



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**BİTKİ ÖZÜTÜ KULLANILARAK
SENTEZLENMİŞ NANOPARÇACIKLARIN
SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE
KULLANIMI**

Nur Eda EVLİYAOĞULLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Nur Eda EVLİYAOGULLARI tarafından hazırlanan “Bitki Özütü Kullanılarak Sentezlenmiş Nanoparçacıkların Sulardan Ağır Metal Gideriminde Kullanımı” adlı tez çalışması 08/07/2019 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 Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 18201099 nolu 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.



Nur Eda EVLİYAOĞULLARI

Tarih: 08.07.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİTKİ ÖZÜTÜ KULLANILARAK SENTEZLENMİŞ NANOPARÇACIKLARIN SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

Nur Eda EVLİYAOĞULLARI

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2019, 63 Sayfa

Jüri

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

Dr.Öğr.Üyesi Süheyla TONGUR

Manyetik nanoparçacıklar yüzey yapılarından dolayı güçlü adsorpsiyon özelliğine sahip materyallerdir, bunun yanı sıra desorpsiyon işlemlerinde yüksek başarılar elde edilebilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında adsorban maddenin sudan ayrılması ve yeniden kullanılabilirliği konusunda, yaygınlıkla kullanılan mevcut diğer adsorban maddelerde karşılaşılabilen problemlerin azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir. Nanoparçacıkların sentezinde birlikte çöktürme, termal parçalanma, mikroemülsiyon, hidrotermal yöntem, sonokimyasal sentez gibi farklı yöntemler kullanılmakta; malzemenin sentezi ve stabilizasyonunun sağlanabilmesi için bu yöntemlerde farklı kimyasal maddeler ve çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır. Yeşil kimya, kimyasal ürünlerin ve proseslerdeki çevre ve insan sağlığına zararlı maddelerin kullanımının veya üretiminin ortadan kaldırılması ve oluşumunu engelleyici, önleyici yöntemlerin araştırılması, planlanması ve geliştirilmesi amaçlı bir yaklaşımdır.

Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemiyle Fe_3O_4 nanoparçacığı sentezlenmiş, nanoparçacığın stabilizasyonunu sağlamak amacıyla yer fıstığı yağı ile kaplanmış ve bu manyetik malzemenin sulardan nikel giderimindeki etkinliği incelenmiştir. Yeşil sentezlenmiş malzemeyi karakterize etmek için SEM-EDX, FT-IR, TGA ve XRD analizleri yapılmıştır. Kesikli deney çalışmaları sonucunda elde edilen verilere göre optimum şartlarda (temas süresi: 50 dk, nanoparçacık dozu: 8 g/L, pH: 8 ve başlangıç nikel konsantrasyonu: 30 mg/L) malzemenin nikel giderim verimi %96.6 olarak elde edilmiştir. Freundlich ve Langmuir izoterm deneyleri yapılmış ve korelasyon katsayıları sırasıyla %62.3 ve %98.6 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma ile hem üretim aşamasında hem de su arıtımında kullanımından sonra materyalin çevreye zararının en aza indirgenmesi hedeflenmiştir ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile bu alandaki literatüre katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil kimya, su arıtımı, nikel giderimi, yer fıstığı yağı, nanoparçacık.

ABSTRACT**MS THESIS****THE USAGE OF NANOPARTICLES SYNTHESISED USING PLANT
EXTRACT FOR THE REMOVAL OF HEAVY METAL FROM WATER****Nur Eda EVLİYAOĞULLARI****Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering****Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR****2019, 63 Pages****Jury****Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR****Asst.Prof.Dr. Zehra GÖK****Asst.Prof.Dr. Süheyla TONGUR**

Magnetic nanoparticles have strong adsorption properties due to their surface structure, as well as high achievements in desorption processes. Due to these properties, it can contribute to the reduction of the adsorbent material separation and reusability in engineering applications and the problems encountered in other widely used adsorbent materials. In the synthesis of nanoparticles, different methods are used such as co-precipitation, thermal decomposition, microemulsion, hydrothermal method and sonochemical synthesis; for the synthesis and stabilization of the materials, different chemicals and solvents are needed in these methods. Green chemistry is an approach aimed at researching, planning and developing methods to prevent the use and production of chemical materials and harmful substances to the environment and human health in processes.

In this study, Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized in accordance with the co-precipitation method; coated with peanut oil to stabilize the nanoparticles and their efficiency in the removal of nickel from water was investigated. SEM-EDX, FT-IR, TGA and XRD analyzes were performed to characterize the green synthesized material. According to the data obtained as a result of batch experiments, the nickel removal efficiency of the material at the optimum conditions (contact time: 50 min, nanoparticle dose: 8 g/L, pH: 8 and initial nickel concentration: 30 mg/L) was obtained as 96.6%. Freundlich and Langmuir isotherm experiments were performed and correlation coefficients were determined as 62.3% and 98.6%, respectively. In this study, it was aimed to minimize the harmful effect of the material to the environment in both the production stage after the use for water treatment and it is thought that the results obtained in this study will contribute the literature in this field.

Keywords: Green chemistry, water treatment, nickel removal, peanut oil, nanoparticle.

ÖNSÖZ

Çalışmalarında öncelikle bana üstün tecrübe ve bilgisiyle ışık tutan, üretken, yapıcı ve hoşgörüsü ile yanımda olan, bana her konuda desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr.Öğr.Üyesi SEZEN KÜÇÜKÇONGAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezim sırasında deneysel çalışmalarında desteklerini esirgemeyen hocam Arş.Grv. Mehmet TÜRKYILMAZ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve ilgilerini benden hiç esirgemeyen; bütün öğrenim hayatım boyunca desteklerini daima hissettiğim çok kıymetli ve saygıdeğer aileme de teşekkür ediyorum.

Nur Eda EVLİYAOĞULLARI
KONYA-2019



İÇİNDEKİLER

ÖZET	1
ABSTRACT	2
ÖNSÖZ	3
İÇİNDEKİLER	4
SİMGELER ve KISALTMALAR	6
1. GİRİŞ	7
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	9
2.1. Yeşil Kimya	9
2.2. Nanoparçacık	13
2.3. Manyetik Nanoparçacıklar	18
2.4. Nanoparçacık Sentezinde Yeşil Kimya Uygulamaları	23
2.5. Yapılan Çalışmalar	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Kullanılan Kimyasallar	34
3.2. Nanoparçacığın Sentezlenmesi ve Kaplanması	34
3.3. Kesikli Reaktör Çalışmaları	35
3.4. FT-IR	35
3.5. XRD	36
3.6. SEM-EDX	37
3.8. TGA	38
3.9. BET	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	40
4.1. Optimum Süre Belirlemesi	40
4.2. Optimum Doz Belirlemesi	41
4.3. Optimum pH'nın Belirlenmesi	42
4.4. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin Belirlenmesi	44
4.5. Adsorpsiyon İzotermleri	45

4.5.1. Langmuir İzoterminin	45
4.5.2. Freundlich İzoterminin	46
4.6. Fe₃O₄ Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu	48
4.6.1. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi	48
4.6.2. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının SEM yöntemi ile incelenmesi	49
4.6.3. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi	53
4.6.4. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının BET yüzey alanının incelenmesi	54
4.6.5. Fe ₃ O ₄ nanoparçacıklarının TGA yöntemi ile incelenmesi	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	63



SİMGELER ve KISALTMALAR

q_e	: Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
m	: Adsorban madde miktarı (g)
X	: m kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarı
C_e	: Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
XRD	: X-ışını difraksiyonu spektroskopisi
EDX/EDS	: Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
TGA	: Termogravimetrik analiz
BET	: Brunauer-Emmett-Teller

1. GİRİŞ

Nüfusun artmasına bağlı olarak insan ihtiyaçlarındaki ve endüstrileşmedeki artış, çevre kirliliğinin artmasıyla birlikte kullanılabilir su kaynaklarının azalmasına neden olmakta ve bu durum da su arıtımının önemini arttırmaktadır. Ülkeler çevre sorunlarıyla başa çıkmak için bazı tedbirler alıp, çözüm yolu bulmak adına çalışmalar yapmaktadırlar. Özellikle canlıların sağlığını tehdit eden kimyasalların doğaya doğrudan verilmesini azaltmak büyük önem taşımaktadır. Sanayilerden kaynaklanan kimyasal ve ağır metal içeren atıksular canlı sağlığı ve doğal denge üzerinde olumsuz etkiler bırakmaktadır. Bu tehlikeli ve zararlı maddelerin herhangi bir arıtım yapılmadan doğaya verilmesi beraberinde olumsuzluklar getirmektedir. Atıksulardan ağır metallerin deşarjdan önce uzaklaştırılmaması durumunda da ağır metaller biyolojik proses için toksik olabilmekte ve çamurda birikebilmektedir. Bu durum çamur uzaklaştırmada problemlere yol açabilmektedir. Ağır metal gideriminde genellikle adsorpsiyon, iyon değiştirme, kimyasal oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, kimyasal çöktürme gibi arıtma yöntemleri kullanılmaktadır.

Çevresel ortamlardan ağır metal, yağ asitleri, boyalar, organik madde vb. kirleticilerin gideriminde son yıllarda farklı özelliklerde nanoparçacıklar kullanılmaktadır. Nanoparçacıklar yüzey yapılarından dolayı güçlü adsorpsiyon özelliğine sahip materyallerdir, bunu yanı sıra desorpsiyon işlemlerinde yüksek başarılar elde edilebilmektedir.. Bu özellikleri nedeniyle mühendislik uygulamalarında adsorban maddenin sudan ayrılması ve yeniden kullanılabilirliği konusunda, yaygınlıkla kullanılan mevcut diğer adsorban maddelerde karşılaşılabilen problemlerin azaltılmasına katkı sağlayabilmektedir. Nanoparçacıkların sentezinde ortak çöktürme, termal parçalanma, mikroemülsiyon, hidrotermal yöntem, sonokimyasal sentez gibi pek çok yöntem kullanılmakta ve bu yöntemlerde farklı kimyasal maddeler ve çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır.

Medikal ürünler, plastikler, kozmetik ürünler, kumaşlar, pestisitler, sıvı kristaller, yapay organlar gibi pek çok kimyasal ürün hayatımızı kolaylaştırmakta; ancak hem üretim esnasında hem de kullanımından sonra oluşan atıklar problem oluşturmaktadır. Sonuçta çevresel ortamlarda miktarı ve çeşitliliği artan bu kirleticilerin giderilmesinde yine kimyasal maddelerin kullanıldığı arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel kimya yöntemlerinden kaynaklanabilecek bu çevresel

olumsuzlukların kaynağında yok edilmesi için kullanılacak yöntemler yeşil kimya adıyla karşımıza çıkmaktadır.

Yeşil kimyanın temel prensipleri; kirletip temizlemek yerine kirletmekten kaçınmanın hedeflenmesi, maksimum atom ekonomisi sağlanması, toksik madde içermeyen güvenli kimyasalların kullanılması ve üretilmesi, katkı maddelerin (çözücüler, ayırıcı maddeler) kullanımının mümkün olduğunca minimum düzeye getirilmesi, kimyasal işlemlerin gerektirdiği enerjinin çevresel ve ekonomik etkilerinin belirlenmesi ve minimuma indirilmesi, mümkün olduğu sürece uygun sıcaklık ve basınçta sentetik metotların uygulanması, kullanılan ham materyal, teknik ya da ekonomik açıdan mümkün olduğunda atılmak yerine yenilenebilir olması, gereksiz türevleştirmenin mümkünse en aza indirilmesi ya da hiç yapılmaması, katalitik belirteçlerin stokiyometrik belirteçlerden daha üstün olduğunun bilinmesi, işlevleri sonunda zararlı ürünlere dönüşmeyecek ve çevrede kalıcı olmayacak şekilde dizaynının yapılması, tehlikeli maddelerin oluşumundan önce üretim sürecinin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılması ve kimyasal süreçte kullanılan maddeler ve maddenin biçimi patlama veya yangın dâhil olmak üzere kimyasal kaza olasılığını en aza indirilebilmesinin seçilmesidir. Bu nedenle özellikle yoğun kimyasal madde tüketiminin söz konusu olduğu su arıtımı çalışmalarında yeşil kimyanın temel ilkelerinden faydalanılması çevre ve toplum sağlığı açısından önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında yeşil kimya prensiplerine uygun olarak solvent yerine bitki özütü (yer fıstığı yağı) kullanılarak stabilize edilmiş nanoparçacıkların sulardan ağır metal gideriminde kullanımında ortam şartlarının etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Böylece hem üretimi aşamasında hem de su arıtımında kullanımından sonra materyalin çevreye zararının en aza indirgenmesi hedeflenmekte ve bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile bu alandaki literatüre katkı sağlanabileceği düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yeşil Kimya

Yirminci yüzyılın ikinci yarısında bilim ve teknolojiadaki hızlı ilerlemeler; dünyanın gelişmiş bölgelerinde ekonomik kalkınmaya ve yaşam standartlarında artışa neden olmuştur. Bununla birlikte bu ekonomik gelişme aynı zamanda daha belirgin bir iklim değişikliği; ozon tabakasında delinmelerin artması ve biyosferin tüm kısımlarında organik kirleticilerin birikmesiyle kendisini gösteren çevresel bozulmalara da neden olmuştur. Bozulmalar ve çevrenin içinde bulunduğu risk faktörleri, doğal kaynakların kullanımını; ekonomik büyüme ve çevrenin korunmasını dengelemek için çözüm arayışları ihtiyacını ortaya çıkarmıştır.

Bunların bir sonucu olarak; çevrenin korunması için çözüm arayışlarındaki ihtiyaç; çevrenin korunması konusundaki farkındalığı da artırmış; “yeşil” olarak adlandırılan teknolojiler büyük önem kazanmıştır. Yeşil teknolojiler ile birlikte kimyasallar yeşil süreçlere tabi tutulmaktadır. Sürdürülebilir ya da yeşil kimya kavramı bu bağlamda zararlı maddelerin kullanımını ve üretimini azaltan ya da ortadan kaldıran kimyasal ürün ve işlemlerle ilişkili bir kavramı oluşturmaktadır. Ekolojik bir yaklaşıma sahip olan yeşil kimya; yeni bir kimya dalı olarak kimyasal işlemlerde zararlı maddelerin kullanımının azaltılması ya da ortadan kaldırılmasını ve ayrıca toksik ve zararlı ara ürün oluşumunun azaltılmasını ifade etmektedir (Ivanković ve ark., 2017).

Yeşil kimya kavramı, “IUPAC Yeşil Kimyada Sentetik Yollar ve İşlemler Yeşil Kimya Terimi” çalıştayında; çevreye ve insan sağlığına zararlı bileşiklerin üretim ve kullanımını ortadan kaldırmak ve azaltmak için kimyasal işlem ve ürünlerin uygulanması, geliştirilmesi, tasarlanması ve bulunması şeklinde tanımlanmıştır (Gerçek, 2012). Yeşil kimya, kimya bilimi ve kimyasal üretiminin sürdürülebilir, güvenli ve kirletici olmayan ve az miktarda ya da hiç atık malzeme üretmeden; minimum enerji ve kaynak tüketen bir uygulamadır. Yeşil kimya uygulaması kimyasal ürünlerin üretimi, işlenmesi, kullanımı ve nihai olarak imha edilmesi sürecinde yapılan yanlışların zarara yol açabileceğinin kabul edilmesiyle başlamaktadır. Ayrıca insan sağlığını ve çevreyi korurken yeniliği teşvik etmesi ve karı artırması ile de ön plana çıkmaktadır. Kimya alanında hızla gelişen bir alt disiplin olarak geniş bir kimyasal bilgi birikimine sahiptir. Bu bilgi birikimi sayesinde kimyasalların üretimini, kullanımı, nihai olarak imha edilmesini, malzeme tüketimini, insanlar dâhil diğer canlı organizmaların toksik

maddeler ve kimyasallara maruz kalmasını en aza indirgeyecek şekilde uygulama yapmaktadır. Uygulamayı yaparken de ekonomik olarak en uygun maliyeti çıkarmakta; mümkün olan en verimli kimya uygulamasını seçmektedir (Manahan, 2006).

Yeşil kimya fikri ilk olarak 1990'larda "Kirlilik Önleme Yasası" çerçevesinde kirliliğin önlenmesi için arıtma ve bertaraf yerine çözüm olarak geliştirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) bu bağlamda 1991 yılında insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri azaltmak için mevcut kimyasal ürünlerin ve işlemlerin yeniden tasarlanmasını teşvik eden bir araştırma programı başlatmıştır. Bu çalışmalarla birlikte EPA, Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Bilim Vakfı (NSF) ile ortak bir şekilde yeşil kimya alanındaki temel araştırmalara fon sağlamaya başlamıştır (Anastas ve Beach, 2009). Sonuç olarak günümüze kadar kullanılan ve geliştirilen yeşil kimyanın ana hedefleri şu şekildedir (Ivanković ve ark., 2017):

- Toksik yan ürünler oluşmadan yüksek düzeyde seçici, saf bileşikler elde etmek için katalitik ve biyokatalitik alandaki araştırmaların yapılması,
- Biyokütle gibi zararsız ve yenilenebilir yeni ham maddelerin bulunması,
- Daha az toksik ve eko-uyumlu kimyasalların tasarlanması,
- Su, iyonik sıvılar ve süper kritik akışkanlar gibi yeni alternatif, toksik olmayan ve yenilenebilir reaksiyon ortamlarının keşfedilmesi ve test edilmesi,
- Mikrodalga, ultrases ve ışık reaksiyonu gibi yeni alternatif reaksiyon koşullarının keşfedilmesi ve test edilmesi,
- Zehirli hava ve suyun arıtılması için alternatif yolların araştırılması.

Belirlenen bu amaçların gerçekleştirilmesi ile yeşil kimya sürekli endüstriyel uygulamalarda değişiklikler yapmakta; yeni uygulamalar üretmekte; kirlilikleri temizletmekte ve endüstriyel ekolojinin kalbi ve ruhu haline gelmektedir. Yeşil kimya veya ekolojik olarak zararsız ve sürdürülebilir kimya, tehlikeli maddelerin kullanımını ve yaratılmasını azaltan veya ortadan kaldıran kimyasal ürün ve işlemlerin üretimi ve uygulamasıdır. Yeşil kimyanın yararları genel olarak şu şekilde sıralanabilmektedir (Seyhun):

- Rekabet avantajı kazandırmaktadır.
- Çevre ve insan sağlığının korunmasını sağlamaktadır.
- Çalışma ortamının daha güvenli olmasını sağlamaktadır.

- Son ürünlerin daha güvenli oluşmasına yardımcı olmaktadır.
- Reaksiyonların daha güvenli yollardan ilerlemesini sağlayarak kaza riskini düşürmektedir.
- Atık madde oluşmasını azaltmaktadır.
- Düzenleme ve üretim maliyetlerini azaltmaktadır.
- Enerji tasarrufu sağlamaya yöneliktir.
- Üretim maliyetlerini azaltacak yeni reaksiyonların eldesini sağlayarak ekonomik fayda sağlamaktadır.

Bu yararlar doğrultusunda yeşil kimya, zararlı kimyasallara maruz kalmayı kontrol ederek riski sınırlamak yerine, maruz kalma kontrolüne olan ihtiyacı reddederek tehlikeyi azaltmayı ve ortadan kaldırmayı amaçlamaktadır. Bu amaçların gerçekleştirilmesinde yeşil kimyanın 12 temel ilkesi işlev görmektedir. Bunlar şu şekildedir (Ivanković ve ark., 2017);

1. *Önleme*: Atık malzemelerin ve/veya yan ürünlerin oluşumunu önlemenin; işlemek veya temizlemekten daha iyi olduğunu belirtmektedir. Diğer bir ifadeyle önleme ilkesi; insan ve çevre için daha elverişli olan ve nihayetinde atıkları arıtmaktan ve ortaya çıktıktan sonra imha etmekten daha ucuz olan atık oluşumunun önlenmesini ifade etmektedir.

2. *Atom ekonomisi*: Reaksiyon işlemine katılan tüm ürünlerin nihai ürüne dâhil edilmesini en üst düzeye çıkarmak için yöntemler tasarlanmasını ifade etmektedir. Mantıksal açıdan atom ekonomisi ile önleme ilkesi birbirleri ile bağlantılıdır. Çünkü her ikisi de nihai olarak atık miktarını azaltma amacı gütmektedir. Atık miktarının azaltılması ve önlenmesi için nihai ürüne, ürün katılımının en üst düzeye çıkarılması gerekmektedir.

3. *Daha az zararlı kimyasal sentezler*: Uygulanabilir olduğu her yerde, insan sağlığına ve çevreye daha az toksisitesi olan ya da hiç toksik olmayan maddeleri kullanmak ve üretmeyi ifade etmektedir. Genellikle birçok aşamada gerçekleşen çoğu kimyasal sentez reaksiyonu toksik reaktifler kullanmaktadır. Ürün bu toksik maddeleri içermemesine rağmen; kontaminasyon riski bulunmaktadır. Bu işlemlerin yeniden tasarlanması ve bu risklerin azaltılması yeşil kimyanın önemli bir görevidir. Bu

bağlamda zararlı kimyasalların biyolojik enzimlerle değiştirilmesi hem endüstriyel süreçleri daha temiz hem de daha ucuz hale getirmektedir.

4. *Daha güvenli kimyasal maddelerin tasarlanması:* Ürün tasarımının insan sağlığı ve çevre açısından güvenli olması gerektiğini ve bu şekilde kimyasal ürünlerin toksisitelerinin en aza indirilmesi için daha güvenli kimyasal madde tasarımını ifade etmektedir. Hem ürünün fonksiyonelliği ve etkinliğini korumak hem de toksisiteyi en aza indirmek, daha güvenli ürün ve süreçler tasarlanmanın en zorlu yönlerinden biri olabilmekte; bunun için hem kimyanın hem de toksikoloji ve çevre bilimlerinin ilkelerinin çok iyi anlaşılması gerekmektedir.

5. *Daha güvenli çözücüler:* Belirli bir reaksiyon için seçilen çözücünün çevreyi kirletmemesi ya da insan sağlığı için tehlike arz etmemesi gerekmektedir. Çok miktarda çözücü kullanılan uygulamalar çevre kirliliği sebebiyle sorunludur. Daha güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler, sentez işleminin azami ölçüde azaltılmasını ve mümkün olduğunda yardımcı kimyasal maddelerin (örneğin çözücüler, ayırıcılar gibi) kullanılmasından kaçınılmasını önermektedir. Yeşil kimya ilkelerine göre, organik çözücüler için uygun ikamelerin seçimi işçi güvenliği, işlem güvenliği, çevre güvenliği ve işlemin sürdürülebilirliğine dayanmaktadır:

6. *Enerji verimliliği tasarımı:* Enerji verimliliği tasarımı ilkesi; kimyasal işlemlerde gerekli olan enerji gereksinimlerinin, çevre ve ekonomik denge üzerindeki etkilerinin göz önünde bulundurulması ve enerji gereksinimlerinin azaltılmasını ifade etmektedir. Bu bağlamda kimyasal işlemlerin enerji gereksinimleri çevresel ve ekonomik etkileriyle değerlendirilmeli ve en aza indirgenmelidir. Mümkünse, ortam sıcaklığında ve basınçta sentetik yöntemler uygulanmalıdır.

7. *Yenilenebilir maddelerin kullanımı:* Bu ilke, teknik ve ekonomik olarak kabul edilebilir olan her uygulamada yenilenebilir hammaddelerin kullanımını savunmaktadır. Hammaddeler ve ara malzemelerin hem teknik hem de ekonomik açıdan avantajlı olması için yenilenebilir olması oldukça önemlidir.

8. *Türevlerin azaltılması:* Yeşil kimyanın ana ilkelerinden birisi hedef moleküllerin sentezinde kimyasal türevlerin kullanımından kaçınmayı ifade etmektedir. Gereksiz türevlendirmenin (engelleme gruplarının kullanımı, korunması, fiziksel ve kimyasal işlemlerin geçici modifikasyonu) mümkünse en aza indirilmesi ve kaçınılması; bu adımların ek reaktifler gerektirmesi ve atık üretebilmesi açısından önemlidir.

9. *Katalizör*: Çevreyi korumak için katalizör ilkesi; daha az enerji kullanımı anlamına gelen, organoklorlu bileşiklerinin kullanılmasını önleyen ve su kullanımını azaltan ya da daha az atıksu üreten, biyolojik olarak parçalanabilen katalizörlerin kullanımını teşvik etmektedir.

10. *Degradasyon dizaynı*: Bu ilke, kimyasal ürünlerin, fonksiyonlarının sonucunda zararsız bozunma ürünlerine dönüşecekleri ve çevrede kalmayacakları şekilde tasarlanması gerektiğini ifade etmektedir. Buna göre nihai kimyasal ürünlerin tasarımının, işlevlerini yerine getirdikten sonra, bu ürünlerin çevre kirliliğine sebep olmayan zarar maddelere kolayca bozunabilmesi gerekmektedir.

11. *Kirliliğin önlenmesi için gerçek zaman analizi*: Kirliliğin önlenmesi için gerçek zamanlı analiz ilkesi, tehlikeli maddelerin oluşumunu önlemek amacıyla kimyasal üretim sürecinin gerçek zamanlı olarak izlenmesini sağlamak ve bunun için analitik metodolojinin daha da geliştirilmesini gerektirmekte; her birinde üretim sürecinin sürekli izlenmesi gerektiğini belirtmektedir. Geleneksel analitik kimyada analiz için bol miktarda örnek, solvent ve enerji kullanımı gerekmektedir. Ancak yeşil kimya uygulamaları ile birlikte analizlerin örnekleme için daha küçük ve çözücülerin daha az kullanılması mümkündür.

12. *Kazaların önlenmesi için güvenli kimya*: İlke, kimyasal işlemleri gerçekleştirmek için kullanılan reaktiflerin, zehirli maddelerin atmosfere yeniden salınması, patlama ve yangın gibi kazaların önlenmesi için dikkatle seçilmesi gerektiğini belirtmektedir.

2.2. Nanoparçacık

Teknoloji ve bilginin etkin bir şekilde kullanımı çabaları sonucunda, üretim ve ürün süreçlerinde kullanılması yaygınlaşmış; yeni uygulama alanları keşfedilmiş ve yeni teknolojiler her geçen gün daha yaygın hale gelmiştir (Dahlman, 2007). Araştırma faaliyetleri ve imkânlarının da çoğalmasıyla beraber disiplinlerin sınırları aşılmış ve disiplinler iç içe girmeye başlayarak teknoloji ve bilim daha çok disiplinli bir hale gelmiştir. Bu bağlamda birçok disiplin ortak çalışmaya başlamış; ortak çalışma alanlarında yeni teknolojiler hız kazanmıştır. Bu şekilde ortaya çıkan yeni teknolojiler, örgütler, aktörler ve bunlar arasındaki etkileşim ve ilişkileriyle ilgili bilgi üretim

süreçleri doğrultusunda biçimlendirilerek, sosyo-ekonomik etkiler yaratabilen, hızlı, radikal ve yeni gelişen teknolojiler şeklinde tanımlanabilmektedir. Bu yeni teknolojilerden birisi ve belki de günümüzde en önemlisi nanoteknolojidir.

Nano kelimesi metrenin milyarda biri (10^{-9}) olarak kabul edilen ölçü birimini oluşturmaktadır. Bu ölçü oldukça küçük bir aralığa denk gelmektedir (Miller ve ark., 2004). Bu bağlamda nanoteknolojide çok küçük nesnelere çalışılmaktadır. Nanoteknoloji en genel tanımı ile mühendislik, malzeme bilimi, fizik, biyoloji ve kimya alanları dâhil olmak üzere pek çok alanda uygulama alanına sahip olan; oldukça küçük materyallerle çalışılan bir alanı oluşturmaktadır. Diğer bir ifadeyle nanoteknoloji, nano ölçekte maddeleri ve davranışlarını anlamayı sağlayan, özgün özelliklere ve fonksiyonlara sahip yapı, aygıt ve sistemlerin oluşturulmasına olanak tanıyan, yaklaşık olarak 1-100 nanometre düzeyinde atomik, moleküler ve makro moleküler çalışma alanını ifade etmektedir.

Nanoteknolojiyle ilişkili olan nanobilim, nano ölçekte meydana gelen yeniliklerin kuantum ilkelerine bağlı olarak anlaşılması ile uğraşan bilim dalıdır. Nanoteknoloji ise maddenin moleküler ve atomik düzeyde kontrolünün sağlanması; nano ölçekte yeni yapıların yaratılması, yapılarda değişiklikler ile yeni işlevler ve özellikler kazandırılması amacıyla çalışan uygulama alanıdır. Nanoteknolojide nano ölçek düzeyinde çalışma sınırı; uygulama alanının çok geniş bir özgürlüğe sahip olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle birçok uygulama alanında kullanılmakta; disiplinler arası bir boyut olarak ele alınmaktadır (Perez ve Sandgren, 2008).

Nanoteknolojiler bu disiplinler arası boyutu ve birçok uygulama alanındaki kullanımı ile genel amaçlı teknoloji olarak adlandırılmaktadır. 1 ila 100 nanometre büyüklüğündeki maddeler nanoteknolojinin uğraş alanını oluşturduğu için gelişmiş ve yeni uygulama alanlarında bu teknoloji sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde tarım, uzay, bilişim, elektronik, malzeme, enerji, tıp, fizik, biyoloji, kimya ve çevre alanlarında nanoteknoloji uygulamaları görülebilmektedir. Nanoteknolojinin genel uygulama alanları ve kullanımları şu şekilde sıralanabilmektedir (Kaounides ve ark., 2007);(Hunt ve Mehta, 2013):

- Nanomateryaller: Nanodot, nano polimer, nano kristal, nanotüp ve nano tel gibi,
- Nanobiyoteknoloji: Nanoilaçlar, hücresel biyoloji, biyomoleküler kumaşlar, moleküler makineler, biyosensörler, biyomoleküler aygıtlar gibi,

- Savunma teknolojileri: Hava araçları, roketler, çelik yelekler, kamuflaj giysileri, bomba imha robotları, nano sensörler, lazer gibi,
- Fotonik: Yüksek kapasiteli bilgi depolama aygıtları, hızlı CD okuyucular, lazer teknolojisi, hızlı bilgi iletimi ve internet gibi,
- Bilgisayar: Yüksek depolama alanına sahip bellekler, DNA bilgisayarı, kuantum nano bilgisayarı, mekanik nano bilgisayar, biyokimyasal ve kimyasal nano bilgisayarlar ve elektronik bilgisayarlar gibi,
- Otomotiv: Hidrojenli arabalar, su tutmayan ve yansımayan camlar, enerji tasarrufu sağlayan yakıtlar, aşınma ve sürtünmenin azaltılması gibi,
- Elektronik: Nano, yarı iletken, elektron ve mikro elektronik cihazlar, CD ve DVD'ler, çip teknolojisi, OLED ve LED araçlar gibi,
- Enerji: Nano mıknatıs, hidrojen pilleri, yakıt pilleri, güneş pilleri, güneş ve hidrojen enerjisinin depolanması ve pil teknolojisi gibi,
- Tekstil: Nanolifler, su tutmayan kumaşlar, akıllı giysiler, koku tutmayan kumaşlar, ısı koruyan kumaşlar gibi,
- Tıp ve Biyoloji: İlaç taşıyan nano aygıtlar, kan içinde hareket edebilen nano sensörler, kalp kapakçıkları, zararsız ve dayanıklı platin ortopedik aletler, DNA'ya müdahale ederek kalıtsal hastalıkların iyileştirilmesi, erken tanı koyma, DNA çipleri, tümörlere bağlanarak yayılmalarını önleyen nano yapılar, yapay organlar, canlı dokularla birleşebilecek nano dokular, doku ve kök hücre üretimi, sadece hastalıklı bölgeyi tedavi eden nano robotlar, insan vücudu içinde rahatça hareket edebilen nano makineler gibi.
- Çevre: Çevresel ortamlardan ağır metal, boyar madde, organik madde vb. kirleticilerin giderimi gibi.

Bu kullanım alanları ve uygulamalara sürekli olarak yenileri eklenmekte; çok disiplinli bir teknoloji olarak nanoteknoloji her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. Nanoteknoloji her alanda doğaya daha az zarar veren, daha hafif ve daha dayanıklı üretim yapılmasını sağlayacak bir teknoloji olarak genel olarak şu olanakları sunmaktadır (Özdoğan ve ark., 2006):

- Üretim maliyetlerinin hammadde maliyetlerini geçmediği, ekonomik üretim olanağı,

- Kimya ve fizik kuralları ile maddeleri atom düzeyinde üretebilme olanağı,
- Her atomu istenen yere yerleştirme olanağı.

Nanoteknoloji, nanoölçek boyutundaki bileşen ve yapıların biyolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri ile bu imkânlar doğrultusunda genel olarak şunları amaçlamaktadır (Erkoç, 2007):

- Daha az enerji ve malzeme kullanımı,
- Daha hızlı, hafif ve dayanıklı yapılar,
- Bilinenden üstün ve farklı üretim süreçleri ve malzeme özelliklerinin elde edilmesi,
- Uygun metotlar ile makroskopik ve nanoskopik dünya arasında bağlantı kurulması,
- Nano ölçekli ve hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Nanometre ölçekli yapıların üretimi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nanometre ölçekli yapıların analizi.

Nanoteknolojilerin sunduğu olanaklardan faydalanılması ve nanoteknolojinin genel amaçlarına ulaşılması, nanoteknolojinin temelini oluşturan nanoparçacıkların ara yüzey reaktivitesi, elektronik yapı ve yüksek yüzey-hacim oranı gibi belirgin derecede farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile mümkün olmakta; nanoparçacıkların bileşimi ve boyutları kullanım alanı ve işlevlerini belirlemektedir. Nanoparçacıklar, parçacık boyutları iki ya da üç boyutlu olarak 1-100 nm uzunluktaki parçacıklar olarak tanımlanmaktadır (Berk, 2012).

Nanoparçacıklar, mikro parçacıklarla karşılaştırıldığında yüzey alanları oldukça büyük olup, 1 mikrometreden küçük boyuta sahip parçacıklardır. Nanoparçacıkların biyoaktif molekülleri enkapsülasyonu ya da biyoaktif moleküllerin partikül yüzeyine immobilizasyonu mümkün olmaktadır. Nanopartiküller yapılacak uygulamaya yönelik olarak spesifik etkileşimlere imkân sağlamak ve yüzeyinde işlevsel gruplar oluşturulmasına izin vermektedir (Orive ve ark., 2003). Nanoparçacıklar küçük boyutları sebebiyle benzersiz morfolojik (kuantum etkileri, yüzey kütle oranı, nano boyut gibi) ve fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Basit moleküller olmayan nanoparçacıklar genel olarak üç katmandan oluşmaktadır (Shin ve ark., 2016):

- a) Çeşitli küçük moleküller, metal iyonları, yüzey aktif cisimleri ve polimerler ile işlevselleştirilebilen yüzey katmanı,
- b) Her yönden çekirdekten kimyasal olarak farklı olan kabuk tabakası,
- c) Esasen nanoparçacığın merkezi kısmı olan ve genellikle nanoparçacığın kendisini ifade eden çekirdek.

Bu özellikleri ile nanoparçacıklar diğer ticari malzemelere göre daha önemli görülmektedir. Herhangi bir maddeye kimyasal ya da mekaniksel olarak dışarıdan enerji verilerek maddeler nano boyuta parçalanabilmekte ve nanoparçacık sentezlenebilmektedir. Genel olarak nanoparçacıkların sentezlenmesi için şu yöntemler kullanılmaktadır (Tunca, 2015):

- Ultrasonik sprey piroliz yöntemi
- Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi
- Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi
- Mekanik aşındırma yöntemi
- Alev sentezi yöntemi
- Hidrojen redüksiyonu yöntemi
- Lazer kesme yöntemi

Hangi yöntemle sentezlenirse sentezlensin nanoparçacıklar morfolojilerine, boyutlarına ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak geniş çapta çeşitli kategorilere ayrılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özelliklere dayanarak, iyi bilinen nanoparçacık türlerinin bazıları şu şekildedir (Khan vd., 2017):

- Karbon bazlı nanoparçacıklar: Fullerenler ve karbon nanotüpleri iki ana karbon bazlı nanoparçacık sınıfını temsil etmektedir. Elektrik iletkenliği, yüksek mukavemeti, yapısı, elektron ilgisi ve çok yönlülüğü nedeniyle karbon bazlı nanoparçacıklar ticari yönden oldukça dikkat çekmektedir.

- Metal nanoparçacıklar: Metal nanoparçacıklar tamamen metal öncüllerinden üretilmektedir. İyi bilinen lokalize yüzey plazmon rezonans karakteristikleri nedeniyle, bu nanoparçacıklar eşsiz optoelektrik özelliklere sahiptir. Alkali ve asil metallerin nanoparçacıkları, yani Cu, Ag ve Au nanoparçacıkları, elektromanyetik güneş spektrumunun görünür bölgesinde geniş bir absorpsiyon bandına sahiptir. Metal nanoparçacıkların faset, boyut ve şekil kontrollü sentezi oldukça önemlidir ve gelişmiş optik özellikleri nedeniyle, metal nanoparçacıklar birçok disiplinde kullanılmaktadır.

- Seramik nanoparçacıklar: Seramik nanoparçacıklar, ısı ve art arda soğutma yoluyla sentezlenen inorganik ve metalik olmayan katı maddelerdir. Bunlar şekilsiz, çok kristalli, yoğun, gözenekli veya oyuk biçimlerde bulunabilmektedir. Bu nedenle, seramik nanoparçacıklar, kataliz, fotokataliz, boyaların foto-yıkımı ve görüntüleme gibi uygulamalarda kullanılmakta ve araştırmacılar tarafından büyük ilgi çekmektedir.

- Yarı iletken nanoparçacıklar: Yarı iletken malzemeler metaller ve metal olmayanlar arasında özelliklere sahiptir ve literatürde bu özellik nedeniyle çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Yarı iletken nanoparçacıklar geniş bant aralıklarına sahiptir ve bu özellikleriyle fotokataliz, foto optik ve elektronik cihazlarda önemli bileşenleri oluşturmaktadırlar.

- Polimerik nanoparçacıklar: Organik bazlı olan polimerik nanoparçacıklar; çoğunlukla nanosferler veya nanokapsüller şeklindedir. Polimerik nanoparçacıklar kolaylıkla işlevsel hale getirilebilmekte ve bu özellikleri ile geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra lipit temelli nanoparçacıklar ve manyetik nanoparçacıklar gibi farklı özelliklere sahip birçok nanoparçacık türü bulunmaktadır. Bunlardan manyetik nanoparçacıklar aşağıda başlık halinde ele alınmaktadır.

2.3. Manyetik Nanoparçacıklar

Nanoyapılı malzemeler genellikle bilgi depolama, biyosensör uygulamaları ve biyomedikal mühendisliği gibi çeşitli yeni uygulamalarda kullanılmalarına izin veren elektriksel, kimyasal, yapısal ve manyetik özelliklere sahiptir (Häfeli ve Pauer, 1999); (Müller ve ark., 2004). Manyetik özelliklere sahip nanoparçacıklar, fonksiyonel bir moleküle seçici bağlanma sağlayabilmeleri, hedefe manyetik özellikler verebilmeleri ve bir elektromıknatıs tarafından üretilen manyetik bir alanın kontrolü yoluyla istenen bir yere manipüle edilmeleri ve taşınabilmeleri ile büyük avantajlar sunmaktadır (Vadala ve ark., 2005).

Manyetik nanoparçacıklar demir, nikel, kobalt, krom, manganez, gadolinyum ve bunların kimyasal bileşikleri gibi elementlerden oluşmaktadır. Manyetik nanoparçacıklar nano ölçeklerinden dolayı süper paramanyetik özellik taşımakta; çıplak formlarında çeşitli uygulamalarda büyük potansiyel sunmakta ya da taşıyıcılar için yüzey kaplaması ile önemli araçları oluşturmaktadır (Buzea ve ark., 2007). Manyetik

nanoparçacık taşıyıcıları üç işlevsel parçadan oluşmaktadır. Bunlar manyetik bir çekirdek, yüzey kaplaması ve işlevsel bir dış kaplama şeklindedir (Vatta ve ark., 2006). Taşıyıcının merkezinde, parçacığın harici bir manyetik alan varlığında manyetik olarak değiştirilmesine olanak sağlayan süper paramanyetik çekirdek bulunmaktadır. Manyetik çekirdeğin bileşimi uygulamaya bağlı olarak değişmektedir. Örneğin yüksek oksidatif stabiliteye sahip manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) tıbbi uygulamalar için şu anda tek toksik olmayan manyetik malzemeleri oluşturmaktadır. Kobalt, nikel ve neodim demir bor gibi malzemelerden oluşan manyetik çekirdekler gelişmiş manyetik özellikler sunabilmekte ancak bu malzemeler oksidasyona yatkın olduğu için insan sağlığı için tehlike yaratabilmektedir (Inouye ve ark., 1982);(Nalwa, 2004).

Boyutları sayesinde manyetik nanoparçacıklar, kütle çekimsel alanın, manyetik alan gradyanının ve parçacıkların birbirleriyle temas etmesiyle ortaya çıkabilen potansiyel manyetik aglomerasyon etkisinin üstesinden gelebilmektedir (Rosensweig, 2013). Öte yandan London-tip Van-der Waals'ın çekici güçlerinin bir sonucu olarak parçacıklar birbirlerine çekilebilmektedir. Parçacığın bu tür etkilerini en aza indirmek, kararlılığı sağlamak ve topaklaşmayı önlemek için yüzey kaplaması kullanımı manyetik nanoparçacık uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Wohlfarth, 1980). Bu işlevselleştirilmiş dış kaplamaya, metal iyonlarının ya da biyolojik aktif ilaç moleküllerinin atılması için ligand bileşen görevi görebilmektedir (Broomberg ve ark., 1999);(Häfeli, 2004). Manyetik nanoparçacıklar manyetik özelliklerinin yanı sıra manyetokalorik etkiye de sahiptir. Bu bağlamda manyetik nanoparçacıkların özellikleri şöyle sıralanabilmektedir (Poddar ve ark., 2006);(Rikken ve ark., 2014):

1) Manyetik özelliği: Manyetik nanoparçacıkların özellikleri sentez yöntemi ve kimyasal yapılarına göre değişmektedir. Çoğu durumda manyetik nanoparçacıklar 1-100 nm arasında boyuta sahip olup; süper paramanyetizma göstermektedir. Süper paramanyetizma, daha önce stabilize olmuş bir düzeneğin kendiliğinden ortaya çıkmasını sağlayacak kadar güçlü termal dalgalanmaların olduğu termal etkilerden kaynaklanmaktadır; bu nedenle, bu parçacıklar sıfır zorlayıcılığa sahiptir ve histerezisi bulunmamaktadır. Bu durumda, harici bir manyetik alan nanoparçacıkları çok daha büyük bir manyetik hassasiyet ile mıknatıslayabilmektedir. Bu özellik kontrollü terapi ve hedefe spesifik ilaç dağıtımı uygulamalarında oldukça faydalı olmaktadır.

2) Manyetokalorik etkisi: Bazı manyetik malzemeler, manyetik alana yerleştirildiğinde ısınmakta ve manyetik alandan çıkarıldığında soğumaktadır. Bu durum

manyetokalorik etki olarak tanımlanmaktadır. Manyetik nanoparçacıklar partikül boyutuna bağlı süperparamanyetik özelliklerinden dolayı geleneksel dökme malzemelere önemli bir alternatif sunmaktadır. Ek olarak, manyetik nanoparçacıklardaki geniş yüzey alanı, ortamla daha iyi bir ısı değişimi sağlama potansiyeline sahiptir. Bu özellik kullanılarak çekirdek kabuklu yapıların dikkatlice tasarlanması sonucunda, manyetik nano parçacıklar ve çevresindeki matris arasındaki ısı değişimini kontrol etmek mümkün olabilmekte; bu da hipertermi gibi terapi teknolojilerini geliştirmek için önemli bir metot sağlamaktadır.

Bu özellikleri nedeniyle manyetik nanoparçacıklar ilaç, antikor, enzim ve proteinlerin immobilizasyonunda oldukça fazla kullanılmaktadır. Biyolojik olarak aktif moleküllerin manyetik immobilizasyonu biyoteknoloji ve biyotiğin farklı alanlarında önemli etkilere sahiptir (Vaghari vd., 2016). Manyetik nanoparçacıklar bunların yanı sıra savunma, gıda, çevre gibi pek çok alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bağlamda manyetik nanoparçacıkların kullanım alanları şu şekilde sıralanabilmektedir (Giustini ve ark., 2010); Li ve ark., 2013; (Bull ve ark., 2014).

- Manyetik ayırma: Biyomedikal alanında yapılan bir çalışmada DNA'lar, proteinler ve hücreler dahil olmak üzere spesifik moleküllerin izolasyonu ve ayrılması çalışmanın önkoşulunu oluşturmaktadır. Çeşitli biyolojik ayırma yöntemleri arasında, nanoparçacık bazlı biyolojik ayırma hem benzersiz özellikleri hem de verimliliği sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamada, biyolojik moleküller manyetik nanoparçacık kollodileri içerisinde etiketlenmekte; hücre izolasyonu, protein saflaştırma, RNA/DNA ekstraksiyonu ve immünopresipitasyon için uygulanabilen harici bir manyetik alan yardımıyla ayrılma gerçekleştirilmektedir. Manyetik nanoparçacıkların küçük boyutları hücrelerin ve biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılmasında oldukça etkili olup, yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra hedeflenen bir bölgenin yüzeyindeki antijenlere spesifik olarak bağlanan yüksek oranda stabil antikorlar üretebilmek için küçük nanoparçacıklara konjuge edilmiş antikorlar da kullanılmakta; bu uygulamada da manyetik ayırma özelliğinden faydalanılmaktadır.

- Teşhis: Manyetik nanopartiküller kullanılarak kök hücrelerin etiketlenmesi invazif görüntüleme yöntemlerinin geliştirilmesi, manyetik nanoparçacıkların teşhis için kullanımına örnek verilebilmektedir. Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRG) bu şekilde geliştirilen bir yöntem olup; dokuların yapısını ve işlevini görselleştirmek için yüksek bir uzamsal çözünürlük ve büyük anatomik detay sunmak için yaygın olarak

kullanılan önemli bir aracı oluşturmaktadır. MRG görüntülemeye kontrast ajanları geliştirmek için gelişmiş duyarlılık, iyi biyouyumluluk ve ılımlı konsantrasyonlarda teşhislerin etkili yapılması için manyetik nanoparçacıklardan faydalanılmaktadır.

- Sensörler: Biyolojik sistemlerde bulunmayan benzersiz manyetik özellikleri nedeniyle, birçok manyetik nanoparçacık bazlı biyosensör türü, spesifik moleküler hedefleri tanımak için yüzey işlevselleştirilmektedir. Farklı bileşim, boyut ve manyetik özellikler nedeniyle, manyetik nanoparçacıklar, hassasiyeti ve kararlılığı artırarak biyosensör işlevi için çeşitli aletlerde ve formatlarda kullanılabilir.

- İlaç dağıtımı: Manyetik nanopartiküllerin diğer bir kullanım alanı da lokalize ilaç dağıtımıdır. Manyetik nanoparçacıklar dış yüzeye bağlanan ya da kaplamada çözünen bir ilacın taşıyıcısı olarak işlev görebilmektedir. İlaç kaplı ya da ilaç bağlanmış nanoparçacıklar kan akışına katılmakta; nanoparçacıkları hedeflenen bölgede tutmak için güçlü ve kalıcı bir mıknatıs ile manyetik alan gradyanı oluşturulmaktadır. Bunun için özel tasarlanan manyetik nanoparçacıklar damardan enjekte edilebilir; taşınabilir ve hedef bölgede saklanabilir oldukları için, ilaç dağıtımında oldukça umut verici sistemleri oluşturmaktadır.

- Terapi: Manyetik nanopartiküllerin diğer bir kullanım alanı ise hipotermi olarak adlandırılan tümörlerin terapötik olarak ısıtılmasını hedefleyen tekniktir. Spesifik tümör bölgeleri için farklı kaplama ve hedefleme maddelerine sahip çeşitli tiplerde süper manyetik parçalar kullanılmakta; bunlar gerekli derinliklerde ısıtılarak vücudun hemen hemen herhangi bir yerinde bulunan tüm tümörlerin tedavisi için uygulanmaktadır. Ayrıca manyetik nanoparçacıklar kemoterapi ve radyasyon terapisinde kullanım için de önemli bir potansiyel taşımaktadır. Manyetik nanopartiküllerin bu uygulamalarda kullanılması temel özelliklerine bağlı olarak çeşitlenebilmektedir.

Manyetik nanoparçacıklarının temel özelliklerini etkileyen bazı faktörler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilmektedir (Şahin, 2018):

- Boyut: Manyetik nanoparçacıklar boyutlarına göre farklı özellikler göstermektedirler. Parçacıkların yüzey alanı ve boyutu, kimyasal ve fiziksel karakteristik özellikleri üstünde oldukça etkilidir. Nanoparçacıklarda boyut nano ölçeğe düşürüldüğü için aktif bölge sayısı artmaktadır. Kritik ölçüde azalan boyut ile birlikte manyetik nano parçacıklarda serbest elektron spinleri tek bir yönde hizalanmakta ve tek

domainli bir mıknatıs olarak davranmaktadırlar. Bu boyuta kritik boyut adı verilmektedir.

- Yapı ve şekil: Manyetik nanoparçacıklarda yapı ve şekil manyetik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Kristal yapı; ayırt edici spin-orbital etkileşimini etkilemekte; büyüklük “magnetokritikal anizotropi sabiti” ile belirlenmektedir. Genellikle anizotropi sabitinin büyük olması, büyük koersiviteye sebep olmaktadır.

- Kompozisyon: Manyetik nanoparçacıkların özelliklerini etkileyen diğer bir faktör ise kompozisyonudur. Manyetik nanoparçacıkların kompozisyonlarına göre manyetik özellikleri ayarlanabilmektedir.

Manyetik nanoparçacıklarda bu yapı, kompozisyon ve boyut özellikleri manyetikliğe doğrudan etki ettiği için; manyetik nanoparçacıkların sentezlenmesi ve bu süreçte yapı, kompozisyon ve boyutlarının kontrol edilmesi oldukça önemlidir. Manyetik nanoparçacıkların sentezlenmesi için kullanılan yöntemler, avantaj ve dezavantajları genel olarak şu şekildedir (Reddy ve ark., 2012);(Xu ve ark., 2014):

1. Fiziksel yöntemler

a. Elektron demet litografisi: Parçacıklar arasındaki boşluk kontrolü oldukça iyidir ancak kompleks ve pahalı cihaz gereksinimi nedeniyle dezavantajlı görülmektedir.

b. Gaz-faz biriktirme: Uygulanması oldukça kolaydır ancak parçacık boyutunun kontrolü zor olduğu için dezavantajlı olmaktadır.

2. Kimyasal yöntemler

a. Nanoreaktör kullanarak sentez: Kompleks şartlar gerektirse de parçacık boyutunun hassas bir biçimde kontrolüne izin vermektedir.

b. Süperkritik sıvı yöntemleri: Kritik basınç ve sıcaklık gerektiren bu yöntem parçacık boyutunun kontrolünün kolay olması ve organik çözücü içermemesi ile avantajlı görülmektedir.

c. Sonokimyasal biriktirme reaksiyonları: Mekanizması tam olarak anlaşılmadığı için fazla tercih edilmese de parçacık boyutunun kontrolü oldukça kolay olduğu için avantajlı sayılmaktadır.

d. Aerosol/buhar faz yöntemi: Çok yüksek sıcaklık gerektiren bu yöntemde yüksek verim elde edilebilmektedir.

e. Elektrokimyasal yöntemler: Tekrarlanabilirliği olmadığı için dezavantajlı; parçacık boyutunun kolay kontrolü nedeniyle avantajlıdır.

f. Akış enjeksiyon sentezi: Yöntemde kapiler reaktör içerisinde yatay akış boyunca reaktiflerin sürekli karıştırılması gerekmektedir. Ancak sürecin hassas kontrol edilebilirliği ve tekrarlanabilirliği açısından avantajlıdır.

g. Hidrotermal reaksiyon: Yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmekte; parçacık şekli ve boyutunun kontrolü oldukça kolay olmaktadır.

h. Kimyasal birlikte çökeltme: Yüksek doğrulukta ve kalitede sentez için uygun olmasa da basit ve verimli bir yöntemdir.

i. Oksidasyon yöntemi: Küçük boyutta ferrit koloidleri ile dezavantajlı; küçük boyutta ve uniform sentez olanağı ile avantajlı bir yöntemdir.

j. Sol-jel sentezi: Yüksek geçirgenlik ve zayıf bağlama özelliğiyle dezavantajlı olsa da; oranın, iç yapının ve boyutun hassas kontrolüne olanak sağlamaktadır.

3. Mikrobiyal yöntemler

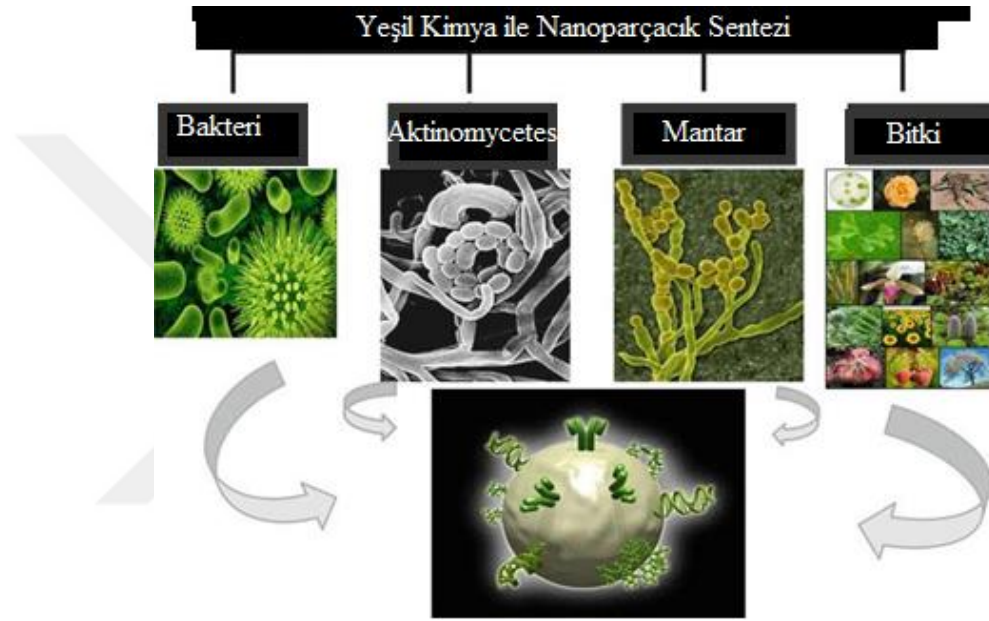
a. Mikrobiyal inkübasyon: Uzun zaman gerektirdiği için dezavantajlı olsa da düşük maliyet, tekrarlanabilirlik ve yüksek verim özelliğiyle avantajlı bir yöntemdir.

2.4. Nanoparçacık Sentezinde Yeşil Kimya Uygulamaları

Yeşil kimya, dünya çapında tehlikeli atıkların üretimini azaltma ve enerji verimli sentez yöntemleri geliştirme konusunda günümüzde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yeşil kimyanın temel standartlarını uygulamak için, biyolojik olarak uyumlu ve toksik olmayan çözücüler, çevresel olarak indirgen maddeler kullanılarak nanoparçacıkların üretimi de günümüzde oldukça önemli bir konuyu oluşturmaktadır. Bu bağlamda yeşil nanoteknoloji, nano ölçekli materyallerin geliştirilmesinde yeşil kimya teorilerini uygulamayı, tehlikeli atık oluşumunu azaltmayı ve daha güvenli uygulamalarla üretim tekniklerini tasarlamayı amaçlamaktadır (Dahl ve ark., 2007).

Ayrıca, biyokatalizörlerin yüksek özgülüğü nedeniyle, düşük sıcaklıklarda biyokimyasal işlemler gerçekleştirilmekte; buna bağlı olarak bir veya daha fazla biyolojik basamak içeren sentetik bir yöntem kullanılması; geleneksel yöntemlere

kıyasla daha az enerji kullanımına ve daha az çevresel etkiye sebep olmaktadır. Daha güvenli nanoparçacık üretimini optimize etmek için, tehlikeli malzeme üretim biçimlerini en aza indiren biyo-temelli tekniklerin kullanılması günümüzde oldukça popülerdir. Doğadan örnekler kullanılarak, canlı organizmaların biyo güdümlü süreçlerden geçirilerek inorganik materyallere dönüştürülmesi yeşil kimya ve nanoparçacıklarda yeşil kimyanın temelini oluşturmaktadır (Mann, 1993). Nanoparçacıklarda yeşil kimya sürecinde bakteri, aktinomisetler, mantar ve bitki gibi organizmalardan sentez gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Yeşil kimya ile nanoparçacık sentezi (Razavi ve ark., 2015).

Bugüne kadar bitkiler, algler, diatomlar gibi fototrofik ökaryotlar, heterotrofik insan hücreleri ve bazı biyoyumlu ajanların; kobalt, bakır, gümüş, altın, bimetalik alaşımlar, silika, paladyum, platin, iridyum, magnetit ve kuantum noktaları gibi daha yeşil nanoparçacıkların sentezi için kullanıldığı bilinmektedir. Çeşitlilik ve sürdürülebilirliklerinden dolayı, nanomalzemelerin geliştirilmesi için fototrofik, heterotrofik ökaryotlar ve biyo-uyumlu ajanların uygulanması günümüzde halen araştırılmaktadır. Bitkilerin nanoparçacıkların sentezi için kullanımı, erişilebilir olmaları, kullanım açısından zararsız olmaları ve azaltmaya yardımcı olan çok çeşitli metabolit çeşitliliğine sahip olmaları ile oldukça avantajlı görülmekte; bitkilerin özütleri, yaprakları, tohumları, yağları ve kök gibi çeşitli kısımları nanoparçacıkların yeşil sentezinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Narayanan ve Sakthivel, 2011).

Yapılan çalışmalar bitkilerin dokuları, yaprakları, tohumları, yağları ve kök gibi çeşitli kısımlarına göre bitki özütlerinin kullanılmasının nanoparçacık sentezi için daha basit ve kullanışlı olduğunu göstermektedir. Nanoparçacıklar yeşil kimya ile sentezlenirken ilk olarak indirgeyici ajanlar, daha sonra çözücü madde ve son olarak stabilize edici reaktifler seçilmektedir. Bu bağlamda bitki özütleri hem stabilize edici hem de indirgeyici ajan olarak sentez işleminde rol alabilmektedir. Bu sebeplerden ötürü bitki özütlerinin sentez sırasında nanoparçacık oluşumunda rol aldığı görülmektedir. Bitkilerin çoğu terpenoidler, antrakinonlar, ksantonlar, kumarinler ve flavanoidler gibi indirgeyici ajanlar olan antioksidatif bileşik türlerini içermektedir. Bitki özütlerinin kullanımı ile nanoparçacıkların sentezlenmesinde gereken işlemler daha kolay olmakta; mikrobiyal süreçlere ya da bütün bitki ya da bitkinin diğer parçalarının kullanımına göre daha az maliyet gerektirmektedir. Bu sebeple bitki özütlerinin nanoparçacık sentezinde kullanılmasına olan ilgi özellikle son yıllarda her geçen gün artış göstermektedir (Beattie ve Haverkamp, 2011);(Iravani, 2011). Bitki özütü, mikrobik hücre büyümesi ve hücre kültürü hazırlama gibi zorlu ve zaman alıcı uygulamalara göre daha az zaman alması ve daha kolay olmasıyla ön plana çıkmaktadır. Bitki özütlerinin yeşil kimya ile nanopartikül sentezinde diğer biyomalzemelere göre avantajlı olmasının diğer nedenleri şu şekilde sıralanabilmektedir (Iravani, 2011); (babu Maddinedi ve ark., 2017):

- Büyük ölçekli sentezler için uygun olması,
- Daha kararlı nanoparçacıkların elde edilebilmesi,
- Çevre dostu olması,
- Hızlı sentez olanağı,
- Hücre kültürlerinin ayrıntılı bir şekilde bakımının elenmesi,
- İndirgeyici olarak çeşitli metabolitleri bünyesinde bulundurması,
- Tek adımda ve basit işlemde sentezlenebilmesi,
- Maliyet açısından etkinliği,
- Güvenli kullanımı,
- Kolay kullanılabilirliği

2.5. Yapılan Çalışmalar

Cheng ve arkadaşları (2012), majemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanopartiküllerinin, toksik ağır metallerin, galvanik atıksulardan seçici olarak uzaklaştırılmasında uygulanabilirliğini araştırmak için yaptıkları çalışmalarında 60 nm'lik majemit nanoparçacıklarını birlikte çöktürme yöntemi kullanarak sentezlemiş ve X-ışını difraksiyonu (XRD) ve enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında Pb^{2+} iyonlarının majemit nanopartiküller ile sulu çözeltilerden giderilmesi için deneyler yapmış; temas süresinin, başlangıç Pb^{2+} iyonlarının konsantrasyonunun, çözelti pH'ının ve tuzluluğun, giderilen Pb^{2+} miktarına etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda adsorpsiyon işleminin, pH'a bağlı olduğu bulunmuş; nanopartiküllerin ağır metalleri atık sudan seçici olarak adsorbe ettiği saptanmıştır (Cheng ve ark., 2012).

Kong ve arkadaşları (2013), yaptıkları çalışmada, çevresel toksinlerin, ağır metallerin ve organik kirleticilerin varlığının son dönemlerde ön plana çıkan ciddi bir çevre sorunu olduğunu belirtmiş; bir mikro emülsiyon yöntemi kullanılarak sentezlenen ve daha sonra ağır metal yakalama ve algılama için altınla kaplanan mangan tabanlı manyetik nanoparçacıklar üreterek, bu nanoparçacıkların çevresel iyileştirmedeki rolünü araştırmışlardır. Çalışmada manyetik nanoparçacıkları X ışını kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile karakterize eden araştırmacılar ayrıca altın kaplı manyetik nano parçacıkları sistemin immobilizasyonu, Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanarak değerlendirmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda ağır metallerin atık yüzeyden geniş yüzey alanı nedeniyle manyetik nanoparçacıklarla uzaklaştırılmasının mümkün olduğunu ve mangan temelli manyetik nanoparçacıkların yüksek verim gösterdiğini saptamışlardır (Kong ve ark., 2013).

Kumar ve arkadaşları (2013), metal oksit nanoparçacıkların sulu çözeltilerdeki ticari boya ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyonundaki rolünü belirlemek için sırasıyla 15,75 ve 24,48 m^2/g spesifik yüzey alanlarına sahip ZnO ve SnO_2 gibi metal oksit nanoparçacıkları çöktürme yöntemiyle sentezlemiş ve Malakit Yeşil Oksalat (MGO) ve heksavalent kromun sulu çözeltiden giderilmesi için adsorban olarak kullanmışlardır. Çalışmada nanopartiküller, XRD, SEM, TEM, SAED, FT-IR ve BET yüzey alanı analizi kullanılarak tanımlanmış; MGO ve kromun adsorpsiyonu farklı adsorbat konsantrasyonu, temas süresi, adsorban dozu, pH ve sıcaklık koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda metal oksit nanoparçacıklarının, boyaların ve

ağır metallerin sulu çözeltiden verimli bir şekilde giderilmesi için alternatif düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilceği belirlenmiştir (Kumar ve ark., 2013).

Bitki ekstraktı kullanımı:

Hudlikar ve arkadaşları (2012), *Jatropha curcas* ekstraktı kullanarak TiO₂ nanoparçacıklarının yeşil sentezini gerçekleştirdikleri çalışmalarında; TiO₂ nanoparçacıklarını XRD, SAED, TEM, FTIR kullanarak karakterize etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda ortalama TiO₂ nanoparçacık büyüklüğünün 25 ila 100 nm arasında olduğunu; ilk önce 25 ila 50 nm çapa sahip, çoğunlukla şekil olarak küresel ve ikinci olarak daha büyük ve düzensiz şekillere sahip iki farklı nanoparçacık olduğunu saptamışlardır (Hudlikar ve ark., 2012).

Sing ve arkadaşları (2013), yeşil kimya kullanarak nohut yaprağı ekstresinden altın nanoparçacık sentezlediği çalışmalarında; elde ettikleri nanoparçacıkları Uv-Vis, SEM ve TEM kullanarak karakterize etmiş; çalışma sonucunda *Cicer arietinum*'dan elde edilen nanoparçacıkların biyomedikal uygulamalarda kullanımını önermişlerdir (Singh ve ark., 2013).

Sarıbuğa (2014), “Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi” isimli yüksek lisans tezinde, ağır metal sanayide uygulanan işlemler sonucunda ortaya çıkan endüstriyel atıksuların bütün canlılar için çok tehlikeli ve zehirli olan krom, demir, arsenik, civa, nikel, bakır ve kurşun gibi ağır metaller içerdikleri ve bunların çevreye ve canlılara zarar vermeden önce izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerektiğini belirterek; manyetik nanopartiküllerin atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılmak üzere sentezlenmesini amaçlamıştır. Çalışmasında yeşil çay ekstraktı kullanarak kuarsetin ve kateşin elde etmiş ve manyetik nanopartikül sentezlemiştir. Çalışmada nanopartiküllerin miktarları, zaman, sıcaklık ve pH gibi parametreler ağır metal giderim analizleri için optimize edilmiş; parçacık karakterizasyonu için UV spektrometresi, moleküler floresans spektrometresi, IR, SEM ve XRD kullanılmış ve metal giderim deneyleri ise atomik absorpsiyon spektrometresinde gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda manyetik nanopartiküllerin atıksulardan ağır metal giderim kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu; daha verimli metal giderimi için daha küçük boyutlu manyetik nanoparçacıkların üretilmesi gerektiği saptanmıştır (Sarıbuğa, 2014).

Ehrampoush ve arkadaşları (2015), mandalina kabuğu ekstresinden yeşil sentez demir oksit nanopartiküllerinin sulu çözeltiden kadmiyum giderimini incelemek için yaptıkları çalışmalarında; metal oksit nanoparçacıklarının organik ve inorganik

kirletici maddelerin su ve atıksudan gideriminde etkili maddeler olduğunu belirtmiş; demir oksit nanoparçacıklarını kirlenmiş sulardan kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmak için mandalina kabuğu ekstresinden sentezlemişlerdir. Çalışmada mandalina kabuğu ekstresi birlikte çökelme yöntemiyle hazırlanan demir oksit nanoparçacıklarında birikimlerin önlenmesi ve parçacıkların çapının düşürülmesinde kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca temas süresi, pH, başlangıç metal konsantrasyonu ve adsorban dozu gibi çeşitli parametrelerin kadmiyum gideriminde etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda farklı mandalina kabuğu konsantrasyonlarının nanoparçacık boyutu üstünde etkili olduğu; mandalina kabuğu ekstraktı konsantrasyonunun %2'den %6'ya yükseltilmesiyle demir oksit nanoparçacıkların ortalama büyüklüklerinin 200 nm'den 50 nm'ye düştüğü saptanmıştır. Ayrıca kadmiyum iyonlarının gideriminde en iyi değerlerin pH 4'de ve 0.4 g/100 mL adsorban dozunda gerçekleştiği belirlenmiş; kadmiyum iyonlarının atıksudan gideriminde demir oksit nanoparçacıklarının iyi bir adsorban olduğu saptanmıştır (Ehrampoush ve ark., 2015).

Pandian ve arkadaşları (2015), *Ocimum sanctum* kullanılarak nikel nanoparçacıkların yeşil sentezi ve boya ve kirletici adsorpsiyondaki uygulamaları ile ilgili çalışmalarında, çevre dostu bir adsorban olarak nikel nanoparçacıklarını *Ocimum sanctum* yaprağı ekstresi kullanılarak biyosentezlemişlerdir. Yeşil sentezlenmiş nikel nanopartiküllerinin fizyokimyasal özellikleri UV – Vis spektroskopisi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını difraksiyonu (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Kristal viyole, eozin Y, turuncu II, anyonik kirletici nitrat, sülfat gibi boyaların sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında adsorban olarak üretilen nanoparçacıklar kullanılmıştır. Nikel nanoparçacıkların adsorpsiyon kapasitesi, farklı pH, temas süresi, dozaj ve farklı boya ve kirletici konsantrasyonunda incelenmiştir. Çalışma sonucunda adsorpsiyon prosesinin pH'ya bağlı olduğu belirlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesinin temas süresine ve nikel nanoparçacık dozajına göre artarken, adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek boya ve kirletici konsantrasyonlarında azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak nikel nanoparçacıkların, boyaların ve kirleticilerin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğu saptanmış ve tekstil ve tabakhane atıksularının arıtılması için uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (Pandian ve ark., 2015).

Saif ve arkadaşları (2016), demir nanoparçacıkların yeşil sentezi ve çevresel uygulamalarıyla ilgili derlemelerinde nanobilim ve nanoteknolojideki son gelişmelerin

sağlık ve çevresel tehlikeleri artıran yeni nanomalzemelerin gelişmesine yol açtığını; bu nedenle metalik ve manyetik nanoparçacıkların sentezinde çevreye zarar vermeyen prosedürlere ilginin arttığını; yeşil sentezle elde edilen nanoparçacıkların kullanım alanlarından birisinin de atıksulardan ağır metal giderimi olduğunu belirtmişlerdir (Saif ve ark., 2016).

Weng ve arkadaşları (2016), yeşil sentezlenmiş demir bazlı nanopartiküllerle karma kirletici maddeler olan Cr(IV) ve Cu(II)'nin uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında okaliptüs yaprağı ekstraktları ile demir bazlı nanoparçacıklar (FeNPs) sentezlemişlerdir. İçerisinde sırasıyla %58,9 ve %33,0 olan karma Cr(VI) ve Cu(II) bulunan atıksuya sentezledikleri demir bazlı nanoparçacıkları uygulamış ve çalışma sonucunda %20,2 Cr(VI) ve %11,8 Cu(II)'nin okaliptüs yaprağı özleri kullanılarak adsorpsiyon ile giderildiğini belirlemişlerdir. Ek olarak, demir nanopartikül adsorpsiyonu ve indirgenmesine dayanan karma Cr(VI) ve Cu(II) giderme mekanizması ve demir nanopartiküllerin oluşumları çeşitli karakterizasyon teknikleriyle doğrulanmış; demir nanopartiküllerin galvanik atıksularda sadece Cr(VI) ve Cu(II)'yi değil, Pb(II) ve Zn(II)'yi de giderdiği saptanmıştır. Bu bağlamda düşük maliyetli ve çevre dostu bir iyileştirme stratejisi olarak yeşil demir nanopartikülleri kullanarak metal iyonlarının uzaklaştırılması önerilmiştir (Weng ve ark., 2016).

Ali ve arkadaşları (2017), atıksu arıtımı için fitojenik manyetik nanoparçacıklarla ilgili derlemelerinde; fitojenik manyetik nanoparçacıkların dinamik morfoloji, istenen boyut, süper paramanyetik davranış ve yüksek doygunluk mıknatıslama değeri nedeniyle atıksu arıtımında kullanımıyla ilgili araştırma eğiliminin oldukça yeni olduğunu belirtmiş; bu nanoparçacıkların temiz, toksik olmayan, hızlı, çevre dostu ve ekonomik yeşil üretimleri nedeniyle umut verici bir atıksu arıtım teknolojisi oluşturduğunu öne sürmüşlerdir. Ayrıca çalışmada fitojenik manyetik nanoparçacıkların üretiminde pH, sıcaklık ve bitkinin hangi kısmının kullanıldığının oldukça önemli olduğu; ağır metallerin, toksik tekstil boyalarının, pigmentlerin, farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin (PPCP), pestisitlerin ve organik kirleticilerin evsel atıksulardan uzaklaştırılması için farklı bitki türlerinden üretilen fitojenik manyetik nanoparçacıkların kullanıldığı; bu parçacıkların yeniden kullanılabilirlik, biyokütle ayrılması, metallerin geri kazanımı ve rejenarasyon gibi diğer yönlerinin daha fazla araştırılması gerektiğine değinilmiştir (Ali ve ark., 2017).

Wei ve arkadaşları (2017), *Eichhornia crassipes*'in sulu özütlerinde biyosentezlenmiş demir nanoparçacıkları ve altı değerlikli krom uzaklaştırılmasındaki

rolünü araştırdıkları çalışmalarında; istilacı bir yabancı ot türü olan su sümbülü (*Eichhornia crassipes*)'nün olağanüstü doğurganlık ve büyüme hızı nedeniyle ciddi ekolojik hasara neden olduğunu belirtmiş; bir kaynak olarak kullanılmasının bu hasarı azaltabileceğini öne sürmüşlerdir. Bu nedenle su sümbülünü kullanarak demir nanoparçacıkları sentezlemiş, sentezledikleri nanoparçacıkları SEM, EDS, TEM, XPS, FTIR, DLS ve zeta potansiyeli yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon sonuçları, amorf demir nanoparçacıklarının 20-80 nm çaplarında başarılı şekilde sentezlediğini doğrulamıştır (Wei ve ark., 2017).

Goutam ve arkadaşları (2018), tabakhane atıksularının fotokatalitik bozunması için *Jatropha curcas* yaprak özütü kullanarak TiO₂ nanoparçacıklarının yeşil sentezini gerçekleştirdiği çalışmalarında; yeşil sentezin nanoparçacıkların sentezlenmesi için basit, çevre dostu ve gelişen bir yaklaşım olduğunu belirtmiş; yeşil titanyum dioksit nanoparçacıkları sentezlemiş ve biyolojik arıtma işleminden sonra tabakhane atıksularının fotokatalitik bozunmasını değerlendirmişlerdir. Çalışmada tabakhane atıksu arıtılabilirliğini incelemek üzere, biyodizel bitkisi *Jatropha curcas* L.'nin yaprak ekstresi kullanılarak oda sıcaklığında bir adımda TiO₂ nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Ayrıca, yeşil sentez TiO₂ nanoparçacıkları, UV-Vis spektrofotometresi, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), Fourier Dönüşüm İnfrared spektroskopisi (FT-IR), X-ışını Kırınımı (XRD), Dinamik Işık Saçılması (DLS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barret-Joyner-Halenda (BJH) analizi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, küresel TiO₂ nanoparçacıklarında fitokimyasalların varlığını ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, yeşil kimya yoluyla sentezlenen TiO₂ nanoparçacıkları, biyolojik işlemde geçirilmiş, tabakhane atıksularından KOİ Cr'nin aynı anda giderilmesi potansiyelini kanıtlamak için atıksuya uygulanmıştır. Atıksuların fotokatalitik bozunması sırasında, yeşil sentez TiO₂ nanoparçacıklarının uygulanması ile %82,26 KOİ giderimi ve %76,48 Cr'un giderimi sağlanmış; yeşil sentezlenen TiO₂ nanoparçacıklarının, alternatif bir temiz yeşil arıtma çözeltisi olarak tabakhane sularının arıtılmasında etkili olduğu belirlenmiştir (Goutam ve ark., 2018).

Sebastian ve arkadaşları (2018), hindistan cevizi kabuğu ekstraktından fenolik olarak üretilmiş manyetit nanoparçacıkları kullanarak kirlenmiş sulardaki ağır metalin arıtılmasını incelemişlerdir. Çalışmada oda sıcaklığında 10.0 mM ferrik klorür çözeltisi ve Hindistan cevizi kabuğu özütü eşit hacimde karıştırılarak yarı kristalli manyetit nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Kabuktaki fenolikler, nanopartiküller üretiminde kullanılmış; bu parçacıkların Ca ve Cd'yi sulu ortamlardan verimli bir şekilde adsorbe

ettiği bulunmuştur. Kinetik çalışmalar metal adsorpsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal işlemlerin birleşik bir etkisi olduğunu göstermiştir (Sebastian ve ark., 2018).

Bitkisel yağ kullanımı:

Es'haghi ve arkadaşları (2016), tarafından yapılan çalışmada, toprak, patates, kırmızı çay, beyaz çay, mantar, marul, lahana, elma, kullanım suyu, ev tip su arıtma cihazı ile arıtılmış içme suyu ortamlarında nikel iyonunun analizinde kullanılacak yeni bir metotta ön konsantrasyon etme ve belirleme işlemleri için dispersiv katı-sıvı fazlı mikro-ekstraksiyonun (DSLME) uygulanması için yeşil kimya (zeytinyağı) kullanarak manyetik demir nanoparçacıkların sentezi ve fonksiyonelleştirilmesi rapor edilmiştir. Ekstraksiyon prosedürünü etkileyen önemli parametreleri optimize etmek için, analit konsantrasyonu, pH, dağıtıcı solvent tipi, absorplama süresi, iyonik kuvvet etkisi, desorpsiyon çözücüsü tipi ve desorpsiyon süresi incelenmiştir. Sentezlenen manyetik nanoparçacıkların karakterizasyonunda kullanılan teknikler SEM ve FT-IR'dır. Ölçümler optimize edilmiş koşullar altında yapılmıştır. Matrislerin etkisi ve doğruluğu, gerçek numunelerin nispi geri kazanımının (%RR) belirlenmesiyle incelenmiştir. Doğrusal aralık, saptama sınırı ve bağıl standart sapma (RSD) sırasıyla 1-5000 ng/mL, 0.821 ng/mL ve % 0.196 olarak belirlenmiştir (Es'haghi ve ark., 2016).

Palanisamy ve arkadaşları (2013), çalışmalarında süperparamanyetik demir oksit nanoparçacıkları (SPION'lar), Fe^{3+} ve Fe^{2+} içeren demir tuzları kullanılarak ortak çökeltme tekniği ile sentezlenmiştir. Zeytinyağı ve keten tohumu yağı gibi taşıyıcı yağlar, çevreye yararları nedeniyle kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu makale, ağır metal, bakır, nikel ve kromun sulu çözeltisinden taşıyıcı yağlar aracılığıyla demir oksit nanoparçacıkları filtrasyonu ile ayrılmasıyla ilgilidir. Hazırlanan nanopartiküller boyut, morfoloji, manyetik davranış, yapı, yüzey kimyasal yapısı içeren yüzey alanı ve XRD, FTIR ve TEM gibi farklı teknikler kullanılarak yükler açısından incelenmiştir (Palanisamy ve ark., 2013a).

Lan ve arkadaşları (2007), tarafından yapılan çalışmada oleik asit ile çift katmanlı (yaklaşık 12 nm çapında) kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Parçacıkların yapısı ve bileşimi TEM, FTIR ve TGA ile analiz edilmiştir. İki tabakalı kaplı parçacıkların TGA deneyleri, belirgin bir iki-aşamalı kütle kaybı göstermektedir. Bölünme deneyleri, modifiye Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sulu dağılımı pH ve iyon kuvvetinden etkilendiğini göstermektedir. Buna göre, modifiye Fe_3O_4 partikülleri ile stabilize edilmiş Pickering emülsiyonları ayrıca pH ve iyon kuvvetine duyarlıdır.

Emülsiyonların faz inversiyonu, $1.00 < \text{pH} < 12.05$ olduğunda meydana gelir ve $\text{pH} > 13.50$ olduğunda, ikinci tabaka yüzey aktif cisimlerinin tamamen desorpsiyonundan sonra faz inversiyonu olmamıştır. Emülsiyonların faz evrimi, iyon kuvvetiyle de ayarlanabilir. Arayüzey adsorpsiyon deneylerinde, hidrofobik Fe_3O_4 nanoparçacıkları partikül kümeleri oluştururken, hidrofilik partiküller üniform çok tabakaları oluşturmuştur (Lan ve ark., 2007).

Li ve arkadaşları (2012), tarafından oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanokristalleri, oleik asit varlığında demir-oleat kompleksinin termal ayrışmasıyla hazırlanmıştır. Nanokristaller, X-ışını kırınımı (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanokristallerinin, yaklaşık 15 nm çapında, küresel olduğunu göstermektedir. Sentezlenen Fe_3O_4 nanokristalleri, Jiangjunmiao kömürünün doğrudan sıvılaştırılması için oldukça etkili katalizörlerdir. Sentezlenen nanokatalizörler olarak ağırlıkça % 1.5 Fe kuru ve külsüz (daf) kömür eklendiğinde, dönüşüm, yağ verimi ve sıvılaştırma derecesi sırasıyla %97.2, %86.5 ve %92.0'a ulaşmıştır. İki tabakalı ve tek tabakalı oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzey yapısını karakterize etmek önemlidir. Bununla birlikte, iki tabakalı oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklarında ikincil katmanın karakteristik FTIR spektrumunda bir tutarsızlık olduğu görülmüştür (Li ve ark., 2012).

Yang ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmanın amacı, iki tabakalı ve tek katmanlı oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzey yapısını karakterize etmek için FTIR ve TGA kullanarak dağılılırılığı birlikte kullanarak tutarsızlığı gidermektir. Sonuçlar, 1710 cm^{-1} deki bandın, iki tabakalı oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklarındaki ikincil katmanın karakteristik bandı olduğunu göstermiştir. Oleik asit kaplı Fe_3O_4 nanopartiküllerinin çift katmanlı olup olmadığını ayırt etmek için kullanılabilir (Yang ve ark., 2010).

Patil ve arkadaşları (2014), çalışmalarında, manyetit (Fe_3O_4) nanopartikülleri, aglomerasyonlarını azaltmak için oleik asit (OA) kullanılarak modifiye edilmiştir. Hidrofilikliği sağlamak ve MNP'lerin koloidal stabilitesini arttırmak için, betain-HCl (BTH) ile daha da işlevselleştirilmiştir. Fizyokimyasal özellikler, X-ışını difraksiyonu, Fourier dönüşümlü kızılötesi, termogravimetrik analiz, transmisyon elektron mikroskobu ve OA-BTH kaplı Fe_3O_4 MNP'lerin süper iletken kuantum girişim cihazı kullanılarak hipertermi uygulaması için kullanılmıştır. Zeta potansiyel çalışması ve nanopartiküllerin boyut dağılımı nanopartiküllerin kararlılığının arttığını göstermiştir.

Kaplanmış MNP'ler, 335.2 Oe'de 91.03 W g l spesifik absorpsiyon oranı değerinde artış gösterir ve bu, onları hipertermi uygulaması için daha uygun hale getirilmiştir. Sitotoksikite çalışması, 24 saatlik inkübasyon süresi boyunca L929 hücre hattında MTT testi ile yapılmıştır (Patil ve ark., 2014).

Palanisamy ve arkadaşları (2013), tarafından yapılan çalışma, gram pozitif bakteriler üzerindeki antibiyotik duyarlılığın belirlenmesinde manyetik nanopartiküllerin sentezini, karakterizasyonunu ve kullanımını, biyomedikal uygulamalarda çok yararlı olan ve burada stabilize edici ajan olarak kullanılan önemli taşıyıcı yağdan (zeytinyağı) biri olarak sunmaktadır. Demir oksit nanoparçacıkları ortak çökeltme metodu kullanılarak sentezlenmiştir ve zeytinyağı gibi biyo-yüzey aktif madde ile stabilize edilmiştir. Bu nanopartiküller, X-ışını difraksiyon yöntemi, FTIR analizi, partikül büyüklüğü analiz cihazı ve Transmisyon Elektron Mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ilk manyetit nanoparçacıklarının yapısı XRD analizi ve nanoparçacıkların büyüklüğü 20-50 nm değerinde tahmin edilmiştir ve TEM ile doğrulanmıştır. Fonksiyonel yağ gruplarının eklenmesi FTIR spektroskopisi kullanılarak tahmin edilmiştir. Çalışmalar, zeytinyağının stabilize edilmiş demir oksit nanopartiküllerinin, herhangi bir stabilizatör olmadan hazırlanan numuneye kıyasla, gram-pozitif bakteri basil cereus'a karşı etkili antibakteriyel aktivite gösterdiğini göstermektedir. Sonuçlar, zeytinyağı yüzey kaplamalı demir oksit NP'lerinin potansiyel olarak etkili bir antibakteriyel madde olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Palanisamy ve ark., 2013b).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiş ve aşağıda listelenmiştir.

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- HCl
- NaOH
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Bu tez çalışmasında sürfaktan olarak yer fıstığı yağı kullanılmıştır. Kullanılan bitkisel yağ soğuk pres yöntemi kullanılarak üretilen Zade Vital marka yağ bayilik tesisinden temin edilmiştir. Bu malzeme laboratuvar şartlarında uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.

3.2. Nanoparçacığın Sentezlenmesi ve Kaplanması

Manyetik nanopartiküller ortak çökeltme metodu kullanılarak sentezlendi. Nanoparçacıkların sentezlenmesi ve kaplanması işlemlerinde Es'haghi ve ark. (2016) tarafından uygulanan metottan faydalanıldı. İlk olarak, 0.2 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.4 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri karıştırılmıştır. pH değerleri 2 M NaOH ilavesiyle 10-11 aralığına çekilmiş ve 1 saat karıştırma yapılarak süre sonunda pH değerinin aralıkta olup olmadığı kontrol edilmiştir. 5 mL yer fıstığı yağı 80°C'ye ısıtılmış, sonra numuneye yavaşça eklenmiş ve 48 saat boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır (Şekil 3.1). Bundan sonra 6-7 kez yıkanmış ve filtrelenmiştir. Sonunda, 105°C'de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan nanopartikül desikatörde bekletilmiştir. Yer fıstığı yağı ile kaplanan nanopartikül uygun saklama kabına alınarak muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Nanoparçacık üretiminde reaksiyonun tamamlanması için uygulanan karıştırma işlemi

3.3. Kesikli Reaktör Çalışmaları

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasal maddesinden saf suda çözülerek 1000 mg/L konsantrasyonunda stok çözelti elde edilmiştir. Nikel giderim çalışmalarında ihtiyaç duyulan konsantrasyonlar 1000 mg/L'lik stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Kesikli deney çalışmalarında stok çözelti saf su ile istenilen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir. Kesikli deney çalışmalarında 25 mL hacmine beherler kullanılmış ve karıştırma işlemi hız ayarı yapılabilen düşey shaftlı teflon kaplı pedalları bulunan bir düzenekte gerçekleştirilmiştir. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacıklarının nikel giderimine, temas süresinin, nanoparçacık dozunun, başlangıç pH ve nikel konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

3.4. FT-IR Analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), fizik, kimya ve biyolojide yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir (Lindon ve ark., 2016). Kızılötesi spektroskopide kızıl ötesi radyasyonu bir numuneden geçirilmektedir. Kızılötesi radyasyonun bir kısmı örnek tarafından emilmekte ve bir kısmı iletilmektedir. Elde edilen spektrum, moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil etmekte ve örneğin moleküler bir parmak izini oluşturmaktadır. Parmak izi gibi, hiçbir iki benzersiz moleküler yapı aynı kızılötesi tayfı üretmemektedir. Bu özelliği ile bilinmeyen malzemeler tanımlanabilmekte, bir örneğin kalitesi veya tutarlılığı belirlenebilmekte ve bir karışımdaki bileşen miktarı belirlenebilmektedir.

FT-IR spektroskopisi bir titreşim spektroskopisi şeklindedir ve FT-IR spektrumu hem moleküler yapıyı hem de moleküler ortamı yansıtmaktadır. Bu teknikte, örnek bir kızılötesi kaynaktan kızılötesi radyasyon ışınlanmakta ve bu radyasyonun emilmesi,

enerjinin kuantumu titreşim modlarına koyarak titreşim hareketlerini uyarmaktadır. Bu nedenle, bir sıcak kaynağın (IR enerjisi kaynağı) termal emisyonuyla üretilen radyasyona maruz kalmasıyla bir molekül, sadece görünür (kırmızı) ile elektromanyetik spektrum bölgesindeki moleküler titreşim modlarına karşılık gelen frekanslarda emmektedir. Titreşim hareketindeki bu değişiklikler titreşim spektrumundaki bantlara yol açmakta; her bir spektral bant, frekansı ve genliği ile karakterize edilmektedir. Biyolojik açıdan ilgilenilen kızılötesi bantların çoğu, 4000 ila 1000 cm^{-1} arasındaki frekans aralığında meydana gelmektedir. Bir hücrenin FT-IR spektrumu, protein, lipid, karbonhidratlar ve DNA dahil olmak üzere tüm hücrel makromoleküllerden katkılar sergileyecektir. Makromoleküllerin spektrumları karmaşık olmasına rağmen, protein, lipitler ve DNA, FT-IR spektrumuna karakteristik, örtüşmeyen katkılar sağlamaktadır. Bu örtüşmeyen spektral katkılar, makromoleküler konsantrasyonun, bantın genliğinden belirlenmesine izin vermektedir. Biyolojik numunelerin FT-IR spektrumlarını anlamak için hücre bileşimi ve biyolojik numunelerdeki yapı taşlarının belirli yapıları hakkında bazı temel bilgiler gereklidir. Karmaşık biyolojik malzemelerin kızılötesi spektrumlarının sadece hücre bileşimini tanımlamakla kalmayıp aynı zamanda yapısal veya konformasyonel değişikliklere duyarlı bir dizi spesifik bant sağladığını bilmek önemlidir. Ayrıca numunenin fiziksel durumunun (hidrasyon veya toplama durumu vb.) FT-IR sonuçları üzerinde ciddi bir etkisi olduğu da önemlidir. Bu, örnekleme, hazırlama ve veri toplama prosedürlerini titizlikle standartlaştırmayı gerekli kılmaktadır (Duygu ve ark., 2009). Bu tez çalışmasında Bruker/Wertex70 marka cihaz kullanılmıştır.

3.5. XRD Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), kristal yapıdaki malzemelerin karakterize edilmesi için güçlü ve tahribatsız bir tekniktir. Yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri (doku), ortalama tanecik boyutu, kristallik, zorlanma ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sağlamaktadır. X ışını kırınım modeli, belirli bir malzemedeki periyodik atomik düzenlemelerin parmak izini ortaya koymaktadır (Kohli, 2012).

X ışını difraktometreleri üç temel unsurdan oluşmaktadır: bir X ışını tüpü, bir örnek tutucu ve bir X ışını detektörü. X ışınları, elektronları üretmek için bir filamenti ısıtmak, elektronları bir voltaj uygulayarak bir hedefe doğru hızlandırmak ve hedef malzemeyi elektronlarla bombalamak suretiyle bir katot ışını tüpünde üretilmektedir.

Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda, karakteristik X-ışını spektrumları üretilmektedir. Karakteristik dalga boyları, hedef malzemenin (Cu, Fe, Mo, Cr) karakteristiğine göre değişmektedir. Difraksiyon için ihtiyaç duyulan monokromatik X-ışınlarının üretilmesi için folyoların veya kristal monokrometrelerin süzülmesi gerekmektedir. Süzülen X-ışınları toplanmakta ve numuneye yönlendirilmekte; numune ve detektör döndürüldüğü zaman, yansıyan X ışınlarının yoğunluğu kaydedilmektedir. Örneğe çarpan X-ışınlarının geometrisi Bragg Denklemine ulaştığında, yapıcı girişim meydana gelerek zirve sinyali oluşturmaktadır; bir detektör bu X-ışını sinyalini kaydetmekte ve işlemektedir. Daha sonra cihaz sinyali, bir yazıcı veya bilgisayar monitörüne göndermek için dönüştürmekte ve çıktı alınmaktadır. X ışını kırınımı, bilinmeyen kristalin malzemelerin (örneğin mineraller, inorganik bileşikler) tanımlanması için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bilinmeyen katıların belirlenmesi, jeoloji, çevre bilimi, malzeme bilimi, mühendislik ve biyoloji alanındaki çalışmalar için kritiktir. X ışını kırınımının diğer uygulamaları ise kristal malzemelerin karakterizasyonu, optik olarak belirlenmesi zor olan killer ve karışık tabaka killer gibi ince taneli minerallerin tanımlanması, birim hücre boyutlarının belirlenmesi ve numune saflığının ölçümüdür (Dutrow ve ark., 2012). Bu çalışmada Bruker D8 Advance X-Işını Difraktometresi kullanılmıştır.

3.6. SEM-EDX Analizleri

SEM, taramalı elektron mikroskopunun (scanning electron microscope) kısaltmasıdır. Elektron mikroskopları, ışık mikroskoplarının görünür ışık kullanmasına benzer şekilde görüntüleme için elektronları kullanmaktadır. SEM'ler, ışınları taramak için belirli bir bobin seti kullanmakta ve görüntü oluşturmak için bir numunenin yüzeye yakın bölgesini yansıtan veya bu bölgeye çarpıp geri dönen elektronları kullanmaktadır. Elektronların dalga boyu ışığın dalga boyundan çok daha küçük olduğundan, SEM'lerin çözünürlüğü ışık mikroskopundan daha üstündür (Nanakoudis, 2018).

Enerji Dağılımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX veya EDS) analitik bir yöntemdir ve yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Uygun detektörler yardımıyla, enerji veya X ışınları belirlenmekte ve kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmektedir. EDX; taramalı elektron mikroskobu (SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı transmisyon elektron mikroskobu

(STEM) gibi çeşitli uygulamalarla birleştirilebilmektedir. EDX, SEM ile birleştirildiğinde, nano ölçekli alanlarda analiz imkânı sağlamaktadır. Elektron ışınının numune üzerindeki etkisi, numune üzerinde bulunan elementlerin karakteristiği olan x-ışınları üretmekte, ölçülen yoğunluklar, element bileşimi ve dağılımı hakkında nicel bilgi vermektedir. X ışınlarının kaynaklandığı derinlik, malzemeye ve kullanılan birincil elektron ışını enerjisine bağlı olarak değişmektedir. SEM-EDX analizlerinin genel uygulama alanları metallerin ve malzemelerin tanımlanması, parçacık kirlenmesinin tanımlanması ve giderilmesi, malzemelerin sınıflandırılması, ürün ve süreç arızası ve hata analizi, yüzey morfolojisinin incelenmesi (stereo görüntüleme dahil), yüzey ve havadan kaynaklanan kirlenmenin analizi ve tanımlanması, toz morfolojisi, partikül büyüklüğü ve analizi, boya ve kaplama arızası ve delaminasyon araştırması, korozyon ve oksidasyon problemlerinin tanımlanması ve giderilmesi, kirlenme veya leke araştırması, yapısal analizler, ürün ve işlemlerde tersine mühendislik çalışmaları olarak sıralanabilir. Bu çalışmada Zeiss EVO LS 10 marka/model SEM cihazı 1.23 eV Bruker EDX dedektörü kullanılmıştır.

3.8. TGA analizi

TGA, incelenecek materyale ait kütlenin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin dinamik olarak ölçülmesine dayanmakta; bir materyalin doğrusal hızda sabit şekilde dururken ısıtılması ile ağırlığının sürekli ölçülmesi ile yapılmaktadır. Gözlemlenen ağırlık değişiminin sıcaklığa oranı; kalan madde, ara madde ve orijinal madde hakkında bilgi vermektedir. Örneğin kütlesinin sıcaklığa ya da zamana karşı grafiği “termal ayrışma eğrisi” ya da “termogram” olarak adlandırılmaktadır. Isının yükseltilmesi ile oluşan kütle kayıpları genellikle yapıdan uçucu olan su gibi bileşiklerin ayrılması ya da maddenin ayrışması ile gerçekleşmektedir. Analizin gerçekleştirilmesi için analiz sırasında kesilmeye olanak tanıyan inert gazlı bir temizleyici, sıcaklık ve kütle değişimini otomatik olarak kaydeden bir mekanizma, hassas bir terazi ve değiştirilebilen parçaların bulunduğu analiz cihazı gerekmektedir (Ünlü, 2007);(Utku, 2010).

Termogravimetrik analiz genellikle bir maddenin süblimasyon ve evaporasyon hızlarının belirlenmesi, kül ve uçucu madde oranının belirlenmesi, odun, petrol ve kömürün pirolizi, sıvıların evaporasyon ve distilasyonu, minerallerin kavrulma ve kalsinasyonları, katı hal tepkimeleri, çeşitli atmosfer ve yüksek sıcaklıklarda metallerin

korozyonu, polimerik, organik ve inorganik maddelerin termal olarak ayrışmaları alanlarında uygulanmaktadır (Özdemir, 2009).

3.9. BET Analizi

BET, toz ya da katı örneklerde fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yüzey alanı ölçümlerinin makro, mezo ve mikro gözenek boyutlarında yapılmasını ve bu gözenek boyut dağılımlarının yüksek çözünürlük ve düşük basınçlarda tespit edilmesini sağlayan yöntemdir. BET cihazları örnek yüzeyini tek bir moleküler katman olarak taramak için gereken gaz miktarını belirlemekte; yüzey alanını hesaplamak için Brauner, Emmett ve Teller teorisini kullanmaktadır.

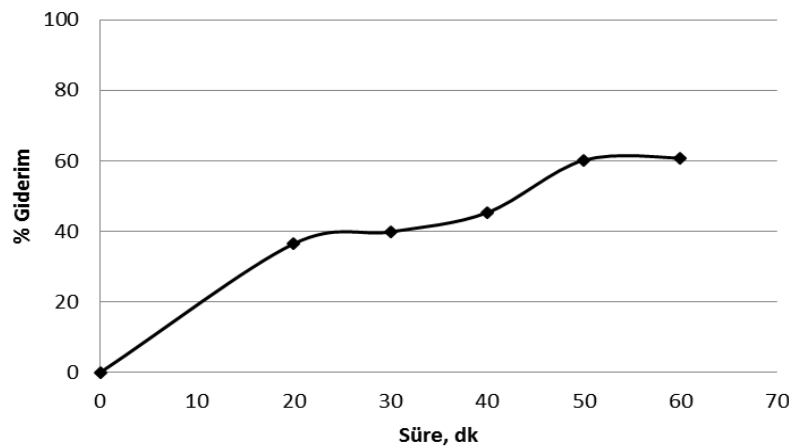
BET analizinde bir tozun ya katı örneğin spesifik yüzey alanı, katı yüzeyinde bir gazın fiziksel adsorpsiyonu ve yüzeydeki monomoleküler bir tabakaya karşılık gelen adsorbat gazı miktarının hesaplanmasıyla belirlenmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbe gaz molekülleri ile test tozunun adsorban yüzey alanı arasındaki nispeten zayıf kuvvetlerden (van der Waals kuvvetleri) kaynaklanmaktadır. Belirleme genellikle sıvı azotun sıcaklığında gerçekleştirilmekte; adsorbe edilen gazın miktarı hacimsel veya sürekli akış prosedürü ile ölçülebilmektedir (Brame ve Griggs, 2016).

BET genel olarak polimerler, aşındırıcılar, metalürjik tozlar, ilaç hammaddeleri, zeolit, aktif karbon, iyon değiştirici reçineler, yapı malzemeleri, sinterlenmiş malzemeler, maden ve mineral ürünleri, seramikler ve katalizörler gibi toz ve katı haldeki maddelerin yüzey alanının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Optimum Süre Belirlemesi

Farklı beş adet beher içerisine 0.1 g Fe_3O_4 konularak üzerlerine 20 mL'lik Ni stok çözeltisinden eklenmiş ve farklı sürelerde (20, 30, 40, 50, 60 dakika) karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra Fe_3O_4 malzemesi harici bir magnet ile sıvıdan ayrılmış ve kalan sıvıda spektrofotometrik yöntemle nikel analizi yapılmıştır. Şekil 4.1'de zamana bağlı elde edilen nikel giderim verimleri verilmiştir. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunun 50. dakika içinde adsorpsiyon dengesini sağlamak için arttığını ve ardından biraz azaldığını göstermiştir. Böylece, 50. dakika maksimum adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1: Demir oksit nanoparçacığının süreye karşı nikel giderim verimi değişimi (Doz: 5 g/L, pH: 7, karıştırma hızı: 225 rpm, başlangıç nikel konsantrasyonu: 25 mg/L).

Temas süresinin biraz arttırılması, iyonun fonksiyonel adsorban grupları ile daha fazla temas neden olur. Yapılan bir çalışmada (Es'haghi ve ark., 2016) zamanın nikel ekstraksiyonu üzerindeki etkisini belirlemek için, 1 mL etanol içerisinde 0.1 g nanopartiküller bir dispersiyon çözücü olarak farklı zamanlarda (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 dk) karıştırılarak incelenmiştir. Nikel iyonlarının adsorpsiyonunun 20 dakika içinde adsorpsiyon dengesini sağlamak için arttığını ve ardından biraz azaldığını göstermiştir. Böylece, 20 dakikada maksimum adsorpsiyon elde edilmiştir.

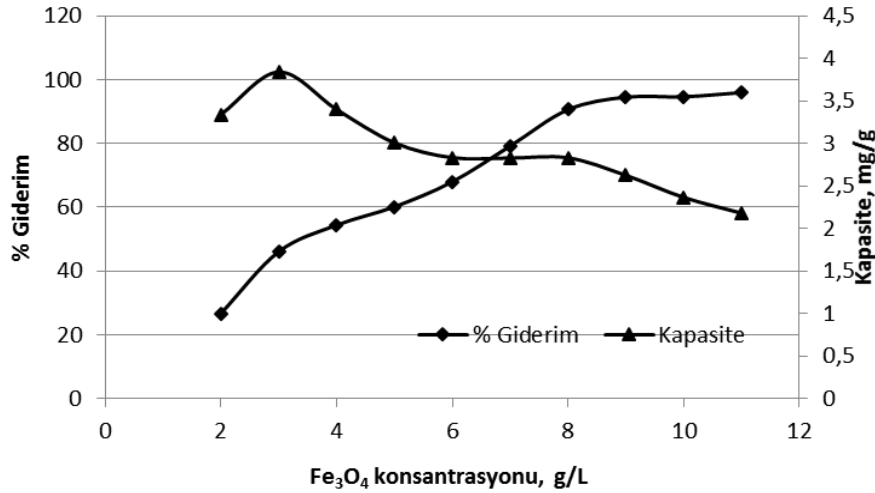
(Sarıbuğa, 2014) tarafından yapılan çalışmada çözeltinin miktarı, konsantrasyonu, nanoparçacık miktarı ve uygun pH olarak 7.0 baz alınarak yapılan deneyde temas süreleri 5, 10, 20, 30 dk olacak şekilde ayarlanarak adsorpsiyon için

etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde 5 dakika temas süresi olarak Ni ve Cu için verimin düşük olduğu, ancak temas süresinin 30 dakika olduğu anlarda metal giderimi Ni için %99.5 ve Cu için %98 olarak bulunmuştur (Sarıbuğa, 2014).

Başka bir çalışmada (Ashrafi ve ark., 2017) çalkalama süresi 25°C (oda sıcaklığında) olan Fe₃O₄@MnO₂ nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi için 0 ile 180 dakika aralığında etkileri gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada temas süresinin artışıyla birlikte Pb(II)'nin çözeltilerden uzaklaştığı görülmüştür. Temas süresinin ilk 10 dakikasında emilim hızında çok az bir değişikliğin olması işlemin dengeye ulaşabileceğini göstermiştir. Fe₃O₄@MnO₂ nanopartikülleri kullanılarak gerçekleştirilen optimum zamanın 60 dakikada elde edilebildiği görülmüştür. Deney esnasında tam dengenin sağlanması için 120 dakikanın yeterli olduğu gözlemlenmiştir (Ashrafi ve ark., 2017).

4.2. Optimum Doz Belirlemesi

Farklı 10 adet beher (25 mL) içerisine 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22 g Fe₃O₄ nanoparçacığı konularak üzerlerine 20 mL'lik nikel stok çözeltisinden eklenerek herbiri 50 dk karıştırılmıştır. Kesikli deney işleminin sonlanmasının ardından Fe₃O₄ nanoparçacığı ayrılmış ve sıvıda kalan nikel konsantrasyonları belirlenmiştir. Deneysel çalışma neticesinde elde edilen giderimin en yüksek olduğu doz miktarı 8 g/L olduğu görülmüştür. Yapılan okumalar neticesinde Şekil 3.2'de verilen grafik elde edilmiş ve optimum doz olarak 8 g/L belirlenmiştir. Belirlenen doz miktarında (8 g/L), Fe₃O₄ nanoparçacığı ile %90 nikel giderim verimi sağlanmıştır, sonrasında %94-95 değerlerine yükselmiş ve 11 g/L dozunda %95 değerine ulaşmıştır. Yaklaşık %4-5'lik bir giderim artışı için 3 kat daha fazla nanoparçacık dozlaması yapılması ekonomik açıdan bakıldığında ve gerekli değerlendirme yapılarak yapılan çalışma için en uygun doz 8 g/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Demir oksit nanoparçacığı dozuna karşı nikel giderim verimi ve kapasite değişimi (pH: 7, karıştırma hızı: 225 rpm, başlangıç nikel konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 50 dk)

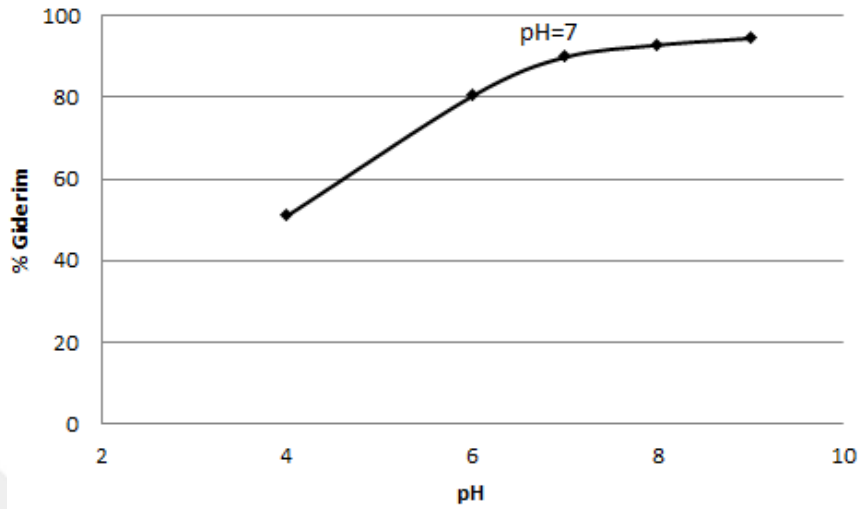
(Sarıbuğa, 2014) tarafından yapılan çalışmada 10, 20 ve 30 mg nanopartikül kullanılarak adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Ni ve Cu için 30 mg nanopartikül miktarı kullanılarak, %99,3 ve %98 giderim sağlanmıştır. Kullanılacak nanopartikül miktarı 30 mg olarak baz alınmıştır.

Başka bir çalışmada (Ashrafi ve ark., 2017) adsorpsiyon kapasitesi ve giderim etkinliği üzerindeki etkisini farklı dozlarda nanopartiküller kullanılarak araştırılmıştır. Pb(II) ağır metalinin gideriminde adsorban miktarı 0.1-2 g/L aralığında kullanılarak giderim verimi %26.97'den %96.08'e yükseltilmiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon kapasitesi bu aralıkta adsorban dozu ile 269.7'den 48.04 mg/g'a düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni olarak, iyonların adsorpsiyon dozunu arttırmak aktif bölgelerin doyması için yeterli olmamasından kaynaklandığı görülmüştür.

4.3. Optimum pH'nın Belirlenmesi

Belirlenen optimum dozda Fe₃O₄ ilave edilen beherlerin başlangıç pH değerleri 0.1 N NaOH ve 0.1 N HCl çözeltileri kullanılarak 4-9 aralığında değiştirilmiştir. Belirlenen optimum süre karışım sağlandıktan sonra spektrofotometrede nikel okumaları gerçekleştirilmiştir. Yer fıstığı yağı ile kaplanan manyetik nanoparçacık için, pH 4'den 9'e yükselirken verim kademeli olarak artar iken, pH 8'den yüksek olduğunda sulu çözeltide Fe₃O₄ çözeltisinin adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. En uygun pH olarak %93 nikel gideriminin sağlandığı değer olan pH 8 seçilmiştir. Şekil 4.3'de verilen giderim yüzdeleri elde edilmiştir. pH değerinin 9'a yükseltilmesi %1 kadar bir giderim

artışı sağlamıştır, ancak sarf edilen baz miktarını düşünlüdüğü zaman pH 8 değerin tercih edilmesi daha ekonomik ve çevreci olduğu için uygun görülmüştür.



Şekil 4.3: Demir oksit nanoparçacıklarının farklı başlangıç pH değerlerine karşı nikel giderim veriminin değışimi (Karıştırma hızı: 225 rpm, başlangıç nikel konsantrasyonu: 25 mg/L, temas süresi: 50 dk, doz: 8 g/L)

pH, metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir faktördür. Adsorban yüzeyindeki iyon adsorpsiyon miktarı, çözeltinin pH'ı tarafından kontrol edilen adsorban yüzey yükü ile belirlenir (Ghodsbin ve ark., 2014). Zeytinyağındaki oleik asit gibi yağ asitlerinin varlığı nedeniyle, adsorpsiyon özellikleri:

$M-OH + HOL \rightarrow M-OH \cdots HOL \rightarrow M-OL + H_2O$ moleküler mekanizmadan etkilenir. HOL oleik asittir, M-OH, kimyasal olarak emilmiş hidroksil içeren bir mineral yüzey alanıdır ve M-OL kimyasal olarak oleik asit içeren bir mineral yüzey alanıdır. Maksimum adsorpsiyon, manyetitin PZC değeri (Emici yüzeyin sıfır yük noktası (PZC) emici yüzeyindeki elektrik yük yoğunluğunun sıfıra eşit olduğu bir durumu tarif eder) yakınında bir pH değeriinde olacaktır. Bu nedenle, optimum pH'nin 7 olması şartıcı değildir. Çözeltinin asiditesi, NaOH ve/veya HCl'nin artırılması ile kontrol edilmiştir. Sonuçlara göre, optimum pH 7 olarak seçilmiştir (Es'haghi ve ark., 2016).

Baseri ve arkadaşları (Baseri ve Tizro, 2017) tarafından yapılan çalışmada Ni(II) iyonları, manyetik nano-adsorbanların yüzeyinde pH aralığını 2-12 aralığında olduğunu gözlemlemiştir. Çözelti verimliliğinin pH'ına bağlı olup çözeltinin başlangıç pH'ındaki bir artış ile adsorpsiyon kapasitesi ve uzaklaştırma verimliliğinin arttırıldığı gözlenmiştir. Ni(II) iyonlarının atık sudan yaklaşık %96'sının uzaklaştırılması daha yüksek pH'da elde edildiği görülmüştür. En yüksek verim pH 8'de elde edilmiştir. pH 8'in Ni(II) 'nin giderimi için en iyi pH olduğu görülmüştür. Metal iyonlarının düşük

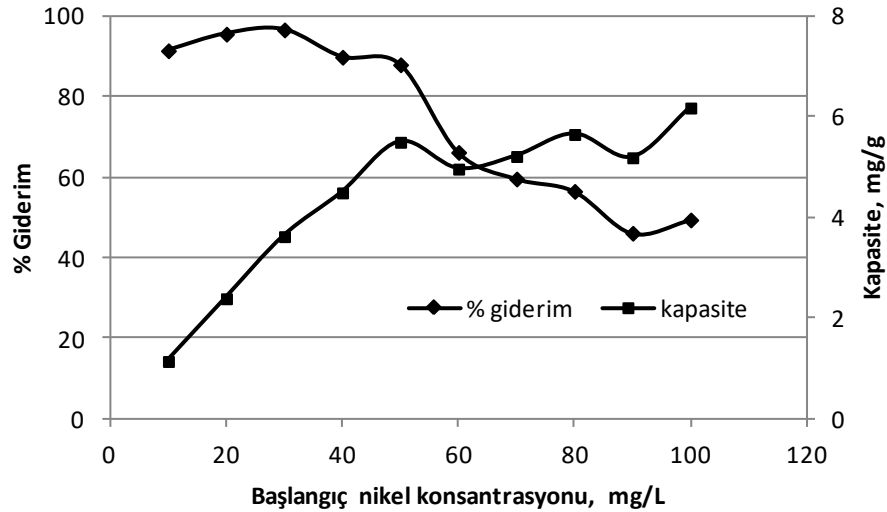
pH'da bastırılmış adsorpsiyonu, asit muamelesinin bu nano-adsorbanları yeniden üretmek için olası ve kullanışlı bir yöntem olduğu anlamına gelmektedir.

(Panneerselvam ve ark., 2011) tarafından süspansiyon ortamının pH'sının nikel uzaklaştırılması üzerindeki etkisi, farklı pH değerlerinde denge adsorpsiyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. pH'ın Ni(II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, 2-7 pH aralığında incelenmiştir. Dozaj, karıştırma hızı, temas süresi ve sıcaklık gibi tüm değişkenler sabit tutulmuştur. Çay atığı emilimi olan manyetik nanoparçacık için, pH 2'den 4'e yükselirken alım verimi kademeli olarak arttığı görülmüştür. pH 4'ten sonra adsorpsiyon kapasitesini sabit tutarak ve Ni(II) 'nin Ni(OH)₂ olarak çökmesi gerçekleşerek Ni(II) iyonlarının alımı gözlenmiştir. Dolayısıyla, Ni(II) 'nin giderilmesi için optimum pH aralığının 4 olduğu bulunmuştur.

Düşük pH değerlerinde adsorban yüzeyi H⁺ iyonları ile zenginleşmekte ve dolayısıyla pozitif yüklü Ni(II) iyonlarının adsorban madde üzerinde tutulabilmesi zorlaşmaktadır (Nithya et.al, 2017).

4.4. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin Belirlenmesi

Önceki aşamalarda gerçekleştirilen kesikli reaktör çalışmalarında çözelti için başlangıç nikel konsantrasyonu 25 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmanın bu kısmında başlangıç konsantrasyonu olarak sırasıyla; 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mg/L olarak ayarlanmış ve 8 g/L Fe₃O₄ eklenerek 225 rpm hızında 50 dk karıştırılmıştır. 10-100 mg/L aralığında başlangıç nikel konsantrasyonlarında nikel giderim verimleri elde edilmiş (Şekil 4.4), kapasite değeri 10 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonunda 1.14 mg/g iken, 100 mg/L'de 6.18 mg/g değerine kadar yükselmiştir. En yüksek nikel giderim verimi 30 mg/L başlangıç nikel konsantrasyonu için %96,6 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4: Demir oksit nanoparçacıklarının farklı başlangıç nikel konsantrasyonlarına karşı nikel giderim verimi ve kapasite değişimi (Karıştırma hızı: 225 rpm, temas süresi: 50 dk, doz: 8 g/L, pH: 8)

Düşük nikel konsantrasyonlarında malzemedeki adsorplama bölgeleri ve spesifik yüzey daha çekici özelliktedir, bu nedenle giderim verimliliği yüksek olacaktır. Daha yüksek nikel konsantrasyonlarında ise adsorplama bölgelerini doymun hale gelmesi nedeniyle giderim verimliliği de düşecektir ((Es'haghi ve ark., 2016).

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Yer fıstığı yağı ile kaplanan demir oksit nanoparçacıklarıyla gerçekleştirilen nikel giderimi üzerine adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Ortamdaki nikelin oda sıcaklığında (25°C), dengedeki çözelti içinde kalan kirletici miktarı değişimini 225 rpm sabit karıştırma hızında çalıştırılan karıştırıcı ile belirlenmiştir. Bu deneyden elde edilen denge eğrileri ile iki farklı izoterm olan, Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır.

4.5.1. Langmuir İzotermi

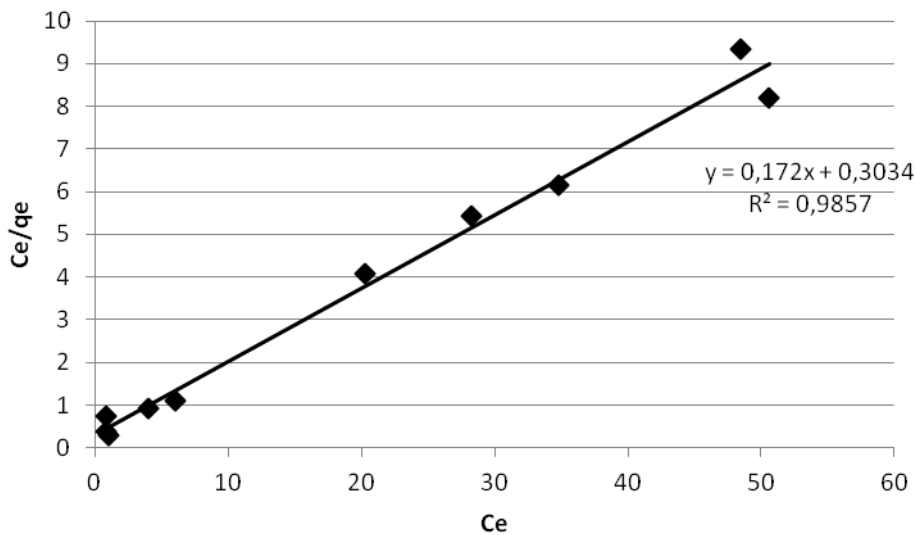
Fe_3O_4 'e farklı derişimlerde nikel iyonlarının adsorpsiyonu ile elde edilen deneysel verilere Langmuir izoterm denklemi uygulanmıştır. Bu izotermde yüzey kısmında adsorplanan moleküller tek tabaka olarak adsorplandığı ve yüzeyde oluşan tabakanın tüm yüzeyi kaplamadığı gözlemlenmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

Bu denklem gerekli düzeltmeler yapıp dorusallaştırılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Yukarıdaki denklemde adsorpsiyon sabiti(K_L) hesaplanır. Şekil 4.5 C_e ile C_e/q_e verileri kullanılarak çizilen grafiği vermektedir.



Şekil 4.5: Demir oksit nanoparçacıklarının nikel adsorpsiyonu için Langmuir izotermi grafiği.

Grafikte, Fe_3O_4 'e ait, nikel için teorik adsorpsiyon kapasitesi ise 5.81 mg/g'dır. Langmuir sabiti 0.567 L/mg'dır. İzoterm verileri, kabul edilen sınırlar içerisindeydir.

4.5.2. Freundlich İzotermi

Bu izotermde, adsorplanan belirli miktardaki adsorban ile adsorplanan madde miktarının ilk olarak hızlı bir şekilde artıp sonrasında adsorbanda meydana gelen doygunluğa ulaşmasıyla artışta meydana gelecek yavaşlama esasına dayanmaktadır. Freundlich izoterminde adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F * C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

Burada;

q_e ; birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m ; adsorban miktarı (g),

x ; m kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarı,

C_e ; adsorpsiyon sonrasında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (m/L),

K_F ; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

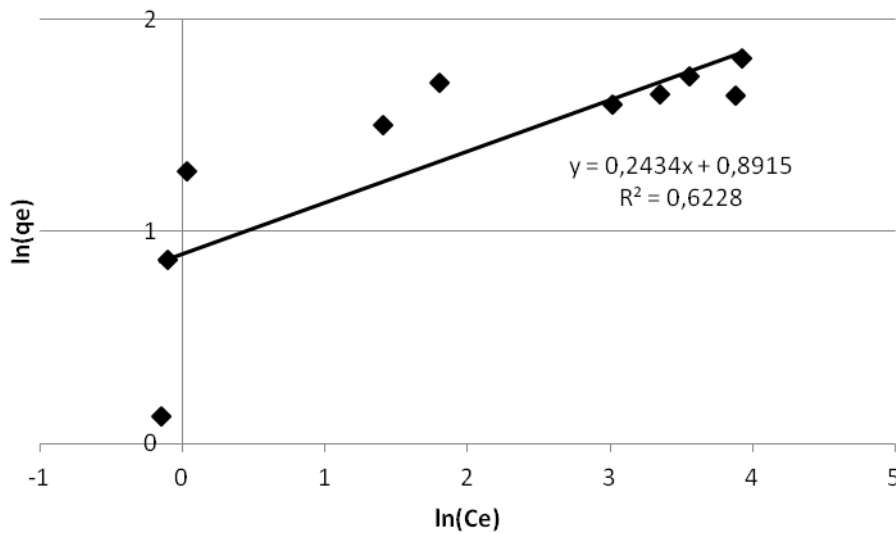
n ; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğudur.

Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi(K_F) ve adsorpsiyon yoğunluğu(n) yalılan her deney için farklı değerlerdedir. Freundlich sabitleri olarak bilinirler. Freundlich izoterminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale gelerek aşağıdaki eşitliğe ulaşılır

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Bu denklemlerle elde edilen grafikten Freundlich sabitleri bulunur, grafikteki doğrunun y eksenini kestiği nokta ile $\log K_F$ ve eğimini($1/n$) verir. Eğim heterojenite faktördür, 0-1 aralığında değer alır. Yüzeyin heterojenliğine göre $1/n$ (eğim) değer olarak sıfıra daha yakın olur. Bu izoterlerin ikisini karşılaştıracak olursak, adsorpsiyonda Freundlich izoterminin Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Fe_3O_4 'ün nikel iyonlarını adsorpsiyonunda Freundlich izoterminin uygunluğu incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Demir oksit nanoparçacıklarının nikel adsorpsiyonu için Freundlich izoterminin grafiği.

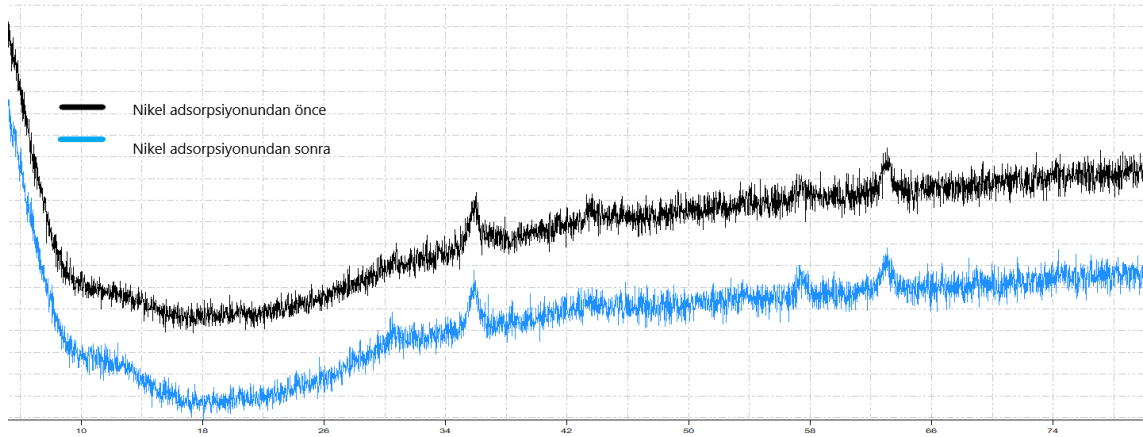
Grafikten elde edilen verilere göre K_F değeri 7.79 olarak hesaplanmıştır. $1/n$ değeri ise 0.2434'dir. İzoterm katsayısı ise 4.1084'dür. İzoterm katsayısı Langmuir izotermine göre yüksektir ve parçacıklar oldukça heterojen özellik göstermektedir.

Farklı başlangıç konsantrasyon değerleriyle elde edilen izoterm sabitleri. R^2 değerleri bakımından kıyaslandığı vakit genel olarak metal iyonu izoterm içinde Langmuir İzotermine daha çok uygunluk gösterdiği görülmektedir. Nikel adsorpsiyonu, sulu çözeltideki başlangıç Ni(II) iyonlarının konsantrasyonundan önemli ölçüde etkilenir. Bu çalışmada, Ni(II) iyonları konsantrasyonu 25 mg/L iken, adsorban dozu 8 g/L, pH 8 ve temas süresi 50 dakika olarak belirlenmiştir. Bu nanoadsorbent üretiminin verimli bir adsorban olarak kullanılmak üzere ölçeklendirilebileceği ve endüstrilerde üretilebileceği açık bir şekilde gözlemlenmiştir.

4.6. Fe₃O₄ Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

4.6.1. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının XRD spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

X-ışını kırınımı (XRD), kristal yapıdaki malzemelerin karakterize edilmesi için güçlü ve tahribatsız bir tekniktir. XRD analizindeki desenler, tozların nano boyutta olduğunu ve kimyasal yolla hazırlanan demir oksit nanoparçacıklarının kristal olduğunu ortaya koymaktadır. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış nanoparçacığın yapısı nikel adsorpsiyonundan önce ve sonrasında XRD çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.7'de sentezlenmiş olan Fe₃O₄ taneciklerine ait XRD spektrumları verilmektedir. Şekil 4.8'de sentezlenmiş olan Fe₃O₄ taneciklerine ait XRD spektrumları verilmektedir. Her iki spektrumda da en keskin pikler sırasıyla 35.94° ve 35.88° derecelerinde elde edilmiştir.

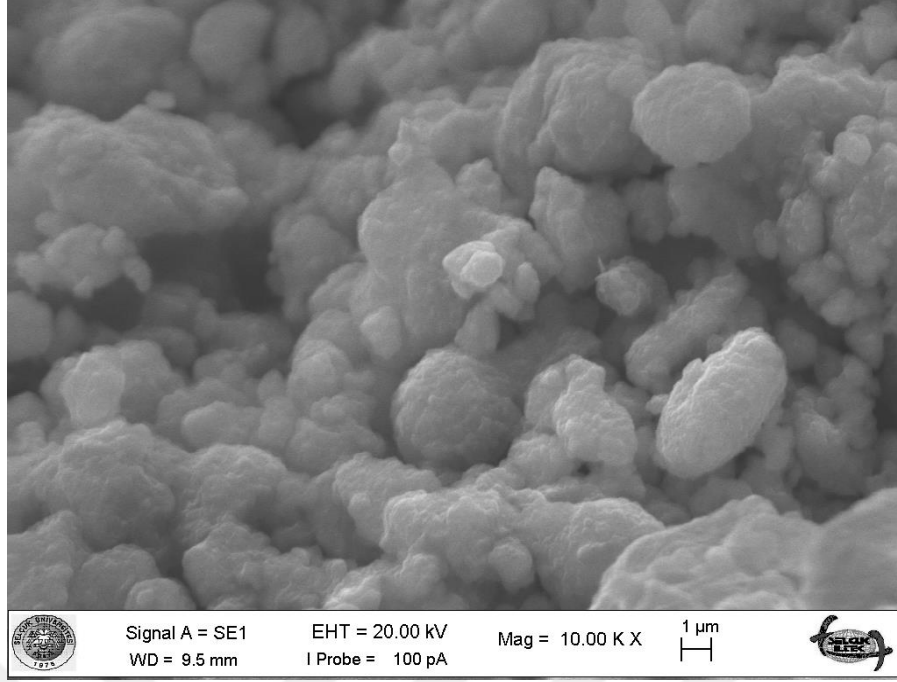


Şekil 4.7. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikülüne ait XRD spektrumu (siyah), yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikülünün nikel adsorpladıktan sonraki XRD spektrumu (mavi)

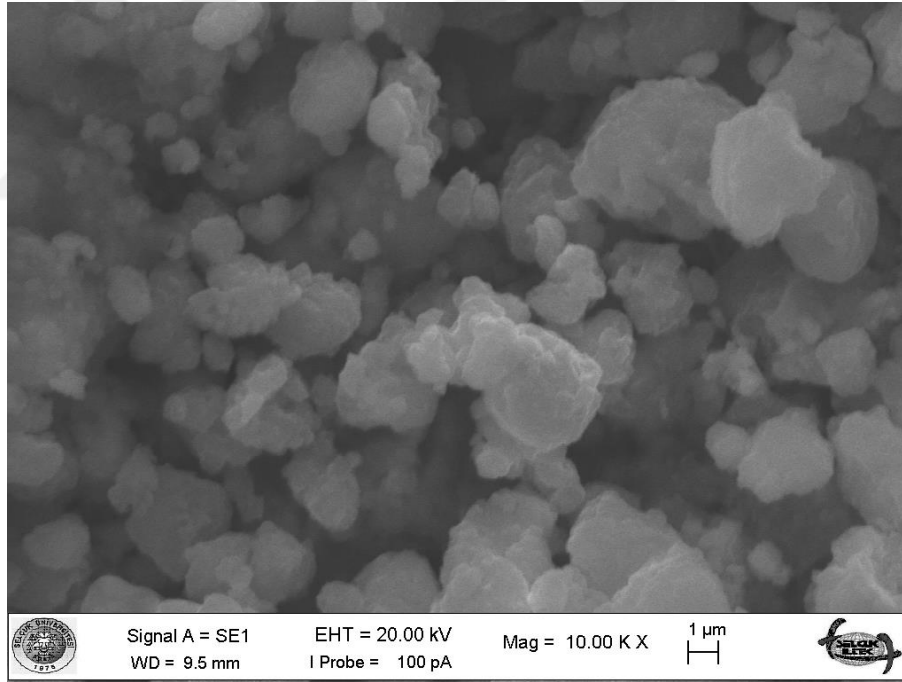
35.5° açısında elde edilen pik manyetite ait olan altı karakteristik pikten birisidir (Lan ve ark., 2007);(Palanisamy ve ark., 2013b);(Gautam ve ark., 2015). Şekil 4.7’de görülen en yüksek tepe noktaları sırasıyla 35.94° ve 35.88° açılarında elde edilmiştir ve spinel yapıda Fe_3O_4 oluşumunu göstermektedir. Diğer karakteristik Fe_3O_4 pikleri gözükmez iken bu açıdaki pik maksimumda görünmektedir. Bunun sebebi, numunenin belli tek bir düzlemde yoğun olarak bulunması ve şiddetin geriye kalan beş adet diğer pikleri bastırmasından kaynaklanıyor olabilir. Ni bağlandıktan sonra spektrumda maksimum pik şiddetinde bir miktar düşme gözlemlenmiştir (Gautam ve ark., 2015).

4.6.2. Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin SEM yöntemi ile incelenmesi

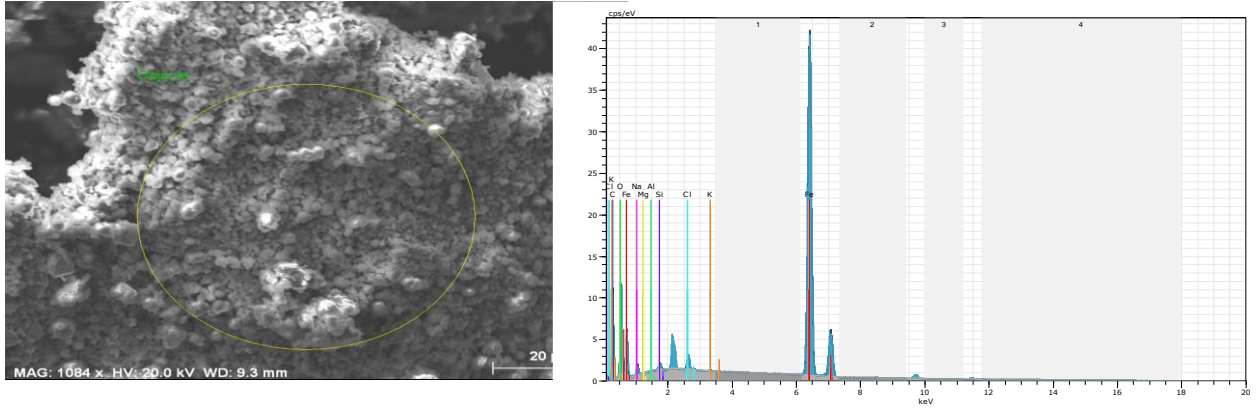
Yeşil yöntemle sentezlenen Fe_3O_4 nanotaneçiklerinin morfolojik yapısı SEM yöntemi kullanılarak incelenmiştir, yapısındaki elementler ise EDX yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir. Şekil 4.8 ve 4.9’da yer fıstığı yağı ile kaplanmış nanoparçacığın nikel adsorpsiyonundan sırasıyla öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11 ise adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki EDX analiz sonuçlarını içermektedir. Tablo 4.3 ve 4.4 EDX analizi sonucu belirlenen element yüzdelere göstermektedir. Şekil 4.8 ve 4.9 incelendiğinde üretilen nanoparçacığın düzensiz küresel ve oval bir morfolojik yapıya sahip olduğu ve kısmen agregasyon oluştuğu gözlemlenmiştir.



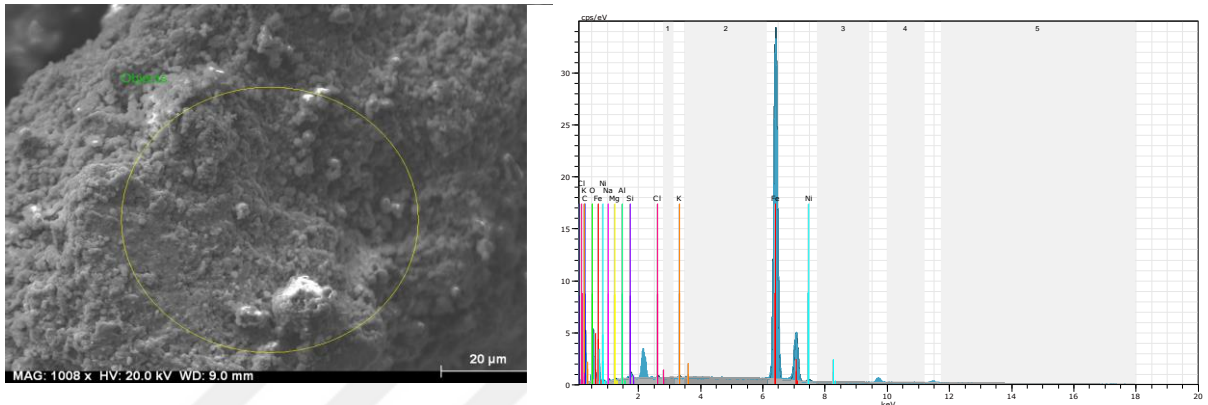
Şekil 4.8. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄ nanopartikülüne ait SEM görüntüsü



Şekil 4.9. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄ nanopartikülünün nikel adsorpladıktan sonraki SEM görüntüsü



Şekil 4.10. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikülü ait EDX analizleri



Şekil 4.11. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikülün nikel adsorpladıktan sonraki EDX analizleri

Tablo 4.3. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikülün EDX analiz sonuçları

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]
Demir	K-series	54.41	69.71	38.27
Oksijen	K-series	13.38	17.14	32.85
Karbon	K-series	7.63	9.77	24.95
Klor	K-series	0.69	0.88	0.76
Sodyum	K-series	1.52	1.95	2.60
Magnezyum	K-series	0.05	0.06	0.08
Potasyum	K-series	0.07	0.08	0.07
Aluminyum	K-series	0.01	0.01	0.01
Silikon	K-series	0.30	0.39	0.42

Tablo 4.4. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanopartikülün nikel adsorpladıktan sonraki EDX analiz sonuçları

Element	Series	unn. [wt.%]	C norm. [wt.%]	C Atom. [at.%]
Demir	K-series	62.88	79.77	52.89
Oksijen	K-series	7.86	9.97	23.07
Karbon	K-series	4.91	6.22	19.19

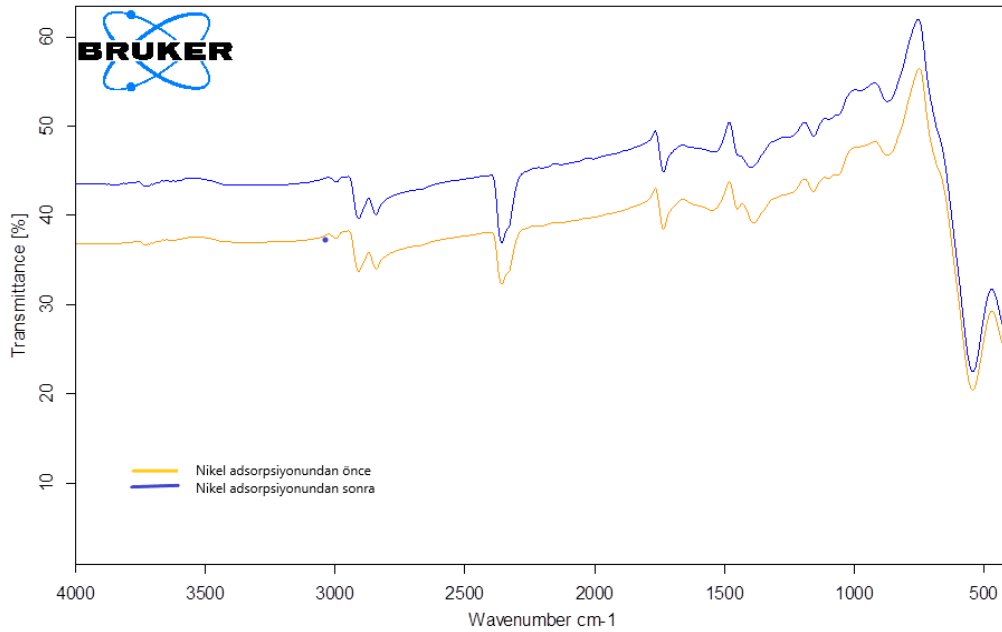
Nikel	K-series	0.77	0.97	0.61
Sodyum	K-series	0.72	0.91	1.47
Magnesium	K-series	0.42	0.53	0.80
Potasyum	K-series	0.20	0.26	0.24
Aluminyum	K-series	0.16	0.20	0.28
Silikon	K-series	0.66	0.84	1.10
Klor	K-series	0.26	0.33	0.34

Nikel adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki EDX grafikleri karşılaştırıldığında, demiroksit bileşiminde, azot hariç diğer bütün elementlerin nikel bağlı demiroksit bileşiminde de bulunduğu görülmektedir. Nikel adsorplanmış nanoparçacıkta, bağlanmamış olandan ayrı olarak magnezyum ve aliminyum oluşumu gözlenmiştir. EDX analiz grafikleri incelendiğinde demir oluşumunu gösteren C, O ve Fe pikleri formunda görünür. Piklerin C ve O olduğu görülmüştür, bu durum polifenol gruplarından ve yer fıstığı yağı ekstraktındaki karbon ve oksijen içeren moleküllerden kaynaklandığı görülmüştür.

Daha önce yapılan çalışmalarda (Kuang ve ark., 2013);(Vázquez ve ark., 2008), kimyasal olarak sentezlenmiş Fe NP'lerle karşılaştırıldığında, yeşil sentezlenmiş nanopartiküllerde, daha az miktarda agrega olduğu görülmüştür, bunun bağlı olarak görev yapan bitki özütlerinde polifenollerin veya antioksidanların varlığından kaynaklandığı görülmüştür. Buna göre, hem yeşil çay hem de okalipütüs yaprakları yüksek antioksidan kapasiteye sahip, metal nanopartiküllerin sentezi için uygun adaylar olarak hizmet edebilir. Yine bu çalışmalarda NO₃-N çözültisi ile reaksiyona girdikten sonra, bazı topaklanmalar ve Fe NP'lerin boyutlarında hafif bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, ayrı ayrı nanoparçacıkların morfolojisi, NO₃-N'nin uzaklaştırılmasının muhtemelen adsorpsiyon işlemine egemen olduğunu belirten ancak çok az değiştiğini, bazı redoks reaksiyonlarının da kaydedildiği görülmüştür. Sentezlenen Fe NP'lerin kompozisyonunu daha iyi anlamak için, GT-Fe ve EL-Fe NP'lerin lokalize temel bilgileri EDS tarafından belirlenmiştir. C ve O sinyalleri çoğunlukla polifenol gruplarından ve bitki ekstraktlarından C, O içeren moleküllerden kaynaklanmaktadır (Kuang ve ark., 2013);(Vázquez ve ark., 2008).

4.6.3. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının FT-IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Sentezlenen yer fıstığı yağı ile kaplanmış demir oksit nanoparçacıklarının nikel adsorpsiyonundan öncesinde ve sonrasındaki spektroskopik karakterizasyonları tanımlamak için FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.11'de nanoparçacıklara ait FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.11. a) Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄'e ait FT-IR grafiği, **b)** Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄'ün nikel adsorpsiyonu sonrasına ait FTIR grafiği

Fe₃O₄'e ait grafikte (a) verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, 543.28 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler Fe-O bağlarını göstermektedir (Cornell ve Schwertmann, 2003). C-O bağlarının 1387.05 cm⁻¹'de (Huang ve ark., 2006), C=O çift bağlarının 1734.12 cm⁻¹'de (Ahn ve ark., 1994; Shafi ve ark., 2001), üçlü bağların 2357.62 cm⁻¹'de (Huang ve ark., 2006), C-H asimetrik bağlarının 2841.29 cm⁻¹ ve 2809.43 cm⁻¹'de (Durmus ve ark., 2009) olduğu düşünülmektedir. 2909.43 cm⁻¹ ise -OH titreşimini göstermektedir (Maity ve Agrawal, 2007).

Nikel bağlı Fe₃O₄'e ait grafik (b) incelendiğinde 542.54 cm⁻¹'deki pikler, demir oksit nanopartiküllerinin oluşumunu doğrulayan Fe-O titreşiminden kaynaklandığını göstermiştir (Lasheen ve ark., 2014). C-O bağlarının 1155.48 cm⁻¹'de (Tao, 1993; Gautam ve ark., 2015), C=O çift bağlarının 1734.09 cm⁻¹'de (Baseri ve Tizro, 2017), ikili bağların 2357.52 cm⁻¹'de (Zhang ve ark., 2006), C-H asimetrik bağlarının 2842.07

cm^{-1} ve 2909.91 cm^{-1} 'de (Drake ve ark., 1995; Durmus ve ark., 2009) olduğu gözlenmiştir.

Bazı karboksil gruplarının üst üste binmesi, K vitamini, E vitamini, peroksitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, polifenoller gibi yağdaki bileşiklerin emilimi ile ilgilidir (Palanisamy ve ark., 2013b).

Sentezlenen Fe_3O_4 'e ait karakteristik piklerinin polimer yapıda görülmesi, söz konusu bileşiğin Ni uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Manyetik özellikte olduğundan, iskelet titreşimleri bölgesinde kuvvetli pikler oluşturmuştur (Yang ve ark., 2010).

Fe-O piklerine karşılık gelen $550\text{-}630 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki bölge olduğu görüldü (Es'haghi ve ark., 2016). 882 cm^{-1} - 1366 cm^{-1} bölgesinde gözlenen diğer tepe noktaları, yağlarda bulunan ilave bileşiklerden (Polifenoller, Peroksitler, Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), K vitamini ve E vitamini) kaynaklanmaktadır (Palanisamy ve ark., 2013b).

4.6.4. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının BET yüzey alanının incelenmesi

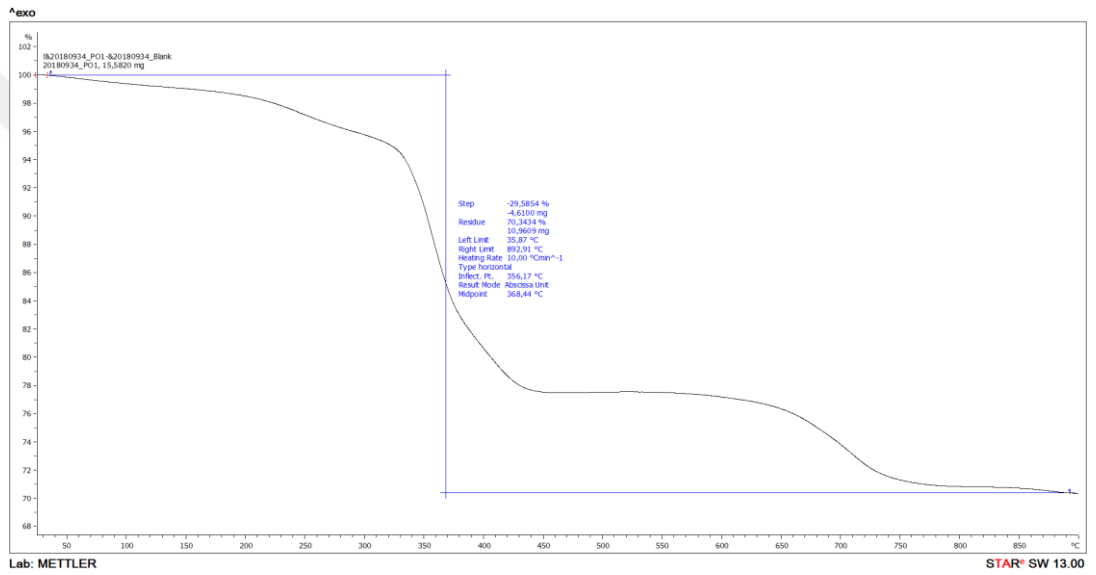
BET, toz ya da katı örneklerde fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılarak yüzey alanı ölçümlerinin makro, mezo ve mikro gözenek boyutlarında yapılmasını ve bu gözenek boyut dağılımlarının yüksek çözünürlük ve düşük basınçlarda tespit edilmesini sağlayan yöntemdir.

Yapılan BET analizinde, üretilen yer fıstığı yağı ile kaplı Fe_3O_4 malzemesine ait dış yüzey alanı $63.3726 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. BJH yöntemine göre malzeme adsorpsiyon gözenek hacmi $0.134848 \text{ cm}^3/\text{g}$, desorpsiyon gözenek hacmi $0.135996 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve ortalama gözenek çapı 18.6721 nm olarak belirlenmiştir.

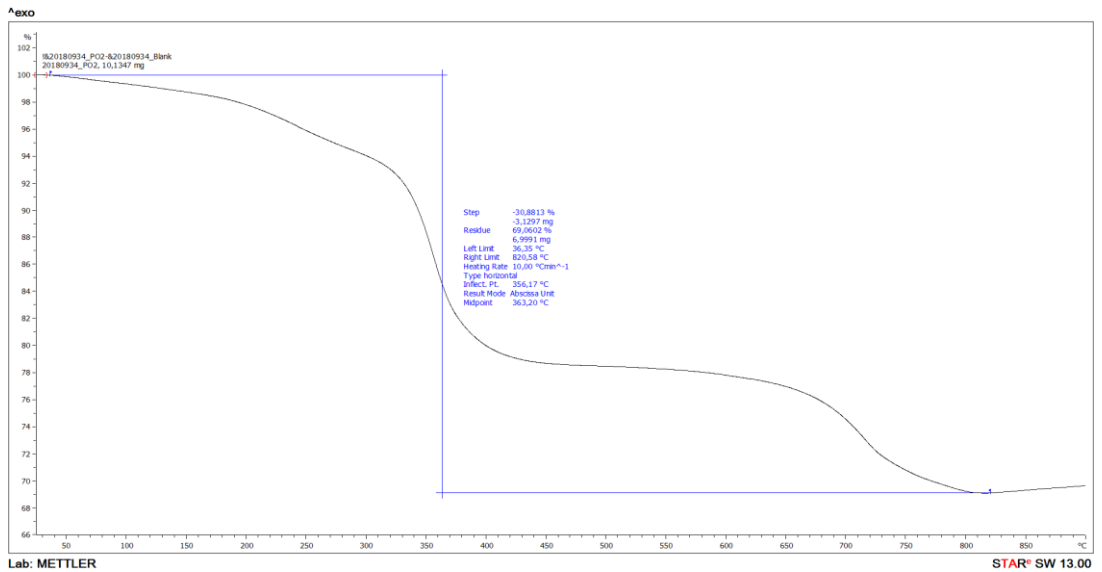
Lasheen ve arkadaşları (Lasheen ve ark., 2014) tarafından manyetit nanoparçacık BET yüzey alanı $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışmada (Panneerselvam ve ark., 2011) hem modifiye edilmemiş çay atığının (TW) hem de değiştirilmiş çay atığı numunelerinin BET yüzey alanları belirlenmiştir. Ana çay atığı (TW) ve manyetik nanopartikül emdirilmiş çay atığı (Fe_3O_4 – TW) yüzey alanlarının sırasıyla 22.3 ve $27.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu görülmüştür.

4.6.5. Fe₃O₄ nanoparçacıklarının TGA yöntemi ile incelenmesi

TGA, incelenecek materyale ait kütlelerin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin dinamik olarak ölçülmesine dayanmakta; bir materyalin doğrusal hızda sabit şekilde dururken ısıtılması ile ağırlığının sürekli ölçülmesi ile yapılmaktadır. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄ nanoparçacıklarının nikel adsorpsiyonundan önce ve sonrasındaki TG analiz grafikleri sırasıyla Şekil 4.12 ve 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄'e ait TGA grafiği



Şekil 4.13. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe₃O₄'ün nikel adsorpsiyonundan sonra ait TGA grafiği

Şekildeki grafik incelendiğinde, Fe_3O_4 bileşiminde dekompozisyonla ara fazlar oluşumu ve bozunma sonucu kütlede oldukça büyük bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum malzemenin termal dayanımının yüksek olduğunu göstermektedir. Yer fıstığı yağı ile kaplanmış Fe_3O_4 nanoparçacığının 25-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen analiz sonucunda kütle kaybı %29.66 iken, nikel adsorplama işleminden sonra bu değer sadece %30.94 değerine yükselmiştir.

25–200°C sıcaklık aralığında ilk ağırlık kaybı, manyetik nanopartiküllerin yüzeyinde adsorbe edilmiş su moleküllerinin ve etanolün buharlaşmasına karşılık gelmektedir. 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklar, manyetitin maghemite veya wustite indirgenmesi yoluyla faz transferinden dolayı termal bozulmaya gerçekleştiği düşünülmektedir (Gautam ve ark., 2015).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında birlikte çöktürme metodu uygulanarak Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sentezlenmesi ve yeşil kimya prensiplerine uygun olarak kimyasal madde yerine bitki özütü kullanılarak stabilizasyonunun yapılması sağlanmıştır. Elde edilen yer fıstığı yağı ile kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklarının suların ağır metal giderimine ortam şartlarının etkileri incelenmiştir.

Kesikli reaktör çalışmalarıyla optimum adsorpsiyon koşulları tespit edilmiştir. Bu işlemlerle optimum adsorpsiyon süre, doz, pH, başlangıç konsantrasyonu koşulları gibi parametreler değiştirilerek belirlenmiştir. Buna göre; süre olarak 50. dk, nanoparçacık dozu 8 g/L, pH 8.0, başlangıç nikel konsantrasyonu olarak 30 mg/L optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda uygulanan izoterm sonucuyla nikel giderimi %96.6 düzeyinde bulunmuştur.

Nanoparçacığın yapısal özelliklerinin aydınlatılabilmesi için karakterizasyon çalışmaları XRD, SEM-EDX, FT-IR, TGA, BET analizleri ile yapılmıştır. XRD analizinde sentezlenen demiroksit taneciklerinin difraksiyon (kırınım) piklerinin tetragonal (kristal) yapısı Fe_3O_4 tetragonal yapısıyla uyumlu olduğu görülmektedir. Ortamda Ni oranı olarak bir artış olduğunda piklerin bir miktar sönümlendiği görülmüştür. SEM analizlerine bakıldığında morfolojik yapı olarak düzensiz oval ve küresel parçacıklar gözlemlenmiştir. EDX analiz sonuçları göstermiştir ki nanoparçacığa ait EDX grafikleri karşılaştırıldığında, demir oluşumunu gösteren C, O ve Fe pikleri görülmüştür. C ve O piklerinin yer fıstığı yağından kaynaklı polifenol gruplarından ve karbon ve oksijen içeren moleküllerden kaynaklandığı görülmüştür. FT-IR analizinde, 543.28 cm^{-1} 'deki pikler, demir oksit nanopartiküllerinin oluşumunu doğrulayan Fe-O titreşiminden kaynaklandığını gösterdi. Manyetik nanopartiküllerin -OH FTIR analizleri karboksilik grubunun partikül yüzeyine kovalent bağlandığını göstermiştir. Bazı karboksil gruplarının üst üste binmesi, K vitamini, E vitamini, peroksitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, polifenoller gibi yağdaki bileşiklerin emilimi ile ilgilidir. Sentezlenen Fe_3O_4 'e ait karakteristik piklerinin polimer yapıda görülmesi, söz konusu bileşiğin Ni uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini göstermektedir. Manyetik özellikte olduğundan, iskelet titreşimleri bölgesinde kuvvetli pikler oluşturmuştur.

Bu tez çalışmasında nanoparçacıkların üretimi esnasında ve arıtımda kullanımı sonrasında sebep olabileceği çevresel problemleri en aza indirmek için yeşil sentez yöntemlerinden birisi çalışılmıştır. Yeşil sentezlenmiş nanoparçacığın sadece sulardaki nikel giderimi ile ilgili davranışı tespit edilmiş ve oldukça yüksek bir giderim oranı bulunmuştur. Bu çalışmanın devamında, daha küçük boyutta tanecikler sentezlenerek, daha düşük dozlarda efektif çalışabilecek materyaller üretilebilir veya bu materyalin sudaki farklı kirleticilerin gideriminde etkinliği de incelenebilir. Bitkisel yağların dezenfeksiyon etkileri de göz önüne alındığında sulara dezenfeksiyona katkı sağlayabilecek ve manyetik özelliğinden dolayı işlevini tamamladıktan sonra kolaylıkla sudan ayrılacak materyallerin kullanımına da bu çalışmanın sonuçları katkı sağlayabilecektir.



KAYNAKLAR

- Ahn, S. J., Son, D. H. ve Kim, K., 1994, Self-assembled and Langmuir—Blodgett stearic acid monolayers on silver: a comparative reflection—absorption Fourier transform infrared spectroscopic study, *Journal of Molecular Structure*, 324 (3), 223-231.
- Ali, I., Peng, C., Naz, I., Khan, Z. M., Sultan, M., Islam, T. ve Abbasi, I. A., 2017, Phyto-genic magnetic nanoparticles for wastewater treatment: a review, *RSC Advances*, 7 (64), 40158-40178.
- Ashrafi, A., Rahbar-Kelishami, A. ve Shayesteh, H., 2017, Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of Pb (II) by Fe₃O₄@ MnO₂ core-shell magnetic nanoparticles: synthesis and characterization, kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Structure*, 1147, 40-47.
- babu Maddinedi, S., Mandal, B. K. ve Maddili, S. K. J. J. o. P., 2017, Biofabrication of size controllable silver nanoparticles—a green approach, *Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology*, 167, 236-241.
- 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 Environmental Protection*, 109, 465-477.
- Beattie, I. R. ve Haverkamp, R. G. J. M., 2011, Silver and gold nanoparticles in plants: sites for the reduction to metal, 3 (6), 628-632.
- Berk, S., Akkurt, İbrahim 2012, Nanopartikül: Geleceğin korkulu rüyası, *Tuberk Toraks*, 60 (2), 180-184.
- Brame, J. ve Griggs, C., 2016, Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Standard Operating Procedure Series: SOP-C, *US Army Engineer Research and Development Center-Environmental Laboratory*
- Broomberg, J., Gelinias, S., Finch, J. A. ve Xu, Z., 1999, Review of magnetic carrier technologies for metal ion removal, *Physical Separation in Science Engineering*, 9 (3), 169-188.
- Bull, E., Madani, S. Y., Sheth, R., Seifalian, A., Green, M. ve Seifalian, A. M., 2014, Stem cell tracking using iron oxide nanoparticles, *International journal of nanomedicine*, 9, 1641.
- Buzea, C., Pacheco, I. I. ve Robbie, K., 2007, Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity, *Biointerphases*, 2 (4), MR17-MR71.
- Cheng, Z., Tan, A. L. K., Tao, Y., Shan, D., Ting, K. E. ve Yin, X. J., 2012, Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater, *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Cornell, R. M. ve Schwertmann, U., 2003, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, John Wiley & Sons, p.
- Dahl, J. A., Maddux, B. L. ve Hutchison, J. E., 2007, Toward greener nanosynthesis, *Chemical reviews*, 107 (6), 2228-2269.
- Dahlman, C., 2007, Technology, globalization, and international competitiveness: Challenges for developing countries, *Industrial development for the 21st century: Sustainable development perspectives*, 29-83.
- Drake, L. R., Lin, S., Rayson, G. D. ve Jackson, P. J., 1995, Chemical modification and metal binding studies of *Datura innoxia*, *Environmental Science Technology*, 30 (1), 110-114.
- Durmus, Z., Kavas, H., Toprak, M. S., Baykal, A., Altınçekiç, T. G., Aslan, A., Bozkurt, A. ve Coşgun, S., 2009, L-lysine coated iron oxide nanoparticles: synthesis, structural and conductivity characterization, *Journal of Alloys Compounds*, 484 (1-2), 371-376.
- Dutrow, B. L., Clark, C. M. ve Analysis, 2012, X-ray powder diffraction (XRD), *Geochemical Instrumentation*.
- Duygu, D., Baykal, T., Açıkgöz, İ. ve Yıldız, K., 2009, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy for biological studies, *Gazi University Journal of Science*, 22 (3), 117-121.
- Ehrampoush, M. H., Miria, M., Salmani, M. H. ve Mahvi, A. H., 2015, Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract, *Journal of Environmental Health Science Engineering*, 13 (1), 84.
- Erkoç, Ş., 2007, Nanobilim ve nanoteknoloji.
- Es'haghi, Z., Vafaiezhad, F. ve Hooshmand, S., 2016, Green synthesis of magnetic iron nanoparticles coated by olive oil and verifying its efficiency in extraction of nickel from environmental samples via UV-vis spectrophotometry, *Process Safety Environmental Protection*, 102, 403-409.
- Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S. K. ve Chattopadhyaya, M. C., 2015, Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles, *Journal of Molecular Liquids*, 204, 60-69.
- Gerçek, Z., 2012, Kimya'nın Yeni Rengi: Yeşil Kimya, *Yükseköğretim ve Bilim Dergisi/Journal of Higher Education Science*, 2 (1), 50-53.

- Ghodsbin, M., Mousavi, H. Z. ve Khaligh, A., 2014, Determination of trace of heavy metals in water samples by atomic spectrometry following preconcentration with soft husk of Pistachio, *European Chemical Bulletin*, 3 (4), 326-332.
- Giustini, A. J., Petryk, A. A., Cassim, S. M., Tate, J. A., Baker, I. ve Hoopes, P. J., 2010, Magnetic nanoparticle hyperthermia in cancer treatment, *Nano Life*, 1 (01n02), 17-32.
- Goutam, S. P., Saxena, G., Singh, V., Yadav, A. K., Bharagava, R. N. ve Thapa, K. B., 2018, Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 336, 386-396.
- Häfeli, U., 2004, Magnetically modulated therapeutic systems, *International journal of pharmaceuticals*, 277 (1-2), 19-24.
- Häfeli, U. O. ve Pauer, G. J., 1999, In vitro and in vivo toxicity of magnetic microspheres, *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 194 (1-3), 76-82.
- Huang, M., Wang, H. ve Yu, J., 2006, Studies of biodegradable thermoplastic amylose/kaolin composites: fabrication, characterization, and properties, *Polymer composites*, 27 (3), 309-314.
- Hudlikar, M., Joglekar, S., Dhaygude, M. ve Kodam, K., 2012, Green synthesis of TiO₂ nanoparticles by using aqueous extract of *Jatropha curcas* L. latex, *Materials Letters*, 75, 196-199.
- Hunt, G. ve Mehta, M., 2013, Nanotechnology: "Risk, Ethics and Law", Routledge, p.
- Inouye, K., Endo, R., Otsuka, Y., Miyashiro, K., Kaneko, K. ve Ishikawa, T., 1982, Oxygenation of ferrous ions in reversed micelle and reversed microemulsion, *The Journal of Physical Chemistry*, 86 (8), 1465-1469.
- Iravani, S., 2011, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, 13 (10), 2638-2650.
- Ivanković, A., Dronjić, A., Bevanda, A. M., Talić, S. ve Energy, G., 2017, Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice, *International Journal of Sustainable*, 6 (3), 39.
- Kaounides, L., Yu, H. ve Harper, T., 2007, Nanotechnology innovation and applications in textiles industry: current markets and future growth trends, *Materials Technology*, 22 (4), 209-237.
- Kohli, R., 2012, Methods for monitoring and measuring cleanliness of surfaces, In: *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Eds: Elsevier, p. 107-178.
- Kong, J., Coolahan, K. ve Mugweru, A., 2013, Manganese based magnetic nanoparticles for heavy metal detection and environmental remediation, *Analytical Methods*, 5 (19), 5128-5133.
- Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M. ve Naidu, R., 2013, Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles, *Journal of colloid*, 410, 67-73.
- Kumar, K. Y., Muralidhara, H., Nayaka, Y. A., Balasubramanyam, J. ve Hanumanthappa, H., 2013, Low-cost synthesis of metal oxide nanoparticles and their application in adsorption of commercial dye and heavy metal ion in aqueous solution, *Powder technology*, 246, 125-136.
- Lan, Q., Liu, C., Yang, F., Liu, S., Xu, J. ve Sun, D., 2007, Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions, *Journal of colloid interface science*, 310 (1), 260-269.
- Lasheen, M., El-Sherif, I., Sabry, D. Y., El-Wakeel, S. ve El-Shahat, M., 2014, Removal and recovery of Cr (VI) by magnetite nanoparticles, *Desalination Water Treatment*, 52 (34-36), 6464-6473.
- Li, Y., Ma, F., Su, X., Sun, C., Liu, J., Sun, Z. ve Hou, Y., 2012, Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction, *Catalysis Communications*, 26, 231-234.
- Lindon, J. C., Tranter, G. E. ve Koppenaal, D., 2016, *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, Academic Press, p.
- Maity, D. ve Agrawal, D., 2007, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 308 (1), 46-55.
- Manahan, S. E., 2006, Green chemistry and the ten commandments of sustainability, *ChemChar Research*, p.
- Mann, S., 1993, Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Nature*, 365 (6446), 499.
- Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. ve Kundahl, G., 2004, *The handbook of nanotechnology: Business, policy, and intellectual property law*, John Wiley & Sons, p.
- Müller, R., Steinmetz, H., Hiergeist, R. ve Gawalek, W., 2004, Magnetic particles for medical applications by glass crystallisation, *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 272, 1539-1541.
- Nalwa, H. S., 2004, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology; Volume 10*, American scientific publishers, p.
- Nanakoudis, A., 2018, What is SEM? Scanning electron microscope technology explained.

- Narayanan, K. B. ve Sakthivel, N., 2011, Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents, *Advances in colloid interface science*, 169 (2), 59-79.
- Orive, G., Hernandez, R., Gascon, A., Igartua, M. ve Pedraz, J., 2003, Survival of different cell lines in alginate-agarose microcapsules, *European journal of pharmaceutical sciences*, 18 (1), 23-30.
- Özdemir, B., 2009, Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz İle İncelenmesi, *Enerji Enstitüsü*.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., 2006, NANOTECHNOLOGY AND ITS APPLICATIONS IN TEXTILE INDUSTRY, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16 (3), 159-168.
- Palanisamy, K., Devabharathi, V. ve Sundaram, N. M., 2013a, The utility of magnetic iron oxide nanoparticles stabilized by carrier oils in removal of heavy metals from waste water, *International Journal of Research in Applied, Natural Social Sciences*, 1 (4), 15-22.
- Palanisamy, K., Meenakshi Sundaram, N., Devabharathi, V. ve Thangarasu, P., 2013b, Synthesis and characterization of olive oil mediated iron oxide nanoparticles, *Digest Journal of Nanomaterials Biostructures*, 8 (2).
- Pandian, C. J., Palanivel, R. ve Dhananasekaran, S., 2015, Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption, *Chinese journal of Chemical engineering*, 23 (8), 1307-1315.
- Panneerselvam, P., Morad, N. ve Tan, K. A., 2011, Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*, 186 (1), 160-168.
- Patil, R., Shete, P., Thorat, N., Otari, S., Barick, K., Prasad, A., Ningthoujam, R., Tiwale, B. ve Pawar, S., 2014, Non-aqueous to aqueous phase transfer of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia application, *RSC Advances*, 4 (9), 4515-4522.
- Perez, E. ve Sandgren, P., 2008, Nanotechnology in Sweden: An innovation system approach to an emerging area, VINNOVA Stockholm, p.
- Poddar, P., Gass, J., Rebar, D., Srinath, S., Srikanth, H., Morrison, S. ve Carpenter, E., 2006, Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles, *Journal of magnetism magnetic materials*, 307 (2), 227-231.
- Razavi, M., Salahinejad, E., Fahmy, M., Yazdimamaghani, M., Vashae, D. ve Tayebi, L., 2015, Green chemical and biological synthesis of nanoparticles and their biomedical applications, In: *Green Processes for Nanotechnology*, Eds: Springer, p. 207-235.
- Reddy, L. H., Arias, J. L., Nicolas, J. ve Couvreur, P., 2012, Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications, *Chemical reviews*, 112 (11), 5818-5878.
- Rikken, R. S., Nolte, R. J., Maan, J. C., van Hest, J. C., Wilson, D. A. ve Christianen, P. C., 2014, Manipulation of micro-and nanostructure motion with magnetic fields, *Soft Matter*, 10 (9), 1295-1308.
- Rosensweig, R. E., 2013, *Ferrohydrodynamics*, Courier Corporation, p.
- Saif, S., Tahir, A. ve Chen, Y., 2016, Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications, *Nanomaterials*, 6 (11), 209.
- Sarıbuğa, S., 2014, Manyetik Nanopartiküllerin Analitik İncelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Sebastian, A., Nangia, A. ve Prasad, M., 2018, A green synthetic route to phenolics fabricated magnetite nanoparticles from coconut husk extract: Implications to treat metal contaminated water and heavy metal stress in *Oryza sativa* L, *Journal of cleaner production*, 174, 355-366.
- Seyhun, N., Sürdürülebilir Bir Çevre İçin Yeşil Kimya
https://www.academia.edu/2135441/ye%C5%9Fil_kimya:
- Shafi, K. V., Ulman, A., Yan, X., Yang, N.-L., Estournès, C., White, H. ve Rafailovich, M., 2001, Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles, *Langmuir*, 17 (16), 5093-5097.
- Shin, W.-K., Cho, J., Kannan, A. G., Lee, Y.-S. ve Kim, D.-W., 2016, Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries, *Scientific reports*, 6, 26332.
- Singh, A., Sharma, M. M. ve Batra, A., 2013, Synthesis of gold nanoparticles using chick pea leaf extract using green chemistry, *Journal of Optoelectronics Biomedical Materials*, 5 (2), 27-32.
- Şahin, S., 2018, Glukoz-6-fosfat dehidrogenaz enziminin immobilizasyonu için manyetik nanopartiküllerin hazırlanması, karakterizasyonu ve optimizasyonu = Preparation, characterization and optimizat, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta*.
- Tao, Y. T., 1993, Structural comparison of self-assembled monolayers of n-alkanoic acids on the surfaces of silver, copper, and aluminum, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (10), 4350-4358.

- Tunca, E. Ü., 2015, NANOTEKNOLOJİNİN TEMELİ NANOPARTİKÜLLER VE NANOPARTİKÜLLERİN FİTOREMEDİASYON U, *J Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5 (2), 23-34.
- Ütku, B., 2010, Bazı Türk linyitlerinin ve polivinil klorür (pvc) ile karışımlarının; azot ve hava varlığında termal parçalanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi, *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*.
- Ünlü, F., 2007, Geçiş metali-fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- Vadala, M. L., Zalich, M. A., Fulks, D. B., Pierre, T. G. S., Dailey, J. P. ve Riffle, J. S., 2005, Cobalt–silica magnetic nanoparticles with functional surfaces, *Journal of Magnetism Magnetic Materials*, 293 (1), 162-170.
- Vatta, L. L., Sanderson, R. D. ve Koch, K. R., 2006, Magnetic nanoparticles: properties and potential applications, *Pure applied chemistry*, 78 (9), 1793-1801.
- Vázquez, G., Fontenla, E., Santos, J., Freire, M., González-Álvarez, J. ve Antorrena, G., 2008, Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts, *Industrial crops products*, 28 (3), 279-285.
- Wei, Y., Fang, Z., Zheng, L. ve Tsang, E. P., 2017, Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal, *Applied Surface Science*, 399, 322-329.
- Weng, X., Jin, X., Lin, J., Naidu, R. ve Chen, Z., 2016, Removal of mixed contaminants Cr (VI) and Cu (II) by green synthesized iron based nanoparticles, *Ecological Engineering*, 97, 32-39.
- Wohlfarth, E., 1980, *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*, North Holland, p.
- Xu, J., Sun, J., Wang, Y., Sheng, J., Wang, F. ve Sun, M., 2014, Application of iron magnetic nanoparticles in protein immobilization, *Molecules*, 19 (8), 11465-11486.
- Yang, K., Peng, H., Wen, Y. ve Li, N., 2010, Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 256 (10), 3093-3097.
- Zhang, L., He, R. ve Gu, H.-C., 2006, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Applied Surface Science*, 253 (5), 2611-2617.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nur Eda EVLİYAOĞULLARI
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Ağrı, 09.04.1991
Telefon : -
Faks : -
e-mail : nurevliya04@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Hayrettin Atmaca Lisesi, Merkez, Ağrı,	2009
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Çevre Müh.Böl., Konya	2016
Yüksek Lisans:	Konya Teknik Üniversitesi, Çevre Müh.ABD, Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2017-2017	A42 Çevre Laboratuvarı, Konya	Çevre Mühendisi
2018-	Öztürk Geri Dönüşüm, Bursa	Çevre Mühendisi

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Evlilyaogullari N.E., Oden M.K., Kucukcongar S., “The Removal of Chromium from Aqueous Solutions Using an Industrial Waste Material”, 7th International Conference of Ecosystems, ICE-2017, ISBN: 978-9928-4248—8-4, 49, June 2-5, 2017, Tirana, Albania.

Evlilyaogullari N.E., Oden M.K., Kucukcongar S., “The Removal of Chromium from Aqueous Solutions Using an Industrial Waste Material”, International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES), ISSN: 2224-4980, 7 (4), 671-676, 2017.

Evlilyaoğulları N.E., Küçükçongar S., Türkyılmaz M., “Yeşil Yöntemle Sentezlenmiş Manyetik Nanoparçacıkların Sucul Ortamlardan Nikel Gideriminde Kullanımı”, Ereğli International Science and Academic Congress, 82, March 9-10, 2019, Ereğli, Konya (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).