri (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeB), ticari Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının NaBH<sub>4</sub> ile arayüzey indirgenmesi ile sentezlenmişlerdir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeB ve çıplak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> karşılaştırıldığında, ara yüzey indirgenmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin hidrojen ve/veya hidrazin hidrid ile karşılaştırıldığında yükseltilmiş bir Cr(VI) uzaklaştırma verimi sergilediğini gözlemlemişlerdir. XPS analizi ile Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeB'nin yüzeyindeki Cr(VI) 'nın azaltılmasının Cr(VI) giderilmesine büyük katkıda bulunduğunu kanıtlamışlardır. Geniş

bir pH değerleri aralığında verimli Cr(VI) giderimi ve kolay manyetik ayırımı, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeB'yi, Cr(VI) kirli su arıtması için bir potansiyel haline getirdiğini ispatlamışlardır.

[Simeonidis ve ark., \(2015\)](#), düşük maliyetli demir kaynaklarının (FeSO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) kullanımını ve sürekli akış modunu birleştiren bir hazırlama yöntemi geliştirmişlerdir. Manyetitin indirgenme yeteneği Cr(VI) 'yı çözünmeyen Cr(OH)<sub>3</sub> formuna dönüştürmüş ve oldukça yüksek verim elde edilmiştir. Kontakt reaktör ve manyetik ayırıcıdan oluşan küçük ölçekli bir sistemin başarılı bir şekilde işletilmesini, su arıtma teknolojisinde manyetit nanoparçacıklarının pratik olarak uygulanabilirliğini ve geri kazanılmasının bir yolunu göstermişlerdir.

[Zhang ve ark., \(2013\)](#) 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) ve glisin (Gly) ile modifiye edilmiş Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanopartiküllerin (MNP'lerin) hazırlanması ve adsorpsiyon davranışı incelenmişlerdir. Ağır ortamda (oldukça asitli veya kuvvetli alkalın) hem anyonik hem de katyonik boyaları mükemmel şekilde giderebilen manyetik nanopartikülleri basit bir yöntemle sentezlemişlerdir. MNP'leri, transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), X ışını kırınımı, kızılötesi (IR) spektrum ve termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca, MNP'lerin adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için adsorpsiyon izotermleri ve kinetiği incelemişlerdir. Buna ek olarak, MNP'lerin desorpsiyonunu, pH'ı HCl veya NaOH çözeltisi ile ayarlayarak gerçekleştirmişlerdir. Adsorbe edici madde hem anyonik hem de katyonik boyaları sulu çözeltiden etkili bir şekilde giderildiğini ve tekrar kullanılabilirliği ve yüksek giderim verimliliğini göstermişlerdir.

[Hokkanen ve ark., \(2015\)](#), sulu çözeltilerden arsenat (As (V)) giderilmesi için yeni adsorban, manyetik demir nanopartiküller modifiye edilmiş mikrofibrile selüloz (FeNP / MFC) kullanmışlardır. Sentezlenen malzemenin adsorpsiyon performansını göstermek için, başlangıç zamanını, pH, başlangıç As (V) konsantrasyonunu ve rejenerasyonun etkilerini araştırmışlardır. Denge adsorpsiyonu verilerini Langmuir, Freundlich ve Sips adsorpsiyon modellerine uydurmuş ve model parametrelerini değerlendirmişlerdir. Demir nanopartikül modifiye edilmiş MFC, manyetik özellikleri, yüksek yüzey alanı ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle olağanüstü bir adsorban malzeme olduğunu gözlemlemişlerdir.

[Neeraj ve ark., \(2016\)](#), pH ve sıcaklığın sağlam çevresel koşullar koşullarında etkili yeni bir adsorban olan kitosan kaplı manyetik nanopartikülleri (CMNP), atık sulardan bakır iyonlarının uzaklaştırılması için ve daha sonra sulu çözeltiden viamanyetik ayırmadan kolayca ayrılabilen etkili bir adsorban olarak kullanmışlardır.



CMNP parçacıkları, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDAX) ve titreşimli örnek manyetometre (VSM) analizleri ile karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon deney verileri, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Sips, Toth, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri ile analiz etmişlerdir.

Parham ve ark., (2012), 2-merkaptobenzotiazol içeren modifiye manyetik demir oksit nanopartikülleri (M-IONP'ler) ile kontamine yüzey sularındaki civa(II) iyonlarının etkili bir şekilde giderildiğini göstermişlerdir. Manyetik demiroksit nanoparçacıkları (MNP) ile modifiye manyetik demiroksit nanoparçacıklarını (M-MIONPs), Hg(II) iyonlarının gideriminde karşılaştırmışlardır. Verimliliğin M-MIONP'lerinde % 98.6'ya çıktığını gözlemlemişlerdir.

Lü ve ark., (2017), pH'ya duyarlı manyetik nanomalzemeler (MNP'ler) sentezlemiş ve emülsifiye edilmiş yağın sulu ortamlardan giderilmesini değerlendirmişlerdir. MNP dozajı, APTES ankor yoğunluğu ve pH'ın sentetik MNP'lerin yağ-su giderim performansı üzerindeki etkileri üzerine ayrıntılı çalışmalar yapmışlardır. Hem asidik hem de nötr koşullar altında, yüksek yoğunluklu MNP'lerin, yağlı suyun giderim performansı sergilediğini, buna karşın alkali koşullar altında yağlı suyun giderim işleminin minimal olduğunu göstermişlerdir. Sonuç olarak, pH'ya duyarlı MNP'lerin kolaylıkla sentezlenebilir ve geri dönüştürülebilir ve böylece emülsifiye edilmiş yağ atık suyunun etkili bir şekilde arıtılması için umut verici, uygun maliyetli ve çevre dostu bir süreç sağlandığını göstermişlerdir.

Lee ve ark., (2018), sudan As(V) ve Sb(V) 'yi gidermek için, ayrılabilirlik ve uzaklaştırma kapasitesini arttırmak için kalsine destekli çift oksit katmanlı manyetik nanopartiküller (MNPs) (MLDO) hazırlamışlardır. Kolay manyetik ayırma ile As(V) ve Sb(V) için etkili bir uzaklaştırma verimi gözlemiş olup, MLDO'nun atıksu arıtımının saha uygulamaları için iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir.

Zhou ve ark., (2013), Cr(VI) 'nın uzaklaştırılması için indirgenmiş grafen oksit (RGO)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non-nanokompozit hazırlamışlardır. Nano adsorban madde ile karşılaştırıldığında, boyutu 100 nm'den büyük RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid partikülleri, su arıtma proseslerinde hücre toksisitesinin azaltılabilirliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorbent, düşük pH'da suda daha iyi Cr(VI) giderme verimi sergilediğini görmüşlerdir. Ancak, suya yaygın tehlikeli iyonlar eklendiğinde, Cr(VI) 'nın uzaklaştırma verimi azalmıştır. RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non-nanokompozit, çevresel temizleme için

verimsiz, kararlı, daha az toksik ve manyetik olarak ayrılabilir adsorban madde olarak kullanılabilirdiğini göstermişlerdir.

Luo ve ark., (2015), selüloz ve kitozan çözeltilerinden sol-jel geçiş (SGT) yöntemi kullanılarak c-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinden oluşan manyetik kitosan / selüloz mikrosferlerini hazırlamışlardır. Mikrosferler, iyon değişimi ile birleştirilmiş manyetik ayırma nedeniyle ağır metal iyonlarında üstün adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri sergilediğini göstermişlerdir. Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Pb<sup>2+</sup>'nin giderilmesinde ve geri kazanımında mükemmel performansa sahip oldukları için, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyoyumluluk özelliklerine sahip olan imal edilen MCCM adsorban maddeleri, içme suyu arıtımında potansiyel bir uygulamaya sahip olduğunu kanıtlamışlardır.

Wang ve ark., (2010), sulu ortamdan ağır metal iyonlarının giderilmesini amaçlayan, çekirdek-kabuk yapısına sahip yeni bir amino-fonksiyonlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SiO<sub>2</sub> manyetik nanomateryal geliştirmişlerdir. Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları için yüksek adsorpsiyon eğilimi sergilediğini göstermişlerdir. Metal yüklü Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> nanopartiküllerin, manyetik ayırma ile sulu çözeltilerden kolaylıkla geri kazanılabilir ve asit işlemi ile kolayca yenilenebilir olduğunu göstermişlerdir. Mevcut çalışmanın bulguları ile, amino-fonksiyonlu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>SiO<sub>2</sub> manyetik nanopartikülleri, su ve atıksu arıtımında ağır metal iyonlarının giderilmesi için etkili ve geri dönüşümlü bir adsorban olarak kullanma potansiyelini vurgulamışlardır.

Lakshmanan ve ark., (2013), suyun işlenmesinde manyetik demir oksit nanopartikülleri (ME-MIONS) ve protein fonksiyonlu nanopartiküller (MOCP + ME-MIONS) hazırlayıp mikroemülsiyonun etkinliği üzerinde durmuşlardır. Brunnsviken ve Örlången, İsveç gölündeki yüzey sularında bulunan mineral iyonları ve mikroorganizmalar üzerindeki etkisi araştırmışlardır. Nanopartiküller ile muamele edilmeden önce ve sonra su numunelerinin iyon analizi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak, ME-MION'ların düşük bulanık su numunelerinde bile su bulanıklığını azaltabileceğini ortaya koymuşlardır. 37°C'de mikrobiyal içeriğin azalmasını (%98) gözlemiş ve Örlången gölündeki muamele edilmemiş numunelere kıyasla RT'de ve 30°C'de %90'dan fazla azalma görmüşlerdir. ME-MION'lar ile araştırılan yüzeysel su arıtma yöntemi, mevcut iyonizasyon prosesinde potansiyel tamamlayıcı olduklarını ima eden mineral iyonu kompozisyonunu önemli ölçüde etkilemediğini görmüşlerdir.

Huang ve Keller, (2015), bir maghemit çekirdeği ve yüzey aktif madde misellerini mezogözenekler içinde kalıcı olarak sınırlayan bir silis mezo-gözenekli tabaka içeren manyetik nanopartikül adsorbentleri, polisiklik aromatik hidrokarbonların

(PAH) eşzamanlı olarak uzaklaştırılması için sentezlemişlerdir. Mag-PCMA-T kullanılarak  $Cd^{2+}$  ve asenaften'in ayrı ayrı uzaklaştırma verimi, başlangıçtaki iyon konsantrasyonları ve adsorbent dozajları ve aynı anda bulunan  $Cd^{2+}$  ve asenaften ile rekabetçi adsorpsiyon aralığında değerlendirmişlerdir. Mag-PCMA-T'in, su arıtımı için sürdürülebilir, hızlı, rahat ve etkili bir yaklaşım sağlayarak yenilenebilir ve tekrar kullanılabilir olduğunu gözlemlemişlerdir.

Akın, (2012), ikili çöktürme yöntemi kullanarak manyetik nanoparçacıklar (MNP) sentezlemiştir. Daha sonra demir oksit nanoparçacıklar kullanarak manyetik özellikli  $Fe_3O_4$ -kitosan mikro/nanoparçacıkları sentezlemiştir. Sentezlenen tanecikler; iyonik jelleşme yöntemine göre sentezlenen nanoparçacıklar ( $Fe_3O_4$ -KNP1), süspansiyon çapraz bağlama yöntemine göre sentezlenen nanoparçacıklar ( $Fe_3O_4$ -KNP2) ve mikroparçacıklar ( $Fe_3O_4$ -KMP) şeklinde sınıflandırmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen bu üç farklı adsorbanın sulu ortamdan boyar madde adsorplama özelliklerini incelemiştir. Boyar madde olarak Bromtimol Mavisi kullanmıştır. Çalışmanın sonunda, adsorpsiyon işlemi sonrası, desorpsiyon deneyleri yaparak taneciklerin tekrar kullanılabilirliğini araştırmıştır.  $Fe_3O_4$ -KNP1'in  $Fe_3O_4$ -KNP2 ve  $Fe_3O_4$ -KMP'ından daha yüksek desorpsiyon özelliği gösterdiğini görmüştür.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Manyetik nanoparçacığın hazırlanmasında kullanılan  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve CTAB Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde atıksu olarak kullanılan sentetik atıksu Sigma-Aldrich firmasından temin edilen  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ile hazırlanmıştır. Çözeltilerin ve deneylerin pH ayarlanmasında HCl ve NaOH Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmalar sırasında kullanılan cihazlara ait bilgi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar.

Kullanılan Cihazlar	Marka
Ultrasonik su banyosu	Elektro.mag/M96 kp
Elektronik hassas terazi	Sartorius/TE214s
Etüv	Binnder
Jar test düzeneği	Yerli Cihaz
Spektrofotometre cihazı	Hach Lange/DR2800
pH metre	Hach/HQ 40D
XRD	Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometre
FT-IR	Bruker/Wertex70
SEM	– Zeiss Evo Ls 10 Se Dedektor
BET	Micromeritics Tristar Iı Plus

### 3.2. Yöntem

Tez kapsamında yapılan çalışmalar;

- Hidrotermal yöntemle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının hazırlanması
- Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ile sentetik atıksu hazırlanması
- Adsorpsiyon yöntemi ile nikel giderim çalışmaları
  - Temas süresinin etkisi
  - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı dozunun etkisi
  - pH'ın etkisi
  - Karıştırma hızının etkisi
  - Başlangıç Ni konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesidir.

#### 3.2.1. Hidrotermal yöntemle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının sentezi

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine konularak, yüksek basınç altında belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu sentezde reaksiyon işlemi otoklav denen çelik bir basınç kabını içeren aparat içinde gerçekleşmektedir. Çözücü su olursa hidrotermal, alkol ya da organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de çözünmeden de, diğer şartların kontrolü ile (sıcaklık, pH) istenilen deneyler gerçekleştirilebilmektedir, (Esen, 2011).(Benedé ve ark., 2016)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları hidrotermal yöntemle sentezinde (Yılmaz, 2015) tarafından geliştirilmiş metod kullanılmıştır. Bu metoda göre NaOH varlığındaki demir bileşiklerinden çökeltme reaksiyonuyla hazırlanmıştır. İlk olarak, FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O [1:2 oranında] 50 mL diyonize su içerisinde çözülmüş ve bu çözelti 0,5 g CTAB (katyonik yüzey aktif madde) içerisine damla damla eklenmiştir. Çözelti balonundan N<sub>2</sub> gazı geçirilerek 80°C'de ultrasonik su banyosunda karıştırılmıştır. Daha sonra demir solüsyonu 120°C'de 15 saat boyunca otoklav cihazında bekletilmiş ve siyah Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarının manyetizmasının kalıcılığı için deiyonize su ile bir süre yıkanmıştır. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının karakteristik özelliklerinin belirlenebilmesi için XRD, FT-IR, SEM/EDX, BET ve TGA analizleri yapılmıştır.

### 3.2.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacığının Karakteristik Özelliklerinin Tayini

Hidrotermal yöntemle üretilen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarının tanecik boyutu ve kristal yapısını öğrenmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometre marka X-ışını kırınım spektroskopisi kullanılmıştır. Nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonunu öğrenmek için FTIR analizi yapılmıştır. Analizler için Bruker/Wertex70 kullanılmıştır. Malzemenin morfolojik özelliklerini öğrenmek için SEM analizleri yapılmıştır. Analizler için Zeiss Evo LS 10 SE Dedektor ve Cressington Auto 108 AU Sputer Coater cihazları kullanılmıştır. Nanoparçacığın yüzey alanı ve mikrogözenek özelliklerini öğrenmek için BET analizi yapılmıştır. Analizler için Micromeritics Tristar II Plus cihazı kullanılmıştır. Malzemenin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle miktarlarını öğrenmek için TGA analizi yapılmıştır. Analizler için Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi'ndeki cihaz kullanılmıştır.

### 3.2.3. Kesikli Reaktör Çalışmaları

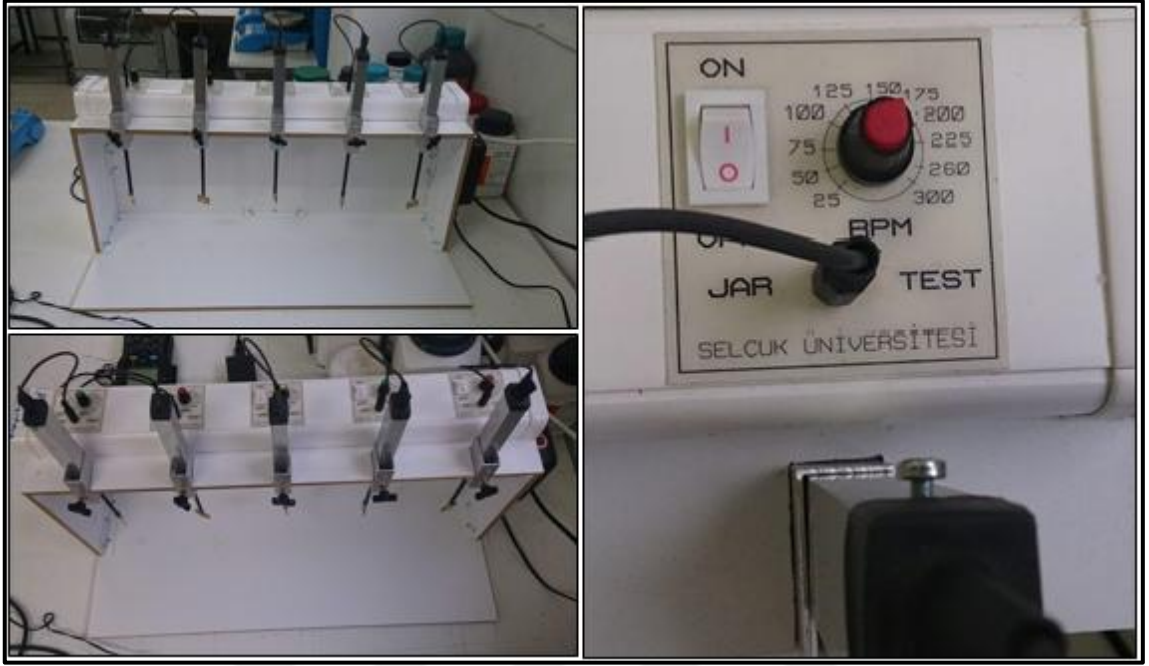
#### 3.2.3.1. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ile sentetik atıksu hazırlanması

Su numunesi olarak laboratuvar ortamında içerisinde nikel bulunan sentetik atıksu hazırlanmıştır. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisinden ihtiyaç duyulan miktarda tartılmış ve saf su ile tamamlanarak nikel stok çözeltisi hazırlanmıştır.

#### 3.2.3.2. Adsorpsiyon yöntemi ile nikel giderim çalışmaları

Kesikli reaktörlerdeki nikel giderim çalışmaları için başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L olan sentetik atıksu çözeltisi, stok çözeltisinden saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Deneylede temas süresi, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> miktarı, pH, karıştırma hızı ve başlangıç nikel konsantrasyonunun nikel giderimi ve malzemenin kapasitesine olan etkilerini belirlemek için kesikli deney çalışmaları yapılmıştır. Kesikli deneyleri gerçekleştirebilmek için, manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının malzemenin manyetik özelliğinden dolayı homojen bir şekilde çözeltinin içerisinde karışımının sağlanabilmesi için, teflon kaplamalı dikey şaftlı karıştırıcının bulunduğu ve yaklaşık 25 mL hacminde beş adet reaktörde eş zamanlı deney yapılabilecek bir jar test düzeneği oluşturulmuş

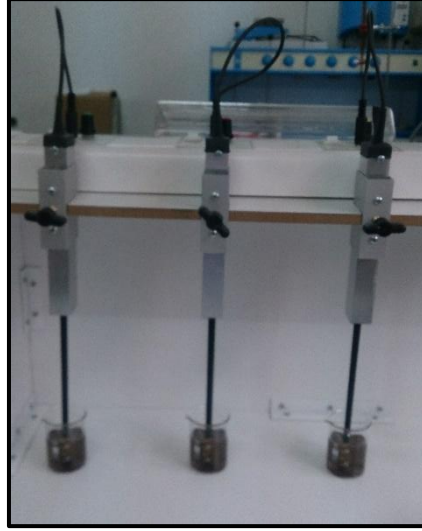
olup Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Ayrıca deneylerle ilgili birkaç resim de sırasıyla Şekil 3.2., Şekil 3.3., Şekil 3.4.'de gösterilmiştir.



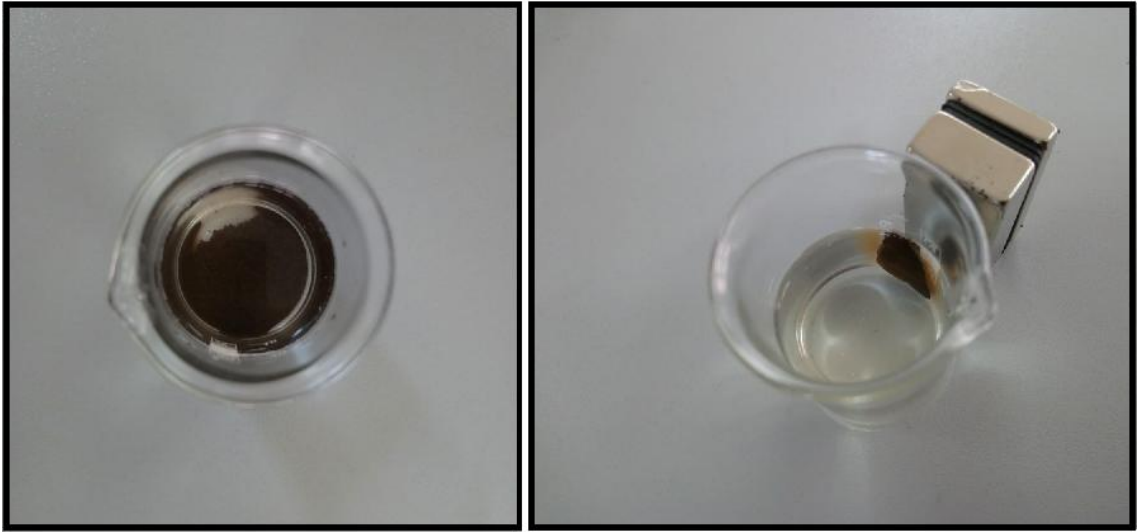
Şekil 3.1. Jar test düzeneği



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan manyetik nanoparçacığın hassas terazide tartımı



Şekil 3.3. Jar test düzeneğinde deneylerin yapılışı



Şekil 3.4. Adsorpsiyon işlemi sonrası manyetik nanoparçacığın mıknatıs yardımı ile sudan çekilmesi

#### 3.2.3.2.1. Temas süresinin etkisi

Manyetik  $Fe_3O_4$  nanoparçacığı ile nikel gideriminde temas süresinin etkisi çalışılmıştır. Başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L'ye ayarlanmış, çözelti pH'sı yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. 2 g/L  $Fe_3O_4$  dozlanmış ve 125 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında karıştırma durdurulmuş ve bir



mıknatıs vasıtasıyla başlangıçta eklenen nanoparçacık reaktörden alınarak çözeltide kalan nikel konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

### **3.2.3.2.2. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı dozunun etkisi**

Farklı Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı dozları kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup, deneylerde başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, pH yaklaşık 7, karıştırma hızı 125 rpm ve temas süresi 40 dk olarak sabitlenmiştir. 0.2-3.0 g/L doz aralığında kesikli deney çalışmaları yapılmıştır. Bir mıknatıs vasıtasıyla başlangıçta eklenen nanoparçacık reaktörden alınarak çözeltide kalan nikel konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

### **3.2.3.2.3. pH'nın etkisi**

Farklı pH'larda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup, deneylerde başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, karıştırma hızı 125 rpm, temas süresi 40 dk ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık dozu 2 g/L olarak sabitlenmiştir. pH 2'den pH 11'e kadar deneyler yapılmıştır. pH ayarı 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kimyasal çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Her deney sonrasında bir mıknatıs vasıtasıyla başlangıçta eklenen nanoparçacık reaktörden alınarak çözeltide kalan nikel konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

### **3.2.3.2.4. Karıştırma hızının etkisi**

Farklı karıştırma hızının etkisinin bulunması için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup, deneylerde başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, temas süresi 40 dk, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık dozu 2 g/L ve pH değeri 9 olarak sabitlenmiştir. Sırasıyla 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 rpm devirleri için deneyler gerçekleştirilmiştir. Her deney sonrasında bir mıknatıs vasıtasıyla başlangıçta eklenen nanoparçacık reaktörden alınarak çözeltide kalan nikel konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.

### 3.2.3.2.5. Başlangıç nikel konsantrasyonunun etkisi

Farklı başlangıç nikel konsantrasyonları kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup, deneylerde temas süresi 40 dk,  $Fe_3O_4$  nanoparçacık dozu 2 g/L, pH değeri 9 ve karıştırma hızı 125 rpm olarak sabitlenmiştir. Başlangıç nikel konsantrasyonları sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg/L olarak ayarlanıp deneyler gerçekleştirilmiştir. Her deney sonrasında bir mıknatıs vasıtasıyla başlangıçta eklenen nanoparçacık reaktörden alınarak çözeltide kalan nikel konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Sonuçlara bağlı olarak giderim veriminin yanı sıra kapasite değerleri de belirlenmiş olup, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi de incelenmiştir.

### 3.2.3.3. Desorpsiyon çalışmaları

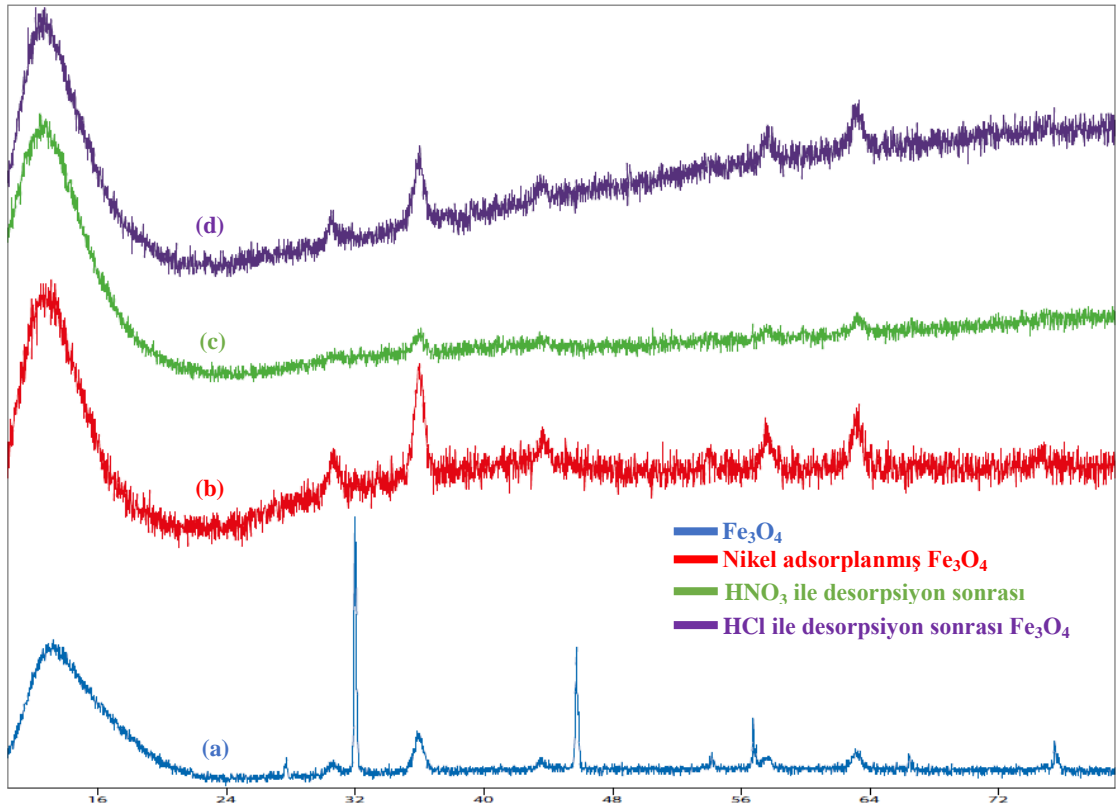
Bu çalışmada,  $Fe_3O_4$  nanoparçacıklarını geri kazanmak ve yeniden kullanabilmek için üçer farklı konsantrasyonda olmak üzere iki ayrı çözücü denenmiştir. 0.1, 0.5 ve 1 N  $HNO_3$  çözeltilerinden 20 mL alınarak 0.16 g  $Fe_3O_4$  adsorbanına eklenmiş ve 1 saat süreyle karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları 5 kez saf su ile yıkanıp geri kazanıldıktan sonra adsorpsiyon deneyi tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyi, başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, temas süresi 40 dk,  $Fe_3O_4$  nanoparçacık dozu 2 g/L, pH değeri 9 ve karıştırma hızı 125 rpm olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir işlem 4 kez tekrarlanmıştır. Bütün işlemler 0.1, 0.5 ve 1 N  $HCl$  çözücüsü için de gerçekleştirilmiştir. 1 N  $HCl$  çözeltilisinden 20 mL alınarak 0.16 g  $Fe_3O_4$  adsorbanına eklenmiş ve 1 saat süreyle karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından  $Fe_3O_4$  nanoparçacıkları 5 kez saf su ile yıkanıp geri kazanıldıktan sonra adsorpsiyon deneyi tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyi, başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, temas süresi 40 dk,  $Fe_3O_4$  nanoparçacık dozu 2 g/L, pH değeri 9 ve karıştırma hızı 125 rpm olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir işlem 4 kez tekrarlanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Malzemenin Karakteristik Özellikleri

#### 4.1.1. XRD (X-Işını Dağılımı) Analizleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının, nikel adsorplamış  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının,  $HNO_3$  ile üç kez desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının ve  $HCl$  ile üç kez desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının tanecik boyutu ve kristal yapısını öğrenmek amacıyla yapılan XRD grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



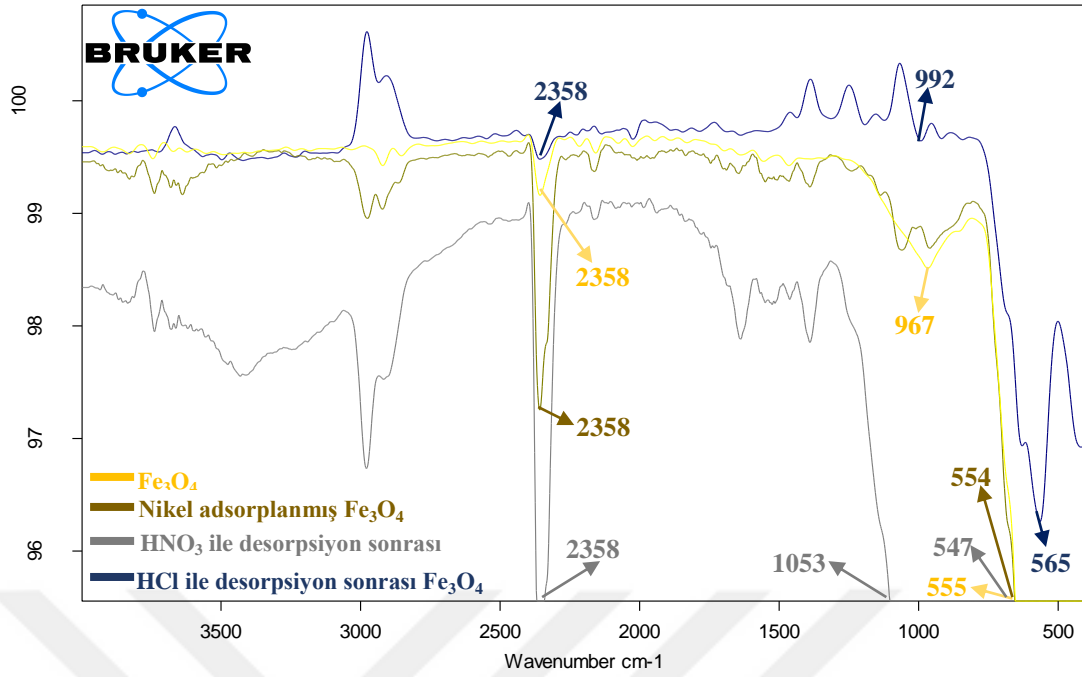
Şekil 4.1 (a)  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının, (b) Nikel adsorplamış  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının, (c)  $HNO_3$  ile desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının ve (d)  $HCl$  ile desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının XRD grafikleri

Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş manyetik nanoparçacık için tipik bir XRD şablonu oluşmuştur. Geniş tepeler, çok ince ve küçük kristalit boyutlarını gösterirken, keskin tepeler, çok kristalli bir yapıya işaret eder (Mahdavi ve ark., 2013) (El Ghandoor ve ark., 2012). Keskin, güçlü tepeler, ürünlerin iyi kristalize edildiğini doğrular. Şekil 4.1.(a)'da manyetik nanoparçacığın XRD şablonunda,  $2\theta = 32^\circ, 35.9^\circ, 45.7^\circ, 56.7^\circ, 63.1^\circ$  ve  $75.5^\circ$ 'de ortaya çıkan tüm güçlü pikler incelenmiştir. Bu pikler  $Fe_3O_4$  nanopartikülünün oldukça kristalli kübik spinel yapısına işaret etmektedir. En yoğun çizginin konumu  $32^\circ$  olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.1.(b)'de, nikel yüklü manyetik nanoparçacığın XRD şablonunda,  $2\theta = 30.6^\circ, 35.9^\circ, 53.8^\circ, 57.6^\circ, 63.2^\circ$  ve  $63.7^\circ$ 'de pikler gözlenmiştir. Ni(II) yüklü manyetit partiküllerinde, adsorpsiyon öncesine göre bir miktar değişiklik meydana gelmiştir. Şekil 4.1.(c)'de,  $HNO_3$  ile desorpsiyon sonrası manyetik nanoparçacığın XRD şablonunda  $2\theta = 36^\circ$  ve  $63.2^\circ$ 'de pikler gözlenmiştir. Şekil 4.1.(d)'de,  $HCl$  ile desorpsiyon sonrası manyetik nanoparçacığın XRD şablonunda  $2\theta = 30.5^\circ, 35.9^\circ, 36^\circ$  ve  $63.1^\circ$ 'de pikler gözlenmiştir.

XRD verilerinde büyük ölçüde değişiklik gözlemlenmemiştir, sadece desorpsiyon işlemleri sonrası pik şiddetlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu da, manyetik nanoparçacığa sonradan yüklenen maddelerin, nanoparçacığın kristal yapısı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğunu göstermektedir.

#### 4.1.2. FT-IR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) Analizi

Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının, adsorpsiyon yöntemi ile nikel giderim işlemi yapıldıktan sonraki nanoparçacığın,  $HNO_3$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki nanoparçacığın ve  $HCl$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki nanoparçacığın FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir.



**Şekil 4.2** (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının, (b) Nikel adsorplanmış  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının, (c)  $\text{HNO}_3$  ile desorpsiyon sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının ve (d)  $\text{HCl}$  ile desorpsiyon sonrası  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının FT-IR grafikleri

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2 (a)),  $555 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki karakteristik pik Fe-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Kumari ve ark., 2015) (Yuwei ve Jianlong, 2011).  $967 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant C-O gerilmesinden kaynaklanmakta olup, manyetik yapıları desteklemektedir (Malkoc ve Nuhoglu, 2006).  $2358 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant ise  $\text{CO}_2$  titreşiminden kaynaklanmaktadır (Banerjee ve Chen, 2007).

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığıyla yapılan adsorpsiyon işlemi ile nikel giderimi sonrası nanoparçacığın FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2 (b)),  $554 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant Fe-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Nikel adsorpsiyonundan önce ve sonra Fe ve O fonksiyonlarını temsil eden piklerde çok az farklılıklar meydana gelmiştir.  $2358 \text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant ise  $\text{CO}_2$  titreşiminden kaynaklanmaktadır.

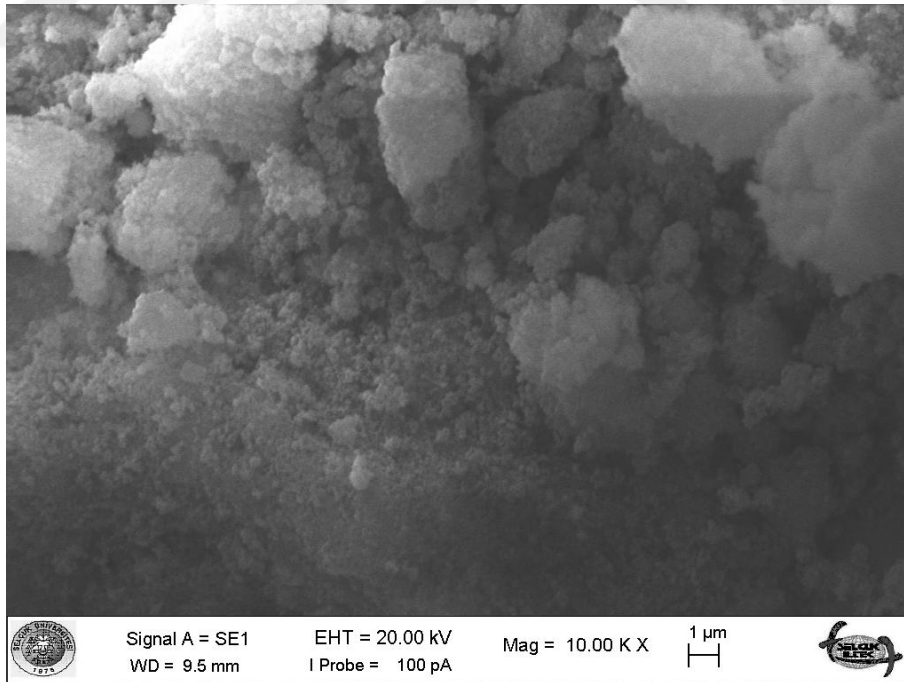
Nikel gideriminden sonra  $\text{HNO}_3$  ile yapılan desorpsiyon sonrası manyetik nanoparçacığının FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2 (c)),  $547 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki karakteristik pik Fe-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmakta olup desorpsiyon öncesine göre düşüş gözlenmektedir. Bu düşüşün sebebi olarak desorpsiyonda kullanılan kimyasalın manyetik nanoparçacığın yapısını etkilediği söylenemez. Çünkü

meydana gelen pikler arasındaki değişim çok küçüktür. Dolayısıyla pikler arası küçük değişimlerin, manyetik nanoparçacığın yapısını etkilemediği görülmüştür.  $1053\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant, C-O gerilmesinden kaynaklanmakta ve  $2358\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant ise  $\text{CO}_2$  titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Nikel gideriminden sonra HCl ile yapılan desorpsiyon sonrası manyetik nanoparçacığının FT-IR spektrumunda (Şekil 4.2 (d)),  $565\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki karakteristik pik Fe-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmakta olup desorpsiyon öncesine göre artış gözlenmektedir. Fakat XRD şablonlarındaki pikler arası küçük değişimler, manyetik nanoparçacığın yapısını etkilememektedir.  $992\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant, C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır ve  $2358\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan bant ise  $\text{CO}_2$  titreşiminden kaynaklanmaktadır.

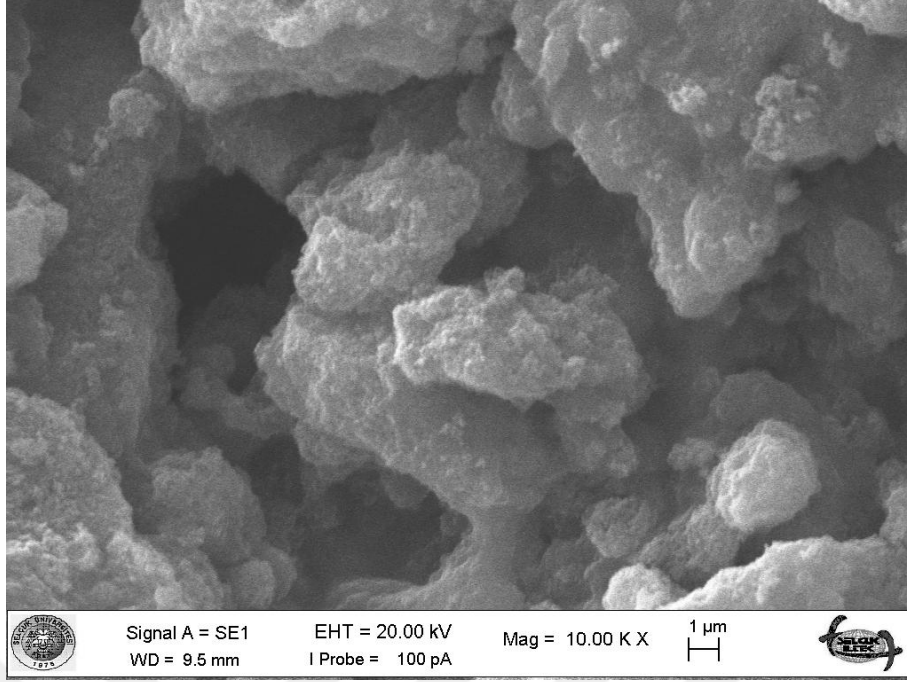
#### 4.1.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının SEM görüntüsü Şekil 4.3'te verilmiştir.



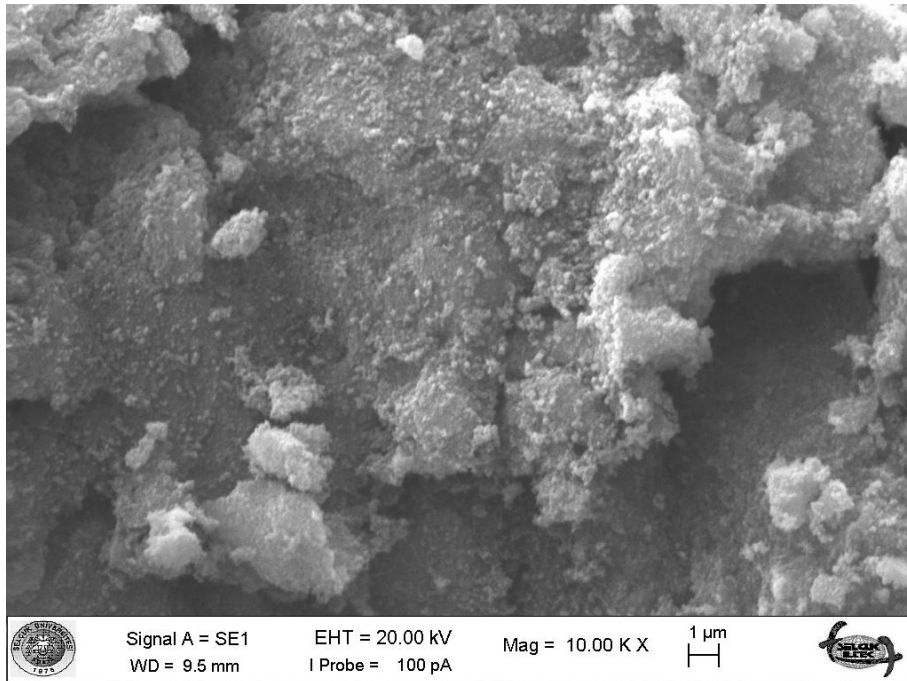
Şekil 4.3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının SEM görüntüsü

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının adsorpsiyon yöntemi ile nikel giderim işlemi yapıldıktan sonraki SEM görüntüsü Şekil 4.4'te verilmiştir.



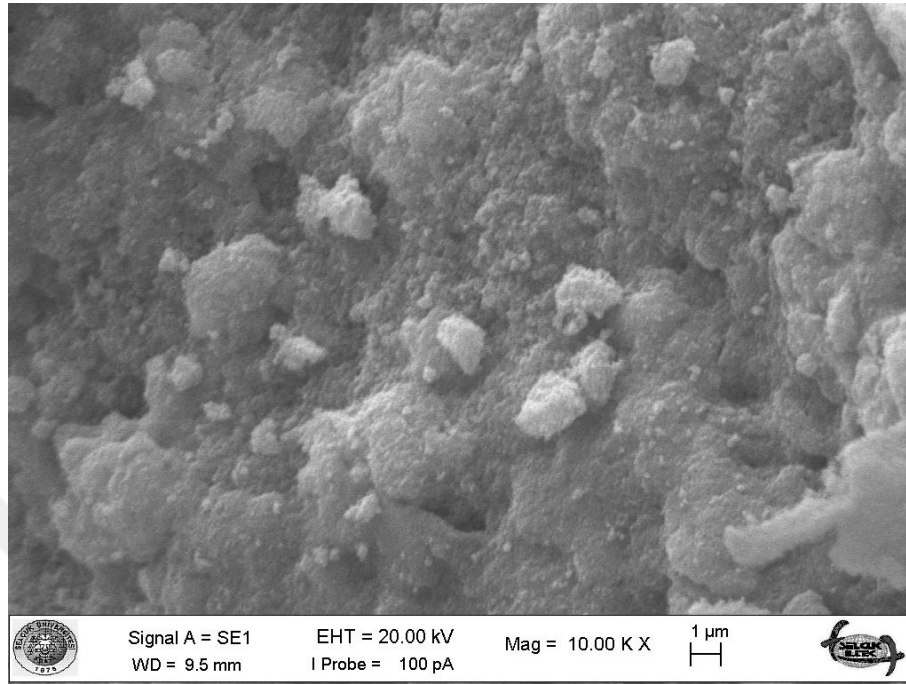
Şekil 4.4, Nikel adsorplanmış  $Fe_3O_4$  nanoparçacığın SEM görüntüsü

$Fe_3O_4$  nanoparçacığının  $HNO_3$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki SEM görüntüsü Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5,  $HNO_3$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki  $Fe_3O_4$  nanoparçacığın SEM görüntüsü

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının HCl ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki SEM görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6, HCl ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının SEM görüntüsü

Şekil 4.3'te, Şekil 4.4'te, Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da görüldüğü üzere  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığı küresel ve oval bir morfolojik yapıya sahiptir. Manyetik nanoparçacığın ham hali ile nikel tutturulduktan sonraki yapısı incelendiğinde, kısmen agregasyon yani kümeleşme olduğu görülmektedir. Aynı şekilde nanoparçacığın  $\text{HNO}_3$  ve HCl ile yapılan her iki desorpsiyon sonrasında da kümeleşmenin arttığı görülmektedir (Panneerselvam ve ark., 2011).

#### 4.1.4. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

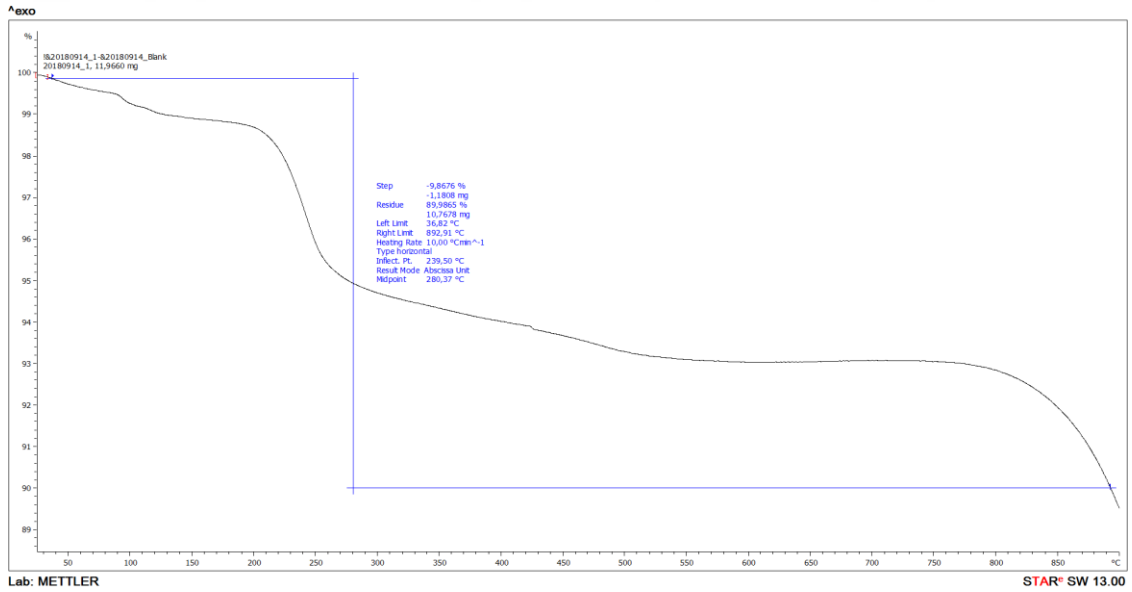
Hidrotermal yöntemle sentezlenen manyetik nanoparçacığın BET yüzey alanı  $17.7402 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. BJH yöntemine göre tayin edilmiş nanoparçacık adsorpsiyon gözenek hacmi  $0.083991 \text{ cm}^3/\text{g}$ , desorpsiyon gözenek hacmi  $0.087861 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve ortalama gözenek çapı  $39.1456 \text{ nm}$  olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılmış çalışmalarda BET yüzey alanları çay atığı ile birleştirilmiş  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için  $27.5 \text{ m}^2/\text{g}$



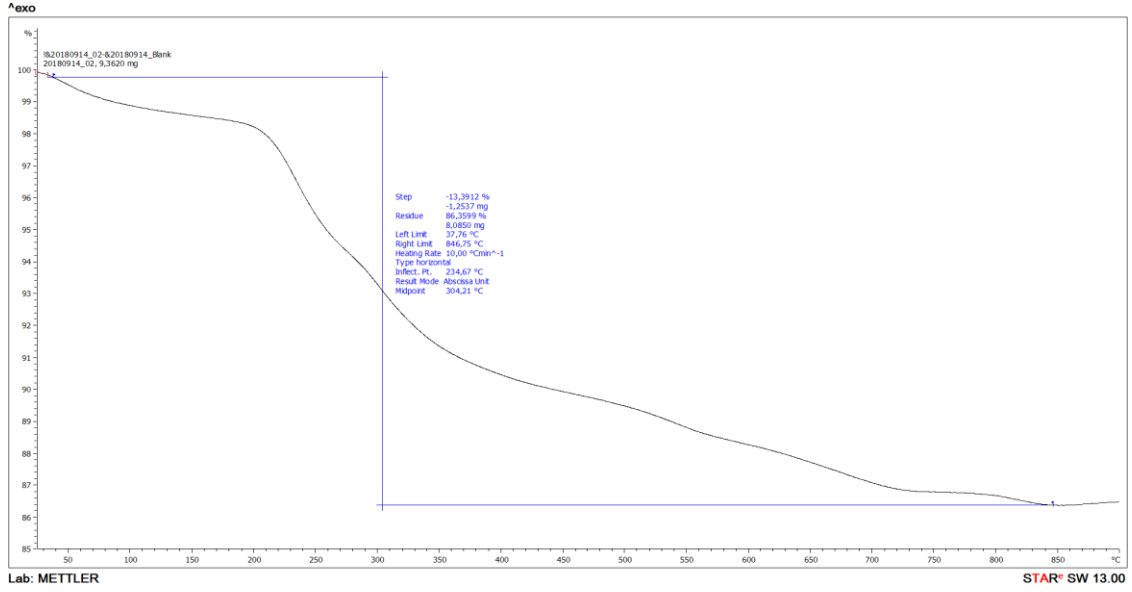
(Panneerselvam ve ark., 2011), sülfonlanmış bir  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  için ise  $18.32 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir (Chen ve ark., 2017).

#### 4.1.5. TGA (Termogravimetrik Analiz)

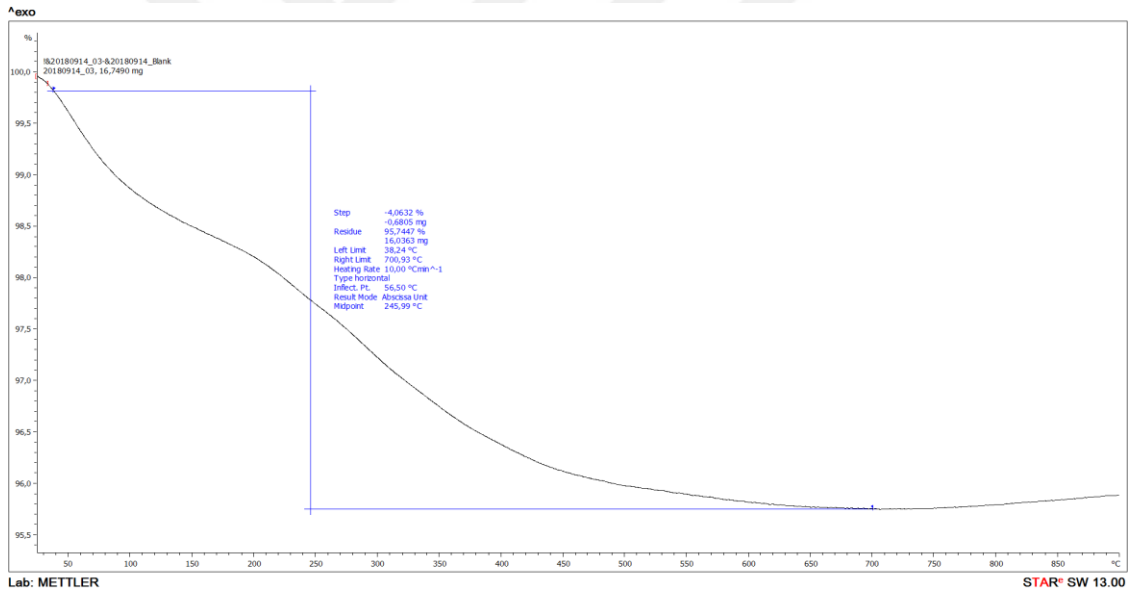
Hidrotermal yöntemle sentezlenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının TGA eğrisi Şekil 4.7’de adsorpsiyon yöntemi ile nikel giderim işlemi yapıldıktan sonraki nanoparçacığın TGA eğrisi Şekil 4.8’de,  $\text{HNO}_3$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki nanoparçacığın TGA eğrisi Şekil 4.9’da ve  $\text{HCl}$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki nanoparçacığın TGA eğrisi Şekil 4.10’da verilmiştir.



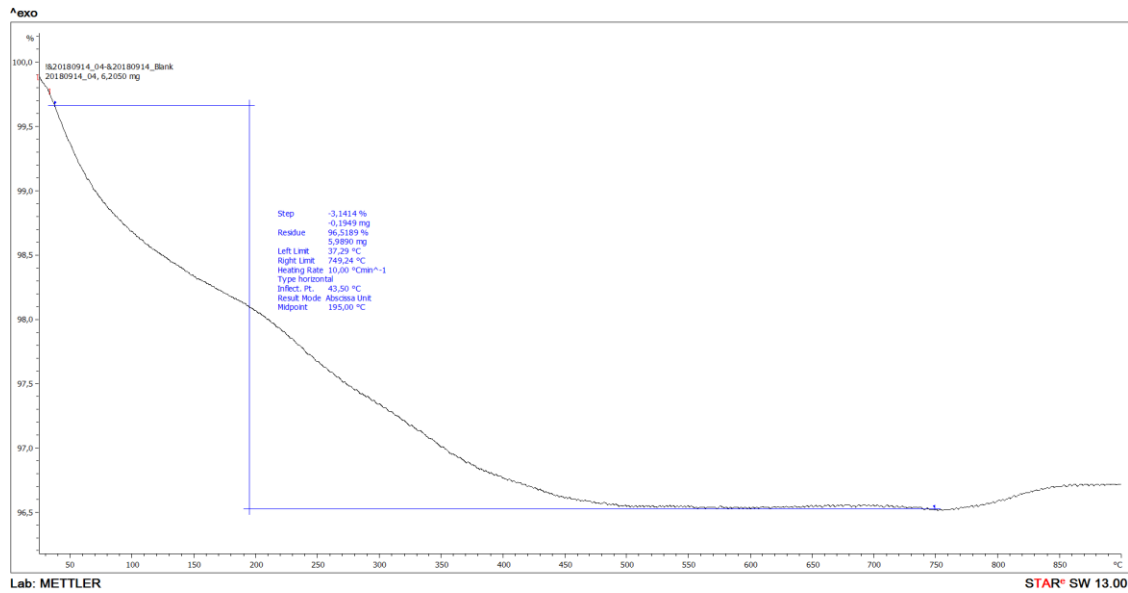
Şekil 4.7,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının TGA eğrisi



Şekil 4.8, Adsorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığın TGA eğrisi



Şekil 4.9,  $\text{HNO}_3$  ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığın TGA eğrisi



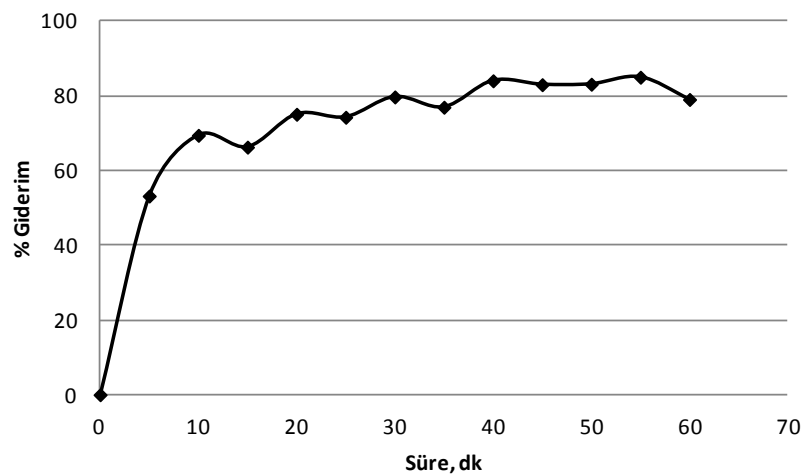
Şekil 4.10, HCl ile üç kez desorpsiyon işlemi yapıldıktan sonraki Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının TGA eğrisi

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görülen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkları ile Ni(II) adsorplanmış Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacıkları için yapılan TGA eğrisi görülmektedir. Ağırlık kaybını gösteren bu eğriler 25–900°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir ve nikel adsorplanmadan önce ve adsorpsiyon sonrası nanoparçacıklar için toplam ağırlık kayıpları, sırasıyla yaklaşık %10 ve %13.6 olarak gözlemlenmektedir. Bunun nedeni, 25–275° C sıcaklık aralığında görülen ilk hafif ağırlık kaybı, FTIR spektrumunda da ortaya çıkan manyetik nanopartiküllerin yüzeyinde adsorbe edilmiş su moleküllerinin buharlaşması olarak gösterilebilir. Sonrası ise, C<sub>4</sub> ve CH<sub>2</sub>'nin manyetit yüzeyinden uzaklaştırılmasına ve manyetitin maghemite indirgenmesi yoluyla faz transferinden kaynaklanan termal bozulma olarak değerlendirilmektedir (Rudolph ve ark., 2012). Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da HNO<sub>3</sub> ve HCl ile yapılan desorpsiyon sonrası kütle kayıplarını öğrenmek amacıyla yapılan TGA eğrileri görülmektedir. Burada ise sırasıyla yaklaşık %4.26 ve %3.48 gibi küçük oranda kütle kaybı görülmektedir. Asitle muamelenin yüzeyde oluşturduğu değişikliklerin bu kısmi termal dayanıklılık artışına sebep olduğu düşünülmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada (Panda ve ark., 2010) doğal kaolin ve asitle muamele edilmiş kaolin killerinin fizikokimyasal karakteristikleri kıyaslanmış ve bazı asitle muamele işlemleri sonrasında kütle kaybının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak da asitle muamele sonucunda asidin konsantrasyonu ile de bağlantılı olarak, yüzeyde oluşturduğu farklı adsorpsiyon alanları ve yapısal gruplardan kaynaklı olduğu belirtilmiştir.

## 4.2. Kesikli Reaktör Çalışmaları

### *Temas süresinin etkisi:*

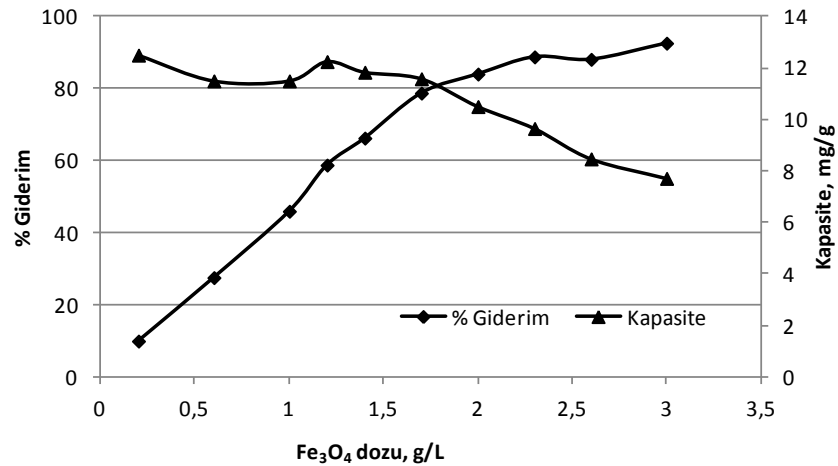
Manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı ile nikel gideriminde temas süresinin etkisi çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L'ye ayarlanmış, çözelti pH'sı yaklaşık 7 olarak belirlenmiştir. 2 g/L Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dozlanmış ve 125 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında karıştırma durdurulmuş ve bir mıknatıs vasıtasıyla başlangıçta eklenen nanoparçacık reaktörden alınarak çözültide kalan nikel konsantrasyonu spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Zamana karşı giderim verimliliği grafiği oluşturulmuş olup, en verimli giderim 40. dakika temas süresinde gerçekleşmiştir. Temas süresi 5. dakikada nikel giderim yüzdesi %53.2 iken 40. dakikada giderim yüzdesi %84'e çıkmıştır, sonrasında ise yaklaşık olarak bu giderim oranında sabitlenmiştir. Bu grafik nikel adsorpsiyonunun hızlı olduğunu ve 40 dakika temas süresinde denge elde edildiğini göstermektedir. İlk 20 dakikada %75 giderim verimine ulaştıktan sonra, verimdeki artış yavaşlamıştır. Benzer trendler başka çalışmalarda da gözlenmiştir (Panneerselvam ve ark., 2011), (Nithya ve ark., 2018) ve başlangıçta daha fazla nanopartikül yüzey alanının uygun olması, ancak ilerleyen sürelerde yüzey alanının işgal edilmesi nedeniyle giderimin yavaş yavaş azalması şeklinde yorumlanmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, bu çalışmada sonraki deneyler için optimum temas süresi 40 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.11. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacığı ile Nikel Gideriminde Temas Süresinin Etkisi

### ***Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı dozunun etkisi:***

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığı dozunun nikel giderimine etkisi Şekil 4.12’de verilmiştir. Deneylerde başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, pH yaklaşık 7, karıştırma hızı 125 rpm ve temas süresi 40 dk olarak sabitlenmiştir. Kullanılan nanoparçacık miktarına göre Ni giderim verimi değişiklik göstermektedir. Optimum Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dozuna karar verirken hem kapasite hem de giderim yüzdeleri birlikte değerlendirilmiştir. 2 g/L dozunda nikel giderimi %84 olarak belirlenmiş, sonrasında %88-89 değerlerine yükselmiş ve 3 g/L dozunda %92.6 değerine ulaşmıştır. Yaklaşık %8-9’luk bir giderim artışı için 1.5 kat daha fazla nanoparçacık dozlaması yapılması ekonomik açıdan bakıldığında gereksiz bulunmuştur. Bunun yanı sıra 2 g/L dozunda 10.51 mg/g olan kapasite daha yüksek dozlarda düşmeye başlamıştır. Bu nedenle optimum doz 2 g/L olarak kabul edilmiştir. Daha yüksek adsorban madde miktarında giderim verimliliğinin artması bağlanma bölgelerinin miktarındaki artış ile ilgilidir. Adsorplama kapasitesi ve nanoparçacık dozu arasında ise ters bir ilişki mevcuttur. Bu durumun yüksek nanopartikül dozlarında muhtemel bir agregasyondan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Agregasyon sonucu maddenin yüzey alanındaki azalma, nikel iyonu tutma kapasitesini de düşürmüştür (Nithya ve ark., 2018).

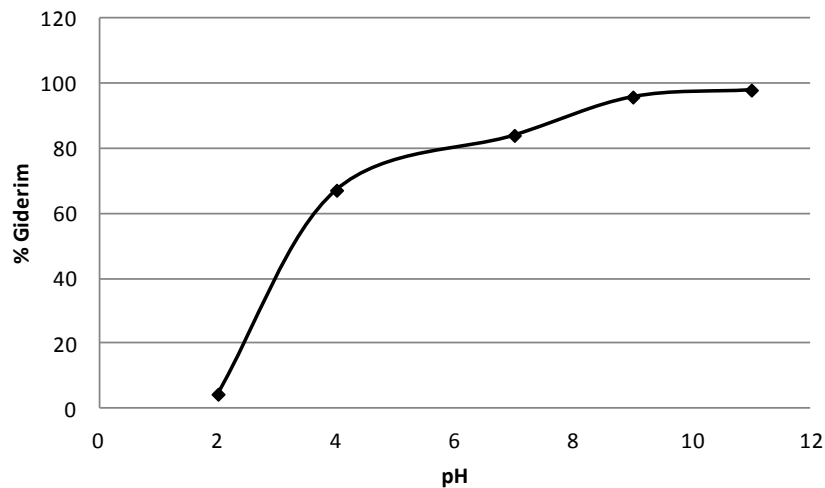


Şekil 4.12. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacığı Dozunun Nikel Giderimine Etkisi

### ***pH'nun etkisi:***

Çözeltinin pH'sı adsorpsiyon işleminin en önemli parametrelerindendir ve adsorban yüzeyinde sulu ortamda Ni iyonlarının giderim verimliliğini etkiler. Ni

iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin pH 2'den 9'a kadar artan bir pH ile arttığı tespit edilmiş olup, Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Deneylede başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, karıştırma hızı 125 rpm, temas süresi 40 dk ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık dozu 2 g/L olarak sabitlenmiştir. Ni<sup>2+</sup>, iyonik asitlikteki tek önemli oksidasyon halidir ve bu tür pH 9'e kadar hüküm sürer. Ni(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup> olarak sulu çözeltilerde bulunur. En uygun pH olarak %95.84 nikel gideriminin sağlandığı değer olan 9 seçilmiştir. pH değerinin 11'e yükseltilmesi sadece %2 kadar bir giderim artışı sağlayacaktır, ancak sarf edilen baz miktarını düşündüğümüzde pH 9 değerinin tercih edilmesi daha ekonomik ve çevreci olduğu için uygundur. Düşük pH değerlerinde adsorban maddenin yüzeyinde H<sup>+</sup> iyonları nedeniyle pozitif yükler çoğunluktadır ve pozitif yüklü Ni<sup>2+</sup> iyonlarının tutulmasında etkili olmamaktadır. H<sup>+</sup> iyonları ve Ni<sup>2+</sup> katyonları arasında boş adsorplama bölgeleri için rekabet halindedir (Panneerselvam ve ark., 2011). Bunun aksine pH'nın artması tam tersi yönde bir çekici kuvvet oluşturacaktır. Adsorban yüzeyinde bulunan hidroksil ve karboksilat grupları gibi negatif fonksiyonel gruplar belirli düzeylerde iyonizasyona uğrayacaklardır. Ayrıca yüksek pH değerlerinde asidik oksijenli grupların protonlarının giderilmesi sonucu, hidroksil ve karboksilat grubunun oksijeni ile metal iyonları arasında bir kompleksleşme oluşmaktadır (Gautam ve ark., 2015b), (Nithya ve ark., 2018)

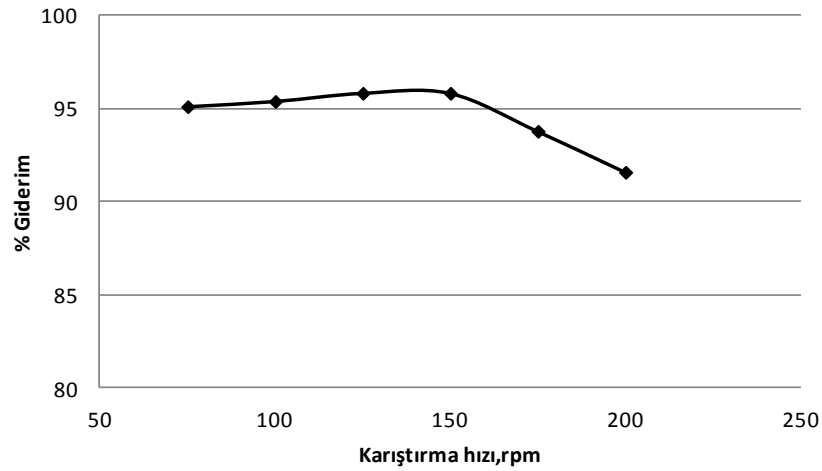


Şekil 4.13. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacığı ile Nikel Gideriminde pH'nın Etkisi

#### ***Karıştırma hızının etkisi:***

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> manyetik nanoparçacığının Ni giderim verimliliği üzerindeki karıştırma hızının etkisi Şekil 4.14'de verilmiştir. Deneylede başlangıç nikel konsantrasyonu 25

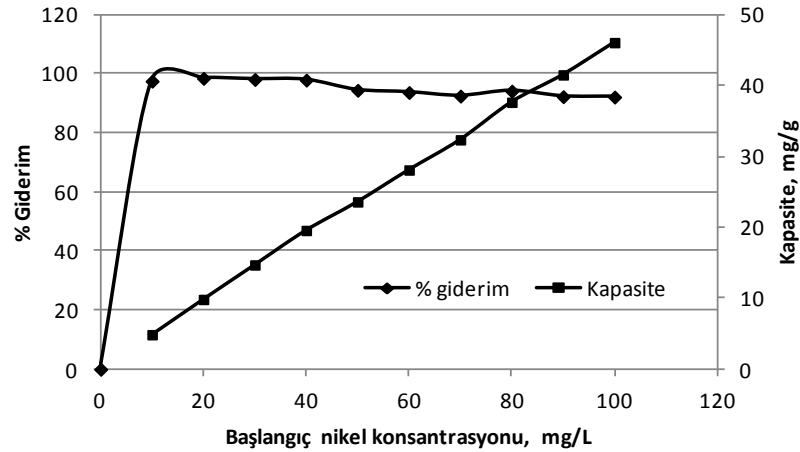
mg/L, temas süresi 40 dk,  $Fe_3O_4$  nanoparçacık dozu 2 g/L ve pH değeri 9 olarak sabitlenmiştir. Deneysel sonuçlarına göre 125 rpm karıştırma hızında en verimli Ni giderimi (%95.84) gerçekleştiği görülmektedir. Daha düşük karıştırma hızlarında da yakın giderim verimleri elde edilebilmiştir, ancak daha büyük ölçekli saha çalışmalarında nanoparçacığının ağırlığından dolayı homojen karışımıyla ilgili işletme problemlerinin oluşabilme ihtimali deneysel çalışmalarda gözlenmiştir. Bu nedenle optimum karıştırma hızı olarak 125 rpm seçilmiştir.



Şekil 4.14.  $Fe_3O_4$  Nanoparçacığı ile Nikel Gideriminde Karıştırma Hızının Etkisi

#### ***Başlangıç nikel konsantrasyonunun etkisi:***

Farklı başlangıç Ni konsantrasyonları kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup, giderim verimlilikleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Deneylerde başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, temas süresi 40 dk,  $Fe_3O_4$  nanoparçacık dozu 2 g/L, pH değeri 9 ve karıştırma hızı 125 rpm olarak sabitlenmiştir. 10-100 mg/L aralığında başlangıç nikel konsantrasyonlarında nikel giderim verimleri %92.15-98.1 aralığında elde edilmiş, ancak kapasite değeri 10 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonunda 4.88 mg/g iken, 100 mg/L’de 46.08 mg/g değerine kadar yükselmiştir. Düşük nikel konsantrasyonlarında daha yüksek giderim verimi elde edilmesi, metal iyonlarının tutulabileceği adsorban sitelerinin uygunluğu sonucu, konsantrasyon gradyanı ve analit difüzyon hızının artışı ile ilişkilidir (Baseri ve Tizro, 2017). Bunun yanısıra yüksek nikel konsantrasyonlarında partikül içi difüzyonun olması, sorpsiyonun daha yavaş olmasına neden olabilecektir (Nithya ve ark., 2018).

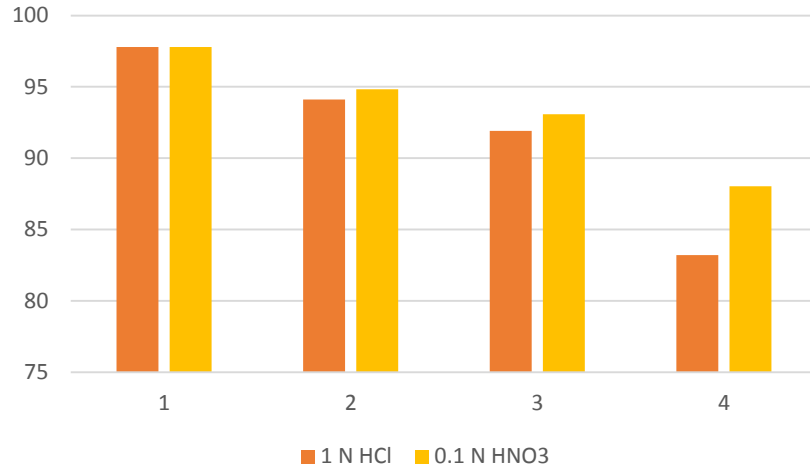


Şekil 4.15. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparçacığı ile Nikel Gideriminde Başlangıç Nikel Konsantrasyonunun Etkisi

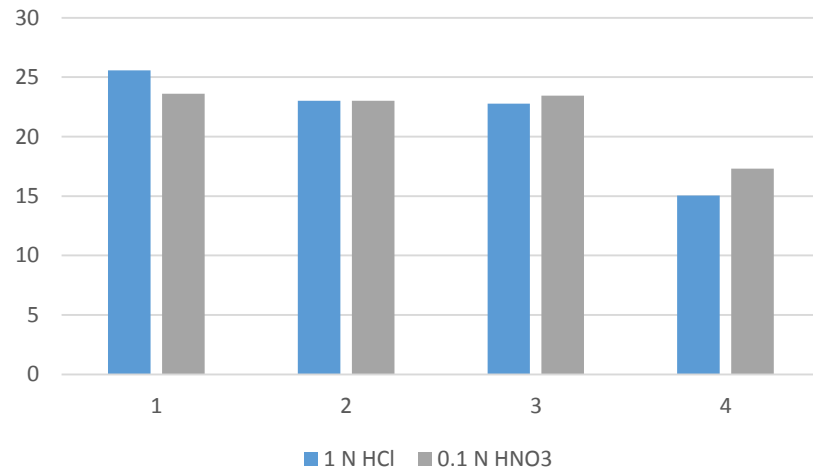
#### **Desorpsiyon çalışmaları:**

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıklarını geri kazanmak amacıyla 0.1, 0.5, 1 N HNO<sub>3</sub> ve 0.1, 0.5, 1 N HCl olmak üzere iki ayrı çözücü kullanılmış, en yüksek geri kazanım oranlarının elde edildiği konsantrasyonlar olarak 0.1 N HNO<sub>3</sub> ve 1 N HCl ile desorpsiyon çalışmalarına devam edilmiştir ve elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Her iki desorpsiyon işlemi sonrası Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacıkları 5'er kez saf su ile yıkayıp geri kazanıldıktan sonra her desorpsiyondan sonrası adsorpsiyon deneyleri tekrarlanmıştır. Adsorpsiyon deneyi, başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L, temas süresi 40 dk, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacık dozu 2 g/L, pH değeri 9 ve karıştırma hızı 125 rpm olarak gerçekleştirilmiştir. Her bir işlem 3 kez tekrarlanmıştır. HNO<sub>3</sub> ile desorpsiyon işleminden sonra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> geri kazanımları sırasıyla, %23.62, %23.01, %23.45 olarak bulunmuştur. Her desorpsiyondan sonra tekrarlanan adsorpsiyon sonuçları ise sırasıyla, %97.8, %94.84, %93.08 olarak giderim verimleri elde edilmiştir. HCl ile desorpsiyon işleminden sonra ise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> geri kazanımları sırasıyla, %25.56, %23.03, %22.76 olarak bulunmuştur. Her desorpsiyondan sonra tekrarlanan adsorpsiyon sonuçları ise sırasıyla, %97.8, %94.12, %91.92 olarak giderim verimleri elde edilmiştir. Burada desorpsiyon sonuçlarının düşük olma sebebi olarak manyetik nanoparçacığın adsorplama yüzeyinin çok geniş olduğunu, geri kazanım işleminden sonra gerçekleştirilen Ni(II) adsorpsiyonunun giderim verimlerinin çok yüksek olmasından tespit edilebilmektedir. Her iki çözücünün de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparçacığının geri kazanımında etkili olduğu görülmektedir.





**Şekil 4.16.** Her bir desorpsiyon işlemi sonrası elde edilen nikel adsorplama yüzdeleri

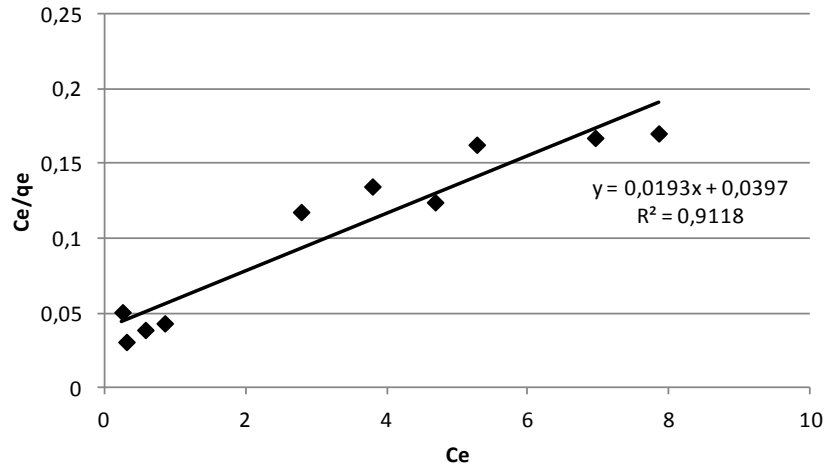


**Şekil 4.17.** Her bir adsorpsiyon işlemi sonrası nikel geri kazanım yüzdeleri

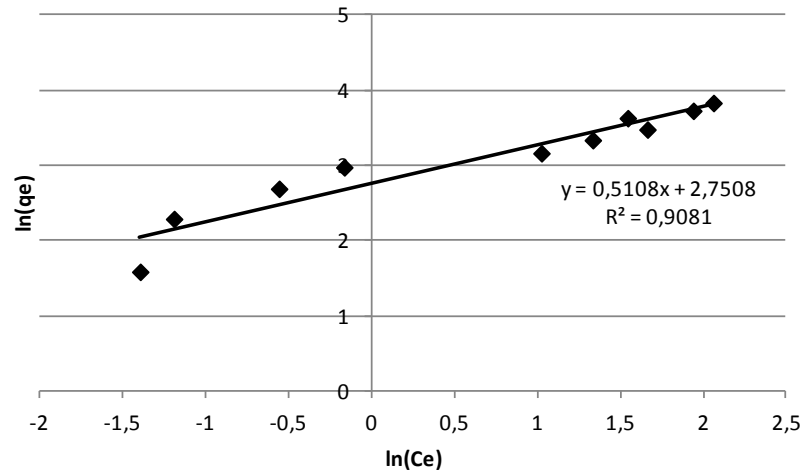
### ***Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları:***

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi için deneysel çalışmalar yapılmış ve elde edilen grafikler Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. Her iki izotermde de korelasyon katsayısı 0.9'un üzerinde tespit edilmiş, ancak Langmuir grafiğinde 0.9118 bulunması nedeniyle bu izoterm yaklaşımına daha uygun olduğu öngörülmüştür. Literatürde daha önce yapılmış çalışmalarla da (Nithya ve ark., 2018) uyum göstermektedir. Bu durumda hem fiziksel hem de kimyasal kuvvetlerin etkili olduğu söylenebilir, ancak tek tabaka adsorpsiyonu yani kimyasal kuvvetler daha etkindir. Langmuir denkleminde bu çalışmada çalışılan başlangıç nikel konsantrasyonları için maksimum giderim kapasitesi 51.8 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Daha önce yapılan benzer bir çalışmada (Nithya ve ark., 2018) yeşil yöntemle sentezlenmiş bir nanoparçacığın bu çalışmadaki başlangıç nikel konsantrasyonları ile yapılan kesikli deneyler sonucu benzer kapasite değerlerine ulaşıldığı, ancak konsantrasyonun 600 mg/L'ye yükseltilmesi ile kapasite değerlerinin 200 mg/g civarına yükseldiği görülmüştür.



Şekil 4.18. Langmuir İzotermi Grafiği

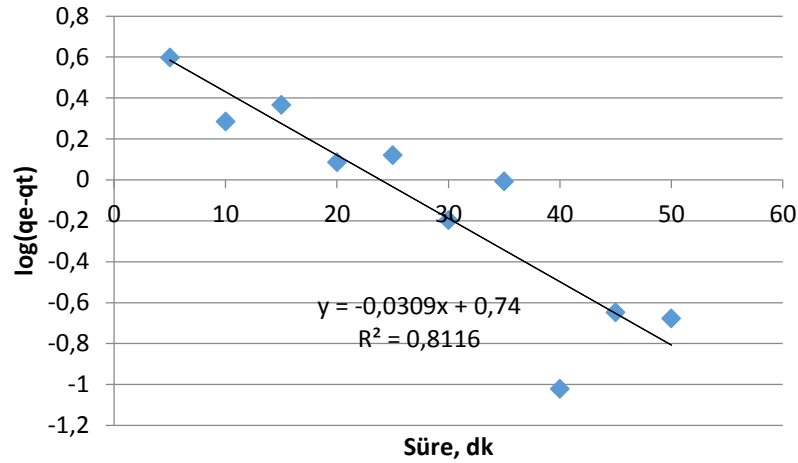


Şekil 4.19. Freundlich İzotermi Grafiği

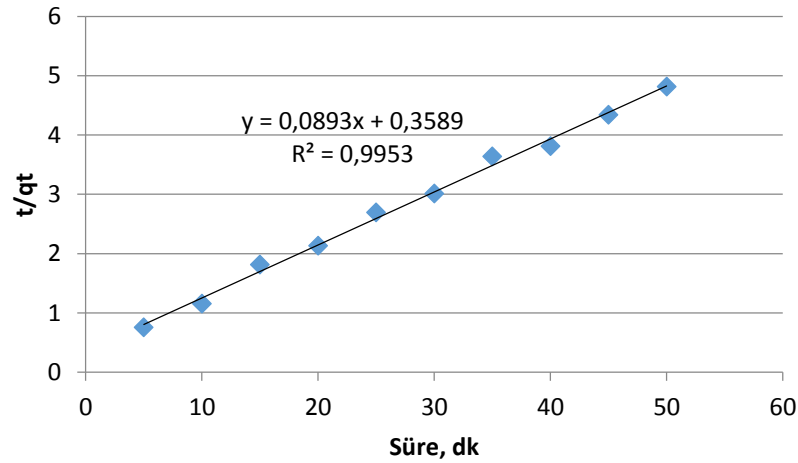
#### **Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları:**

Ni(II) iyonlarının  $Fe_3O_4$  nanoparçacığı üzerine adsorpsiyon kinetiğini incelemek amacıyla, Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik model, Pseudo (yalancı) ikinci derece

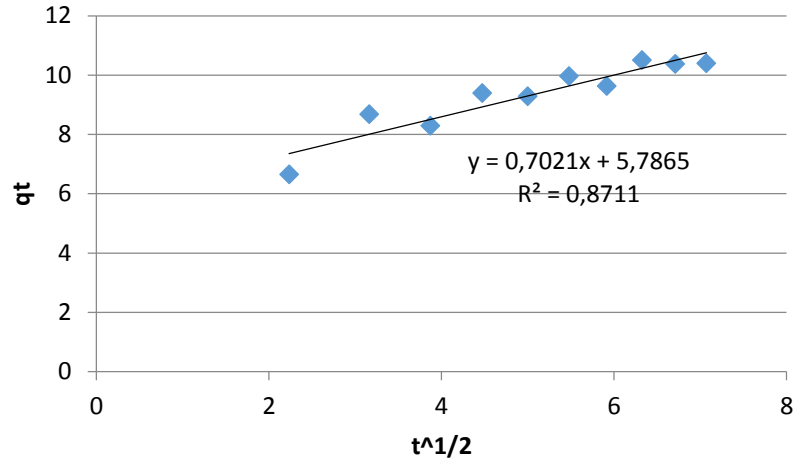
kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri uygulanmıştır. Kinetik incelemeler sırasıyla 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 ve 60 mg/L'de farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik modeli Şekil 4.20'de, Pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik modeli Şekil 4.21'de ve partikül içi difüzyon modeli Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Pseudo (yalancı) birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.21. Pseudo (yalancı) ikinci derece kinetik model grafiği



**Şekil 4.22.** Partikül içi difüzyon model grafiği

Elde edilen grafiklerin denklemlerinde görüldüğü üzere bütün korelasyon değerleri 1'e yakındır.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının Pseudo birinci derece hız kinetiği  $R^2 = 0.8116$ , Pseudo ikinci derece hız kinetiği  $R^2 = 0.9953$  ve partikül içi difüzyon  $R^2 = 0.8711$  olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre korelasyon değeri 1'e en yakın olan Pseudo ikinci derece hız kinetiğidir. Bu yüzden  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığı Pseudo ikinci derece hız kinetiğine daha uygundur.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada hidrotermal yöntemle sentezlenen  $Fe_3O_4$  nanopartikülleri kullanılarak kesikli reaktörlerde temas süresi, adsorban dozu, pH, başlangıç ağır metal konsantrasyonu ve karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak nikel giderimi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda 25 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonuna sahip sentetik atıksu numunesinde en yüksek nikel gideriminin, 40 dk temas süresinde, 125 rpm karıştırma hızında, 2 g/L nanoparçacık dozunda ve pH 9 değerindeki reaktörde %95.8 oranında sağlanabildiği tespit edilmiştir.

$Fe_3O_4$  nanoparçacıklarının geri kazanmak amacıyla 0.1 N  $HNO_3$  ve 1 N  $HCl$  olmak üzere iki ayrı çözücü kullanılmıştır.  $HNO_3$  ile desorpsiyon işleminin ardından adsorpsiyon deneyleri yapılmış olup, bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  geri kazanımları sırasıyla %23.62, %23.01, %23.45 olarak, adsorpsiyon sonrası Ni(II) giderim verimleri sırasıyla %97.8, %94.84, %93.08 olarak elde edilmiştir. Aynı işlemler  $HCl$  ile desorpsiyon işlemi için tekrarlanmış, ardından adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  geri kazanımları sırasıyla %25.56, %23.03, %22.76 olarak, adsorpsiyon sonrası Ni(II) giderim verimleri sırasıyla %97.8, %94.12, %91.92 olarak elde edilmiştir. Burada desorpsiyon sonuçlarının düşük olma sebebi olarak, manyetik nanoparçacığın adsorplama yüzeyinin çok geniş olduğunu, geri kazanım işleminden sonra gerçekleştirilen Ni(II) adsorpsiyonunun giderim verimlerinin çok yüksek olmasından tespit edilebilmektedir. Her iki çözücünün de  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının geri kazanımında etkili olduğu görülmektedir.

$Fe_3O_4$  nanoparçacığının, nikel adsorplamış  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının,  $HNO_3$  ile üç kez desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının ve  $HCl$  ile üç kez desorpsiyon sonrası  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının karakterizasyonları incelemek amacıyla, XRD, FT-IR, SEM, BET ve TGA analizleri yaptırılmıştır. Manyetik nanoparçacığın XRD şablonunda, en yoğun çizginin konumu  $32^\circ$  olduğu gözlenmiştir. Ni(II) yüklü manyetik nanoparçacıkta, adsorpsiyon öncesine göre piklerde fazla değişiklik gözlenmemiştir. Fakat desorpsiyon işlemleri sonrası pik şiddetlerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu da, manyetik nanoparçacığa sonradan yüklenen maddelerin, nanoparçacığın kristal yapısı üzerindeki etkisinin önemsiz olduğunu göstermektedir.  $Fe_3O_4$  nanoparçacığının FT-IR

spektrumunda gözlenen karakteristik pik  $555 \text{ cm}^{-1}$ 'de iken, nikel gideriminden sonra  $554 \text{ cm}^{-1}$  ve HCl ile desorpsiyon sonrası  $547 \text{ cm}^{-1}$ 'e düşmüş,  $\text{HNO}_3$  ile desorpsiyon sonrası  $565 \text{ cm}^{-1}$  'e yükselmiştir. Fakat bu düşüş ve artışlar çok küçük değerlerde olduğundan manyetik nanoparçacığın yapısında değişim meydana getirmemiştir. FT-IR spektrumlarında fazla değişiklik gözlenmemesi yapıda adsorpsiyon ve desorpsiyon sonrası bir bozulmanın olmadığını göstermektedir.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının SEM görüntüleri incelendiğinde küresel ve oval bir morfolojik yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Manyetik nanoparçacığın ham hali ile Nikel tutturulduktan sonraki yapısı incelendiğinde, kısmen agregasyon yani kümeleşme olduğu görülmektedir. Aynı şekilde nanoparçacığın  $\text{HNO}_3$  ve HCl ile yapılan her iki desorpsiyon sonrasında da kümeleşmenin arttığı görülmüştür.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının BET yüzey alanı  $17.7402 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür.

İzoterm incelemelerine göre,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacık adsorpsiyonunun, Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu gözlenmiştir. Korelasyon ( $R^2$ ) katsayıları sırasıyla %91,2 ve %90,8 olarak belirlenmiştir. Her iki izotermde de korelasyon katsayısı 0,9'un üzerinde tespit edilmiş, ancak Langmuir grafiğinde 0.9118 bulunması nedeniyle bu izoterm yaklaşımına daha uygun olduğu öngörülmüştür.

Kinetik incelemelerine göre,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının Pseudo birinci derece hız kinetiği  $R^2 = 0.8116$ , Pseudo ikinci derece hız kinetiği  $R^2 = 0.9953$  ve partikül içi difüzyon  $R^2 = 0.8711$  olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre Pseudo ikinci derece hız kinetiğine daha uygun olduğu görülmektedir.  $R^2$  değeri 0.9953 olarak bulunmuştur.

## 5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasından hidrotermal yöntemle üretilen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparçacığının sulardan nikel gideriminde kullanılabilecek alternatif bir malzeme olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle endüstriyel atıksulardan yasal sınırlandırmaların karşılanabilmesi için ağır metal gideriminde ve çamurun uzaklaştırılmasında karşılaşılabilecek problemlerin azaltılmasına katkı sağlayacak alternatif bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akbal, F. ve Camcı, S., 2011, Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination*, 269 (1-3), 214-222.
- Akhter, M. S. ve Madany, I. M., 1993, Heavy metals in street and house dust in Bahrain, *Water, Air, and Soil Pollution*, 66 (1-2), 111-119.
- Akın, D., 2012, MANYETİK Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-KİTOSAN MİKRO/NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SULU ORTAMDAN BROMTİMOL MAVİSİ UZAKLAŞTIRMA KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ, 151.
- Altındağ, H., 2002, Adapazarı Ev Tozlarında Ağır Metallerin Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Teknikle Tayini, 69.
- ARSLAN, T., KABDAŞLI, I., ARSLAN ALATON, İ., ÖLMEZ, T. ve TÜNAY, O., 2010, Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı, *İTÜDERGİSİ/e*, 18 (1).
- AYDINER, C. ve İNCE, O., 2010, Hibrit mikrofiltrasyon proses ile sulardan nikel gideriminde akı düşüşünün istatistiksel yöntemlerle incelenmesi, *İTÜDERGİSİ/e*, 17 (1).
- Babel, S. ve Kurniawan, T. A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials*, 97 (1-3), 219-243.
- Banerjee, S. S. ve Chen, D.-H., 2007, Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent, *Journal of hazardous materials*, 147 (3), 792-799.
- Baseri, H. ve Tizro, S., 2017, Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 465-477.
- Bee, A., Talbot, D., Abramson, S. ve Dupuis, V., 2011, Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater, *J Colloid Interface Sci*, 362 (2), 486-492.
- Benedé, J. L., Chisvert, A., Giokas, D. L. ve Salvador, A., 2016, Stir bar sorptive-dispersive microextraction mediated by magnetic nanoparticles–nylon 6 composite for the extraction of hydrophilic organic compounds in aqueous media, *Analytica chimica acta*, 926, 63-71.
- Chang, J., Zhong, Z., Xu, H., Yao, Z. ve Chen, R., 2013, Fabrication of Poly( $\gamma$ -glutamic acid)-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles and Their Application in Heavy Metal Removal, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 21 (11), 1244-1250.
- Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K., Liu, T., Hu, Y., Lin, D., Kong, L. ve Liu, J., 2017, Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents, *Journal of colloid and interface science*, 494, 307-316.
- Cornell, R. ve Schwertmann, U., 1996, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim.
- Çeliktaş, A., 2007, Ayırmada kompozit membranların kullanılması, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Dermentzis, K., Christoforidis, A. ve Valsamidou, E., 2011, Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation, *Int. J. Environ. Sci*, 1 (5), 697-710.
- Dündar, M. Ş., Altındağ, H., Kaygaldurak, S., Şar, V. ve Acar, A., 2012, Çeşitli endüstriyel atık sularda ağır metal düzeylerinin belirlenmesi, *Sakarya University Journal of Science*, 16 (1), 6-12.

- El Ghandoor, H., Zidan, H., Khalil, M. M. ve Ismail, M., 2012, Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (6), 5734-5745.
- ERDOĞAN, A., 2018, Kanser Tanı ve Tedavisinde Manyetik Nanopartikülker, *Izmir Democracy University Natural and Applied Sciences Journal*, 1 (1), 23-30.
- Esen, B., 2011, „Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi“, *Ankara Üniversitesi*.
- Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S. K. ve Chattopadhyaya, M. C., 2015a, Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 204, 60-69.
- Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S. K. ve Chattopadhyaya, M. C., 2015b, Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 204, 60-69.
- Gawande, M. B., Branco, P. S. ve Varma, R. S., 2013, Nano-magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies, *Chemical Society Reviews*, 42 (8), 3371-3393.
- Goya, G. F., Berquo, T., Fonseca, F. ve Morales, M., 2003, Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles, *Journal of applied physics*, 94 (5), 3520-3528.
- Gupta, V. K., Jain, C., Ali, I., Sharma, M. ve Saini, V., 2003, Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste, *Water research*, 37 (16), 4038-4044.
- Ho, Y.-S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Hokkanen, S., Repo, E., Lou, S. ve Sillanpää, M., 2015, Removal of arsenic(V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose, *Chemical Engineering Journal*, 260, 886-894.
- Huang, Y. ve Keller, A. A., 2015, EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment, *Water Res*, 80, 159-168.
- İnoğlu, Ö., 2014, Metal Kaplama Atıksularının Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleriyle Arıtılması, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Katsou, E., Malamis, S. ve Haralambous, K. J., 2011, Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system, *Chemosphere*, 82 (4), 557-564.
- Kilianova, M., Pucek, R., Filip, J., Kolarik, J., Kvitek, L., Panacek, A., Tucek, J. ve Zboril, R., 2013, Remarkable efficiency of ultrafine superparamagnetic iron(III) oxide nanoparticles toward arsenate removal from aqueous environment, *Chemosphere*, 93 (11), 2690-2697.
- Kim, J.-H., Kim, S.-M. ve Kim, Y.-I., 2014, Properties of magnetic nanoparticles prepared by co-precipitation, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14 (11), 8739-8744.
- Kumari, M., Pittman Jr, C. U. ve Mohan, D., 2015, Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanospheres, *Journal of colloid and interface science*, 442, 120-132.
- Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lakshmanan, R., Okoli, C., Boutonnet, M., Jaras, S. ve Rajarao, G. K., 2013, Effect of magnetic iron oxide nanoparticles in surface water treatment: trace minerals and microbes, *Bioresour Technol*, 129, 612-615.



- Lee, J., Isobe, T. ve Senna, M., 1996, Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 109, 121-127.
- Lee, S.-H., Choi, H. ve Kim, K.-W., 2018, Removal of As(V) and Sb(V) in water using magnetic nanoparticle-supported layered double hydroxide nanocomposites, *Journal of Geochemical Exploration*, 184, 247-254.
- Luo, X., Zeng, J., Liu, S. ve Zhang, L., 2015, An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres, *Bioresour Technol*, 194, 403-406.
- Lü, T., Zhang, S., Qi, D., Zhang, D., Vance, G. F. ve Zhao, H., 2017, Synthesis of pH-sensitive and recyclable magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments, *Applied Surface Science*, 396, 1604-1612.
- Mahdavi, M., Ahmad, M. B., Haron, M. J., Gharayebi, Y., Shameli, K. ve Nadi, B., 2013, Fabrication and characterization of SiO<sub>2</sub>/(3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for lead (II) removal from aqueous solution, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 23 (3), 599-607.
- Malkoc, E. ve Nuhoglu, Y., 2006, Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste, *Chemical Engineering Science*, 61 (13), 4363-4372.
- Neeraj, G., Krishnan, S., Senthil Kumar, P., Shriaishvarya, K. R. ve Vinoth Kumar, V., 2016, Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 214, 335-346.
- Nithya, K., Sathish, A., Kumar, P. S. ve Ramachandran, T., 2018, Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni (II) ions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 230-241.
- ORHAN, R. ve ERDEM, M., 2017, Üzüm sapından hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Ni (II)'nin giderimi, *Firat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29 (1), 319-324.
- Ortiz, N., Pires, M. ve Bressiani, J., 2001, Use of steel converter slag as nickel adsorber to wastewater treatment, *Waste management*, 21 (7), 631-635.
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K. ve Singh, R. K., 2010, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363 (1-3), 98-104.
- Panneerselvam, P., Morad, N. ve Tan, K. A., 2011, Magnetic nanoparticle (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*, 186 (1), 160-168.
- Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Haralambous, K.-J. ve Loizidou, M., 2004, Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Separation and Purification Technology*, 39 (3), 181-188.
- Parham, H., Zargar, B. ve Shiralipour, R., 2012, Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptopbenzothiazole, *J Hazard Mater*, 205-206, 94-100.
- Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., Park, J.-H., Hwang, N.-M. ve Hyeon, T., 2004, Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature materials*, 3 (12), 891.

- Raval, N. P., Shah, P. U. ve Shah, N. K., 2016, Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review, *J Environ Manage*, 179, 1-20.
- Redl, F. X., Black, C. T., Papaefthymiou, G. C., Sandstrom, R. L., Yin, M., Zeng, H., Murray, C. B. ve O'Brien, S. P., 2004, Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (44), 14583-14599.
- Rudolph, M., Erler, J. ve Peuker, U. A., 2012, A TGA-FTIR perspective of fatty acid adsorbed on magnetite nanoparticles- Decomposition steps and magnetite reduction, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 397, 16-23.
- Shen, W., Mu, Y., Xiao, T. ve Ai, Z., 2016, Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeB nanocomposites with promoted Cr(VI) removal performance, *Chemical Engineering Journal*, 285, 57-68.
- Simeonidis, K., Kaprara, E., Samaras, T., Angelakeris, M., Pliatsikas, N., Vourlias, G., Mitrakas, M. ve Andritsos, N., 2015, Optimizing magnetic nanoparticles for drinking water technology: The case of Cr(VI), *Sci Total Environ*, 535, 61-68.
- Sundararajan, M., Kennedy, L. J., Nithya, P., Vijaya, J. J. ve Bououdina, M., 2017, Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 108, 61-75.
- Teja, A. S. ve Koh, P.-Y., 2009, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55 (1-2), 22-45.
- Varma, R. S., 2014, Journey on greener pathways: from the use of alternate energy inputs and benign reaction media to sustainable applications of nano-catalysts in synthesis and environmental remediation, *Green Chemistry*, 16 (4), 2027-2041.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z. ve Zhu, D., 2010, Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *J Colloid Interface Sci*, 349 (1), 293-299.
- Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q. ve Li, Y., 2005, A general strategy for nanocrystal synthesis, *Nature*, 437 (7055), 121.
- Weber, W. J. ve Borchardt, J. A., 1972, Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience New York, p.
- Yılmaz, E., 2015, Manyetik nanokompozitlerin sentezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Yönetmeliği, S. K. K., 1998, Resmi Gazete, *Sayı*, 26303, 28.
- Yuwei, C. ve Jianlong, W., 2011, Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal, *Chemical Engineering Journal*, 168 (1), 286-292.
- Zhang, Y.-R., Wang, S.-Q., Shen, S.-L. ve Zhao, B.-X., 2013, A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition, *Chemical Engineering Journal*, 233, 258-264.
- Zhao, L., Chang, X.-L., Liao, R., Zhang, X., Xie, J., Yu, B., Wu, R., Wang, R. ve Yang, S.-T., 2014, Facile hydrothermal preparation of S-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles for Cu<sup>2+</sup> removal, *Materials Letters*, 135, 154-157.
- Zhou, L., Deng, H., Wan, J., Shi, J. ve Su, T., 2013, A solvothermal method to produce RGO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid composite for fast chromium removal from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 283, 1024-1031.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Süreyya KARAMAN  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Konya, 13.09.1991  
**Telefon** :  
**Faks** :  
**e-mail** : sureyyasimsek.91@hotmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özel İdeal Koleji, Konya	2010
Üniversite	: Selçuk Ünv., Çevre Mühendisliği Bölümü	2015
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Ünv., Çevre Mühendisliği ABD	2019

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016-2017	Şehit Çelik Çelikler Geri Dönüşüm, Konya	Çevre Mühendisi

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

**Karaman S.**, Türkyılmaz M., Küçükçongar S., Özaytekin İ., “Manyetik Nanoparçacıkların Sulardan Nikel Gideriminde Kullanımı”, International Symposium in Urban Water and Wastewater Management, UKSAY, 275-282, October 25-27, 2018, Denizli (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).