



**T. C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİLERDEN METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
FENOL VE AĞIR METAL İYON ADSORPSİYONUNDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Gamze TOPAL CANBAZ

(201492122113)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

SIVAS

OCAK 2020

Gamze TOPAL CANBAZ'ın hazırladığı ve “**BİTKİLERDEN METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE FENOL VE AĞIR METAL İYON ADSORPSİYONUNDA KULLANIMININ İNCELENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı	Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. H. Hüseyin DURMAZUÇAR Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Macid NURBAŞ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Feridun DEMİR Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Özlem Pelin CAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



*Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından **M-669** Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Gamze TOPAL CANBAZ, 2020



Ailem, Eşim Oktay ve Oğlum Toprak' a

ETİK

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

17.01.2020

GAMZE TOPAL CANBAZ

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL'e ve eş danışman hocam Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL'e çok teşekkür ederim.

Hayatımın her anında destek olan, annem Nurselin TOPAL, babam Sebahattin TOPAL, kardeşim Tuğçe GÜLSEVEN ve 1 yılını bizimle geçiren ve bu dönemi benimle paylaşan yiğenim Sarp' a çok teşekkür ederim.

Anlayış ve desteğinden dolayı eşim Araş. Gör. Dr. Oktay CANBAZ' a ve 3 yıldır hayatıma başka bir anlam yükleyen oğlum Toprak' a çok teşekkür ederim.

ÖZET

BİTKİLERDEN METAL NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ ve FENOL ve AĞIR METAL İYON ADSORPSİYONUNDA KULLANIMININ İNCELENMESİ

Gamze TOPAL CANBAZ

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL

İkinci Danışman: Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

2020, 136+xviii sayfa

Bu çalışmada yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen çinko oksit nanopartikülleri (ZnO NPs) ve ZnO NPs' nin haloysit (HNT) ve kitosan (CTS) ile kompozit halleri adsorban olarak kullanılarak, bakır (II), nikel (II) ve fenolün giderimi sentetik atıksulardan kesikli sistem ile incelenmiştir.

Bu amaçla öncelikle indirgeyici ajan olarak soğan kabuğu ekstraktı kullanılarak ZnO NPs' lerin yeşil sentez yöntemi ile üretimi sağlanmıştır. Nanopartikül sentezi için metal çözelti derişimi, metal çözeltisi: ekstrakt miktarı oranı, ortam pH' ı ve tepkime sıcaklığı gibi parametreler incelenmiştir.

Kesikli sistem deneylerinde adsorpsiyonu etkileyen pH, adsorban miktarı, temas süresi, başlangıç kirletici derişimi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. İzotermelerden elde edilen sonuçlar tüm adsorbanların Langmuir izotermine uyum sağladığını göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde sözde birinci derece kinetik modeli, sözde ikinci derece kinetik modeli, tanecik içi difüzyon modeli ve Elovich modeli incelenmiştir. Tüm adsorbanların Cu (II), Ni (II) ve fenol adsorpsiyonunda sözde ikinci derece hız denkleminde uyduğu belirlenmiştir. Cu (II), Ni (II) ve fenol adsorpsiyonu için termodinamik hesaplamalar yapılarak ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik olduğu belirlenmiştir.

Yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen ZnO NPs ayrıca halloysit ve kitosan kullanılarak elde edilen kompozit hallerinin karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM, BET, Zeta potansiyeli ve AFM ile analiz edilmiştir. Adsorbanların adsorpsiyon işleminden sonra kullanılmış adsorbanlar ise SEM ve FTIR ile analiz edilerek, kullanım öncesi ve sonrası meydana gelen değişimler yorumlanmıştır.

Sonuç olarak sentezlenen tüm adsorbanların Cu (II), Ni (II) ve fenol adsorpsiyonu için kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yeşil sentez, Metal nanopartikül, Adsorpsiyon.



ABSTRACT

METAL NANOPARTICLES SYNTHESIS BY USING PLANTS AND INVESTIGATION OF THEIR USE IN PHENOL AND HEAVY METAL ION ADSORPTION

Gamze TOPAL CANBAZ

PhD Thesis

Department of Chemistry Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ünsal AÇIKEL

Co-Supervisor: Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

2020, 136+xviii pages

In this study, zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) synthesized by green synthesis method and composites of ZnO NPs with halloysite (HNT) and chitosan (CTS) are used as adsorbent.

For this purpose, by using onion peel extract as the reducing agent, ZnO NPs were produced by green synthesis method. For nanoparticle synthesis, metal solution concentration, metal solution: extract amount ratio, ambient pH and reaction temperature were investigated.

The parameters affecting pH, adsorbent amount, contact time, initial pollutant concentration and temperature were investigated in batch system experiments. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were applied to the obtained data. The results obtained from isotherms showed that all adsorbents were compatible with Langmuir isotherm. In order to determine the adsorption kinetics, pseudo first order kinetic model, pseudo second order kinetic model, the intraparticle diffusion model and the Elovich model were examined. It was determined that all adsorbents comply with the pseudo second order equation in Cu (II), Ni (II) and phenol adsorption. ΔH , ΔS and ΔG values were calculated by using thermodynamic calculations for Cu (II), Ni (II) and phenol adsorption.

ZnO NPs synthesized by green synthesis method and the characterization of composite states obtained by using halloysite and chitosan were analyzed by FTIR, XRD, SEM, BET, Zeta potential and AFM. The adsorbents used after adsorption were analyzed by SEM and FTIR and the changes in the adsorbents before and after use were interpreted. As a result, all synthesized adsorbents can be used for Cu (II), Ni (II) and phenol adsorption. It has been determined that the adsorption system takes place by itself and is exothermic.

Key Words: Green synthesis, Metal nanoparticle, Adsorption.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	viii
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Su ve Önemi.....	3
2.2 Atık sular ve genel özellikleri	4
2.3 Ağır metaller	4
2.4 Fenol Özellikleri ve Kullanım Alanları	6
2.5 Atık su arıtım yöntemleri.....	7
2.6 Atık sulardan ağır metal giderim yöntemleri	7
2.7 Atık sulardan fenol giderim yöntemleri.....	8
2.8 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	9
2.9 Nanoteknoloji.....	10
2.9.1 Nanoteknoloji Uygulama Alanları.....	10
2.10 Nanopartiküller	12
2.10.1 Metal nanopartikül üretim yöntemleri	13
2.10.2 Yukarıdan aşağıya sentez yöntemi	14
2.10.3 Aşağıdan yukarıya sentez yöntemi	14
2.11 Metalik Nanopartikül Sentezine Biyolojik Yaklaşım.....	15
2.11.1 Mikroorganizmalar ile metalik nanopartikül sentezi.....	17
2.11.2 Mantarlar ile metalik nanopartikül sentezi	17
2.11.3 Bitkiler ile metalik nanopartikül sentezi	17
2.12 Nanopartikül Sentezini Etkileyen Parametreler.....	19
2.12.1 Sentez yöntemi.....	19
2.12.2 pH etkisi	19
2.12.3 Sıcaklık etkisi.....	19
2.12.4 Reaksiyon süresi etkisi.....	19
2.12.5 Metal çözelti derişimi ve indirgeyici ajan miktarı	19
2.13 Adsorpsiyonda Kullanılan Malzemeler	20
2.13.1 Kitosan	20
2.13.2 Halloysit.....	20
3. LİTERATÜR ÖZETİ	21
3.1 Biyopartiküller	21
3.2 Nanomalzemeler ile Giderim.....	22
4. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	25
4.1 Adsorpsiyon Verimi.....	25
4.2 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi	25
4.2.1 Langmuir izotermi	25
4.2.2 Freundlich izotermi.....	27
4.2.3 Temkin izotermi	27
4.3 Adsorpsiyon Kinetiği.....	27

4.3.1 Partikül içi difüzyon modeli (Weber Morris modeli)	28
4.3.2 Sözde (pseudo) birinci derece kinetik model	29
4.3.3 Sözde (pseudo) ikinci derece kinetik model	29
4.3.4 Elovich Kinetik Model.....	29
4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	30
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
5.1 Kullanılan Kimyasallar	32
5.2 Kesikli Sistem Deneylerinde Kullanılan Cihazlar	32
5.3 Nanopartikül Sentezi.....	33
5.3.1 Soğan kabuğu ekstraktı hazırlanması	33
5.3.2 Folin –Ciocalteu ayracı ile toplam fenoliklerin tayini	34
5.3.3 ZnO NPs sentezi	35
5.3.4 ZnO NPs –Halloysit nanopartikül sentezi	36
5.3.5 Kitosan nanopartiküllerin sentezi	36
5.3.6 ZnO NPs- Kitosan kompozitinin hazırlanması.....	36
5.4 ZnO NPs Karakterizasyonu	37
6. BULGULAR ve TARTIŞMA	38
6.2 ZnO NPs UV-Vis Spektrofotometre Sonuçları	39
6.2.1 Metal çözeltisi derişim etkisi	39
6.2.2 Ekstrakt miktarı etkisi	39
6.2.3 pH etkisi	40
6.2.4 Sıcaklık etkisi.....	41
6.3 SEM ve EDX Sonuçları	43
6.4 ZnO-HNT NPs SEM Sonuçları	44
6.5 ZnO-CTS NPs SEM Sonuçları	45
6.6 AFM Sonuçları	46
6.7 Parçacık Boyut Dağılımı (DLS) ve Zeta potansiyeli Analiz Sonuçları	47
6.8 BET Analiz Sonuçları.....	49
6.9 FT-IR Sonuçları	49
6.9.1 ZnO NPs FT-IR sonuçları.....	49
6.9.2 ZnO-HNT NPs FT-IR sonuçları	52
6.9.3 ZnO-CTS NPs FT-IR Sonuçları	54
6.10 XRD sonuçları	55
6.10.1 ZnO NPs XRD sonuçları	55
6.10.2 ZnO-HNT XRD sonuçları	56
6.10.3 ZnO-CTS XRD sonuçları	57
6.11 İzoelektrik Nokta Belirlenmesi (PZC).....	57
6.12 Cu Giderim Çalışmaları	58
6.12.1 pH etkisi ve PZC ile ilişkisi	58
6.12.2 Başlangıç kirletici derişiminin etkisi	60
6.12.3 Adsorban miktarı etkisi.....	61
6.12.4 Temas süresi etkisi.....	62
6.12.5 Sıcaklık etkisi.....	64
6.12.6 FT-IR sonuçları.....	65
6.12.7 SEM sonuçları.....	66
6.12.8 Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri.....	66
6.12.9 Kinetik sabitlerin incelenmesi	69
6.12.10 Termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	73
6.13 Ni (II) Giderim çalışmaları	75
6.13.1 pH etkisi ve PZC ile ilişkisi	75

6.13.2 Başlangıç kirletici derişiminin etkisi	76
6.13.3 Adsorban miktarı etkisi.....	77
6.13.4 Temas süresi etkisi.....	79
6.13.5 Sıcaklık etkisi.....	80
6.13.6 FT-IR sonuçları.....	81
6.13.7 SEM sonuçları.....	82
6.13.8 Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri.....	83
6.13.9 Kinetik sabitlerin incelenmesi	84
6.13.10 Termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	88
6.14 Fenol Giderim Çalışmaları.....	89
6.14.1 pH etkisi ve PZC ile ilişkisi	89
6.14.2 Başlangıç kirletici derişiminin etkisi	90
6.14.3 Adsorban miktarı etkisi.....	91
6.14.4 Temas süresi etkisi.....	92
6.14.5 Sıcaklık etkisi.....	94
6.14.6 FT-IR sonuçları.....	95
6.14.7 SEM sonuçları.....	96
6.14.8 Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri.....	96
6.14.9 Kinetik sabitlerin incelenmesi	98
6.12.10. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi.....	102
7. SONUÇLAR	104
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2 Nanoteknoloji uygulama alanları	11
Şekil 2.3 Metal nanopartikül çeşitleri ve biyoteknolojideki uygulamaları.....	13
Şekil 2.4 NP'lerin yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentezlerinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.5 Yeşil sentez ile nanopartikül üretiminin avantajları.....	16
Şekil 2.6 Nanopartikül sentezinde kullanılan bitki kısımları	17
Şekil 2.7 Nanoparçacık indirgeme mekanizması	18
Şekil 2.8 Polifenolün kimyasal yapısı	18
Şekil 2.9 Halloisit nanotüplerin SEM görüntüsü.....	20
Şekil 5.1 Kesikli sistem deney düzeneği	33
Şekil 5.2 ZnO NPs sentezi için kullanılan soğan kabukları	34
Şekil 5.3 (a) Zn(CH ₃ COO) ₂ . 2H ₂ O çözeltisi, (b) Soğan kabuğu ekstraktı, (c) ZnO NPs	35
Şekil 6.1 Soğan kabuğu ekstraktı (a), Folin-Ciocalteu ayracı eklenmiş soğan kabuğu ekstrakt karışımı (b)	38
Şekil 6.2 Gallik asit standart eğrisi.....	38
Şekil 6.3 Farklı ZnAC derişimlerinde sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri	39
Şekil 6.4 Farklı soğan kabuğu ekstraktı miktarlarında sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri.....	40
Şekil 6.5 Farklı pH değerlerinde sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri	41
Şekil 6.6 Farklı sıcaklık değerlerinde sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri	42
Şekil 6.7 Optimum şartlarda sentezlenen ZnO NPs ve soğan ekstraktı Uv-Vis spektrofotometre sonuçları.....	42
Şekil 6.8 Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs SEM görüntüleri.....	43
Şekil 6.9 ZnO NPs EDX spektrumu	44
Şekil 6.10 ZnO-HNT NPs SEM görüntüleri	44
Şekil 6.11 ZnO-HNT NPs EDX spektrumu	45
Şekil 6.12 ZnO-CTS NPs SEM görüntüleri	45
Şekil 6.13 ZnO NPs' lerin AFM görüntüleri.....	46
Şekil 6.14 ZnO NPs' nin DLS analiz grafiği.....	47
Şekil 6.15 ZnO NPs farklı pH değerlerindeki Zeta potansiyel değerleri.....	48
Şekil 6.16 Soğan kabuğu FTIR spektrumu.....	50
Şekil 6.17 Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 6.18 Soğan kabuğu ve ZnO NPs FT-IR spektrumları	52
Şekil 6.19 Saf HNT FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 6.20 ZnO-HNT NPs ve saf HNT FT-IR spektrumu	53
Şekil 6.21 Saf CTS FT-IR spektrumu	54
Şekil 6.22 ZnO-CTS NPsve saf CTSFT-IR spektrumu.....	55
Şekil 6.23 Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs XRD deseni	56
Şekil 6.24 ZnO NPs ve ZnO-HNT NPs XRD desenleri.....	56
Şekil 6.25 ZnO NPs ve ZnO-CTS NPs XRD desenleri.....	57
Şekil 6.26 Soğan kabuğu ekstraktından elde edilen ZnO NPs zeta potansiyel grafiği...	58
Şekil 6.27 Cu (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi	59
Şekil 6.28 Cu (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi	59
Şekil 6.29 Cu (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirlenici derişimi etkisi	60

Şekil 6.30 Cu (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi	60
Şekil 6.31 Cu(II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	61
Şekil 6.32 Cu(II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	62
Şekil 6.33 Cu(II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	62
Şekil 6.34 Cu(II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	63
Şekil 6.35 Cu (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	64
Şekil 6.36 Cu (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	64
Şekil 6.37 ZnO NPs' nin Cu(II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları.....	65
Şekil 6.38 ZnO NPs' nin Cu(II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri	66
Şekil 6.39 ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için Langmuir izoterm grafiği.....	67
Şekil 6.40 ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için Freundlich izoterm grafiği	68
Şekil 6.41 ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için Temkin izoterm grafiği	68
Şekil 6.42 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği	69
Şekil 6.43 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	70
Şekil 6.44 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen partikül içi kinetik model grafiği	70
Şekil 6.45 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen Elovich kinetik model grafiği	71
Şekil 6.46 ZnO NPs ile Cu (II) gideriminde 23 °C-55 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	74
Şekil 6.47 Ni (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi	75
Şekil 6.48 Ni (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi	75
Şekil 6.49 Ni (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi	76
Şekil 6.50 Ni (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi	77
Şekil 6.51 Ni (II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi.....	78
Şekil 6.52 Ni (II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi.....	78
Şekil 6.53 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	79
Şekil 6.54 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	79
Şekil 6.55 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	80
Şekil 6.56 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	81
Şekil 6.57 ZnO NPs' nin Ni(II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları.....	82
Şekil 6.58 ZnO NPs ' nin Ni(II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri	82
Şekil 6.59 ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için Langmuir izoterm grafiği	83
Şekil 6.60 ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için Freundlich izoterm grafiği.....	84
Şekil 6.61 ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için Temkin izoterm grafiği.....	84
Şekil 6.62 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği	85
Şekil 6.63 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	85
Şekil 6.64 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen partikül içi kinetik model grafiği	86
Şekil 6.65 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen Elovich kinetik model grafiği	86
Şekil 6.66 ZnO NPs ile Ni (II) gideriminde 23 °C-55 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği	88
Şekil 6.67 Fenol adsorpsiyonuna pH etkisi	89

Şekil 6.68	Fenol adsorpsiyonuna pH etkisi	90
Şekil 6.69	Fenol adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi	90
Şekil 6.70	Fenol adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi	91
Şekil 6.71	Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	92
Şekil 6.72	Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	92
Şekil 6.73	Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	93
Şekil 6.74	Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	93
Şekil 6.75	Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	94
Şekil 6.76	Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	94
Şekil 6.77	ZnO NPs‘ nin fenol adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları	95
Şekil 6.78	ZnO NPs ‘ nin fenol adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri	96
Şekil 6.79	ZnO NPs ile fenol giderimi için Langmuir izoterm grafiği.....	97
Şekil 6.80	ZnO NPs ile fenol giderimi için Freundlich izoterm grafiği.....	97
Şekil 6.81	ZnO NPs ile fenol giderimi için Temkin izoterm grafiği.....	97
Şekil 6.82	ZnO NPs‘nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği	98
Şekil 6.83	ZnO NPs‘nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği	99
Şekil 6.84	ZnO NPs‘nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen partikül içi kinetik model grafiği	99
Şekil 6.85	ZnO NPs‘nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen Elovich kinetik model grafiği	100
Şekil 6.86	ZnO NPs ile fenol gideriminde 23 °C-55 °C sıcaklık aralığı için Van‘t Hoff grafiği	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Atık suların özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 Ağır metal kaynakları	5
Çizelge 2.3 Fenolün Özellikleri.....	6
Çizelge 2.4 Nanopartikül üretim yöntemleri	14
Çizelge 4.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri.....	26
Çizelge 6.1 Nanopartiküllerin Zeta potansiyeli ile ilişkisi	48
Çizelge 6.2 BET analiz sonucu.....	49
Çizelge 6.3 Soğan kabuğunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar.....	50
Çizelge 6.4 ZnO NPs yapısında gözlenen temel fonksiyonel gruplar	51
Çizelge 6.5 ZnO NPs ile Cu (II) gideriminde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	69
Çizelge 6.6 ZnO NPs ile Cu (II) adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler ...	72
Çizelge 6.7 ZnO-NPs ile Cu (II) gideriminde elde edilen termodinamik parametreler .	74
Çizelge 6.8 ZnO NPs ile Ni (II) gideriminde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	84
Çizelge 6.9 ZnO NPs ile Ni (II) adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler (100 mg/L)	87
Çizelge 6.10 ZnO-NPs ile Ni (II) gideriminde elde edilen termodinamik parametreler	88
Çizelge 6.11 ZnO NPs ile fenol gideriminde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri	98
Çizelge 6.12 ZnO NPs ile fenol adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler ..	101
Çizelge 6.13 ZnO-NPs ile fenol gideriminde elde edilen termodinamik parametreler	102
Çizelge 7.1 Kesikli sistem çalışmaları ile elden optimum koşullar.....	106
Çizelge 7.2 ZnO NPs maksimum adsorpsiyon kapasitesi	106
Çizelge 7.3 Cu(II), Ni(II) ve fenol giderimi için ZnO NPs ile farklı nanopartiküllerin karşılaştırılması	107

1. GİRİŞ

Su, canlıların yaşamı ve gelişimi için en önemli kaynaktır. Sanayileşme, tarımsal faaliyetler, hızlı nüfus artışı ve kentleşme temiz su kaynaklarını olumsuz etkileyerek, hızla azalmasına neden olmaktadır. İlaçlar, boyalar, ağır metal ve fenol gibi maddeler su kaynakları kirletmektedirler. Bu kirleticilerin sulu ortamlarda bulunması hem insanlar ve hayvanlar için hem de çevresel olarak tehlikelidir (Vakili, Deng, Cagnetta, Wang, & Meng, 2019)

Kobalt, bakır, krom, kadmiyum, nikel, kurşun, arsenik gibi ağır metaller su kaynaklarına çeşitli endüstrilerden (gübre, madencilik, boya, metal) doğrudan veya dolaylı olarak girebilirler. Özellikle bakır ve nikel gibi ağır metaller birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Bir diğer önemli kirletici ise fenol ve türevleridir. Genel olarak çevreye salınan ve içme suyunda istenmeyen tat ve kokuya neden olan önemli bir organik kirletici olarak kabul edilir. Fenol kirliliğinin en önemli kaynakları boya, ilaç, kömür, petrol ve petrokimya endüstrilerinden salınan atık sulardır. Fenolik bileşiklerin çevrede bulunması ve parçalanması ile fenol ve türevleri de ortaya çıkmaktadır. Fenoller düşük derişimlerde organizmalar için zararlı olmaları nedeni ile öncelikli kirletici olarak kabul edilirler.

Fenol ve ağır metal gibi kirleticileri içeren atık suların, oluşturulan su kalite standartlara göre kontrol edilerek içerdikleri kirletici derişimlerinin, alıcı ortama verilmeden önce kesinlikle belirlenen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir.

Sulu ortamlarda istenmeyen ağır metal, fenol ve türevi kirleticilerin giderim yöntemleri incelendiğinde, bu kirleticilerin biyolojik olarak bozunmalarının oldukça zor olması nedeni ile koagülasyon ve flokülasyon, oksidasyon, ozonlama ve aktif karbon ile giderim gibi yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler maliyetli ve aktif karbonun ise pahalı olmasından dolayı çok tercih edilmemektedirler. Bu nedenle daha az maliyetli ve çevresel olarak toksik etki yaratmayacak adsorbent kullanımı önem kazanmaktadır.

Bu doktora tez projesinde sentezlenecek bitkisel kaynaklı nanopartikül, kitosan ve halloysit ile kompozit hale getirilerek sentetik atık sularda kirlilik giderim potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır.

Naopartikül sentezinde indirgeyici ajan olarak soğan kabuğu ekstraktı kullanılmış ve nanopartikül sentezi için optimum parametreler belirlenmiştir.

Nanopartikülün ve sentezlenen kompozitlerin Cu (II), Ni (II) ve fenol adsorpsiyonunu etkileyen faktörler (pH, temas süresi, derişim, sıcaklık, adsorban dozajı) ile denge, kinetik ve termodinamik parametreleri belirlenmiştir.

Kullanılan tüm adsorbanların Cu (II), Ni (II) ve fenol gideriminde adsorban olarak kullanılabilir olduğu görölmüştür.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Su ve Önemi

Su, insanlar ve yaşam için temel bir gereksinimdir. Temiz içme suyunun bulunması, sağlıklı bir yaşam sürdürmek için kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte, küresel su talebi yıllık olarak artarken, çeşitli kirlilik türleri potansiyel su kaynaklarını tehlikeye sokmaktadır. Ayrıca, araştırmacılar iklim değişikliğinin yüksek sıcaklık ve su döngüsündeki değişiklikler gibi etkilerinin de bu su sorunlarını daha da kötüleştireceğini ve potansiyel olarak çevrede artan kuraklığın kimyasal kirletici toksisitesinin artmasına neden olacağını belirtmişlerdir (Noyes vd., 2009; Xia vd., 2017). Kirlenmiş su kaynakları, bitkilerin kirliliği ile sulanması, su organizmalarındaki toksinlerin tüketilmesi veya sosyal ya da eğlence amaçlı (yüzme vb.) kirlenmiş yüzey suyunun kullanılması yoluyla patojenlere veya toksik kimyasallara maruz kalma olasılığı nedeniyle insanlar için zararlı olabilmektedir (Schwarzenbach vd., 2010). Bununla birlikte, gelişmekte olan dünyada yaşayan bireylerin çoğu için, insan sağlığı en çok kirli suyun doğrudan tüketilmesinden etkilenir.

Su kirliliğinin temel nedenleri aşağıdaki gibi açıklanabilir:

- Sanayi faaliyetleri sonucunda oluşan kirlilik: Sanayi faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atık ağır metaller çevre ve su kirliliğine neden olmaktadır. Petrol rafinerisi, kağıt sanayi, metal kaplama, deterjan, plastik, ilaç, gıda sanayilerinden oluşan atıklar ve atık sular ağır metal içeriği yüksek kirleticilerdir (Evangelou, 1998). Bu sanayi kolları sonucunda oluşan atık suların, alıcı ortama verilmesi buradaki canlı yaşamını da olumsuz etkilemektedir. Metallerin birincil etkisi su ortamında bulunan ekosistem üzerinedir. İkincil etkisi ise yiyeceklerde oluşan birikim ile ortaya çıkmaktadır.
- Tarımsal faaliyetler sonucunda oluşan kirlilik: Tarımsal faaliyetler sonucunda oluşan sıvı ve katı atıkların oluşturduğu kirlilik türüdür. Bu atıklar dışında ise erozyon sonucunda tarım topraklarının su kaynaklarına taşınması göl ve barajlarda bulunan suların kullanımını kısıtlar. Tarımsal faaliyetlerde verimin artması amacı ile kullanılan azot ve fosfor içeren sentetik gübreler toprağa karışarak su kaynaklarının kirlenmesine neden olurlar. Azot ve fosfor sınır değeri aşmadığı sürece canlılar için faydalı olan kimyasallardır. Fakat yüksek derişimlerde azot, toksik etki göstererek balık ölümlerine neden olur. Yine tarımsal faaliyetlerde kullanılan ve tarım ürünlerinin yabancı ot ve böceklerden zarar görmesini engellemek amacı ile kullanılan tarım ilaçları da su kaynaklarına karışarak kirliliğe neden olmaktadır (Evangelou, 1998).

2.2 Atık sular ve genel özellikleri

Konutlar başta olmak üzere sanayi, tarım gibi alanlarda kullanım sonucu oluşan ve alıcı ortam olarak nehir, deniz ve göllere boşaltılan sulara “atık su” denir. Su kirliliği, su ekosisteminin doğal dengesinin bozulması olarak tanımlanabilir. Kirlilik; bulunduğu alanlarda var olan canlılara zarar vermemekle kalmayıp türlerin ve biyolojik toplulukların yok olmasına ortam hazırlar. Atık suların özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üç kısımda incelenebilir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Atık suların özellikleri (<https://www.schoolofpe.com/blog/2018/03/basic-characteristics-of-wastewater.html>)

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Özellikler	Biyolojik Özellikler
<ul style="list-style-type: none">• Bulanıklık• Renk• Koku• Toplam katı madde miktarı• Sıcaklık• pH	<ul style="list-style-type: none">• Kimyasal oksijen ihtiyacı• Toplam organik karbon miktarı• Azotlu ve fosforlu maddeler• Ağır metaller• Asidik ve bazik atıklar	<ul style="list-style-type: none">• Organik atıkların etkisi ile çoğalan alg, küf, bakteriler

2.3 Ağır metaller

Ağır metaller, suya göre nispeten yüksek bir yoğunluğa sahip metalik elementler olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda, bu metallerin neden olduğu çevre kirliliği, çevre ve insan sağlığı açısından endişelerin artmasına neden olmuştur. Ayrıca, endüstriyel, tarımsal, evsel ve teknolojik uygulamada kullanımlarının giderek artması sonucunda insanların ağır metallere maruz kalması da artmıştır (Tchounwou vd., 2012). Belirlenen ağır metal kaynakları jeolojik, endüstriyel, tarımsal, ilaç, evsel atıklar ve atmosferik kaynaklar olarak belirtilmiştir (He Yang ve Stoffella, 2005). Metal endüstrisi, maden endüstrisi ve sanayi tesislerinin bulunduğu bölgelerde çevre kirliliğine daha çok rastlanmaktadır (He vd., 2005; Tchounwou vd., 2012).

Atık sularda var olan ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak parçalanamazlar. Ağır metallerin endüstride sıkça kullanılması, atık su içerisindeki

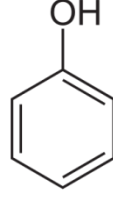
derişimlerinin sınır değerden fazla olmasını sağlar. Bu ağır metaller “ öncelikli kirletici” listesinde bulunmaktadır. Kaplama, maden, metal alaşım sanayilerinin atık sularında bulunan ağır metal derişimleri fazladır. Endüstride sıkça kullanılan ağır metaller, insan sağlığına etkileri ve maksimum kirletici limitleri Çizelge 2.2’ de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Ağır metal kaynakları (Joseph vd., 2019)

Ağır Metal	İnsan Sağlığına Etkileri	Kirlilik Kaynağı	Maksimum Kirletici Miktarı	
			USEPA	WHO
Arsenik (As)	Cilt tahribatı	Doğal kaynaklı	0.010 mg L ⁻¹	0.010 mg L ⁻¹
	Dolaşım sistemi bozukluğu	Elektronik üretim atığı		
Kadmiyum (Cd)	Böbrek bozukluğu	Doğal kaynaklı	0.005 mg L ⁻¹	0.003 mg L ⁻¹
	Kanserojen etki	Kimyasal endüstri atığı		
Krom (Cr)	Alerjik dermatit	Doğal kaynaklı	0.1 mg L ⁻¹	0.05 mg L ⁻¹
	İshal, bulantı, kusma	Çelik endüstrisi		
Bakır (Cu)	Sindirim sorunları		1.3 mg L ⁻¹	2.0 mg L ⁻¹
	Karaciğer ve böbrek hasarı			
Nikel (Ni)	Dermatit, kronik astım, bulantı, öksürük, kanserojen etki		0.2 mg L ⁻¹	0.2 mg L ⁻¹
Kurşun (Pb)	Böbrek hasarı		0.0 mg L ⁻¹	0.01 mg L ⁻¹
	Sinir sistemi hasarı			

2.4 Fenol Özellikleri ve Kullanım Alanları

Fenol, benzen halkasına –OH molekülünün bağlanması ile oluşur (Şekil 2.1). Saf halde, renksiz veya açık pembe renkte olan kristal katılardır. Tatlımsı, buruk bir kokuya sahiptirler. Suda fenoller düşük derişimlerde bile zararlı oldukları için öncelikli kirletici olarak kabul edilirler (Calace vd., 2002). İçme suyundaki fenol içeriği, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.001 mg / L olarak belirlenmiştir. Çizelge 2.3’ de fenolün özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.1 Fenolün üç boyutlu kimyasal yapısı

Çizelge 2.3 Fenolün Özellikleri

Kimyasal Formül	C ₆ H ₅ OH
Kütle	94.11 g/mol
Sudaki Çözünürlüğü	9.8 g/100 mL
Yoğunluk	1.07 g/cm ³
Erime noktası	40.5 °C
Kaynama noktası	181.7 °C

Fenoller genel olarak çevreye boşaltılan, içme suyunda istenmeyen tat ve koku değişimine neden olan önemli organik kirleticilerden biri olarak kabul edilir. Su ortamındaki başlıca fenol kirliliği kaynakları, boya, böcek ilacı, kömür dönüşümü, polimerik reçine, petrol ve petrokimya endüstrilerinden kaynaklanan atık sulardır. Fenolik bileşiklerin çevreye salınması veya bu maddelerin parçalanması, fenol ve türevlerinin çevrede ortaya çıkması anlamına gelir.

Petrol rafine ve kimyasal işleme endüstrilerinde fenole sık rastlanmaktadır. Fenol, su, yağlar, karbon disülfür ve çok sayıda organik çözücü içinde çözünür. Fenol, yüksek derişimlerde toksiktir cilt tarafından emilebilir.

Fenol hem endüstriyel olarak üretilen hem de doğal olarak bulunabilen bir kimyasaldır. Doğada bazı gıdalarda, insan ve hayvan atıklarında bulunur ve organik malzemelerin ayrışması sonrasında da ortaya çıkar. Fenolün en büyük kullanım alanı fenolik reçinelerin üretimidir. Bununla birlikte, (naylon 6 ve diğer sentetik elyafların üretiminde kullanılır) kaprolaktamın (epoksi ve diğer reçinelerin üretiminde kullanılır) ve bisfenol A'nın üretiminde de kullanılır (Ahmaruzzaman, 2008).

2.5 Atık su arıtım yöntemleri

Kirleticilerin toksik özellikte olması ve yukarıda belirtilen durumlar sonucunda çevre kirliliğine neden olması ve hatta besin zincirine girmesi insan sağlığını da tehlikeye atmaktadır. Bu kirleticiler alıcı ortama verilmeden önce arıtma işlemleri ile belirlenen su standartlarına göre limit değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir (Adriano, 1986; Ahmaruzzaman, 2008).

Bu amaçla kullanılan yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olarak 3 ana başlık altında incelenebilir (Metcalf ve Eddy, 2003). Fiziksel yöntemde yüzebilen ya da çökebilen taneciklerin ayrılması, kimyasal yöntemde çözülmüş ya da kolloidal yapıda bulunan taneciklerin topaklanarak çökebilir yapıya gelmesi ve son olarak biyolojik yöntemde kirleticilerin biyolojik olarak parçalanması sağlanır.

Kimyasal ve biyolojik yöntemler ile giderilemeyen kirlilikler için atık su karakterine göre belirlenen ileri arıtma yöntemleri uygulanır. Atık sulardan kirlilik giderimi için en sık kullanılan yöntemler: çöktürme, iyon değişimi, kimyasal koagülasyon, elektrokimyasal işlemler ve adsorpsiyondur (Adriano, 1986; Ahmaruzzaman, 2008).

2.6 Atık sulardan ağır metal giderim yöntemleri

Ağır metal gideriminde en çok tercih edilen yöntemler çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleridir.

- a) Çöktürme yöntemi: Çöktürme yönteminde temel olarak ağır metal iyonunun çökebilen bir bileşiği haline dönüştürülmesidir.
- İndirgeme – çökeltme yöntemi: Bu yöntemle yüksek değerlikli metal, ilk önce çökelebilen bir bileşiği şekline indirgenir ve sonra nötralize edilir. Reaktifin aşırısı metali çökeltmek istenilen metalin ortamdaki ayrılmasını sağlar.
- Yükseltgeme – çökeltme yöntemi: Yükseltgeme - çökeltme yönteminde indirgenmiş ağır metal; kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillerine dönüştürülür.

- Nötralizasyon – çökeltme yöntemi: Atıksularda ortama kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılır. Cu, Zn, Ni, Fe, Cr gibi ağır metal içeren ortamın nötralize olması sağlanır. Ortamda bulunan metallerin hidroksitleri şeklinde çökmesi sağlanarak atık sudan uzaklaştırılır.
- b) İyon değiştirme yöntemi: Bu işlemde çözültideki metal iyonlarını uzaklaştırmak için özel iyon değiştirici içeren katyonlar veya anyonlar kullanılır. Yaygın olarak kullanılan iyon değiştiriciler sentetik organik iyon değiştirici reçinelerdir.
- c) Elektrokoagüasyon yöntemi: Atıksularda, koagüle edilen partiküller atıksu içerisinde bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları da kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir.
- d) Adsorpsiyon yöntemi: Bu işlem, atığın, kullanılan adsorbanın üzerinde bulunan aktif bölgelere fiziksel veya kimyasal olarak bağlanması sonucunda yapılan arıtım işlemidir.

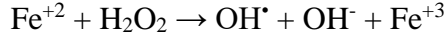
Adsorpsiyon işlemi, düşük maliyetli bir yöntemdir. Adsorpsiyon işleminde, adsorbanlar desorpsiyon işlemi ile yeniden kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Adsorbanların tekrar kullanılabilir olması, bu yöntemin atık su arıtımında önemli yöntemlerden biri haline gelmesini sağlamıştır. Yüksek yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, içerdiği fonksiyonel grupları adsorpsiyon işleminin etkinliğini belirler (Carolin vd., 2017; Ewecharoen vd., 2009).

2.7 Atık sulardan fenol giderim yöntemleri

Fenol içeren atık suların arıtılmasında farklı yöntemler mevcuttur. Fizikokimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri endüstriyel tesislerde uygulanarak iyi arıtım sonuçları elde edilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

- Elektrokimyasal yöntem: Bu yöntemde düşük derişimlerdeki kirleticiler başarılı bir şekilde arıtılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemde arıtma işlemi elektrotlar yardımı ile kimyasal maddeye gerek duyulmadan yapılabilmektedir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004).
- Kimyasal oksidasyon yöntemi: Serbest ya da bileşik yapısında bulunan elementin değerliğinin yükseltilmesi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemin maliyetinin yüksek ve arıtım veriminin düşük olması uygulanabilirliği açısından dezavantaj sağlamaktadır (Jianlong vd., 2000).

- Ozon ile fenol oksidasyon yöntemi: Ozonun sahip olduğu yüksek oksidasyon kabiliyeti, büyük molekül yapısındaki organik maddelerin küçük moleküllere ayrılması ile gerçekleştirilen bir arıtım yöntemidir.
- Fenton prosesi ile fenol oksidasyon yöntemi: Fe^{+2} ve H_2O_2 ' nin tekimeye girmesi sonucunda OH^* radikalleri oluşturması ile gerçekleşen reaksiyon fenton yöntemi olarak tanımlanır.



İleri arıtım yöntemlerinden birisi olan Fenton yöntemi fenol gideriminde oldukça etkilidir ve fenolün biyolojik parçalanabilirliğini arttırarak ve toksisitesini azaltmasını sağlar.

- Adsorpsiyon yöntemi: Yüksek derişimlerdeki fenol ve bileşiklerini arıtmak için kullanılan fizikokimyasal yöntemler yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle fenol kirliliğini gidermek için en yaygın kullanılan yöntem adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yönteminde sıkça rastlanılan adsorban aktif karbondur. Gözenekli yapısı ve büyük yüzey alanı ile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fakat aktif karbonun tekrar kullanılabilirliğini sağlamak için uygulanan yöntemlerin maliyetli olması aktif karbonun kullanımını zorlaştırmaktadır.

2.8 Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Ortam pH' ı, sıcaklık, adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri, başlangıç kirlenici derişimi, iyonik kuvvet ve karıştırma hızı adsorpsiyon prosesini etkileyen parametreler olarak sıralanabilir.

- a) pH: Çözelti pH'ı adsorpsiyon proseleri için önemli parametrelerden biridir. Adsorbanın nötr olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda bulunan hidronyum ve hidroksit iyonlarının varlığı durumunda bu iyonlar adsorbana rakip iyonlar olacaktır ve bunu sonucu olarak adsorbanın yüzeye adsorbe olma olasılığı azalacaktır. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkilemektedir. Metaller için, metallerin adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için pH etkisi oldukça önemlidir (Esposito vd., 2001; Yang ve Volesky, 1999). Yüksek pH değerlerinde oluşabilen metal kompleksleri çökmeye sebep olur ve adsorpsiyon prosesini olumsuz yönde etkiler. Bu nedenle bağlanma alanlarının aktivitesini değiştirecek pH ayarlamaları yapılmalıdır (Vijayaraghavan, 2008).

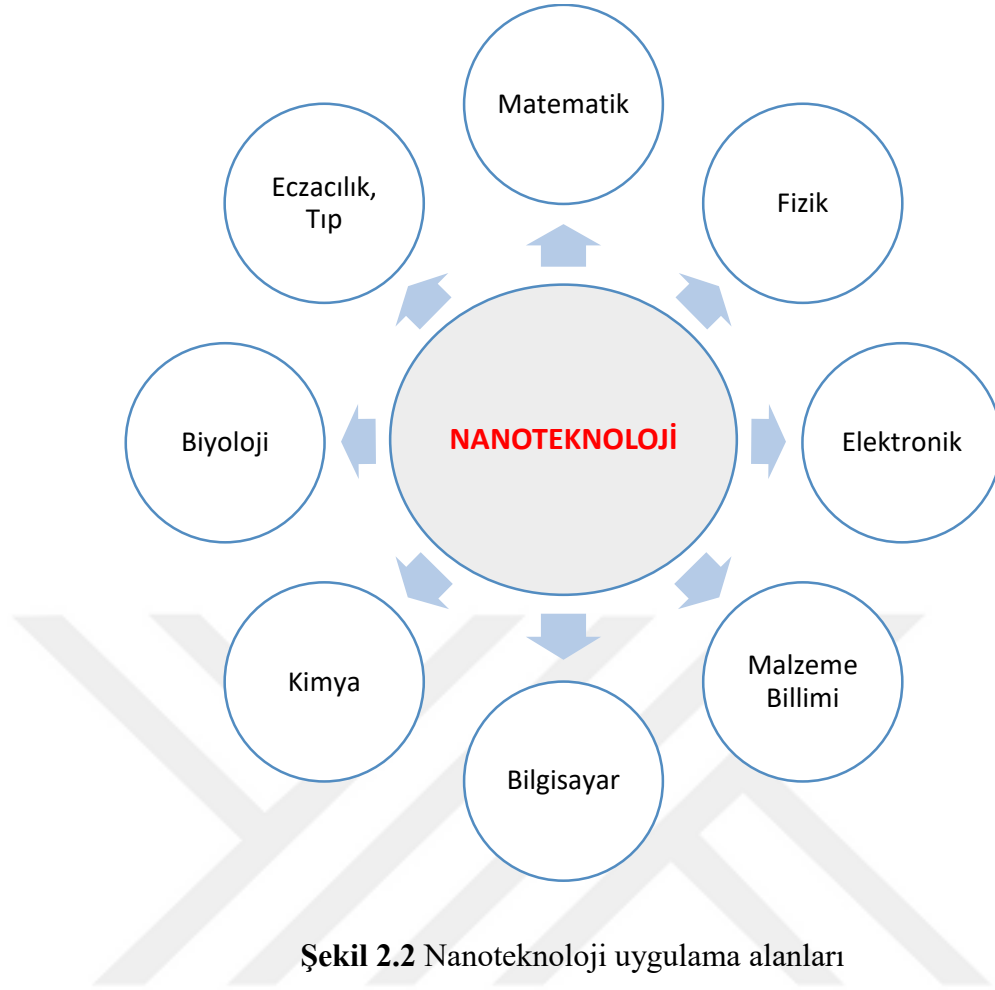
- b) Sıcaklık: Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermik tepkimedir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar.
- c) Adsorban miktarı: Adsorban miktarı adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir parametredir. Düşük adsorban miktarlarında, adsorban başına tutulan kirletici miktarı yüksek olur fakat çözeltiden giderim verimi düşük olur (Vijayaraghavan vd., 2006). Adsorban miktarı arttıkça birim adsorban başına tutulan kirletici miktarı azalırken, çözeltideki kirleticinin giderilme verimi artar. Bunun nedeni de; kirleticilerin bağlanma alanlarının artmış olmasıdır (Esposito vd., 2001; Vijayaraghavan, 2008).
- d) Başlangıç kirletici derişimi: Başlangıçtaki kirletici derişimi de önemli bir parametredir. Kirletici derişiminin artması ile birim adsorban tarafından adsorbe edilen kirletici derişimi de artar. Kirletici derişimi düşük ise adsorbanın yüzey alanına gelen kirletici oranı da düşüktür. Kirletici derişimi arttıkça birim adsorban tarafından tutulan kirletici derişimi de artar (Vijayaraghavan, 2008).
- e) Adsorbanın yüzey alanı: Adsorpsiyon prosesi yüzeyde gerçekleşen bir işlem olduğundan adsorpsiyonun büyüklüğü adsorbanın yüzey alanı ile orantılıdır. Küçük tanecik boyutu, büyük yüzey alanı ve geniş gözenek yapısı adsorpsiyonun artmasını sağlamaktadır.
- f) Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırılma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Yavaş karıştırma hızı, adsorban taneciğı etrafındaki sıvı film kalınlığının fazla olmasına neden olur ve bu durumda film difüzyonu hız sınırlayıcı olmaktadır. Uygun karıştırma hızlarında film difüzyon hızı gözenek difüzyon noktasına doğru artış gösterir.

2.9 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, bilimin tüm alanlarında en önemli teknolojilerden biri haline gelmiştir. Metallerin özelliklerinde önemli değişiklikler gerektiren nanopartiküllerin sentezine ve modifikasyonuna dayanır. Bu teknoloji, esas olarak partikül boyutlarını ve şeklini kontrol ederek istenilen özelliklere sahip malzemeler sentezlenmesine olanak sağlar (Singh vd., 2016).

2.9.1 Nanoteknoloji Uygulama Alanları

Sağlık, gıda, tekstil, kozmetik, tarım ve savunma sanayi gibi birçok alanda nanoteknolojinin uygulama alanları bulunmaktadır.



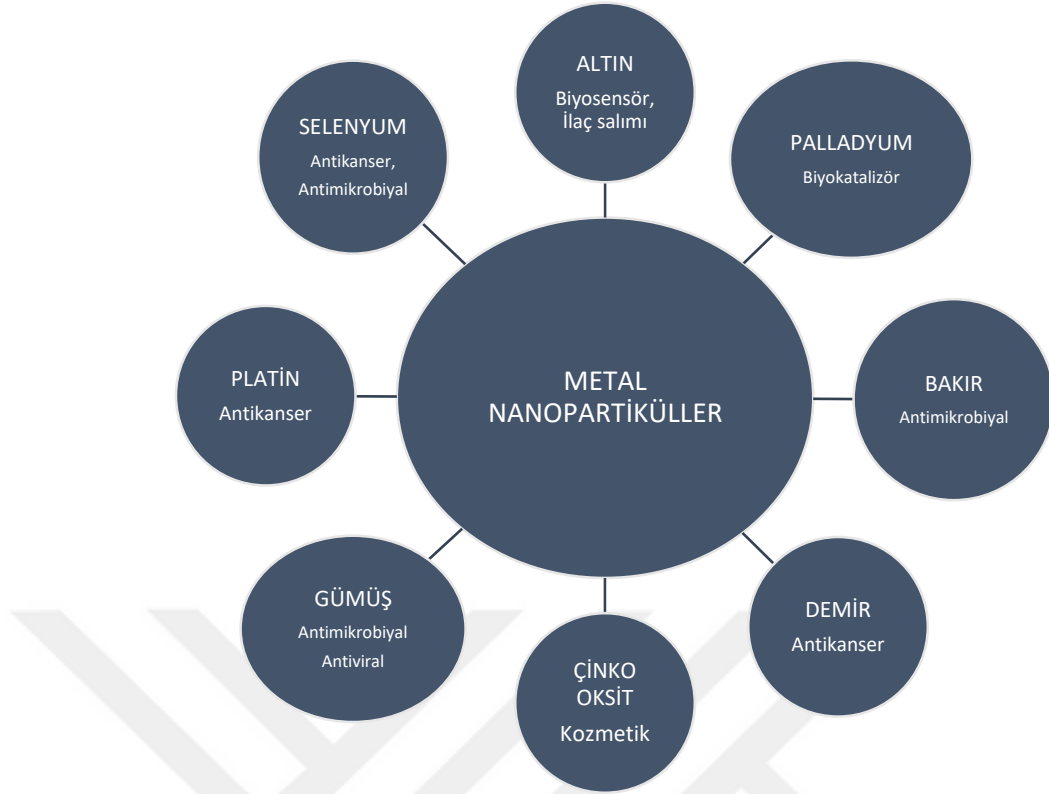
Nanoteknolojinin en sık kullanıldığı bazı alanlar aşağıda özetlenmiştir (Buentello vd., 2005) :

- Karbon nanotüpler ile hidrojen depolama sistemleri, nanokatalizörler ile hidrojen üretimi, fotovoltaik hücreler ve güneş pili için kompozit film gibi uygulamalar ile enerji üretilmesi ve depolanması.
- Nano gözenekli zeolitler ile gübre salınımı, nanosensörler ile toprak kalitesi ve bitki gelişiminin izlenmesi gibi uygulamalar ile tarımsal alanda kullanımı.
- Nanomembranlar, nano gözenekli zeolitler ve nano gözenekli polimerler ile su ve deniz suyu arıtımı, TiO_2 nanopartikülleri ile kirliliklerin fotokatalitik bozunması gibi uygulamalar ile su arıtımında kullanımı.
- Nanokapsüller ile ilaç salım sistemlerinde kullanımı.
- Nanokompozitler ile gıda ambalajlama, antimikrobiyal etkileri ile gıda işleme, depolama alanında kullanımı.
- Nanosensörler ile toksik madde ve sızıntı tespiti ile hava kirliliği kontrolünde kullanımı.

2.10 Nanopartiküller

“Nanopartikül” terimi, nano araştırmalarda yapı taşları olarak kullanılabilen ve 100 nm’ den daha küçük boyuttaki maddeleri tanımlamak için kullanılır. Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanolifler veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır (Manivasagan vd., 2016).

Son zamanlarda, metal nanopartiküllerin biyomedikal, tarımsal, çevresel gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanımı araştırılmıştır ve bazı kullanım alanları Şekil 2.3’ te verilmiştir (Pereira vd., 2015). Örneğin, metotreksat ve doksorubisin gibi ilağların spesifik salımı için altın nanopartiküller uygulanmıştır (Singh vd., 2016). Altın nanoparęacıkları ayrıca tümör tespiti, genetik hastalık ve genetik bozukluk teşhisi, foto görüntüleme ve fototermal tedavi için kullanılmıştır. Kanser tedavisi, hipertermi, ilaç verme, doku onarımı, hücre etiketleme, hedefleme ve immünolojik testler, biyolojik sıvıların detoksifikasyonu, manyetik rezonans görüntüleme ve manyetik olarak duyarlı ilaç verme tedavisi için demir oksit nanoparęacıkları uygulanmıştır (Iv vd., 2015; Khlebtsov ve Dykman, 2011). Gümüş nanoparęacıklar biręok antimikrobiyal amaçla, ayrıca antikanser, antiinflamatuvar ve yara tedavisi uygulamalarında da kullanılmıştır (Ahamed vd., 2010). Biyouyumlu, toksik olmayan, kendi kendini temizleyen, cilde uyumlu, antimikrobiyal ve dermatolojik davranışları nedeniyle, biyomedikal, kozmetik, ultraviyole (UV) bloke edici ajanlar ve çeşitli ileri teknoloji işleme uygulamalarında çinko ve titanyum nanopartiküller kullanılmıştır (Ambika ve Sundrarajan, 2015; Zahir vd., 2015). Bataryalarda, polimerlerde, plastik plazmonik dalga kılavuzlarında, optik sınırlama cihazlarında bakır ve paladyum nanoparęacıkları kullanılmıştır (Momeni ve Nabipour, 2015; Nasrollahzadeh ve Mohammad Sajadi, 2015).



Şekil 2.3 Metal nanopartikül çeşitleri ve biyoteknolojideki uygulamaları (Mittal vd., 2013)

2.10.1 Metal nanopartikül üretim yöntemleri

Metalik nanopartiküller, metal tuzunun sıfır değerli metal atomlarına indirgenmesiyle oluşur. Metalik nanopartikülün çapı, metal-metal bağlarının kuvveti, çözücünün türü, sentez koşulları, metal tuzları ve indirgeyici ajan arasındaki redoks potansiyeli, kullanılan dengeleyici ajan tipi, sıcaklık gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Zia vd., 2016). Çoğunlukla metaller metalik nanopartiküllerini oluşturabilirler. Ancak, genel olarak nanopartikül üretimi için sıklıkla kullanılan metaller gümüş (Ag), demir (Fe), altın (Au), bakır (Cu), kurşun (Pb), alüminyum (Al), kadmiyum (Cd), kobalt (Co) ve çinko (Zn)' dir (Salavati-Niasari vd., 2008). Nanopartikül sentezi için çeşitli yöntemler ve protokoller uygulanır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin tümü aşağıdan yukarıya sentez ve yukarıdan aşağıya sentez olarak iki ana gruba ayrılmaktadır (Yasin, Liu, ve Yao, 2013). Bu ana gruplar reaksiyon durumlarına, çalışmalarına ve benimsenen protokollerine göre üç alt gruba (yani biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler) ayrılabilir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 Nanopartikül üretim yöntemleri

NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ		
Yukarıdan Aşağıya	Aşağıdan Yukarıya	
<i>Fiziksel Yöntemler</i>	<i>Kimyasal Yöntemler</i>	<i>Biyolojik Yöntemler</i>
Yüksek hızla öğütme	Sol-Jel prosesi	Bitki
Dağlama	Kimyasal buhar depolama	Mikroorganizma
Elektro patlatma	Kimyasal buhar yoğunlaştırma	
Sonikasyon	Lazer, sprej piroliz	

2.10.2 Yukarıdan aşağıya sentez yöntemi

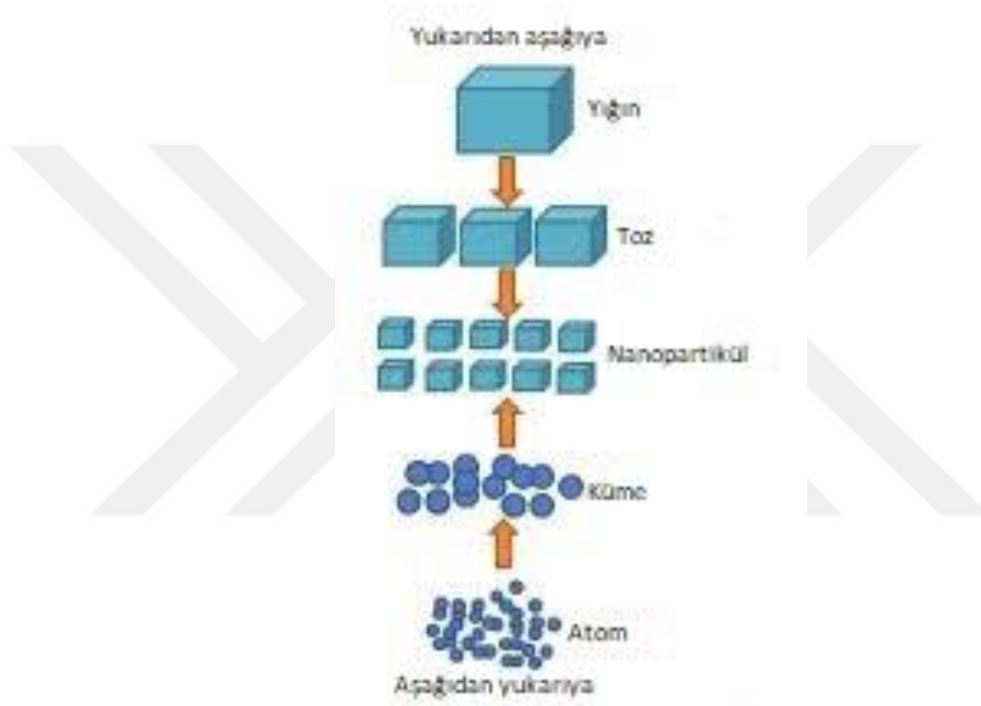
Yukarıdan aşağıya sentez yöntemi büyük boyutta bulunan malzemelerden başlayarak, fiziksel yöntemler ile istenilen boyut ve şekildeki küçük parçalara ayrılması temeline dayanır (Şekil 2.4). Bu yöntemde partikül boyutları 50-100 nm boyutuna indirilebilir fakat partikül boyut dağılımı homojen bir dağılım göstermeyebilir. Mekanik öğütme ve aşındırma yöntemi ile nanopartikül üretimi bu yöntemde verilebilecek en temel örneklerdir. Bu yöntemlerde bilinen öğütme işlemlerinden daha fazla enerji gerekmektedir.

Nanopartikül sentez yöntemleri arasında fiziksel yöntemler diğer yöntemler ile kıyaslandığında, çözücü kontaminasyonu olmaması nedeni ile avantaj sağlamaktadır (Mafuné vd., 2001). Saf ve kontaminasyon içermeyen metal nanopartikül üretimi için bu yöntem tercih edilebilir.

2.10.3 Aşağıdan yukarıya sentez yöntemi

Yukarıdan aşağıya sentez yönteminin aksine, nanopartiküller aşağıdan yukarıya doğru kısmen daha küçük ve daha basit moleküllerden (atomlar) üretilir, buna aynı zamanda biriktirme sentezi de denir (Şekil 2.4). Aşağıdan yukarıya sentez yöntemi, indirgenme ve çökeltme mekanizmaları ile kimyasal veya biyolojik yöntemlerle küçük yapıların birleştirilerek nanopartikül sentezlenmesini içerir (Parab vd., 2011).

Bu yöntemde, başlatıcı olarak metal tuzlarından hazırlanan metal iyon çözeltileri kullanılır. Farklı indirgeyici ajanlar bu metal iyonlarını metal parçacıklarına dönüştürür. Bu dönüşüm sonucunda çözeltide bir renk değişimi gözlenir ve bu renk değişimi nanopartikül oluşumu ile ilişkilendirilir. Nanopartikül sentezinde topaklaşmayı önlemek ve homojen bir yapı elde etmek için sentez ortamına çeşitli stabilizatörler eklenebilir.



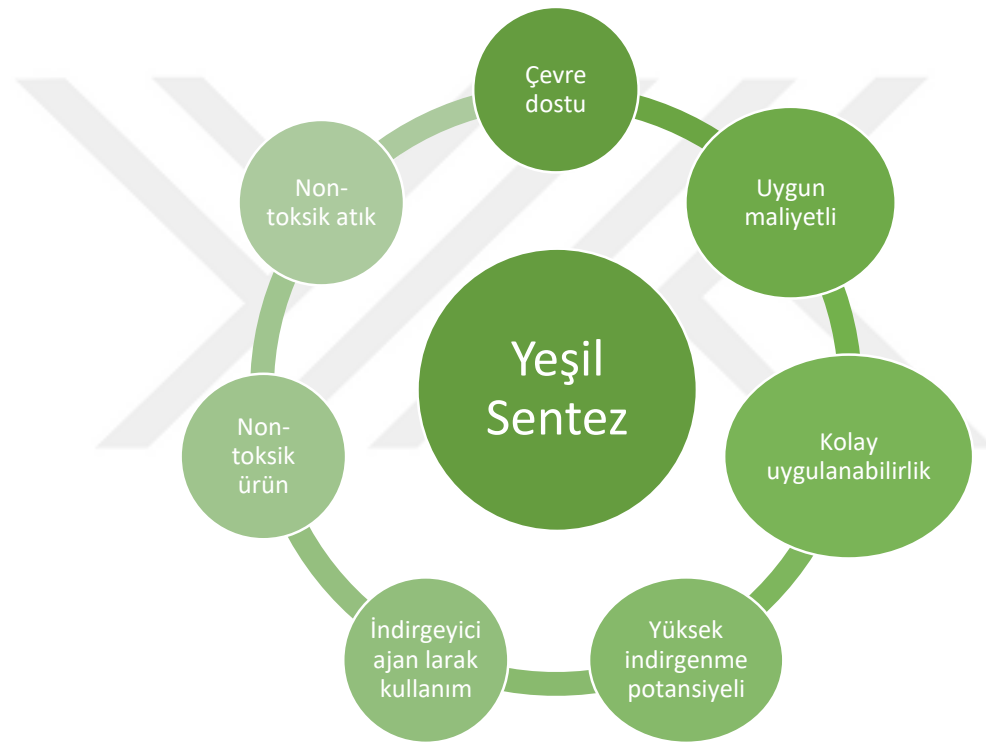
Şekil 2.4 NP'lerin yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya sentezlerinin şematik gösterimi.

2.11 Metalik Nanopartikül Sentezine Biyolojik Yaklaşım

Nanopartiküller, geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yanı sıra modifiye edilmiş çeşitli yöntemler ile de üretilebilirler (Mohanpuria ve Rana, 2008). Bu yöntemler geleneksel yöntemlere kıyasla, daha kısa bir süre içinde nispeten daha fazla miktarda nanopartikül üretilebilmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemlerin kullanılması nanopartiküllerin üretilmesi, bazen çevresel tehlikeler olan toksik yan ürünler oluşmasına neden olabilir, fiziksel yöntemler ise pahalı ekipman, çok fazla enerji tüketimi gerektiren yüksek basınç ve sıcaklık gerektirir.

Gelişen teknoloji ile daha kolay ve daha verimli nanopartikül üretmek mümkün hale gelmiştir. Bu nedenle, daha az maliyetli ve çevre dostu kaynaklar kullanan, sentez sonucunda toksik olmayan atık ürünleri olan ve yüksek miktarda nanopartikül verimi ile nanopartikül sentezi için alternatif yöntemler araştırmacıların hedefi olmuştur ve yapılan çalışmalar sonucunda “Yeşil Sentez” tanımı ortaya çıkmıştır (Parashar vd., 2009).

Yeşil sentez ile nanopartikül üretimi, geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemler ile nanopartikül üretimi ile karşılaştırıldığında, çok daha avantajlıdır. Şekil 2.5 Yeşil sentez ile nanopartikül üretiminin avantajlarını göstermektedir.



Şekil 2.5 Yeşil sentez ile nanopartikül üretiminin avantajları

Yeşil nanobiyoteknoloji genellikle yukarıdan aşağıya sentez sınıfındadır. Bitkiler, mikroorganizmalar ve virüsler gibi biyolojik kaynaklar ile indirgenme veya oksidasyon reaksiyonları sonucunda nanopartikül veya nanomalzemeler sentezlenir.

Yeşil sentez ile nanopartikül üretiminin asıl amacı insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemeden nanomalzeme üretmek ve çevre problemlerine çözümler sunan nanomalzemeler üretmektir.

2.11.1 Mikroorganizmalar ile metalik nanopartikül sentezi

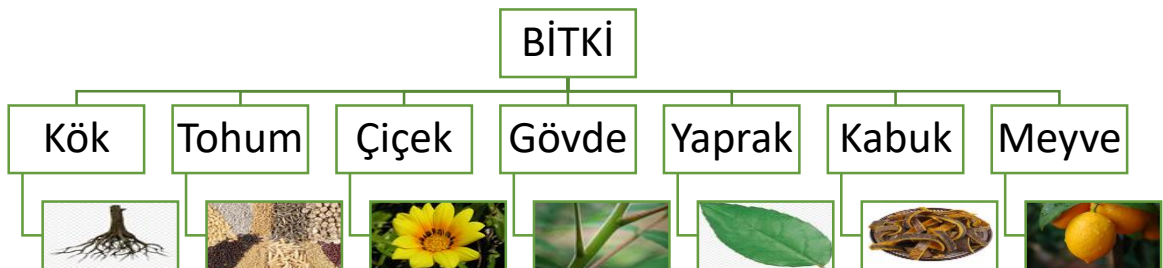
Kimyasallara, toksik maddelere ve sentez için gerekli yüksek enerji ihtiyacı olmadan, çevre dostu ve uygun maliyetli sentez için mikroorganizmaların önemli bir potansiyele sahip oldukları belirlenmiştir. Mikroorganizmalar, metal tuzlarını küçük bir boyut dağılımına sahip metal nanoparçacıklara indirgeyebilen ve dolayısıyla daha az polidispersite olan, çeşitli redüktaz enzimleri ile ağır metal biriktirme ve detoksifiye etme kabiliyetine sahiptirler. Mikroorganizmalar ile nanopartikül sentezinde hücre içi ve hücre dışı olarak sentez yöntemleri mevcuttur. Bakteri biyokütlesi ve süpernatant nanopartikül sentezinde kullanılabilir (Singh vd., 2016).

2.11.2 Mantarlar ile metalik nanopartikül sentezi

Nanopartikül üretimi için mantarların kullanımı, bakteriler ile senteze göre daha kolay bir yöntemdir. Biyoakümülyasyon kabiliyeti yüksek ve önemli metabolitleri içeren birçok mantar kültürü, verimli ve düşük maliyetli olması nedeni ile nanopartikül üretimi için uygundur. Mantar biyokütlenin metal tuzlarını bağlama yeteneği bakterilere kıyasla daha yüksek olması daha yüksek verimle nanopartikül üretiminin gerçekleşmesini sağlar (Singh vd., 2016).

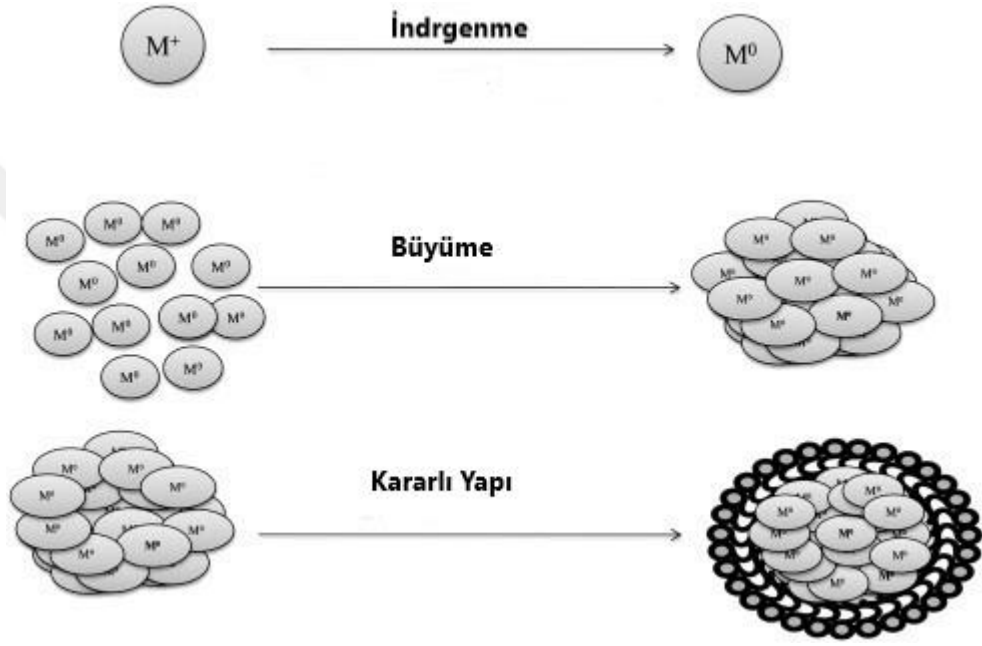
2.11.3 Bitkiler ile metalik nanopartikül sentezi

Fitonanoteknoloji nanopartikül sentezi için yeni yöntemler sağlayan çevre dostu, basit, hızlı ve uygun maliyetli bir yöntemdir. Fitonanoteknolojinin biyoyumlu olması ve çözücü olarak su kullanılması, sentezlenen nanopartiküllerin non-toksik yapıda olmasını sağlayarak biyomedikal ve çevre alanındaki uygulanabilirliğini arttırmaktadır (Singh vd., 2016). Metal nanopartiküllerin sentezinde bitkilerin kök, gövde yaprak meyve ve bunların özütleri de dahil olmak üzere çeşitli bitki parçaları kullanılmaktadır (Şekil 2.6).

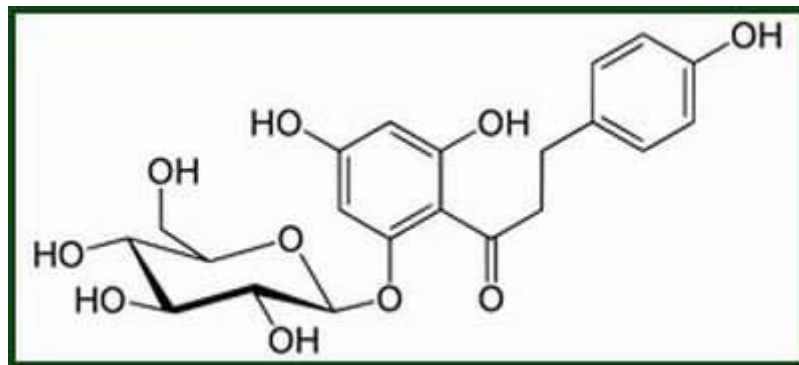


Şekil 2.6 Nanopartikül sentezinde kullanılan bitki kısımları

Bitkiler ile nanopartikül sentezinin tam mekanizması ve sentezden sorumlu bileşikler tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Proteinler, amino asitler ve vitaminlerin yanı sıra flavonidler, alkaloidler, polifenoller, terpenoitler ve polisakkaritler gibi bileşenlerin metal tuzlarının indirgenmesinde önemli rolleri olduğu düşünülmektedir. Genel biyobazlı metalik nanoparçacık indirgeme mekanizması Şekil 2.7’ de şematik olarak gösterilmiştir ve şekilde belirtildiği gibi 3 ana adım izlenmektedir (Mittal vd., 2013). Şekil 2.8’ de ise metal tuzlarının indirgenmesinde etkin olduğu düşünülen polifenolün kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.7 Nanoparçacık indirgeme mekanizması



Şekil 2.8 Polifenolün kimyasal yapısı

2.12 Nanopartikül Sentezini Etkileyen Parametreler

Nanopartikül sentezinde partikül özelliklerini etkileyen parametreler bulunmaktadır. Bunlar; ortam pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma süresi, metal çözelti derişimi, indirgeyici ajan miktarı ve sentez için izlenen protokol olarak sıralanabilir (Baker vd., 2013).

2.12.1 Sentez yöntemi

Nanopartiküller fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle üretilebilirler. Bu yöntemlerin her birinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Biyolojik yöntemlerin ucuz ve toksik olmaması avantaj sağlamaktadır (Jime, 2013).

2.12.2 pH etkisi

Metal çözeltisinin pH değeri nanopartikül sentezindeki en önemli parametrelerden biridir. Çözeltinin pH' ı sentezlenen nanopartikülün morfolojisini etkilediği belirlenmiştir. (Devatha ve Thalla, 2018; Vadlapudi ve Kaladhar, 2014).

2.12.3 Sıcaklık etkisi

Nanopartikül sentez yöntemlerinden olan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin her birinde sıcaklık faktörü partikülün morfolojisini ve verimini etkileyen bir parametredir. Fiziksel ve kimyasal sentez yöntemleri için yüksek sıcaklıklar gerekirken, yeşil sentez yönteminde ortam sıcaklığı veya 100°C'den düşük sıcaklıklarda nanopartikül sentezi gerçekleştirilebilmektedir (Rai vd., 2006).

2.12.4 Reaksiyon süresi etkisi

Yeşil sentez yönteminde reaksiyon süresi oluşan nanopartikülün morfolojisini etkilemektedir. Uzun reaksiyon sürelerinde partiküllerin aglomere oldukları belirlenmiştir. Partiküllerin aglomerasyonu da daha büyük parçacık boyutuna neden olduğu için bütün sentez yöntemlerinde istenmeyen bir durumdur (Baer 2011).

2.12.5 Metal çözelti derişimi ve indirgeyici ajan miktarı

Yeşil kimyada, metalik nanoparçacıkların oluşumu, bitki özütlerinde meydana gelen biyo-partiküllerin yoğunluğundan büyük ölçüde etkilenmektedir.

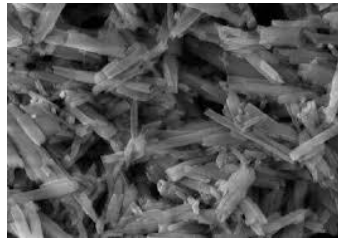
2.13 Adsorpsiyonda Kullanılan Malzemeler

2.13.1 Kitosan

Kitin ve kitosan biyopolimerlerinin sulardan kirliliklerin uzaklaştırılması amacı ile adsorpsiyon sistemlerinde kullanımları mevcuttur. Kitosan, ağırlıklı olarak β - (1 → 4) - 2-asetoamido 2-deoksi- D-glukozun dallanmamış zincirlerinden oluşan bir polisakkarit olan kitinin deasetilasyonundan sentezlenen bir doğal poliaminosakkarit türüdür. Kitin, selülozdan sonra doğada en bol bulunan polimerdir. Karides, yengeç, mantar, böcek ve diğer kabuklular gibi kabuklu deniz hayvanlarından elde edilirler (Wan Ngah vd., 2011). Kitosan, hidrofilik olması, biyoyumlu ve biyobozunur olması, toksik olmaması ve adsorpsiyon potansiyeline sahip olan doğal bir polimerdir. Kitosanda mevcut olan amino ve hidroksil grupları aktif bölgeler sağlayarak sulardan kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkilidirler (Kumar vd., 2009). Kitosan pH değerlerine bağlı olarak jel formu oluşturabilmesi veya çözünbilmesinden dolayı pH' a duyarlıdır. Kitosanın adsorban olarak performansını arttırmak için formaldehit, glutaraldehit, epiklorohidringibi çapraz bağlayıcılar reaktifler kullanılmıştır. Bu çapraz bağlama ajanları kitosanın asit çözeltileri içerisinde çözünmelerini engelleyerek mekanik özelliklerinin de artmasını sağlarlar (Wan Ngah vd., 2011).

2.13.2 Halloysit

Halloysit, doğada oluşan ve tübüler yapıda olan nanoboyutlu kil mineralidir. Bu mineral hem yıpranmış kayalarda hem de toprakta bol olarak bulunur. Kaolin gurubundan olan halloysitin yapısal formülü $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$ ' dur. Tübüler halloysitlerin boyutları dış çaplar yaklaşık 20 ila 190 nm arasında, iç çaplar yaklaşık 10 ila 100 nm arasında ve uzunlukları da 500 ve 700 nm arasında değişmektedir (Şekil 2.9) (Janacek vd., 2018).Halloysitin su ile teması sonucunda şiştiği belirtilmiştir. Şişmesi ise adsorban olarak kullanımında negatif etki yaratmaktadır. Bunun önüne geçmek amacı ile kompozit formlarının kullanılması daha avantajlı olmaktadır.



Şekil 2.9 Halloysit nanotüplerin SEM görüntüsü

3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1 Biyonanopartiküller

Khatami vd. (2018) yeşil sentez yöntemi ile kahve ve *Prosopis farcta* çekirdeğini kullanarak Ag ve ZnO nanopartiküllerini sentezleyip, yara bandajı olarak kullanımda antimikrobiyal özelliklerini araştırmışlardır. Bu amaçla öncelikle kahve ve *Prosopis farcta* çekirdeklerinin ekstraktlarını elde etmişlerdir. AgNO₃ (1mM) ve çinko asetat dehidrat (0.1 M) çözeltileri ile ekstraktlar karıştırılarak nanopartikül sentezini gerçekleştirmişlerdir. Nanopartiküllerin boyutu Ag ve ZnO için sırası ile 3-35 nm ve 5-40 nm olarak bildirmişlerdir. *A. baumannii* ve *P. Aeruginosa* ile yapılan antibakteriyel deney sonuçlarına göre sentezlenen nanopartiküllerin klinik uygulanma potansiyeline sahip olduklarını belirtmişlerdir (Khatami vd., 2018).

Kiran Kumar vd. (2018) *Raphanus sativus* (beyaz turp) kökü ile ZnO nanopartikülleri sentezleyerek antimikrobiyal özelliklerini araştırmışlardır. Burada iki yöntemle ZnO nanopartikülü sentezlemişlerdir. İlk yöntemde çinko asetat dehidrat çözeltisi ile hazırladıkları *Raphanus sativus* ekstraktını karıştırarak ZnO nanopartikül sentezi yapmışlardır. İkinci yöntemde ise kimyasal olarak sentezlenmiş ZnO nanopartiküllerini hazırlanan ekstrakt içine ekleyerek ZnO nanopartiküllerini modifiye etmişlerdir. Her iki nanopartikülün *Escherichia fergusonii* ve *Escherichia coli* için antimikrobiyal etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen nanopartiküllerin SEM görüntülerine bakıldığında ilk yöntem ile sentezlenen partiküllerde topaklanma meydana geldiği belirlenmiştir. İkinci yöntemle sentezlenen ZnO nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesini daha yüksek belirlemişlerdir (Kumar vd., 2019).

Velsankar vd. (2020) yaptıkları çalışmada *Echinochloa frumentacea* bitkisinden ZnO nanopartikülleri sentezleyerek antibakteriyel etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen nanopartiküller hegzagonal şekilli ve partikül boyut dağılımının 35-65 nm aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan antibakteriyel aktivite sonuçlarında *B. pumilus* ve *S. typhi*. için iyi bir antibakteriyel aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir (Velsankar vd., 2020).

Vijayakumar vd. (2019) *Acalypha fruticosa* yaprağının ekstraktını kullanarak ZnO nanopartikülleri sentezleyip antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. ZnO nanopartiküllerinin ortalama boyutu 50-60 nm ve küresel yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Antibakteriyel aktivite testlerini gram pozitif ve gram negatif bakteriler üzerinde deneyip oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Vijayakumar vd., 2019).

3.2 Nanomalzemeler ile Giderim

Nanoteknolojive Atık Sulardan Kirlilik Giderim Uygulamaları

Son yıllarda, atık suların arıtılması için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu teknolojilerin en önemlileri iyon değişimi, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal arıtma, yüzdürme, adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve ters ozmozdur. Adsorpsiyon, düşük maliyeti, kolay kullanımı ve çeşitli adsorbanların mevcudiyeti nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemdir. Ayrıca, atık sudaki ağır metal iyonlarının geri kazanılmasında adsorpsiyon da kullanılabilir. Bu faydalara rağmen, adsorpsiyonun ticarileştirilmesi zordur.

Nanomalzemeler, nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte neredeyse tüm bilim ve teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Büyük gözenek hacimleri ve geniş yüzey alanları nedeniyle atık sudaki kirletici maddeleri gidermek için çok sayıda karbon nano tüpler (CNT), grafen tabanlı malzemeler ve metal oksit gibi nanomalzemeler hazırlanmış ve kullanılmıştır. Nanomalzemelerin güçlü adsorpsiyon kapasitesi, esas olarak yüzeyin doymamışlığından kaynaklanmaktadır ve sulu çözeltideki diğer atomlar, doymamış nanomalzeme yüzeyiyle kolayca birleşerek kararlı bir kombinasyon oluşturur. Bu da nanomalzemeleri kirlilik gideriminde kullanımları için avantajlı hale getirmektedir.

Fu vd. (2019) yaptıkları çalışmada TiO_2 nanomalzemesine bitkilerde bol bulunan ve bitki yapısını oluşturan doğal bir polimer olan lignin ekleyerek ağır metal adsorpsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Lignin eklenen TiO_2 'nin Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitelerini sırası ile 677.6 mg/g, 258.2 mg/g and 308.5 mg/g olarak bulmuşlardır. Pb^{2+} iyonlarının neredeyse 5 dk içinde adsorpsiyonunu ve adsorban miktarı olarak 0.2 g/L kullanıldığını belirtmişlerdir (Fu vd., 2019).

Liu vd. (2019) dekstran-kitosan makromolekül yapıları sentezleyerek Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} giderim potansiyellerini incelemişlerdir. Sentezlenen reçinenin SEM analizlerinde ise gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve bu yapının adsorpsiyon için uygun olduğunu belirtmişlerdir. Sentezlenen reçinenin adsorpsiyon kapasitesini Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} için sırası ile 342 mg g^{-1} , 232 mg g^{-1} , 184 mg g^{-1} , 395 mg g^{-1} ve 269 mg g^{-1} olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon sisteminden elde edilen verilerin Langmuir izotermine ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu ayrıca adsorpsiyon sisteminin termodinamik verilerinden elde ettikleri sonuçlara göre de sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu bildirmişlerdir (Fu vd., 2019).

Li vd. (2018) polietilen oksit-kitosan kompozitini halloysit nanotüpler ve Fe₃O₄ nanopartikülleri ile modifiye ederek elektrosponning yöntemi ile nanofiber sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu nanofiber yapının Cr (VI), Cd (II), Cu (II), Pb (II) metallerinin giderim potansiyellerini araştırmışlardır ve Cr (VI) (67 mg/g) < Cd (II) (120 mg/g) < Cu (II) (166 mg/g) < Pb (II) (201 mg/g) olarak belirlemişlerdir. Fiberin yapısında bulunan Fe₃O₄ nanopartikülleri yapıya manyetik özellik kazandırmış ve böylece kullanım sonrasında ortamdaki ayrılmasının kolaylaştığını belirtmişlerdir. Adsorpsiyon sisteminden elde edilen kinetik verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu, adsorpsiyon izotermi olarak ise Langmuir izoterm modeline uyduğunu söylemişlerdir (Li vd., 2018).

Al-Senani vd. (2018) çevre dostu adsorban amacı ile Equisetum ve Teucrium yabancı otları ile nanopartikül elde edilmiş ağır metal giderim potansiyellerini incelemişlerdir. Bu amaçla otların boyutunu mekanik işleme küçülterek adsorban olarak kullanmışlardır. Co, Cd ve Li ağır metalleri için giderim deneyleri yapmışlardır. 50 µm boyutundaki partiküller ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Sistemin kinetik verilerinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyum gösterdiğini, sistemin termodinamik verilerinin ise adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve endotermik olduğunu belirtmişlerdir (Al-Senani ve Al-Fawzan, 2018).

Xu vd. (2019) karboksilatlı manyetik demir oksit nanopartikülleri grafting yöntemi ile sentezleyip Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ ve Ni²⁺ ağır metallerinin giderim potansiyellerini incelemişlerdir. Manyetik demir oksit nanopartiküllere karboksil grubunun bağlanması ile nanopartiküllerin adsorplama kabiliyetinin arttığını ve özellikle Cd²⁺'nin manyetik partikül yüzeyinde bulunan COOH ile sıkı bir şekilde bağlandığını belirtmişlerdir (Xu vd., 2019).

Zhang vd. (2019) yaptıkları çalışmada karboksimetillenmiş lignini silika kaplı manyetik nanopartiküller ile bağlayarak ağır metal giderimi için yüksek verimli bir adsorban geliştirmişlerdir. Gözenekli yapısı ve çok sayıda aktif merkezi ile ağır metal iyonlarını sulu çözelti içerisinde 30 sn gibi kısa bir sürede uzaklaştırmışlardır. Pb²⁺ ve Cu²⁺ iyonları için adsorpsiyon kapasitesini sırası ile 150.33 mg/g ve 70.69 mg/g olarak bulmuşlardır (Zhang vd., 2019).

Zou vd. (2019) yaptıkları çalışmada hidroksiapatit nanopartikülü sentezleyerek Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Hg^{2+} ağır metalleri için adsorpsiyon potansiyelini incelenmişlerdir. Sentezledikleri nanopartikülün BET yüzey alanının $43.3 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu bildirmişlerdir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu araştırmış ve Langmuir izotermine uyduğunu, kinetik çalışmalarda ise hidroksiapatit nanopartikülü ile yapılan çalışmaların sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu belirlemişlerdir (Zou vd., 2019).

Kowalczyk vd. (2018) yaptıkları çalışmada fenollerin sudan giderimi için moleküler elek özelliği gösteren gözenekli karbonu kullanmışlardır. Moleküler elek olarak kullanım için adsorbanın gözenek büyüklüğü, gözenegin hidrofobik yapısı ve yüzey kimyası önemli bir parametredir. Yapılan çalışmada 322 mg/g fenol giderimi sağlamışlardır (Kowalczyk vd., 2018).

Guo vd. (2019) yaptıkları çalışmada karbon nanotüpleri kitosan ile kaplayarak fenol giderim potansiyelini araştırmışlardır. Kitosan-karbon nanotüp nanomalzemesinin fenol adsorpsiyon kapasitesi 86.96 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu değer kitosan (61.69 mg/g) ile yapılan fenol giderimi için bulunan adsorpsiyon kapasitesinden daha iyidir. Yapılan kinetik çalışmalar sonucu deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığını belirtmişlerdir (Guo vd., 2019).

4. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

4.1 Adsorpsiyon Verimi

Dengede adsorplanan kirletici derişiminin (C_o-C_d), başlangıç kirletici derişimine (C_o) oranı adsorpsiyon verimi olarak tanımlanmaktadır ve aşağıdaki Eşitlik 4.1 ile tanımlanmaktadır.

$$\% Ads = \frac{C_o - C_d}{C_o} \times 100 \quad [4.1]$$

4.2 Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Bir denge prosesi olan adsorpsiyon, çözeltide kalan adsorplanmak istenen maddenin derişimi ile katı yüzeye tutunan madde derişimi arasında denge oluşana kadar devam eder. Bu denge durumunda adsorplanan madde katı faz ve sıvı faz arasında belirli bir dağılıma sahiptir. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için sabit sıcaklıkta dengeye ulaşmış olan çözeltide kalan adsorplanan madde derişimine karşı, adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı grafiğe geçirilir ve izoterm eğrileri elde edilir. Adsorpsiyon sistemlerinde başlangıç derişiminin artması ile adsorbent birim ağırlığı tarafından adsorplanan madde miktarı genel olarak artar. Fakat bu doğrusal olmayan bir artıştır. Adsorpsiyonun sisteminin denge durumunu açıklamak için çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri geliştirilmiştir. Langmuir izoterm modeli ve Freundlich izoterm modeli en çok kullanılan izoterm modelleridir.

4.2.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinde homojen dağılmış adsorpsiyon merkezlerinin olduğunu kabul eder. Adsorbent yüzeyinde bulunan adsorpsiyon merkezlerinden her birinin bir molekül adsorplayacağını kabul eder ve adsorbent yüzeyinde oluşan tabakanın molekül kalınlığında olacağını ve tüm adsorpsiyon merkezlerinin adsorplanan moleküllere karşı eşit çekim kuvveti uyguladığı ve adsorplanan molekülün yakın çevredeki başka bir molekül ile herhangi bir etkileşim içinde olmadığını belirtir.

Langmuir izotermi adsorpsiyon prosesinde artan başlangıç madde derişimi ile artar. Sistem dengeye ulaştığında ise, yüzey tek tabaka ile kaplanarak maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olur. Denge anından itibaren adsorplanan madde miktarı sabitlenmiş olur. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tüm yüzeyde eşit dağılımlıdır. Adsorpsiyon hızı, adsorplanacak madde derişimi ve yüzeyde bulunan boş adsorpsiyon merkezleri ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir modeli aşağıdaki Eşitlik 4.2 ile ifade edilmektedir (Aşçi vd, 2012).

$$q_d = \frac{Q_{\max} b C_d}{1 + b C_d} \quad [4.2]$$

Eşitlik 4.2’de verilen q_d , Eşitlik 4.3 ile tanımlanır:

$$q_d = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad [4.3]$$

Tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunun net olarak açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Adsorpsiyonun uygunluğunu belirlemek için aşağıdaki Eşitlik 4.4 ile verilen boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır. R_L sabitinin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon için uygunluk durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_o} \quad [4.4]$$

Çizelge 4.1 R_L Değerleri ve İzoterm Tipleri

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

4.2.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermine göre adsorbentın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon merkezleri farklı türden adsorpsiyon alanlarından meydana gelerek heterojen bir yapı oluşturmaktadır. Heterojen adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon prosesi Eşitlik 4.5 ile verilen Freundlich İzoterm modeli ile tanımlanır.

$$q_d = k_F C_d^{1/n} \quad [4.5]$$

Burada; C_e adsorplanmadan kalan madde derişimini (mg/ L), q_e dengede birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_F adsorpsiyon kapasitesi (L/g) ve n adsorpsiyon şiddeti olarak tanımlanmaktadır n değerin 1' den büyük olması adsorpsiyon işleminin istenilen düzeylerde olduğunu göstermektedir.

4.2.3 Temkin izotemi

Temkin izotermi adsorban-adsorbat etkileşimlerini hesaba katan bir faktör içerir. Düşük ve yüksek konsantrasyon değerlerini göz ardı ederek, adsorbandaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının (sıcaklığın fonksiyonu) doğrusal olarak azalacağını varsaymaktadır. Temkin izotermi Eşitlik 4.6 ile ifade edilmiştir.

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad [4.6]$$

Burada; A_T Temkin izotermi bağlanma sabiti, b_T Temkin izoterm sabiti, R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K), T mutlak sıcaklık (298 K) ve B adsorpsiyon ısısı (J/mol) ile ilgili sabit olarak tanımlanmaktadır.

4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorplanan madde- adsorban temas süresi ve adsorpsiyon hızını adsorpsiyonun hangi basamağının belirlediği anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi dört ana basamaktan meydana gelmektedir.

1. İlk basamakta sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle belirli bir hızla karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Fakat adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir.

2. Film tabakasına ulaşan adsorplanacak madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılır.

3. Adsorplanan madde, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu (partikül içi difüzyon, intraparticle diffusion) adı verilmektedir.

4. Son basamakta ise adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyine fiziksel ve/veya kimyasal olarak adsorplanır. Bu basamak adsorpsiyonun en hızlı basamağıdır.

Yukarıda bahsi geçen bu dört basamak içerisinde ilk basamakta karıştırma işlemi nedeni ile hızlı olmasından dolayı, son basamağın ise ölçülemeyecek kadar hızlı olmasından dolayı bu basamaklar hız belirleyici değildir. Bu nedenle 2. ve 3. basamaklar hız belirleyici olarak tanımlanmaktadır. Sınır tabaka difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında meydana gelmektedir. Tanecik içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin kalan kısmında daha uzun bir sürede gerçekleşmesinden dolayı adsorpsiyon hızını etkileyen basamağın tanecik içi difüzyon olduğu söylenebilir.

Adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için Partikül İçi Difüzyonu (Weber Morris modeli) ile biyosorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu belirlemek için de sözde (pseudo) birinci derece kinetik model, sözde (pseudo) ikinci derece kinetik model ve Elovich kinetik model aşağıda sunulmuştur.

4.3.1 Partikül içi difüzyon modeli (Weber Morris modeli)

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris (1963) tarafından geliştirilmiştir ve Eşitlik 4.9 ile aşağıda verilmiştir. Buna göre hız belirleyen basamağın adsorban tanecikleri içinde taşınım olması durumunda parçacık içindeki taşınım hızı (k_i) sabit varsayılır ve herhangi bir 't' anındaki adsorplanan miktar ' q_t ' olarak tanımlanır (Eşitlik 4.7).

$$q_t = k_i * t^{0.5} \quad [4.7]$$

q_t - $t^{0.5}$ grafiğinin orijinden geçen bir doğru vermesi gerekir. Eğer grafikte bir doğru oluşmuyor ise elde edilen grafiğın iki doğrusal çizgiden oluştuğu görülür. Smiçiklas vd. (2006) göre bu doğrulardan ilki adsorban-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen hızlı taşınımı gösterir. İkinci doğru ise adsorban yüzeyinin dolması ile tanecik içi taşınımı ifade eder.

4.3.2 Sözde (pseudo) birinci derece kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için kullanılan modellerden biri Lagergren tarafından geliştirilen reaksiyon hızı eşitliğidir. Bu yalancı birinci dereceden hız denkliğı (Eşitlik 4.8) aşağıdaki gibidir:

$$\log \frac{q_d - q_t}{q_d} = -\frac{k_1 t}{2.303} \quad [4.8]$$

Burada; q_e : dengede birim sorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t : herhangi bir t anında birim sorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g) k_1 : yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}) t: temas süresi (dk) olarak tanımlanmaktadır.

4.3.3 Sözde (pseudo) ikinci derece kinetik model

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen sözde ikinci dereceden kinetik model hızın adsorbat derişiminden bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağı olduğunu göstermiştir (Eşitlik 4.9).

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_d^2} \right] + \frac{t}{q_d} \quad [4.9]$$

Burada; q_d denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 (g/mg.dk)hız sabiti olarak tanımlanmaktadır.

4.3.4 Elovich Kinetik Model

Elovich kinetik model eşitliğı aşağıdaki Eşitlik (4.10) ve Eşitlik (4.11) ile tanımlanır (Sağ & Aktay, 2002).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta q_t) \quad [4.10]$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha_E \beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad [4.11]$$

Burada α ve β Elovich model kinetik sabitleridir: α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dak), β : adsorpsiyon sabiti (g/mg) olarak tanımlanmaktadır.

4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorplanacak madde, adsorbent ile temas ettiği anda adsorpsiyon işlemi başlar. Adsorpsiyon hızı ilk anda hızlı iken daha sonra yavaşlayarak bir süre sonra sabit kaldığı yani sistemin dengeye geldiği belirlenmiştir. Dengeye bulunan sistemde adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızı birbirine eşittir. Adsorbentte bulunan adsorplanan madde derişimi ile çözültide kalan madde derişimi dengededir bu da adsorpsiyon sisteminin dengede iken tersinir bir sistem olduğunu göstermektedir. Termodinamik çalışmalar bu sistem için uygulanabilir.

Termodinamik çalışmalar kapsamında adsorpsiyon sisteminde gerçekleşen entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri belirlenmektedir.

Adsorpsiyon sisteminde adsorplanan madde, birikim olması nedeni ile daha düzenli hale geçtiği için entropi (ΔS) azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olması için aşağıdaki Eşitlik 4.12 ile verilen denklemde Entalpi (ΔH) ve Gibbs enerjisi (ΔG) değerlerinin negatif olması gerekmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [4.12]$$

Eşitlik 4.13'te verilen denge sabiti olan K_d değeri ise aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad [4.13]$$

Eşitlik 4.13 yardımı ile bulunan K_d , Eşitlik 4.14'te yerine konularak Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad [4.14]$$

Adsorpsiyon sisteminin entalpi ve entropi değerlerinin hesaplanmasında aşağıda verilen Van't Hoff denkleminden yararlanılmaktadır. Bu denklemde $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşan doğrunun eğim ve kesim noktasından ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmaktadır (Eşitlik 4.15) (Dakiky vd., 2002).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S - \Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad [4.15]$$

$\Delta H'$ ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu, negatif değerleri ise ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olma durumu ise ΔG değerinin negatif olması ile açıklanmaktadır. Bu durumda adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği Gibbs serbest enerji değerlerinin negatif olması ile sağlanmaktadır.

Bir diğer termodinamik hesaplama yöntemi ise Lima vd. yaptığı çalışmada yer alan ve izoterm sabitleri veya denge sabiti olan K_d değerinin boyutsuz hale getirilmesi ile termodinamik parametreler hesaplanmaktadır (Lima vd., 2019). Buna göre boyutsuz K_d hesaplanması Eşitlik 4.16' ya göre yapılır;

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \frac{m}{V} \quad [4.16]$$

Burada K_d dağılma sabiti (L/g), q_e adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), c_e adsorplanmadan kalan kirletici derişimi (mg/L), m adsorban kütlesi (g) ve V zelti hacmi (L) olarak tanımlanır.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda ZnO nanopartikül sentezi için $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich 5970-45-6) kullanılmıştır.

Cu (II) stok çözeltisi hazırlamak için bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) kimyasalından gerekli miktarda alınarak stok çözelti elde edilmiştir. Farklı Cu (II) derişimleri stok çözeltden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

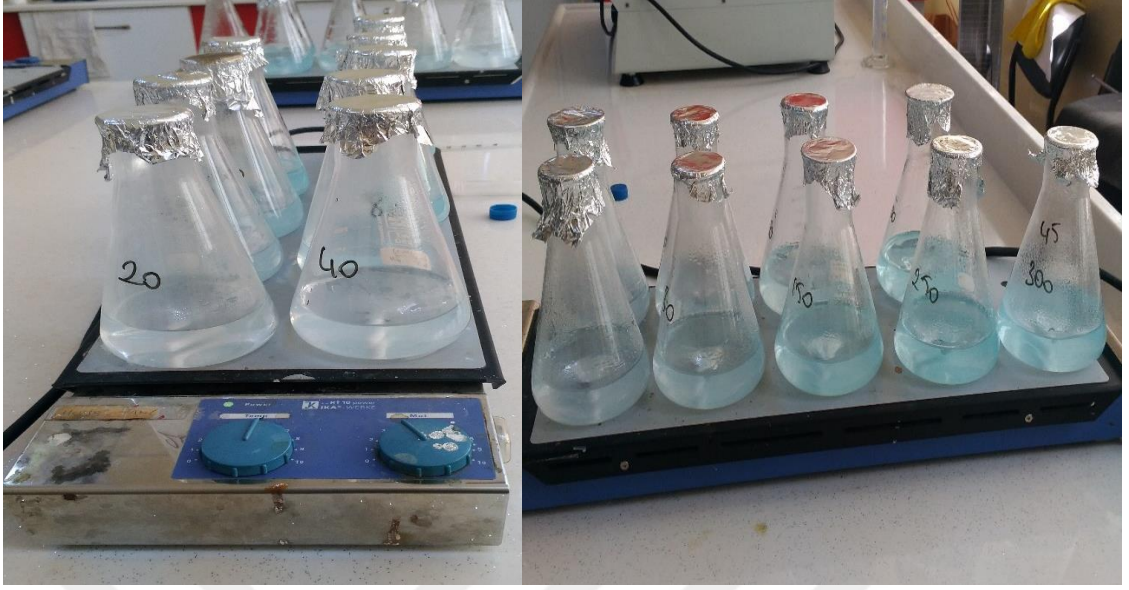
Ni (II) stok çözeltisi hazırlamak için nikel sülfat heksahidrat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) kimyasalından gerekli miktarda alınarak stok çözelti elde edilmiştir. Farklı Ni (II) derişimleri stok çözeltden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Fenol stok çözeltisi hazırlamak için fenol (C_6H_5O) kimyasalından gerekli miktarda alınarak stok çözelti elde edilmiştir. Farklı fenol derişimleri stok çözeltden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler distile su ile hazırlanmış ve karanlık ortamda saklanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları derişik ve seyreltik olarak hazırlanan NaOH ve H_2SO_4 ile yapılmıştır.

5.2 Kesikli Sistem Deneylerinde Kullanılan Cihazlar

Nanopartikül sentezi ve kesikli sistem çalışmaları IKA-RT10 marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Çözeltilerin pH ölçümler Hanna (8521) marka pH metre ile yapılmıştır. Nanopartiküllerin ayrılmasında ve adsorpsiyon işlemleri sonrasında adsorbanın ayrılması işlemlerinde Hitachi, CR22N marka santrifüj kullanılmıştır. Cu (II) (460 nm), Ni (II) (460 nm) iyon derişimleri ve fenol (500 nm) derişimi UV- Vis spektrofotometre ile maksimum absorbans gösterdikleri dalga boylarında absorbans değerleri okunarak tayin edilmiştir.



Şekil 5.1 Kesikli sistem deney düzeneği

5.3 Nanopartikül Sentezi

5.3.1 Soğan kabuğu ekstraktı hazırlanması

Soğan dış kabukları toplanıp distile su ile 2 defa yıkanarak toz ve kirliliklerin uzaklaşması sağlanmıştır. Yıkanan kabuklar küçük parçalara ayrılarak ortam sıcaklığında nemi tamamen uzaklaşana kadar kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir (Şekil 5.2).

1 g kurutulmuş soğan kabuğu, 100 mL distile suda 15 dakika kaynatılarak, kabuklar ekstrakte edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen ekstrakt, Whatman No. 1 filtre kâğıdı ile filtre edilip, ZnO NPs'leri sentezinde kullanılmak üzere + 4 °C' de saklanmıştır.



Şekil 5.2 ZnO NPs sentezi için kullanılan soğan kabukları

5.3.2 Folin –Ciocalteu ayracı ile toplam fenoliklerin tayini

Yöntem, fenolik bileşiklerin bazik ortamda Folin–Ciocalteu ayracını indirgeyerek oksitlenmiş forma dönüştüğü bir redoks tepkimesine dayanmaktadır. Folin–Ciocalteu ayracı burada oksitleyici bileşik olarak rol almaktadır. Tepkime sonucu indirgenmiş ayracın oluşturduğu mavi rengin fotometrik olarak ölçülmesiyle, analizi yapılan örnekteki fenolik bileşiklerin toplam miktarları hesaplanmaktadır (Cemeroğlu 2010).

Yöntem:

- 100 mL balon joje içerisine 75 mL saf su koyulur.
- Üzerine 1 mL soğan kabuğu ekstraktı eklenir.
- Balon jodede bulunan su ekstrakt üzerine 5 mL Folin–Ciocalteu ayracı eklenip iyice çalkalanır.
- Daha sonra karışım üzerine 10 mL doymuş sodyum karbonat çözeltisi eklenerek toplam hacim saf su ile 100 mL' ye tamamlanır.
- Balon joje içerisindeki karışım 60 dakika karanlık ortamda bekletildikten sonra 720 nm dalga boyunda aynı şekilde hazırlanmış kör çözeltiliye karşı absorbansı okunur.

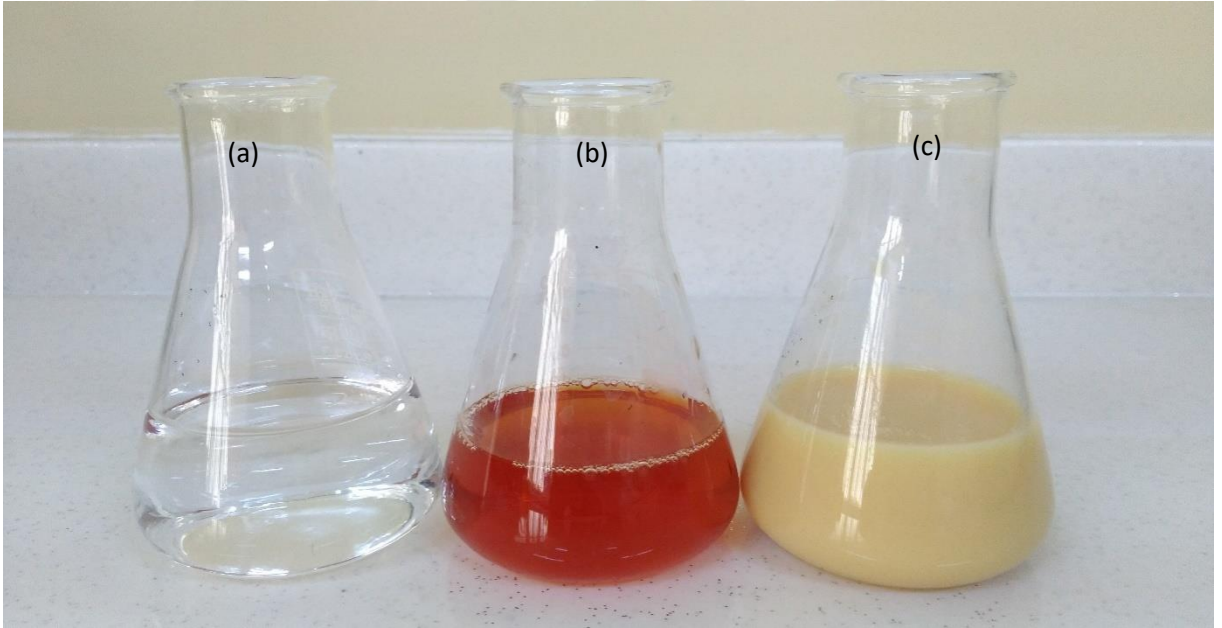
Yöntemde ticari Folin–Ciocalteu (Carlo Erba) ayracı kullanılmıştır.

Doymuş sodyum karbonat çözeltisinin hazırlanışı aşağıdaki gibidir:

- 35 gr susuz Na_2CO_3 üzerine, 100 mL su eklendikten sonra 70 °C-80 °C' ye ısıtılarak ve çalkalayarak çözünmesi sağlanır.
- Hazırlanan çözelti bir gece dinlendirilir.
- Bu şekilde aşırı doymuş çözeltiliye, birkaç $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristali eklenerek kristalizasyon başlatılır.
- Kristalizasyon sona erince, bir cam pamuktan filtre edilerek doymuş karbonat çözeltisi elde edilir.

5.3.3 ZnO NPs sentezi

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine, soğan kabuğu ekstraktı damla damla eklenerek manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. 2 saat karışmadan sonra ZnO NPs oluştuğunu gösteren beyaz çökelek 15 dakika 10.000 rpm'de santrifüjlenerek (Hitachi, CR22N) ayrılmıştır. Sentezlenen ZnO NPs etüvde 50°C' de kurutulmuştur. Şekil 5.3' te $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, soğan kabuğu ekstraktı ve sentezlenen ZnO NPs görülmektedir.



Şekil 5.3 (a) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, (b) Soğan kabuğu ekstraktı, (c) ZnO NPs

5.3.4 ZnO NPs –Halloysit nanopartikül sentezi

Halloysit saf su içerisinde 2 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojenize edilmiştir. Yeşil sentez ile üretilen ZnO NPs, halloysit çözeltisi içerisine 1:1 oranında eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında çözelti santrifüjlenerek sıvı kısım karışımdan ayrılmıştır. Kalan karışım birkaç defa saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılmıştır. Yıkama işleminden sonra kompozit yapı 24 saat 50°C’ de etüvde kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra malzeme havanda dövülerek homojen toz haline getirilmiştir. Kurutulan ZnO NPs-Halloysit adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

5.3.5 Kitosan nanopartiküllerin sentezi

Nano boyutlu kitosan nanopartiküllerin sentezi için iyonik jelleşme tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemde çapraz bağlayıcı olarak tripolifosfat (TPP) kullanılmıştır. % 1 (v/v) asetik asit içerisinde % 0.1 (w/v) CTS tamamen çözülene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. % 0.25 (w/v) TPP çözeltisi CTS çözeltisi içerisine CTS/TPP 2:1 olacak şekilde damla damla eklenerek bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. TPP çözeltisi eklenirken çözelti pH’ı 1 M NaOH ile pH 4.6 - 4.8 aralığına ayarlanmıştır. Hazırlanan kitosan nanopartiküller 10.000 rpm’ de santrifüjlenerek vakum etüvünde kurutulmuşlardır.

5.3.6 ZnO NPs- Kitosan kompozitinin hazırlanması

Kitosan hacimce % 1 lik asetik asit ve saf su içerisinde çözümlenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Kitosan nanopartiküller ile ZnO NPs 1:1 oranında (kütlece) ZnO NPs eklenip birbirleri ile 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmışlardır. Karıştırma işlemi sonrasında santrifüjlenerek sıvı kısım dökülmüştür. Elde edilen karışım saf su ile yıkanıp 10.000 rpm’ de santrifüjlenerek vakum etüvünde kurutulmuşlardır.

5.4 ZnO NPs Karakterizasyonu

Yeşil sentez yöntemi ile üretilen nanopartiküllerin karakterizasyonu Uv-Vis spektrofotometre, XRD, FTIR, SEM, EDX, AFM, zeta potansiyeli ve BET ile analiz edilmiştir.

Sentezlenen nanopartiküllerin UV-Vis spektrofotometre (UV-2600, Shimadzu) analizleri Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

XRD (RIGAKU-MINIFLEX 600) analizleri Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BTUAM) gerçekleştirilmiştir.

SEM (TESCAN MIRA3 XMU) ve FTIR (Bruker Mode:Tensor II) analizleri ise Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

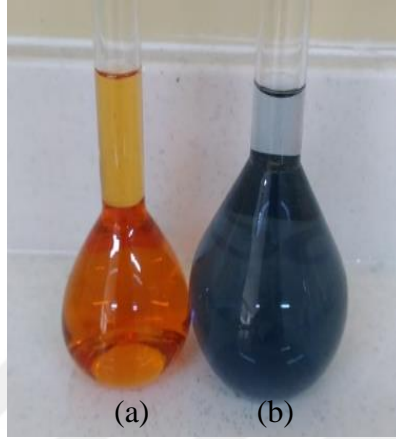
AFM ve zeta potansiyeli analizleri Cumhuriyet Üniversitesi Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

BET (Autosorb 1C) analizleri Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

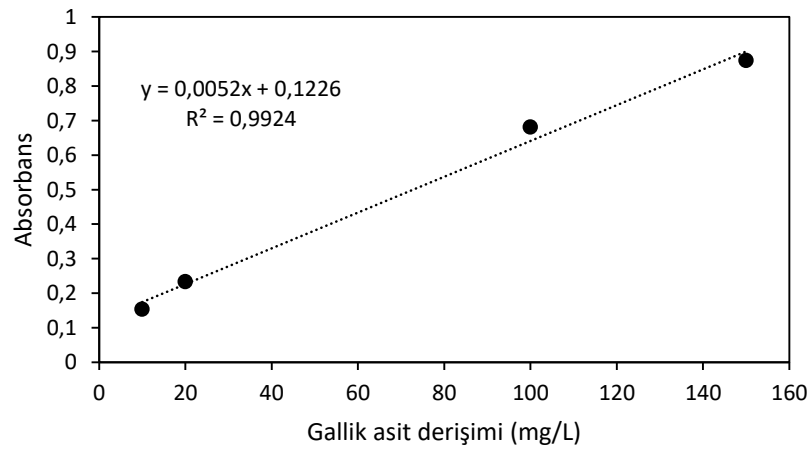
6.1 Soğan Kabuğu Ekstraktı Toplam Fenolik Bileşen Miktarı Belirlenmesi

Soğan kabuğu ekstraktı içerisindeki toplam fenolik bileşen miktarı Folin-Ciocalteu yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemde ekstrakt üzerine ayrış eklenildiğinde ekstrakt renginin maviye dönmesi içerisinde polifenollerin varlığından kaynaklanmaktadır (Şekil 6.1)



Şekil 6.1 Soğan kabuğu ekstraktı (a), Folin-Ciocalteu ayracı eklenmiş soğan kabuğu ekstrakt karışımı (b)

Ekstrakt içerisinde bulunan fenolik bileşen miktarı 720 nm’ de okunan absorbans değerinin gallik asit cinsinden eşdeğeri olan fenolik bileşik miktarı standart eğri yardımıyla belirlenmiştir. Şekil 6.2’ de verilen gallik asit standart eğrisi yardımı ile soğan kabuğu içerisindeki toplam fenolik bileşen miktarı 27.76 mg/L olarak belirlenmiştir.

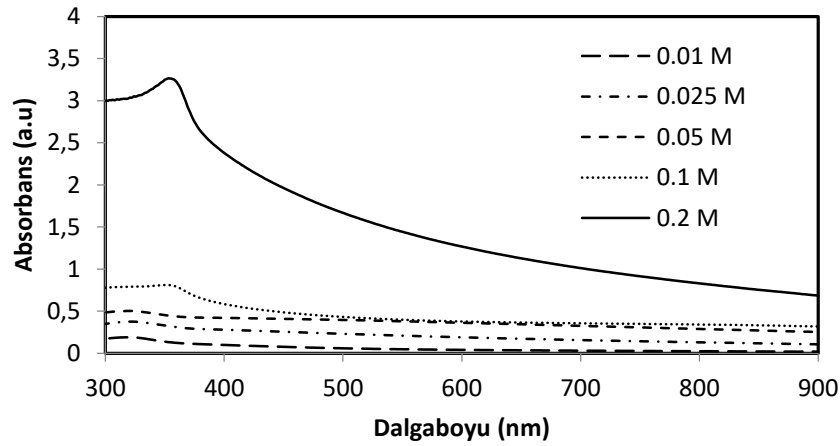


Şekil 6.2 Gallik asit standart eğrisi

6.2 ZnO NPs UV-Vis Spektrofotometre Sonuçları

6.2.1 Metal çözeltisi derişim etkisi

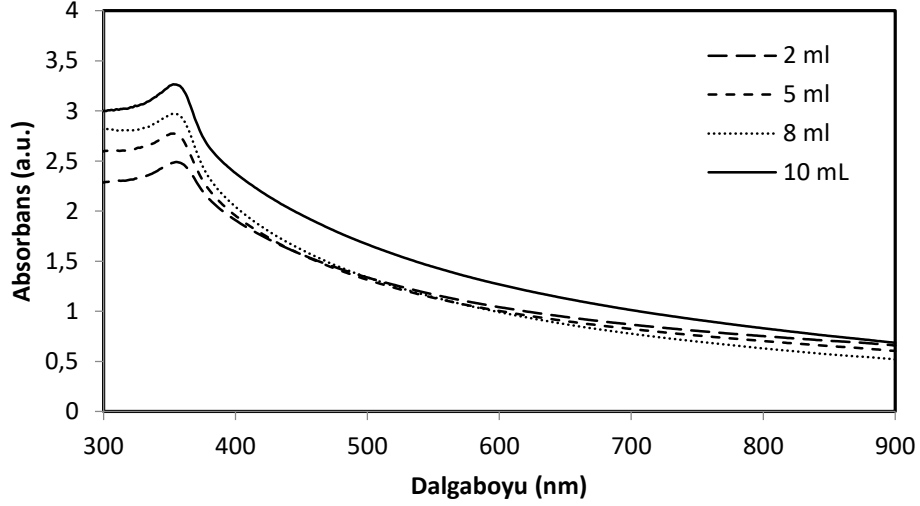
Soğan kabuğu ekstraktı ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan metal çözeltisinden, metal çözeltisi: ekstrakt miktarı 50:10 ml olacak şekilde karıştırılarak sentezlenen nanopartiküllerin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi Şekil 6.3' de gösterilmiştir. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözeltisi ile soğan kabuğu ekstraktı karıştırıldığında çözelti renginde kırmızıdan açık sarıya doğru renk değişimi gözlenmiştir. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözelti derişimi 0.01M-0.2 M arasında değiştirilerek elde edilen çözeltilerin UV-Vis spektroskopisi ile maksimum absorbansın gözlendiği $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ derişimi belirlenmiştir. Maksimum absorbans 362 nm' de gözlenmiştir (Fakhari vd., 2019). Optimum $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ çözelti derişimi 0.2M olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.3 Farklı ZnAC derişimlerinde sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri

6.2.2 Ekstrakt miktarı etkisi

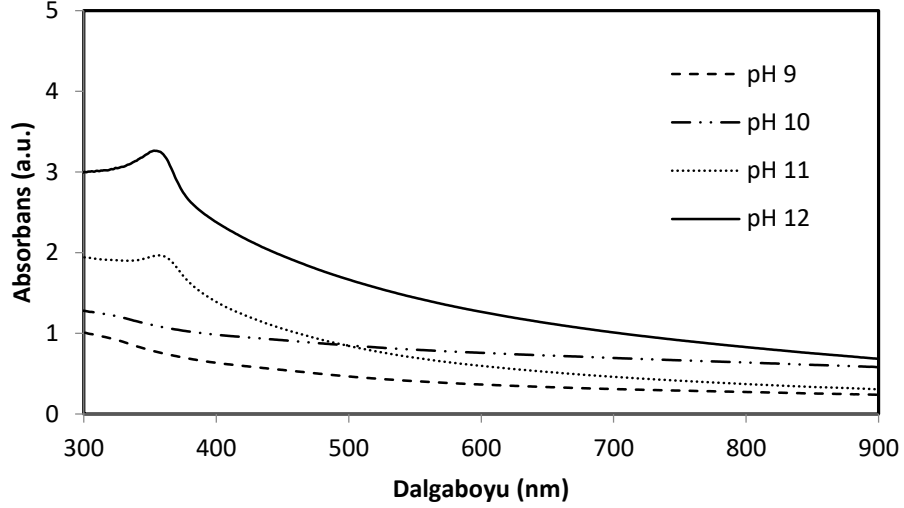
50 ml $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.2 M) çözeltisine farklı miktarlarda soğan kabuğu ekstraktı (2-10 ml) eklenerek ZnO NPs' lerin sentezi incelenmiştir. Elde edilen karışımlar UV-Vis spektroskopi ile analiz edilerek optimum ekstrakt miktarı belirlenmiştir. Ekstrakt miktarının 2 ml' den 10 ml' ye artırılması ile absorbansın arttığı belirlenmiştir (Şekil 6.4). En yüksek absorbans değerine 10 ml' de gözlendiğinden nanoartikül sentezinde 10 ml soğan kabuğu ekstraktı kullanılmıştır. Ekstrakt miktarı artması ile pik şiddetindeki artış soğan kabuğu ekstraktı içerisinde bulunan ve metal indirgenmesine yardımcı olan bileşenlerin miktarındaki artış ile ilgili olduğu düşünülmüştür (Devatha ve Thalla, 2018).



Şekil 6.4 Farklı soğan kabuğu ekstraktı miktarlarında sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri

6.2.3 pH etkisi

50 ml $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.2 M) farklı pH değerlerine (9.0-12.0) ayarlanıp, 10 ml soğan kabuğu ekstraktı karıştırılarak ZnONPs' lerin sentezi incelenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.5' te verilmiştir. Elde edilen karışımlar UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilerek optimum pH değeri belirlenmiştir. pH değerinin 9.0'dan 12.0' a değiştirilmesi ile absorbansın arttığı belirlenmiştir. pH 9.0 ve pH 10.0' da ZnO NPs oluşumu gerçekleşmediği için ZnO' ya ait karakteristik pik gözlenmemektedir. En yüksek absorbans değeri pH 12.0 ' da gözlemlendiğinden nanaopartikül sentezinde optimum pH değeri 12.0 olarak belirlenmiştir.

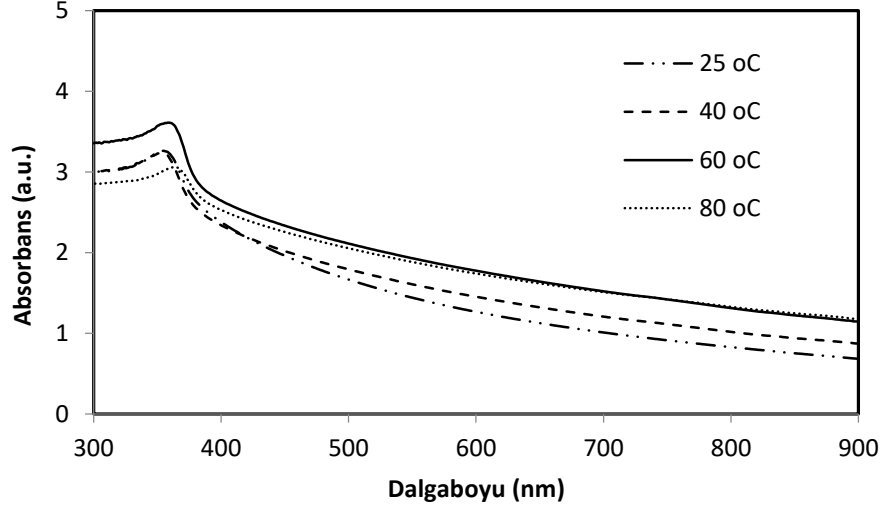


Şekil 6.5 Farklı pH değerlerinde sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri

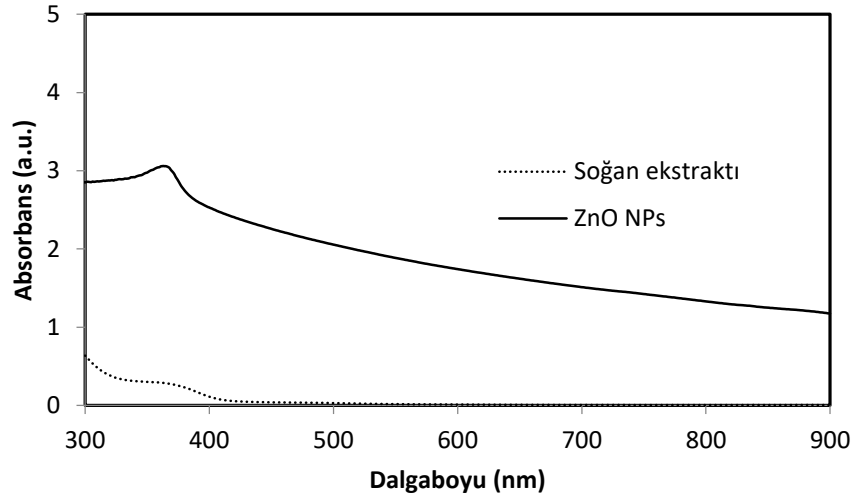
6.2.4 Sıcaklık etkisi

50 ml $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.2 M, pH 12) ve 10 ml soğan kabuğu ekstraktı karıştırılarak ZnO NPs' lerin sentezi farklı sıcaklıklarda (25°C-80°C) incelenmiştir. Elde edilen karışımlar UV-Vis spektroskopisi ile analiz edilerek optimum sıcaklık değeri belirlenmiştir. En yüksek absorbans değeri 60°C'de gözlemlendiğinden nanaopartikül sentezinde optimum sıcaklık değeri 60°C olarak belirlenmiştir (Şekil 6.6).

Şekil 6.7' de verilen soğan kabuğu ekstraktı ve ZnO NPs UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri grafiğinde soğan kabuğu ekstraktında pik gözlenmemektedir. Fakat sentez sonrasında ZnO NPs ' lerin oluşmasından dolayı 362 nm' de pik gözlenmektedir.



Şekil 6.6 Farklı sıcaklık değerlerinde sentezlenen ZnO NPs' lerin UV-vis spektroskopisi Absorbans- Dalgaboyu eğrileri

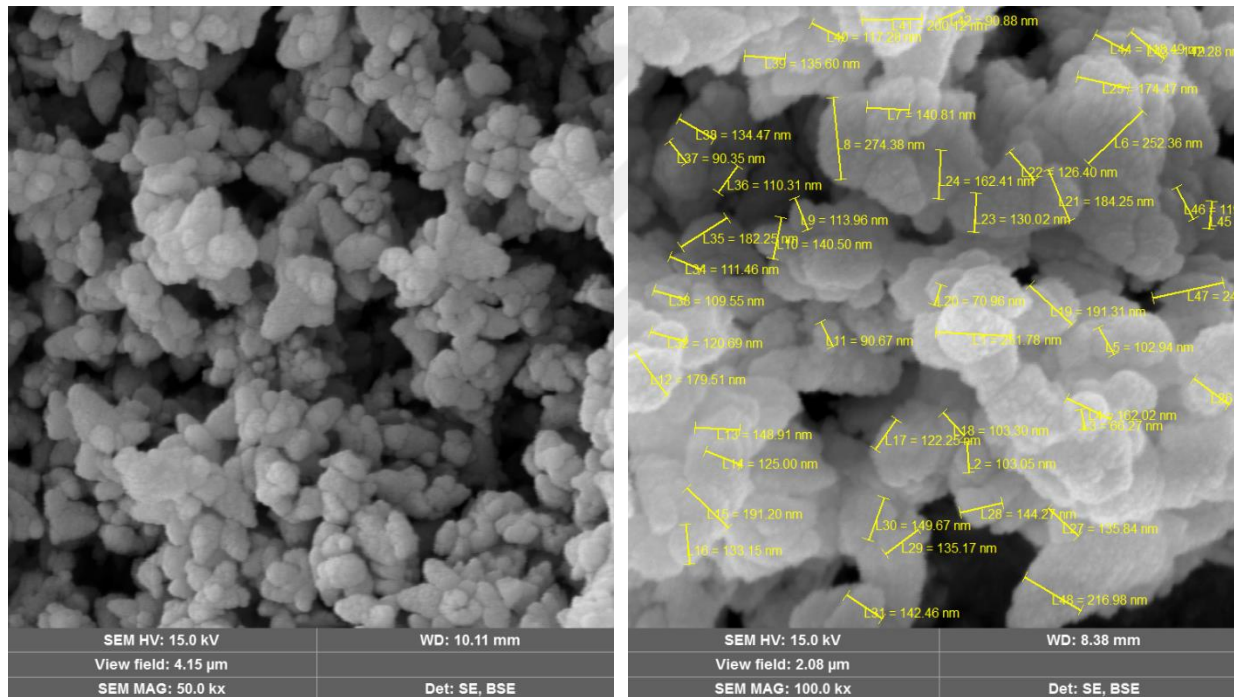


Şekil 6.7 Optimum şartlarda sentezlenen ZnO NPs ve soğan ekstraktı Uv-Vis spektrofotometre sonuçları

6.3 SEM ve EDX Sonuçları

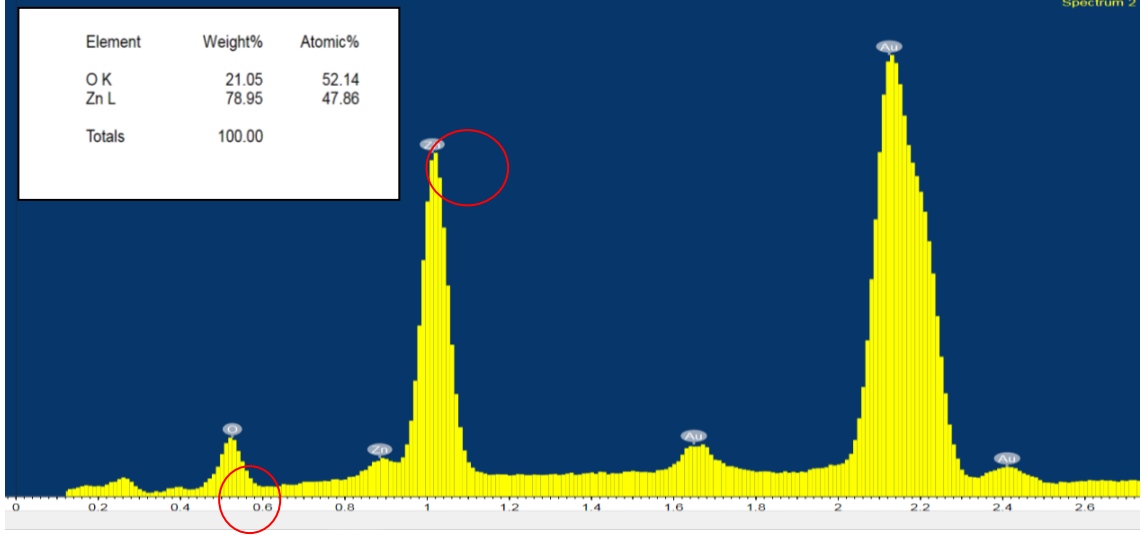
SEM analizi, nanoboyuttaki malzemelerin dış katmanının topografik detaylarının yanı sıra örneklerin morfolojisi ve atomik kompozisyonunu ortaya çıkarmak ve değerlendirmek için uygulanan bir yöntemdir. SEM analizi için toz numuneler altına kaplanarak yalıtkan hale getirilmiştir. Kaplama işleminden sonra numunelerin SEM görüntüleri çekilmiştir.

Soğan kabuğu ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemiyle elde edilen ZnO NPs' lerin büyüklüğü ve yapısı SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 6.8'de 50 kx ve 100 kx büyütme ile elde edilen görüntüler bulunmaktadır. SEM görüntüsünden ZnO NPs' lerinin, küresel şekilli olduğu görülmektedir.



Şekil 6.8 Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs SEM görüntüleri

Sentezlenen nanopartiküllerin elementel bileşimini belirlemek amacı ile EDX analizleri yapılmıştır. EDX spektrumları Şekil 6.9' da verilmiştir.



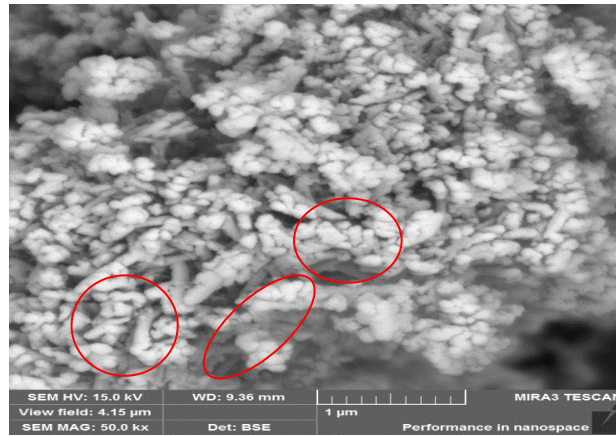
Şekil 6.9 ZnO NPs EDX spektrumu

Şekilde 6.9’da verilen EDX spektrumunda Zn ve O pikleri görülmektedir. Nanopartikül içerisinde Zn ve O dağılımı sırası ile % 47 (a.t) ve % 52 (a.t) olarak belirlenmiştir. Elde edilen EDX sonuçları *Ixora Coccinea* yaprakları ile yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin EDX sonuçları ile uyum göstermektedir (Yedurkar vd., 2016).

6.4 ZnO-HNT NPs SEM Sonuçları

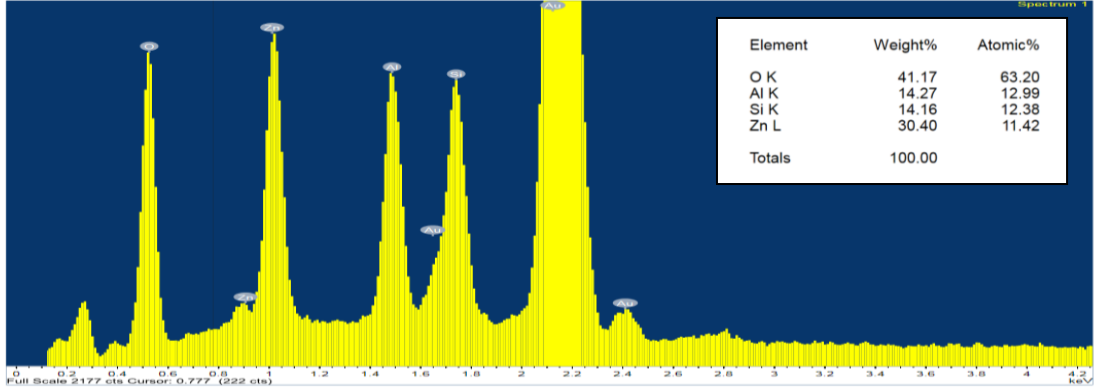
ZnO NPs ve HNT ile sentezlenen ZnO-HNT NPs’ nin SEM görüntüleri Şekil 6.10’ da verilmiştir.

HNT’lerin çevresi ZnO NPs’ ler ile çevrilmiştir. ZnO NPs’ de elde edilen gözenekli yapı azalarak gözenekler HNT ile dolmuştur.



Şekil 6.10 ZnO-HNT NPs SEM görüntüleri

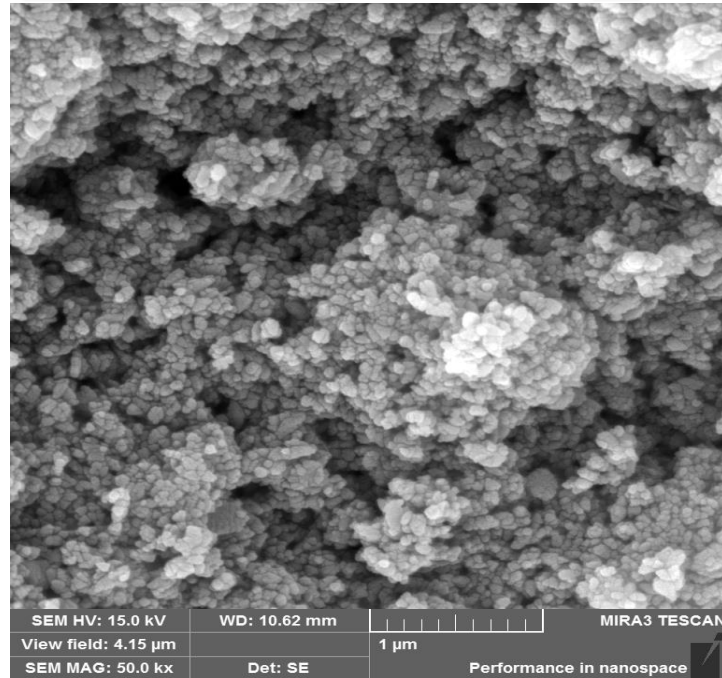
ZnO-HNT NPs' nin EDX spektrumu Şekil 6.11'de verilmiştir. ZnO NPs yapısına HNT' nin eklendiği EDX spektrumu ile doğrulanmıştır. HNT kaynaklı Si ve Al pikleri spektrumda görülmektedir.



Şekil 6.11 ZnO-HNT NPs EDX spektrumu

6.5 ZnO-CTS NPs SEM Sonuçları

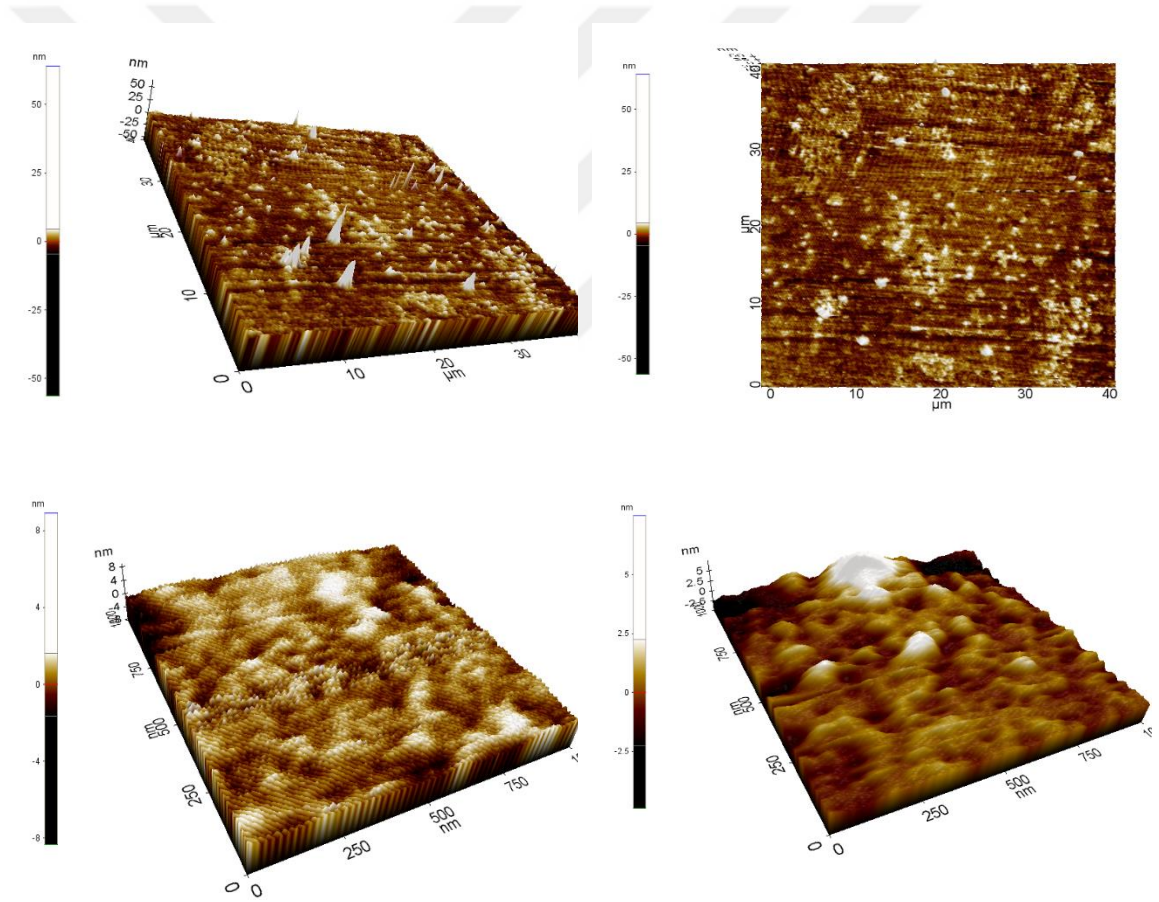
ZnO NPs ve CTS ile sentezlenen ZnO-CTS NPs'lerin SEM görüntüleri Şekil 6.12' de verilmiştir. 50 kX büyütme ile çekilen görüntülerde ZnO NPs yapısına CTS NPs' nin girmesi ile ZnO NPs'lerin aralarındaki boşlukların dolduğu ve küresel yapının değişmediği görülmektedir.



Şekil 6.12 ZnO-CTS NPs SEM görüntüleri

6.6 AFM Sonuçları

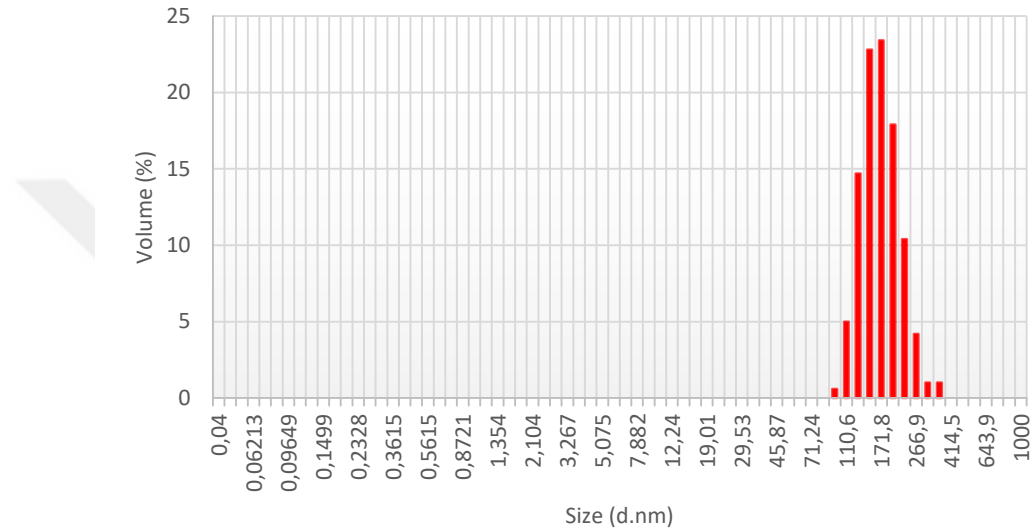
Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPS'lerin boyut ve şekil görüntüleri Atomik Güç Mikroskobu (AFM) kullanılarak analiz edilmiştir. AFM ile yapılan yüzey analizleri sonucunda elde edilen görüntüler yüzey topografyası hakkında bilgi vermektedir. Taramalar $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ ve $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ alan içerisinde 1.0 Hz tarama hızında yapılmıştır. $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ alan içerisindeki partiküllerin boyutu en fazla 50 nm , $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ alan içerisindeki partiküllerin boyutu ise en fazla 8 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.13). Sentezlenen nanopartiküllerin AFM görüntülerinde bulunan yüksek tepeler, o ölçüm alanında aglomere olmuş partiküllerin bulunmasından kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 6.13 ZnO NPs'lerin AFM görüntüleri

6.7 Parçaçık Boyut Dağılımı (DLS) ve Zeta potansiyeli Analiz Sonuçları

Yeşil sentez ile soğan kabuğu ekstraktı kullanılarak sentezlenen ZnO NPs' nin parçaçık boyut dağılımı analiz sonucu Şekil 6.14' de verilmiştir. Parçaçık boyut dağılım grafiğine göre nanopartiküllerin boyut dağılımı 95.5 nm ile 358 nm arasında değişmektedir. Ortalama partikül boyutu ise 171.8 nm olarak belirlenmiştir. DLS analiz sonucundan elde edilen nanopartikül boyutları SEM analizleri ile uygunluk göstermektedir.



Şekil 6.14 ZnO NPs' nin DLS analiz grafiği

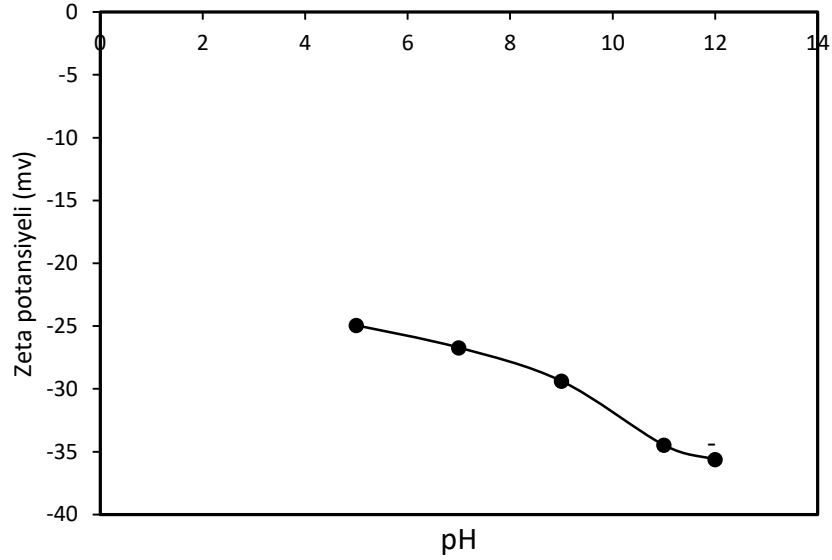
Zeta potansiyeli, çözelti ortamındaki metal nanopartiküllerin kararlılığını, dağılımını belirlemek ve aynı zamanda metal nanopartiküllerin çözelti içerisinde sahip olduğu toplam yükü belirlemede kullanılan bir analiz yöntemidir.

+30 mV' den büyük veya -30 mV ' den küçük Zeta potansiyeline sahip nanopartiküller kararlı kabul edilmektedir. Bunun nedeni, çözelti içerisinde askıda kalan tüm nanopartiküllerde mevcut olan negatif veya pozitif zeta potansiyelinin partiküllerin bir araya gelmesi için itilmeye yol açmasıdır. Partiküllerin kararlı kabul edildiği değerlerde, nanopartiküllerin birleşerek aglomerasyon oluşturmalarını engelleyen itme gücü bulunmaktadır.

Çizelge 6.1 Nanopartiküllerin Zeta potansiyeli ile ilişkisi

0 - ± 5 mV	Hızlı koagülasyon veya flokülasyon
± 10 mV - ± 30 mV	Hassas dispersiyon eşiği
± 30 mV - ± 40 mV	Orta stabilite
± 40 mV - ± 60 mV	İyi stabilite
± 61 mV'den fazla	Mükemmel stabilite

Yeşil sentez ile sentezlenen ZnO NPs'lerin farklı pH değerlerindeki Zeta potansiyel değerleri pH 9.0' a kadar -30 mV'den büyük değerdedir. Bu da Çizelge 6.1' de verilen değer aralığında "Hassas dispersiyon eşiği" aralığında bulunmaktadır. pH 11.0 ve pH 12.0' da ise zeta potansiyel değerleri sırası ile -34.48 mV ve -35.63 mV olarak belirlenmiştir (Şekil 6.15). Bulunan bu pH değeri sentez sırasında optimum pH değerinin 12.0 çıkmasını doğrulamaktadır.



Şekil 6.15 ZnO NPs farklı pH değerlerindeki Zeta potansiyel değerleri

6.8 BET Analiz Sonuçları

Sentezlenen ZnO NPs, ZnO HNT NPs ve ZnO-CTS NPs' nin yüzey alanlarını ve gözenek hacimlerini belirlemek amacı ile BET analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ZnO NPs' nin yüzey alanı ve gözenek hacmi daha büyüktür. ZnO NPs yapısına HNT ve CTS eklenmesi ile yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin azaldığı ve bu durumun ZnO NPs' de var olan gözeneklerin HNT ve CTS ile dolarak daha küçük yüzey alanı ve gözenek hacmi ile sonuçlandığı düşünülebilir.

Çizelge 6.2 BET analiz sonucu

Numune Adı	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
ZnO NPs	58.9	0.124	4.2
ZnO-HNT NPs	42.4	0.103	4.8
ZnO-CTS NPs	19.8	0.061	6.19

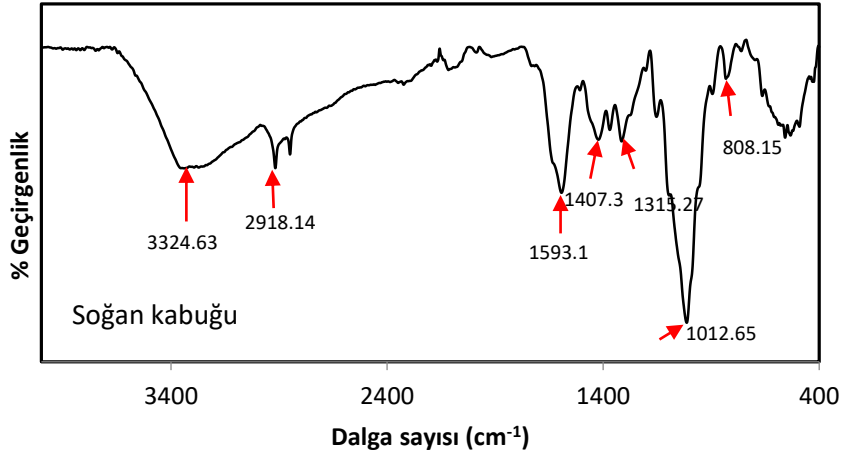
6.9 FT-IR Sonuçları

6.9.1 ZnO NPs FT-IR sonuçları

FT-IR analizi ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri belirlenebilir. ZnO NPs sentezinde indirgeyici olarak kullanılan soğan kabuğu ve sentezlenen ZnO NPs' lerin FT-IR analiz sonuçları Şekil 6.16 ve Şekil 6.17' de verilmiştir. Burada nanopartiküllerin saflığını ve doğasını ve ayrıca soğan kabuğundaki fitokimyasalların varlığını tespit etmek için FT-IR çalışmaları yapılmıştır. Alkoller, fenoller, aminler, karboksilik asitler ve benzeri gibi fitokimyasallar çinko yüzeyi ile etkileşime girebilir ve ZnO NPs'lerin sentezlenmesine yardımcı olabilir. Soğan kabuğu spektrumundan elde edilen ve Çizelge 6.3' de verilen piklerde 3288cm⁻¹' de gözlenen pik soğan kabuğundaki selülozun yapısında bulunan -OH gerilmesine aittir. 2912 cm⁻¹ ' de bulunan karakteristik pik lifli selüloz yapısında bulunan CH₂ grubundaki C-H gerilme titreşimini göstermektedir. 1593 cm⁻¹ 'de bulunan pik fenile ait C-C gerilmesini göstermektedir. 1407 cm⁻¹' de bulunan pik CH₃ asimetric deformasyonunu, 1373 cm⁻¹ gözlenen pik ise yine fenil kaynaklı C-O titreşimine denk gelmektedir. 1012 cm⁻¹ ' de bulunan şiddetli pik, selülozun C-H iskelet titreşimine karşılık gelmektedir. 808 cm⁻¹ de bulunan pik aromatik halkalardaki C-H bağlarına karşılık gelmektedir (Lu vd., 2011; Ong ve Karim, 2017; Reddy ve Rhim, 2018)

Çizelge 6.3 Soğan kabuğunda gözlenen temel fonksiyonel gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplara göre gözlenen pik davranışları
3324	OH titreşimi
2918	C-H gerilme titreşimi (CH ₂ selüloz grubu)
1593	C-C gerilmesi
1407	CH ₃ asimetrik deformasyonu
1315	C-O titreşimi
1012	CH ₂ -OH titreşimi
808	C-H



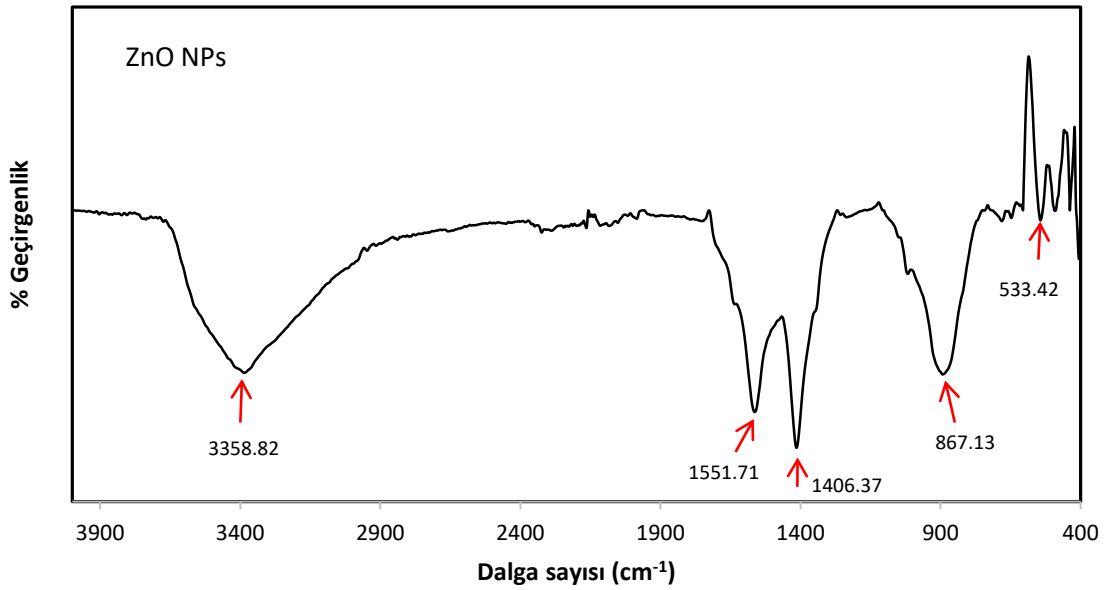
Şekil 6.16 Soğan kabuğu FTIR spektrumu

Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs FT-IR spektrumu Şekil 6.17' de ve pik değerlendirme sonucu ise Çizelge 6.4' te verilmiştir. 3358 cm⁻¹' de oluşan pik OH gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1551 cm⁻¹' de bulunan pik aromatik halkalarda bulunan C=C gerilmesi ve polifenollerde bulunan C=O gerilmesine karşılık gelmektedir. 1406 cm⁻¹' de bulunan pik proteinlerde bulunan amid-1 kaynaklı C-N gerilmesine karşılık gelmektedir. 867 cm⁻¹' de bulunan pik ise aromatik yapılardan kaynaklanan C-H bağını göstermektedir.

Metal oksitler genellikle 600-400 cm^{-1} aralığında pik vermektedir. Sentezlenen ZnO NPs spektrumunda 533.42 cm^{-1} de bulunan pik Zn-O gerilmesine aittir (Yedurkar vd., 2016).

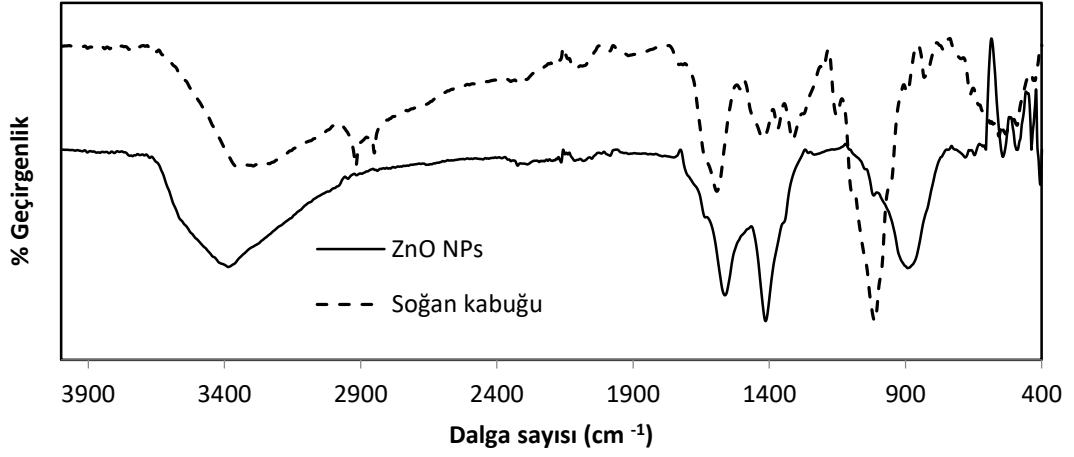
Çizelge 6.4 ZnO NPs yapısında gözlenen temel fonksiyonel gruplar

Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel gruplara göre gözlenen pik davranışları
3358	OH gerilme titreşimi
1551	Polifenollerde bulunan C=O gerilmesi
1406	Amid-I yapısından kaynaklı C-N gerilmesi
867	C-H bağı
533	Zn-O gerilmesi



Şekil 6.17 Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs FT-IR spektrumu

Şekil 6.18’de verilen soğan kabuğu ve soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs FT-IR spektrumlarında, iki spektrumun karşılaştırmasına göre, nanoparçacık sentezi sonrası soğan kabuğu FT-IR spektrumunda bulunan bazı piklerin yok olması ve nanopartikülün FT-IR spektrumunda bazı yeni piklerin oluşması indirgeyici ajanların ve nanopartikül oluşumunun performansı için bir delil olarak kabul edilebilir (Mohammadi ve Ghasemi, 2018).



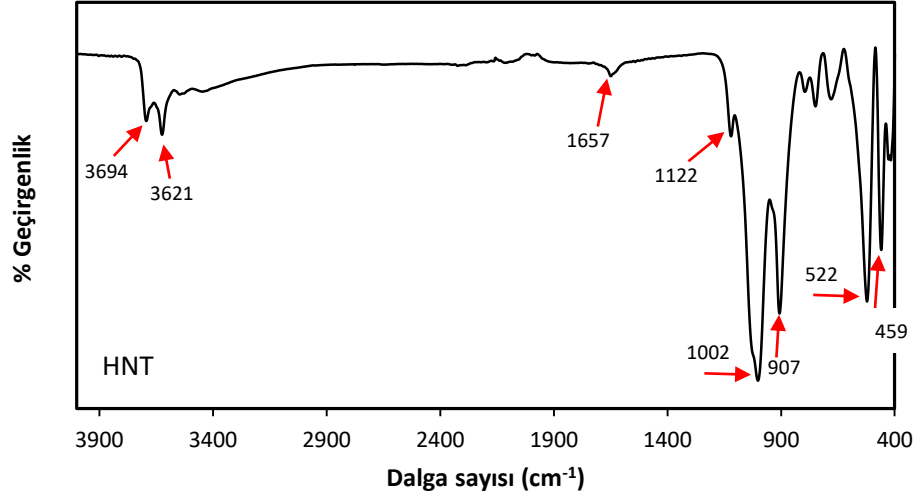
Şekil 6.18 Soğan kabuğu ve ZnO NPs FT-IR spektrumları

6.9.2 ZnO-HNT NPs FT-IR sonuçları

Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs’ nin HNT ile oluşturduğu kompozit yapının FT-IR spektrumu incelenmiştir. ZnO-HNT NPs sentezinin başarılı olup olmadığını belirlemek için saf HNT FT-IR spektrumundan yararlanılmıştır.

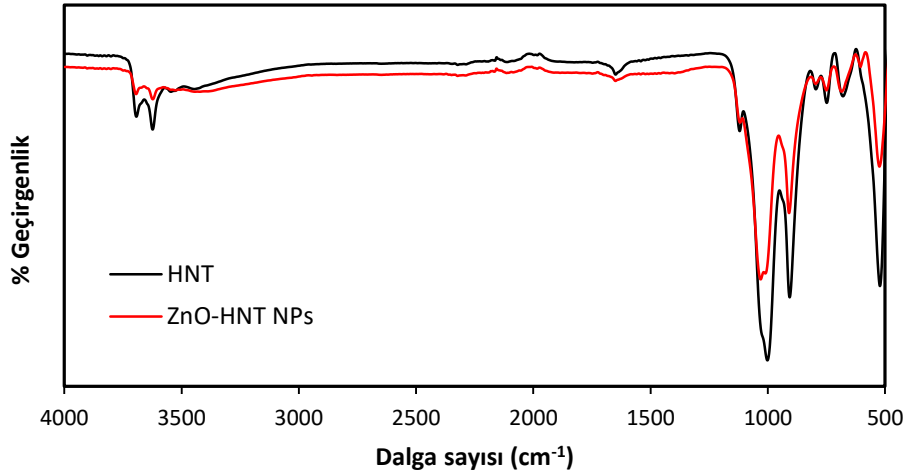
Şekil 6.19’da verilen saf HNT’ nin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3694 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} ve 907 cm^{-1} ’de gözlenen pikler HNT yapısında bulunan hidroksil gruplarının titreşimlerini göstermektedir.

1657 cm^{-1} ’ de bulunan pik HNT’ nin karakteristik pikidir ve pikler amid I ve II gruplarına aittir. 1002 cm^{-1} ve 1122 cm^{-1} ’ de bulunan pikler Si-O karakteristik pikine aittir. 522 cm^{-1} ’de de bulunan pik Al-O-Si deformasyon titreşimini ve 459 cm^{-1} ’ de gözlenen pik ise Si-O-Si bağ titreşimine karşılık gelmektedir (Mozia, Grylewicz, Zgrzebnicki, Darowna, & Czyzewski, 2019).



Şekil 6.19 Saf HNT FT-IR spektrumu

Şekil 6.20’de verilen ZnO-HNT NPs kompozitinde var olan 1650 cm⁻¹, de gözlenen pik, saf HNT spektrumunda da gözlenen karakteristik piktir. Kompozit yapıda bu pikin yer alması ZnO NPs’ nin HNT ile başarılı bir şekilde birleşme sağladığını göstermektedir. 1002 cm⁻¹ ve 1122 cm⁻¹, de bulunan Si-O bağına ait piklerin şiddetlerindeki düşme ZnO NPs yapısında bulunan protonların buraya bağlanması ve bağın zayıflaması ile açıklanabilir.

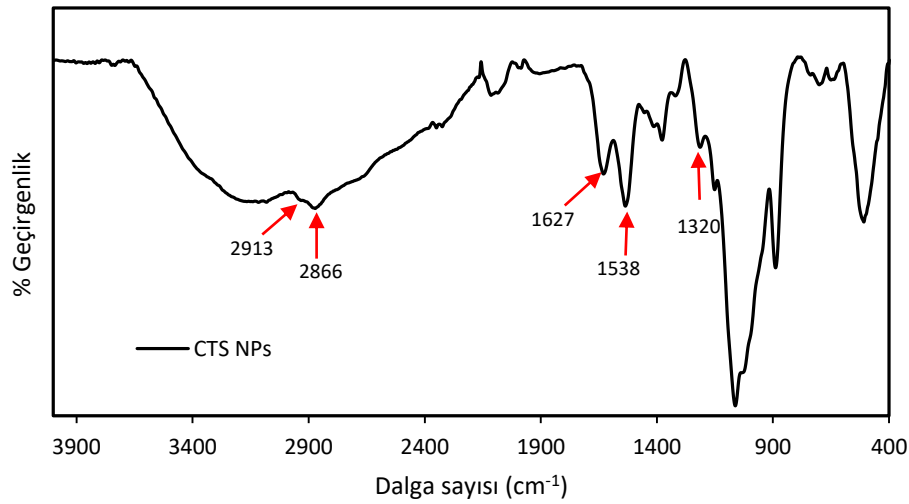


Şekil 6.20 ZnO-HNT NPs ve saf HNT FT-IR spektrumu

6.9.3 ZnO-CTS NPs FT-IR Sonuçları

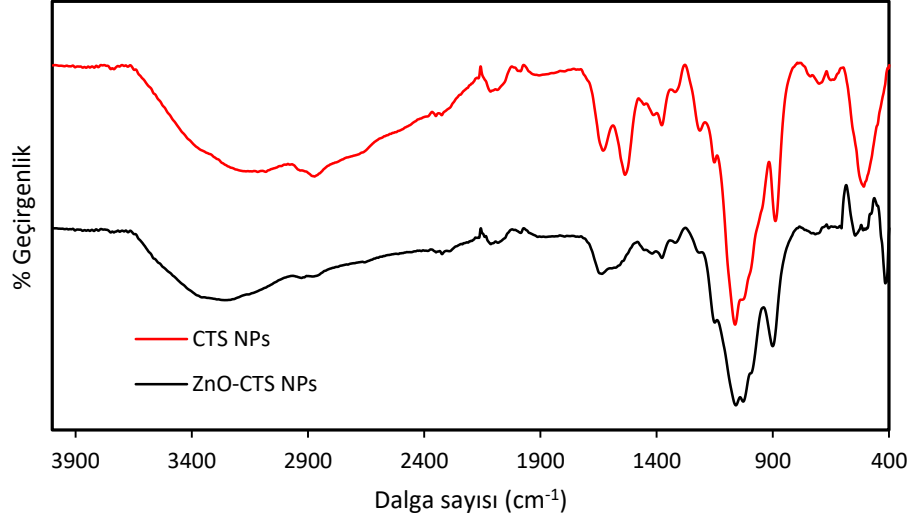
Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs' ninCTSile oluşturduğu kompozit yapının FT-IR spektrumu incelenmiştir. ZnO-CTS NPs sentezinin başarılı olup olmadığını belirlemek için saf CTS FT-IR spetrumundan yararlanılmıştır.

Saf CTS FT-IR spektrumu Şekil 6.21' de verilmiştir. Burada 2913 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} ' de gözlenen pikler sırası ile C-H simetrik ve asimetrik gerilmesine karşılık gelmektedir ve bu pikler polisakkaritler için karakteristik piklerdir. Kitosanın yapısındaki N-asetil grubu varlığını; 1627 cm^{-1} ' de gözlenen amid I kaynaklı C=O gerilmesi ve 1320 cm^{-1} ' de gözlenen amid III kaynaklı N-H gerilmesinden oluşan pikler ile doğrulanmıştır. 1538 cm^{-1} ' de gözlenen pik NH_2 grubundan kaynaklı N-H bağımlı göstermektedir. (Queiroz vd., 2015).



Şekil 6.21 Saf CTS FT-IR spektrumu

Şekil 6.22' de verilen ZnO-CTS NPs kompozitine ait FT-IR spektrumunda polisakkaritlere ait karakteristik pik olan 2913 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} 'de bulunan pikler C-H saf CTS' nin FT-IR spektrmunda da gözlenen pikler ZnO NPs' nin CTS ile başarılı bir şekilde birleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.22 ZnO-CTS NPs ve saf CTS FT-IR spektrumu

6.10 XRD sonuçları

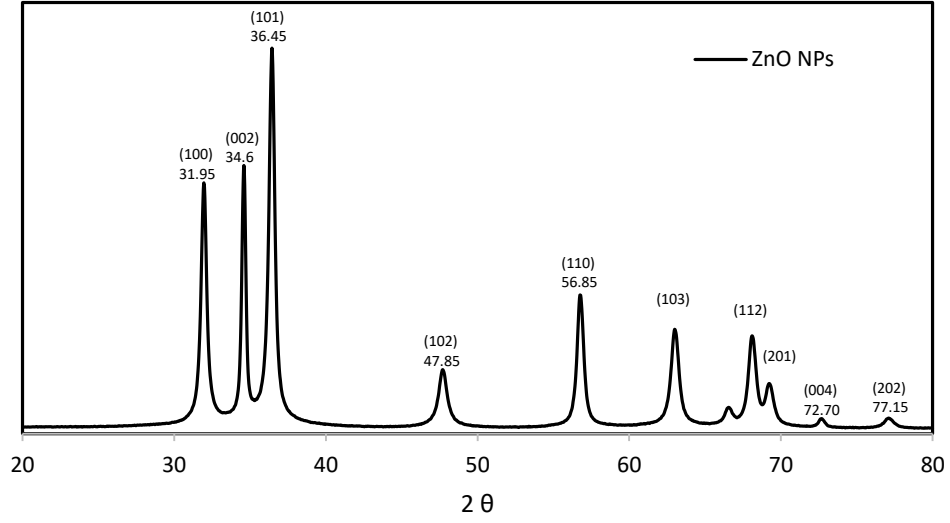
6.10.1 ZnO NPs XRD sonuçları

Soğan kabuğu ekstraktı kullanılarak sentezlenen ZnO NPs'lerin XRD sonuçları Şekil 6.23' de verilmiştir. Elde edilen XRD sonucuna göre 60 °C ve 0.2 M çinko asetat dehidrat ile sentezlenen ZnO NPs' den elde edilen pikler (100) düzleminde 31.95°, (002) düzleminde 34.6°, (101) düzleminde 36.45°, (102) düzleminde 47.85°, (110) düzleminde 56.85°, (103) düzleminde 63.10°, (112) düzleminde 68.15°, (201) düzleminde 69.15°, (004) düzleminde 72.70°, (202) düzleminde 77.15° açılara karşılık gelen ve ICDD (International Centre for Diffraction Data) tarafından oluşturulan JPDS 80-0075 kart numarası ile uyum göstermektedir (Mohammadi ve Ghasemi, 2018).

Sentezlenen nanopartiküllerin kristal boyutları Eşitlik 6.1 ' de verilen Debye- Scherrer denklemi ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad [6.1]$$

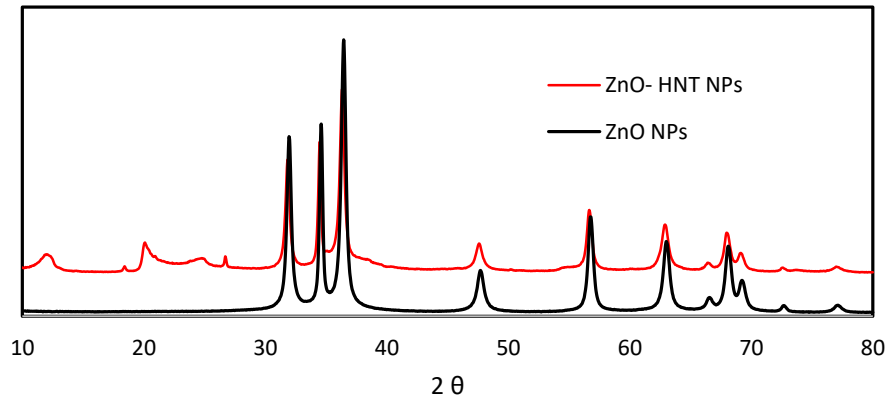
Burada; λ , toz kırınımında kullanılan x-ışınının dalga boyu, β pikin maksimum şiddetinin yarısındaki genişliği ve θ Bragg yansıma açısıdır. Sentezlenen ZnO NPs'lerin kristal boyutu 16 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.23 Soğan kabuğu ekstraktı ile sentezlenen ZnO NPs XRD deseni

6.10.2 ZnO-HNT XRD sonuçları

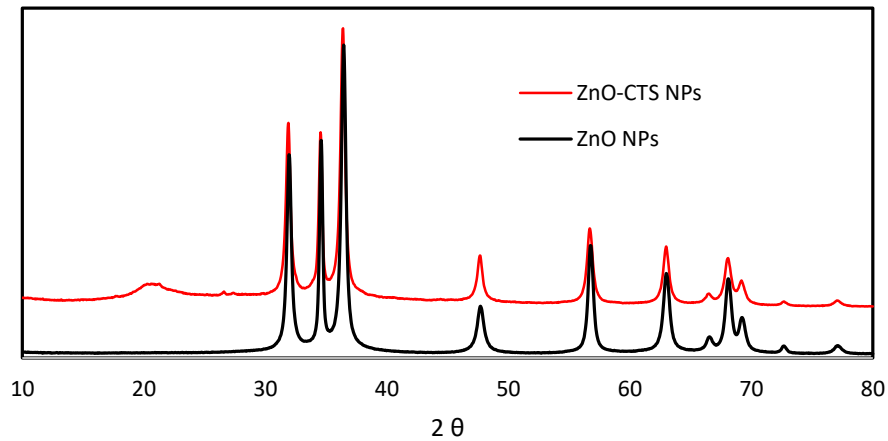
Şekil 6.24' de verilen ZnO NPs ve ZnO-HNT NPs nin XRD desenleri incelendiğinde ZnO NPs yapısına HNT eklenmesi ile (001) düzleminde 12.4° (2θ) ve (020) düzleminde 20.5° de elde edilen pikler JCPDS 04-0783 kart numarası ile tanımlanan HNT' te ait olan piki göstermektedir (Fatimah ve Herianto, 2018; Shankar vd., 2018) . ZnO NPs 'yi tanımlayan keskin piklerin ZnO-HNT NPs yapısında da var olması, ZnO NPs ye HNT nin eklenmesi ile oluşan kompozit yapıda ikisinin de kristal yapılarının değişmediğini göstermektedir (Shu vd., 2017).



Şekil 6.24 ZnO NPs ve ZnO-HNT NPs XRD desenleri

6.10.3 ZnO-CTS XRD sonuçları

Şekil 6.25’ de ZnO NPs ve ZnO-CTS NPs’ ye ait XRD desenleri bulunmaktadır. ZnO-CTS NPs’ de 21.25° (2θ)’ de bulunan geniş pik CTS’ nin karakteristik pikidir. ZnO NPs yapısına CTS eklenmesi ile ZnO-CTS NPs’ nin XRD desenlerinde de bu pike rastlanılmıştır. ZnO-CTS NPs’ nin XRD deseninde hem ZnO NPs hem de CTS’ ye karşılık gelen ana pikler bulunmaktadır bu durum ZnO NPs ‘ nin kristal yapısı CTS ile etkileşime girdikten sonra da bozulmadığını göstermektedir. Ayrıca ZnO-CTS NPs yapısında bulunan ve CTS ye karşılık gelen pikin bulunması ZnO-CTS NPs’ nin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Dananjaya vd., 2018; Qiu vd., 2019).

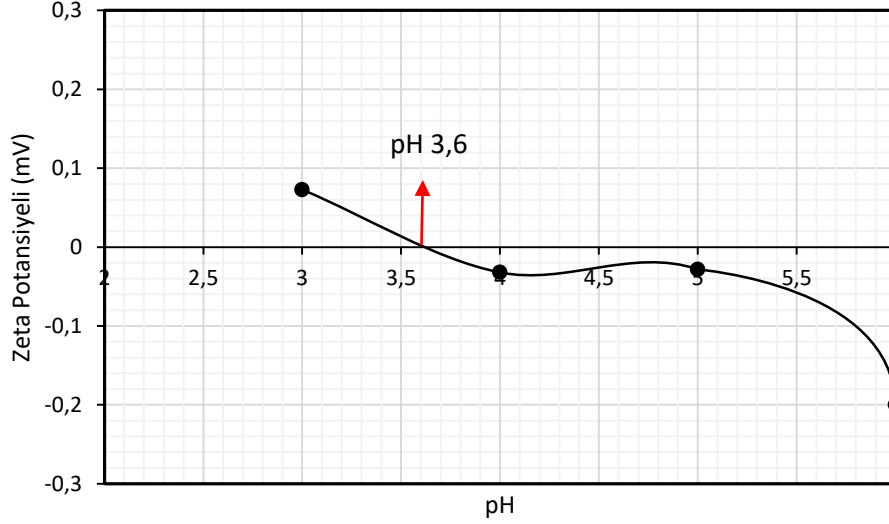


Şekil 6.25 ZnO NPs ve ZnO-CTS NPs XRD desenleri

6.11 İzoelektrik Nokta Belirlenmesi (PZC)

PZC yöntemi sulu ortamda bulunan partiküllerin yüzey özelliklerini belirlemekte sıklıkla kullanılır. Zeta potansiyeli ölçümlerinden elde edilen PZC değeri partiküllerin dış yüzeyinin yükünü verir.

ZnO NPs’lerin zeta potansiyel grafikleri incelendiğinde zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta 3.6 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.26). Bu değer altında partikül yüzeyi pozitif üstünde ise negatif yüklüdür.



Şekil 6.26 Soğan kabuğu ekstraktından elde edilen ZnO NPs zeta potansiyel grafiği

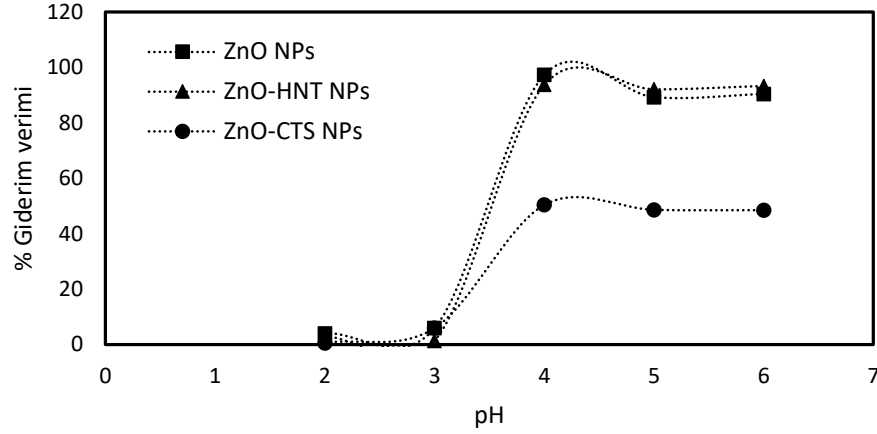
6.12 Cu Giderim Çalışmaları

6.12.1 pH etkisi ve PZC ile ilişkisi

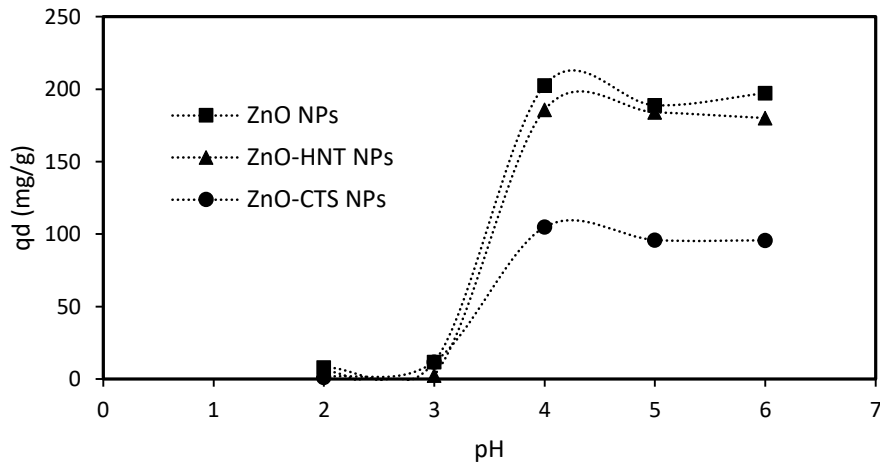
Çözelti ortamının pH'ı, adsorbanda bulunan fonksiyonel grupların aktivitesini ve metalik iyonların rekabetini etkilediği için ağır metal adsorpsiyonunda önemli bir parametredir. Çözelti başlangıç pH'ının ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs' nin adsorbanlarının Cu(II)'nin adsorpsiyonuna etkisini incelemek için, 100 mg/L başlangıç derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (23°C) ve pH 2.0-6.0 aralığında incelenmiştir. Adsorbanların Cu(II) giderim verimi sonuçları Şekil 6.27'de, Şekil 6.28' de ise maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) verilmiştir.

Giderim verimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafikleri incelendiğinde tüm adsorbanlar için pH 2.0 ve pH 3.0 değerlerinde Cu(II) adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. ZnO NPs' nin Cu(II) maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 4.0' da gözlenmiş, pH 5.0 ve 6.0 değerlerinde ise önemli bir düşme gözlenmemiştir. pH 4.0' da maksimum adsorpsiyon kapasitesi 202 mg/g olarak belirlenmiştir. ZnO-CTS NPs ve ZnO-HNT NPs 'nin pH 4.0'da adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 50 mg/g ve 185 mg/g olarak bulunmuştur. % giderim verimleri ise ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs' nin adsorbanlarının sırası ile % 97, % 50 ve %93 olarak hesaplanmıştır.

ZnO NPs'nin pH 4.0' dan sonra adsorpsiyon kapasitesinin artması, zeta potansiyel sonucu ve izoelektrik nokta sonucu ile uyum göstermektedir. ZnO NPs'lerin zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta 3.6 olarak belirlenmiştir. Bu değerin altında partikül yüzeyi pozitif üstünde ise negatif yüklüdür. Optimum ortam pH' ı ise pH 4.0 olarak belirlenmiştir ve adsorban yüzey yükü negatiftir. Cu(II) katyonları negatif yüklü yüzey ile etkileşime girerek adsorpsiyon gerçekleştirmişlerdir.



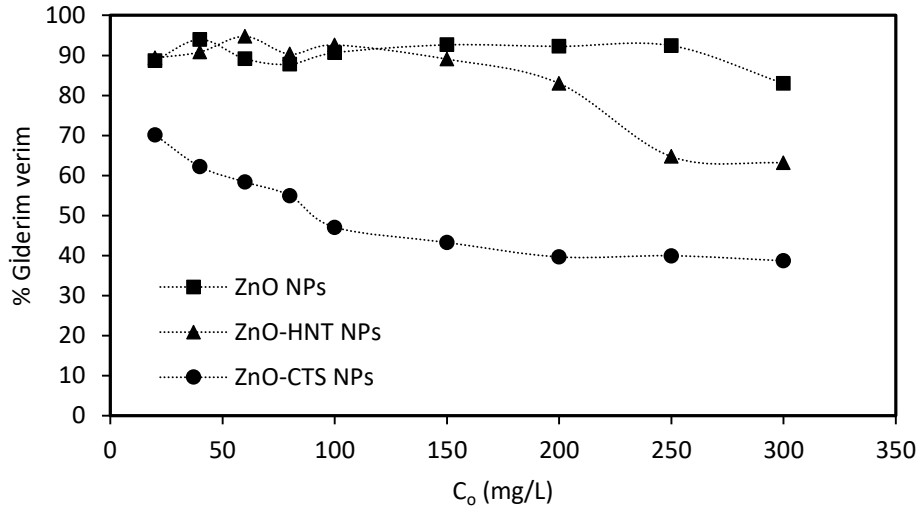
Şekil 6.27 Cu (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi (% Giderim verimi-pH grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)



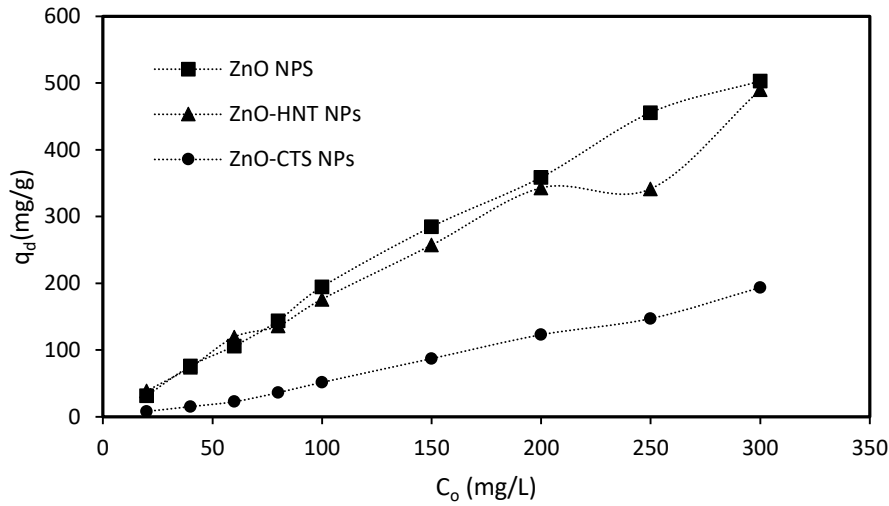
Şekil 6.28 Cu (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi (q_d -pH grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)

6.12.2 Başlangıç kirletici derişiminin etkisi

Cu (II) iyonlarının başlangıç derişiminin adsorpsiyon sistemine etkisi başlangıç kirletici derişimi 20-300 mg/L, 23 °C’ de ve pH 4.0’ da incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.29 giderim verimi Şekil 6.30 ise adsorpsiyon kapasitesi olarak verilmiştir.



Şekil 6.29 Cu (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi (% Giderim verimi-C₀ grafiğı) (C₀: 100 mg/L, X₀: 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

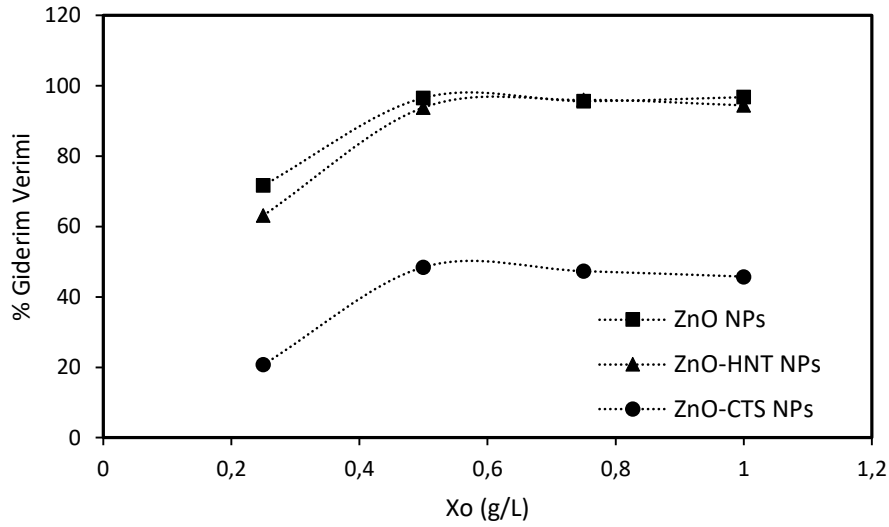


Şekil 6.30 Cu (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi (q_d-C₀ grafiğı) (C₀: 100 mg/L, X₀: 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

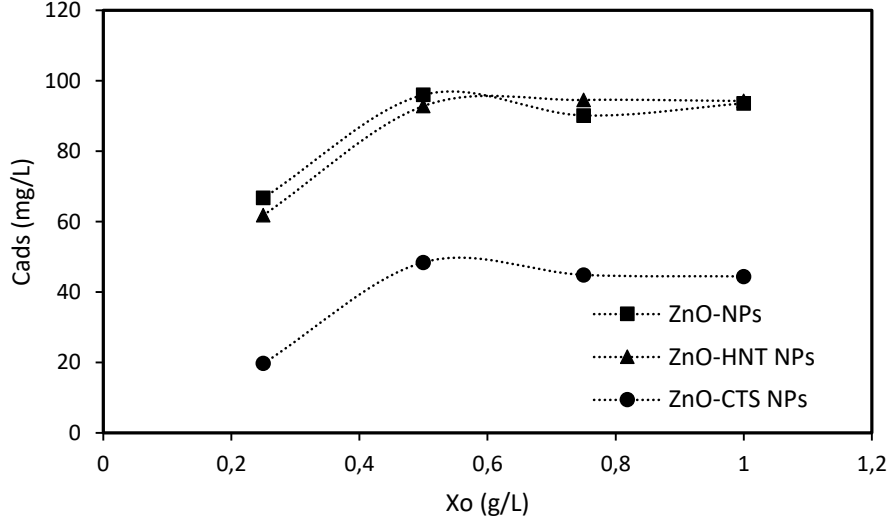
ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının 100 mg/L kirletici derişiminde giderim verimleri sırası ile % 96, % 51, % 92 ve adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 201 mg/g, 47 mg/g ve 176 mg/g' dır. Başlangıç kirletici derişiminin 300 mg/L' ye çıkması ile ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının giderim verimleri % 83, % 38, % 62' ye düşmüştür.

6.12.3 Adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarının (X_o) adsorpsiyon kapasitesini etkilediği yapılan birçok çalışmada mevcuttur. Cu(II) giderimine adsorban miktarının etkisini (X_o : 0.25-1.0 g/L) incelemek amacı ile 100 mg/L başlangıç derişiminde, pH 4.0' da ve oda sıcaklığında (23°C) ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanları ile çalışmalar yapılmıştır. Adsorplanan kirletici miktarına ($C_{ads}=(C_o-C_d)$) ve giderim verimine karşı çizilen X_o grafiği Şekil 6.31 ve Şekil 6.32' de sunulmuştur. En iyi giderim verimi ZnO NPs' de gözlenmiştir. ZnO NPs' lerin giderim verimi 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 g/L için sırası ile % 71, % 95, % 96 ve % 96 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.31). X_o : 0.50 g/L' den sonra adsorban miktarının artması ile çözülden Cu (II) giderim verimi etkilenmemiştir. Bu nedenle optimum adsorban miktarı 0.50 g/L olarak seçilmiştir.



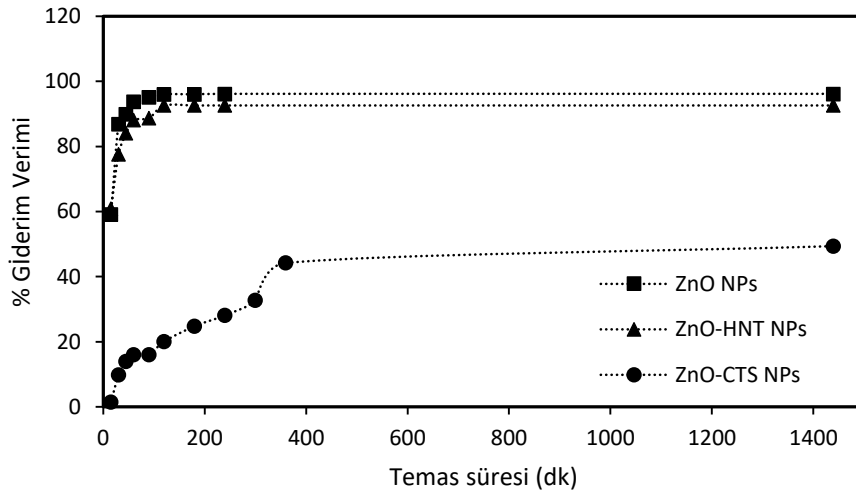
Şekil 6.31 Cu(II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (% Giderim verimi- X_o grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)



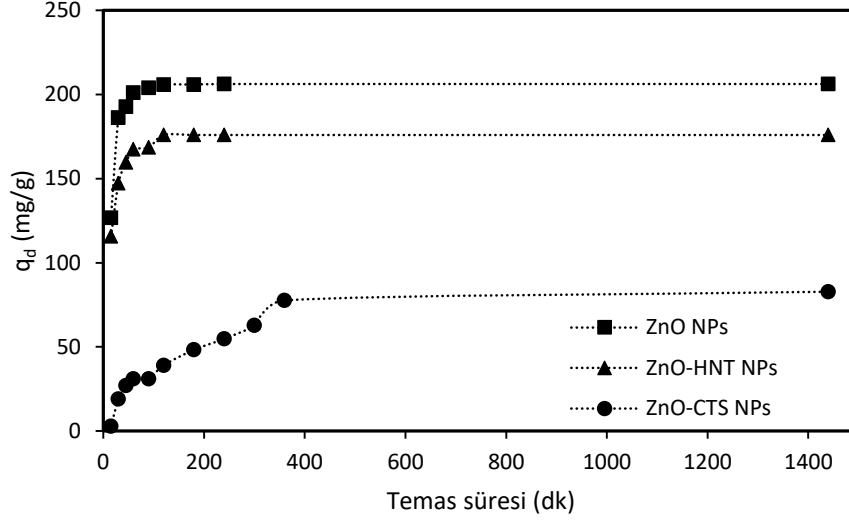
Şekil 6.32 Cu(II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (C_{ads} - X_o grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)

6.12.4 Temas süresi etkisi

Cu(II) iyonlarının ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs partiküllerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisini incelemek için farklı temas sürelerinde (15-1440 dk) çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6.33 temas süresinin giderim verimi üzerine etkisi Şekil 6.34 ise temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi verilmiştir. Her iki grafikten de temas süresinin artması ile birim adsorban kütlelerinde adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir



Şekil 6.33 Cu(II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (% Giderim verimi-Temas süresi grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 4.0, T: 20°C)



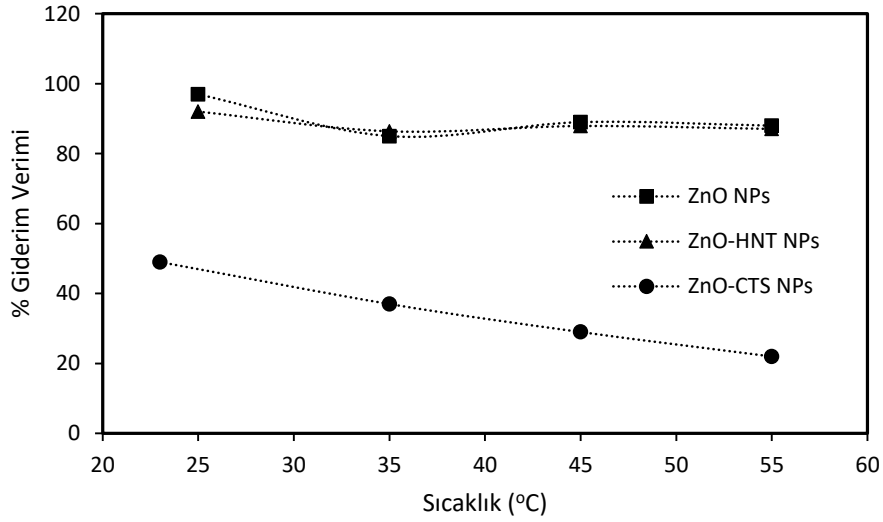
Şekil 6.34 Cu(II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (q_d -Temas süresi grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 4.0, T: 20°C)

ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs' nin Cu(II) temas etmesinden sonra ilk 15 dk' da sırasıyla % 59, % 1 ve % 60 'lık giderim sağlanmıştır. 15 dk sonrasında Cu (II) iyonları ZnO NPs adsorplanmaya devam etmiş ve % 97 'lik kısmı 60 dk' da dengeye gelmiştir. ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs ile Cu (II) iyonları adsorpsiyonu ise sırası ile 360 dakika ve 120 dakikada dengeye gelerek sırası ile % 49 ve % 92' lik giderim sağlamışlardır. Adsorpsiyon 24 saat süresince devam ettiğinde ise ZnO NPs için 60 dk' dan sonra, ZnO-CST NPs' nin 360 dakikadan sonra ve ZnO-HNT NPs için 120 dk' dan sonra kayda değer bir değişim olmamıştır. Cu (II) adsorpsiyonunda 60 dk' da ZnO NPs ile elde edilen giderim verimi 201 mg/g olarak bulunmuştur. ZnO-CST NPs ile 360 dk' da elde edilen giderim 77 mg/g ve ZnO-HNT NPs ile 120 dk' da elde edilen giderim ise 176 mg/g olarak belirlenmiştir.

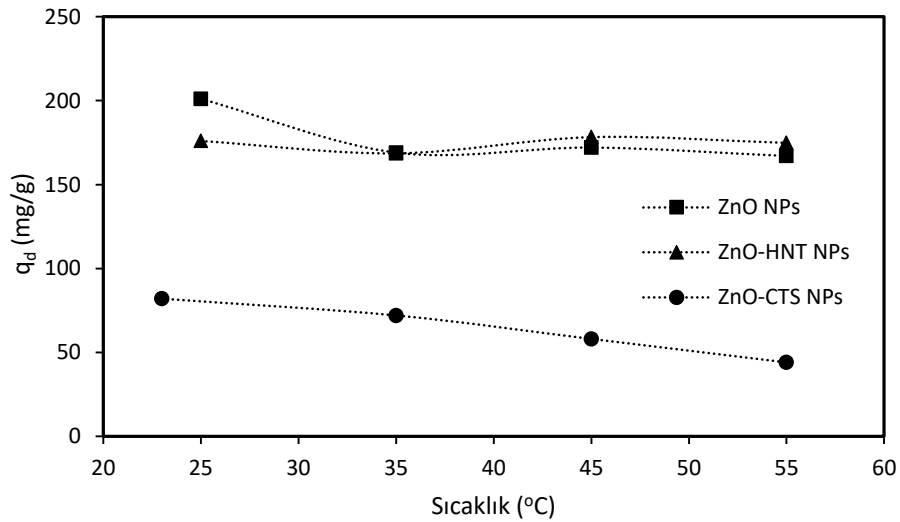
Cu (II) iyonlarının adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu, sıralı denge basamakları ile gerçekleşmektedir. Adsorplanmanın çoğunluğunun gerçekleştiği ilk basamakta iyon değişimi ve Van der Waals kuvvetleri ile adsorban yüzeyine tutunma gerçekleşmiş olabilir. Daha yavaş gerçekleşen ikinci basamak ise Cu (II) iyonlarının adsorbanların gözeneklerine difüzyonu ile gerçekleşebilir. Burada da ilk 15 dk' da gerçekleşen hızlı adsorpsiyon işlemi ilk basamak olan yüzeye tutunma ile daha yavaş gerçekleşen ZnO NPs için 60 dk' dan sonra ve ZnO-CTS NPs için 360 dk ve ZnO-HNT NPs için 120 dk' dan sonra olan adsorplanma işlemi ise ikinci basamak olarak değerlendirilebilir.

6.12.5 Sıcaklık etkisi

Birim adsorban tarafından adsorplanan Cu (II) iyonlarına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. pH 4.0, 100 mg/L kirletici derişimi ve ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanları için sırası ile 60,120,120 dk temas süresinde, X_o 0.5 g/L koşullarında sıcaklık 23-55 °C aralığında incelenmiştir. Şekil 6.35 giderim verimine sıcaklığın etkisi ve Şekil 6.36 ise sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 6.35 Cu (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (% Giderim verimi-Sıcaklık) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 4.0)



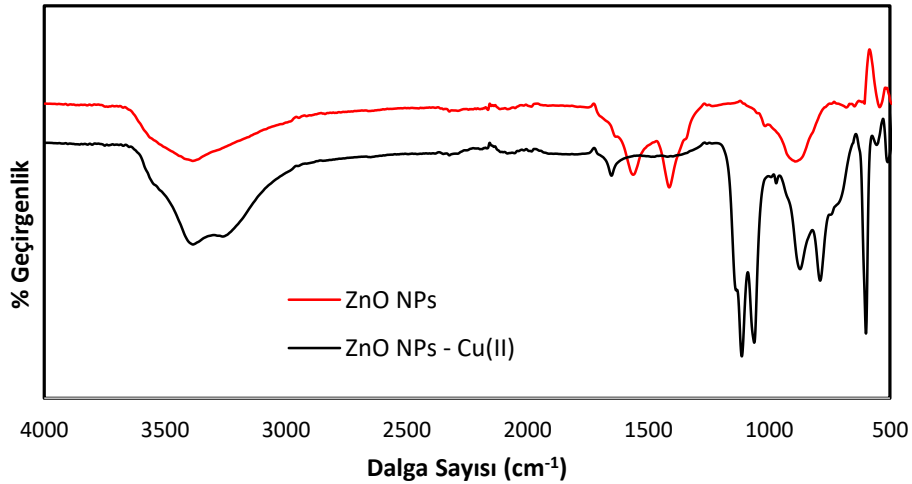
Şekil 6.36 Cu (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (q_d -Sıcaklık) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 4.0)

ZnO NPs ile Cu (II) gideriminde sıcaklık değişimi ile adsorban kapasitesinde ve giderim veriminde dūřme gözlenmiştir. 25 °C sıcaklıkta adsorban kapasitesi 201 mg/g ve giderim verimi % 97 iken sıcaklığın 55 °C' ye artması ile adsorban kapasitesinin 167 mg/g' a ve giderim veriminin ise % 88' e dūřtüęü belirlenmiştir. ZnO-CST NPs ile yapılan Cu (II) giderim çalışmalarında ise sıcaklığın 25 °C' den 55 °C' ye çıkması ile adsorban kapasitesi 82 mg/g' dan 44 mg/ a dūřmüřtür. ZnO-HNT NPs ile yapılan Cu (II) gideriminde sıcaklığın değişmesi adsorpsiyon kapasitesini belirgin bir şekilde değiştirmemiştir. Sıcaklığın 25 °C' den 55 °C' ye çıkması ile adsorpsiyon kapasitesi 176 mg/g' dan 174 mg/g' a dūřmüřtür.

Adsorpsiyon sistemlerinde, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması sistemin ekzotermik olduğu, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artması ise sistemin endotermik olduğu ile açıklanmaktadır.

6.12.6 FT-IR sonuçları

ZnO NPs'lerin Cu(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrumu şekil 6.37' de verilmiştir.

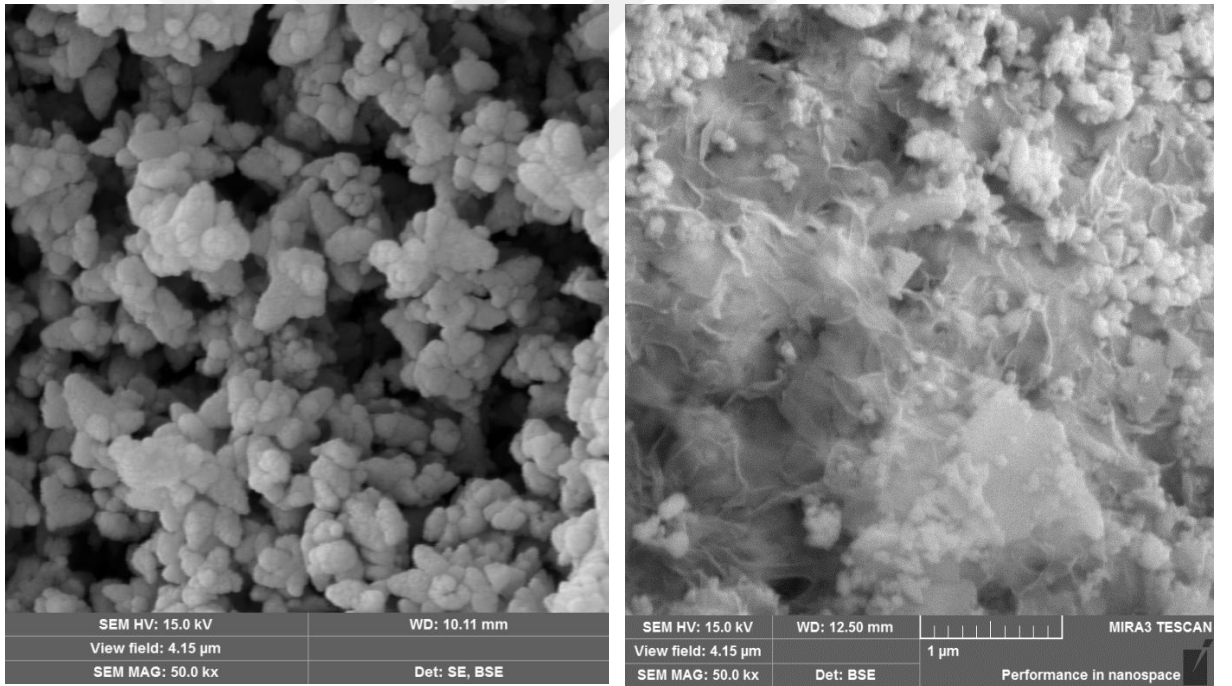


şekil 6.37 ZnO NPs 'nin Cu (II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları

ZnO NPs ile Cu (II) adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spekturumunda gözlenen pik deformasyonları adsorpsiyon için kanıt olarak gösterilebilir (Uzunoğlu ve Özer, 2016). ZnO NPs' de adsorpsiyon öncesinde ZnO NPs' lerde gözlenen 1561 cm^{-1} 'de bulunan C=C bağı, 1409 cm^{-1} 'de bulunan amid 1 gruplarının neden olduğu C-N gerilmesi ve 887 cm^{-1} 'de bulunan C-H bağının neden olduğu pikler adsorpsiyon sonrasında yok olmuştur. Cu (II) adsorpsiyonunda bu bağların etkin olduğu düşünülebilir.

6.12.7 SEM sonuçları

Cu(II) adsorpsiyonunda en iyi sonucu veren adsorban olan ZnO NPs' lerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.38' de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde net bir şekilde gözlenen partiküller ve partiküller arası boşluklar, adsorpsiyon sonrası görüntüler ile karşılaştırıldığında partikül arası boşlukların dolduğu görülmektedir. Bu görüntüler de ZnO NPs ile Cu(II) adsorpsiyonunun gerçekleştiğine kanıt olabilir.



Şekil 6.38 ZnO NPs ' nin Cu (II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri

6.12.8 Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri

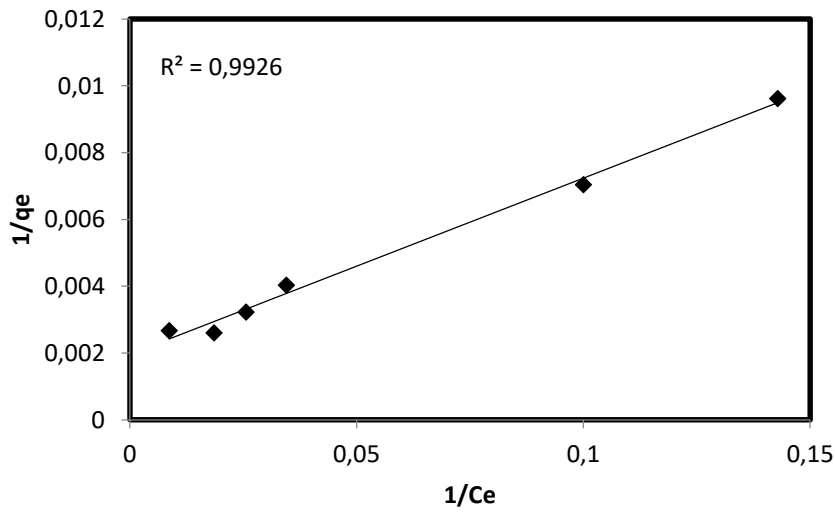
ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için oda sıcaklığında (23°C), pH 4.0' da ve farklı başlangıç kirlenici derişiminde (20-300 mg/L) elde edilen Langmuir izotermi Şekil 6.39, Freundlich izotermi Şekil 6.40 ve Temkin izotermi Şekil 6.41' de verilmiştir.

Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} , adsorpsiyon sabiti b ve korelasyon katsayısı, Freundlich izoterm modelinden elde edilen k_F ve $1/n$ adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon sabiti, Temkin izoterminden hesaplanan A_t ve b_t izoterm sabitleri Çizelge 6.5 'de verilmiştir.

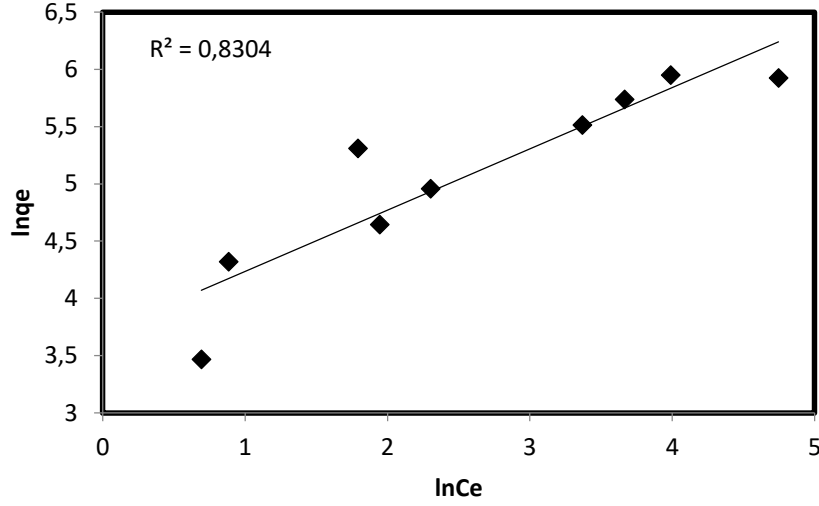
Langmuir izotermde bulunan Q_{max} değeri, yüzeyde tek tabaka oluşturmak için, birim adsorban tarafından adsorplanan kirletici miktarı (mg/g) yani maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. b değeri adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorbatın biyosorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabit, Langmuir sabiti (L/mg)'dir.

Freundlich izoterm denkleminde bulunan k_F değeri adsorpsiyon kapasitesini (L/g), $1/n$ değeri ise adsorpsiyon yoğunluğunu vermektedir. k_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbanın adsorpsiyona eğilimli ve adsorpsiyon işleminin istenilen düzeyde olduğunu belirtir.

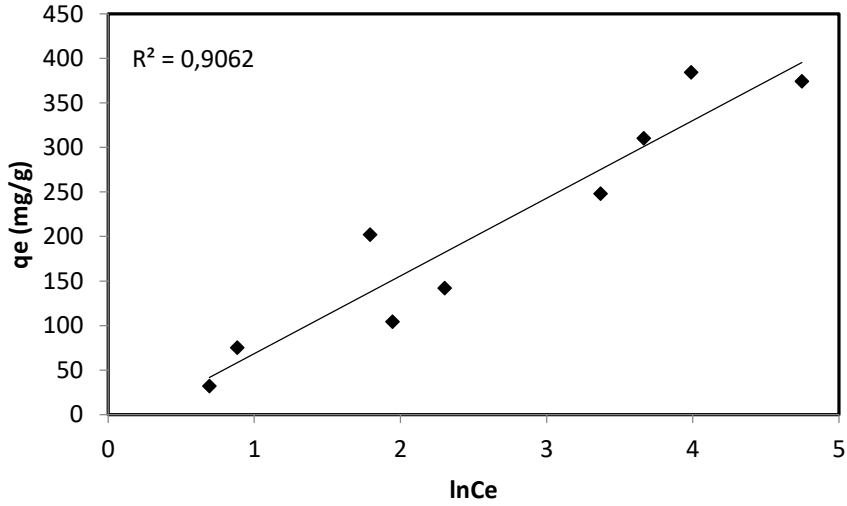
Temkin izotermde verilen A_t denge bağlanma sabiti (L/g) ve b_t Temkin izoterm sabitini vermektedir.



Şekil 6.39 ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.40 ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 6.41 ZnO NPs ile Cu (II) giderimi için Temkin izoterm grafiği

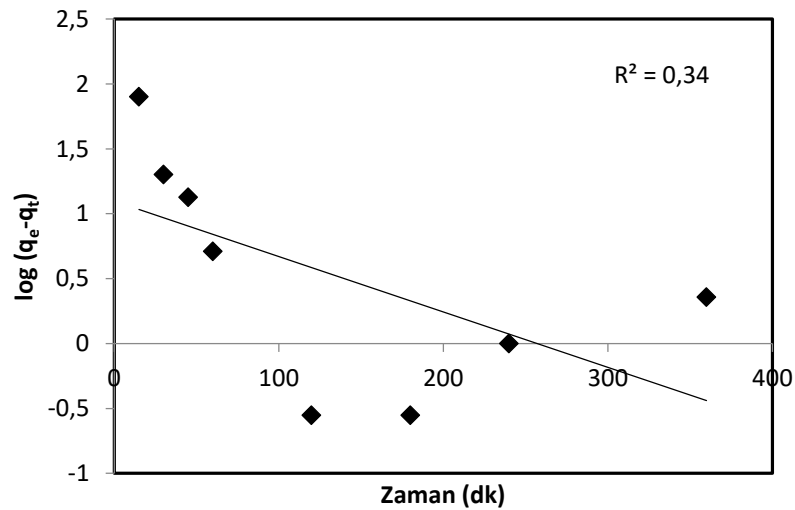
Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinden elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde ZnO NPs ile Cu (II) gideriminin Langmuir izotermine daha çok uygunluk gösterdiği söylenebilir.

Çizelge 6.5 ZnO NPs ile Cu (II) gideriminde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

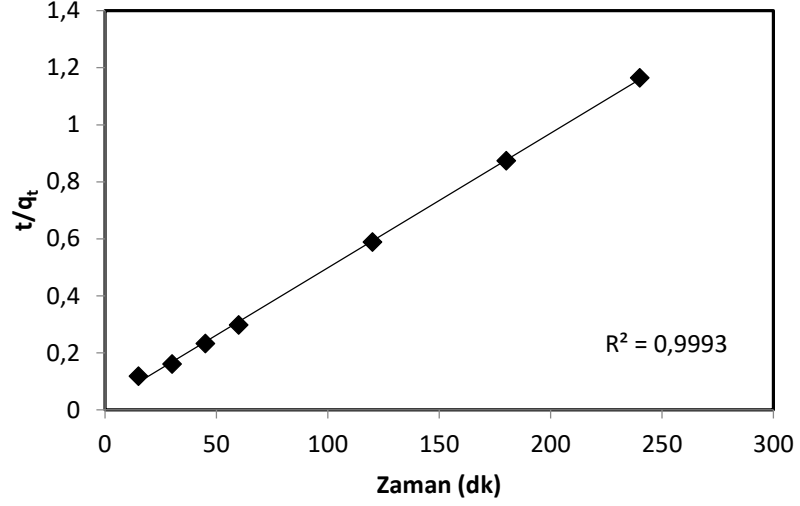
Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	1/n	R^2	A_t (L/g)	b_t	R^2
500	0.0001	0.99	3.69	0.53	0,83	0,80	28,21	0,90

6.12.9 Kinetik sabitlerin incelenmesi

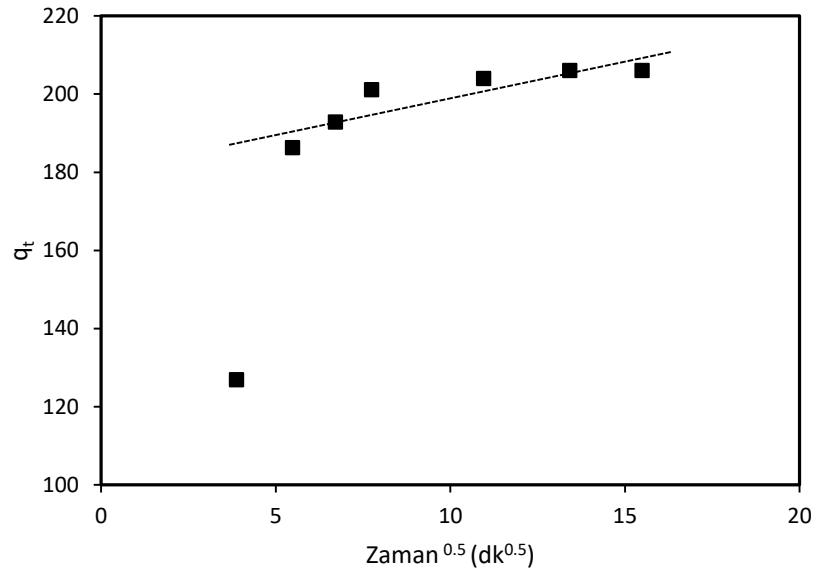
ZnO NPs' ye Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH 4.0' da ve oda sıcaklığında (23 °C) elde edilen veriler ile sözde birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak için $t - \log (q_d - q_t)$ grafiği (Şekil 6.42) ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak için t' 'ye karşı t/q_t grafiği (Şekil 6.343) çizilmiştir. Partikül içi (Weber-Morris) difüzyon hız sabiti değerini bulmak için ise $t^{0.5} - q_t$ grafiği (Şekil 6.44) çizilmiştir. Elovich kinetik modele uygunluğunu araştırmak için ise $\ln t - q_t$ grafiği çizilmiştir (Şekil 6.45). Çizilen grafiklerden elde edilen sözde birinci derece (k_1) ve sözde ikinci derece (k_2) hız sabitleri ve dengede birim adsorban tarafından adsorplanan Cu (II) miktarı ($q_{d,teo}$), tanecik içi difüzyon hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) ve Elovich kinetik model hız sabiti α (mg/gdk) Çizelge 6.6' da verilmiştir.



Şekil 6.42 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği

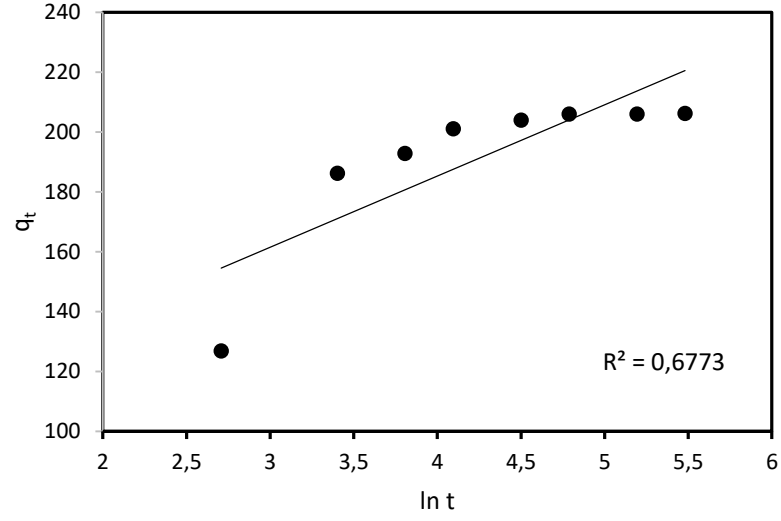


Şekil 6.43 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 6.44 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen partikül içi kinetik model grafiği

Partikül içi kinetik model grafiği incelendiğinde adsorpsiyonun başladığı ilk 15 dk içerisinde Cu (II)'nin ZnO NPs yüzeyine hızlı bir şekilde difüzyonunun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), 15 dk' da gerçekleşen ilk basamağın ardından düşük eğime sahip ve partikül içi difüzyonu tanımlayan süreç görülmektedir.



Şekil 6.45 ZnO NPs'nin Cu (II) adsorpsiyonundan elde edilen Elovich kinetik model grafiği

Çizelge 6.6 ZnO NPs ile Cu (II) adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler

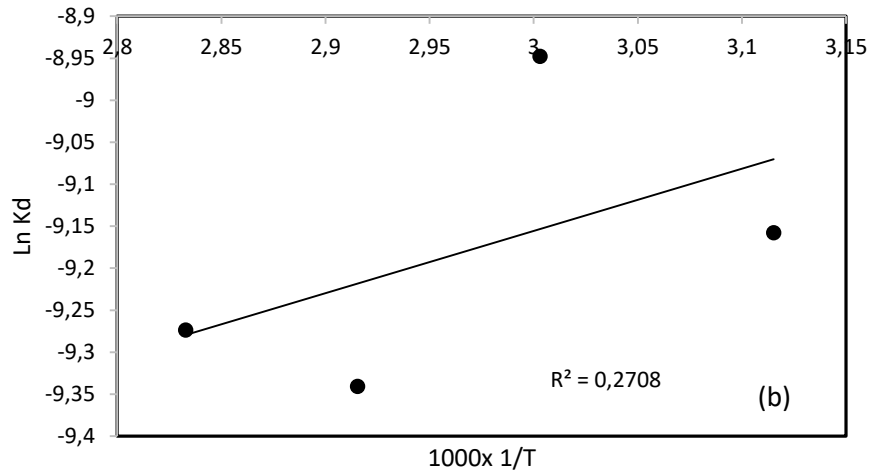
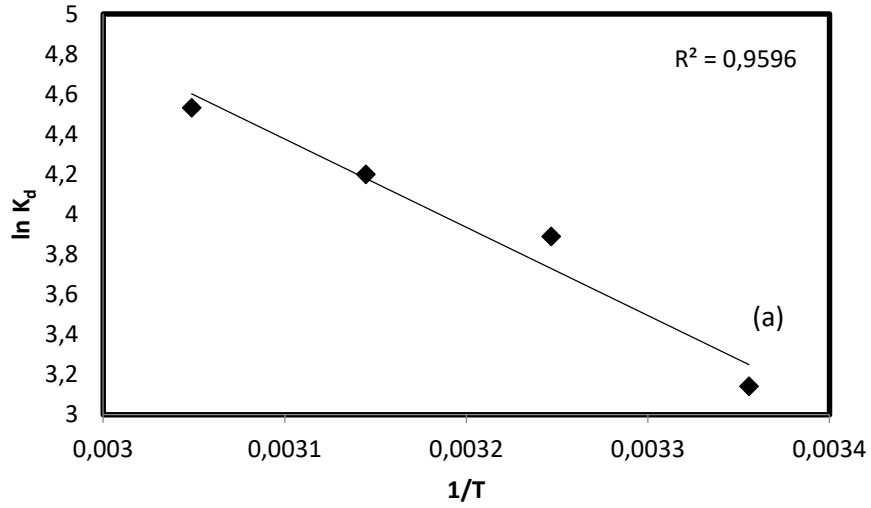
Adsorban	q_d (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model			Sözde İkinci Derece Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon			Elovich Kinetik Model		
		k_1	q_1 (mg/g)	R^2	k_2	q_2 (mg/g)	R^2	k_i	C (mg/g)	R^2	α (mg/gdk)	β (g/mg)	R^2
ZnO NPs	206	0.009	2.97	0.34	0.0008	212.76	0.99	4.67	146.48	0.50	43.38	23.83	0.67

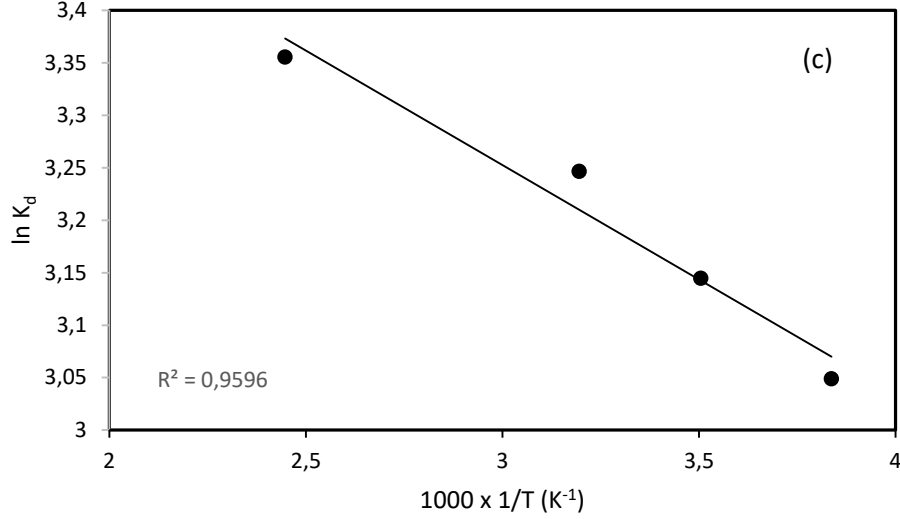
Çizelge 6.6' da verilen sözde birinci derece hız eşitliği ile elde edilen teorik q_1 değeri ile deneysel q_d değeri birbirinden oldukça farklıdır. Yapılan çalışmalarda sözde birinci derece kinetik modelin kısa sürede dengeye ulaşan adsorpsiyon sistemleri için daha uygun olduğu açıklanmıştır.

Sözde ikinci derece kinetik modelden elde edilen teorik q_2 değeri ile deneysel elde edilen q_d değeri birbirine oldukça yakındır. Bu durum adsorpsiyon sisteminin sözde ikinci derece kinetik modele uyum sağladığını göstermektedir.

6.12.10 Termodinamik parametrelerin belirlenmesi

ZnO NPs ile Cu (II) gideriminde farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d-1/T$ grafiği Şekil 6.46' de ve bu grafikten yararlanarak bulunan termodinamik parametreler Çizelge 6.7' de verilmiştir.





Şekil 6.46 ZnO NPs ile Cu (II) gideriminde 23 °C-55 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği (a: Klasik yöntem b: İzoterm sabiti ile hesaplama c: K_d boyutsuzlaştırma ile hesaplama)

Çizelge 6.7 ZnO-NPs ile Cu (II) gideriminde elde edilen termodinamik parametreler

Cu (II) derişimi	T (K)	ΔG(kj/mol)	ΔG(kj/mol)	ΔH(kj/mol)	R ²
		(a)	(c)		
100 mg/L	298	-7.78	-6.06	-35,59	0.95
	308	-9.95	-8.18		
	318	-11.09	-9.26		
	328	-12.35	-10.46		

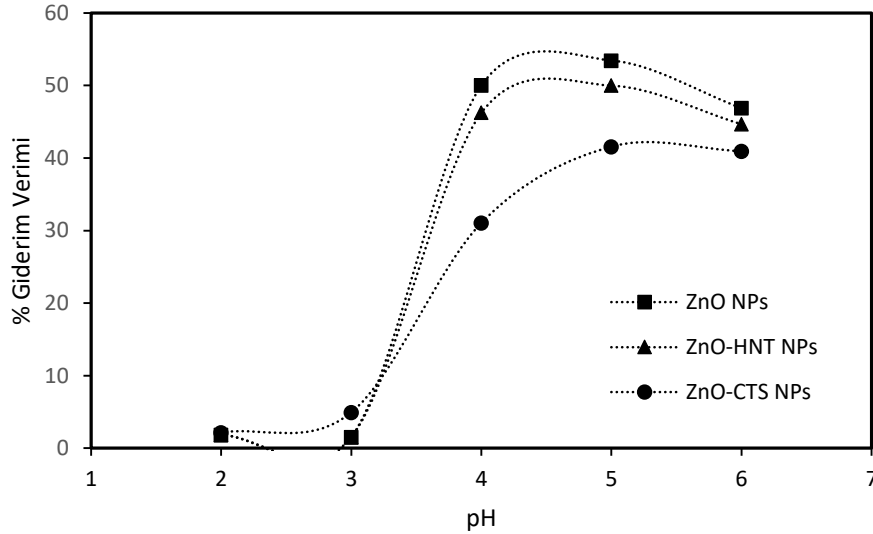
Çizelge 6.7' de verilen termodinamik parametrelerde Cu (II) iyonları için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) bulunmuştur. ΔG' nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) negatif olması (-) adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif olması (+) ise adsorpsiyonun endotermik olması ile ilişkilidir. Çizelge 6.7' de verilen ΔH değerinin (-) olması adsorpsiyon sisteminin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

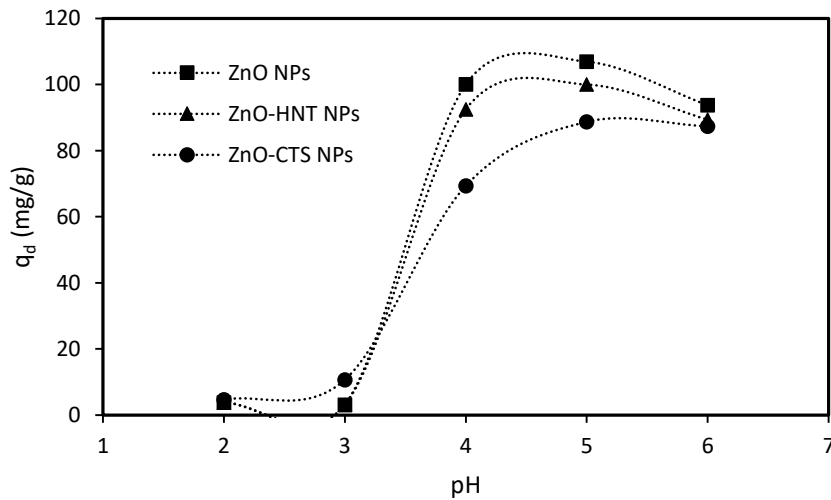
6.13 Ni (II) Giderim çalışmaları

6.13.1 pH etkisi ve PZC ile ilişkisi

Çözelti başlangıç pH'ının ZnO NPs, ZnO-CST NPs ve ZnO-HNT NPs adsorbanlarının Ni (II)'nin adsorpsiyonuna etkisini incelemek için, 100 mg/L başlangıç derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (23°C) ve pH 2.0-6.0 aralığında incelenmiştir. Adsorbanların Ni (II) giderim verim sonuçları Şekil 6.47' de, Şekil 6.48 ise maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) verilmiştir.



Şekil 6.47 Ni (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi (% Giderim verimi-pH grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)

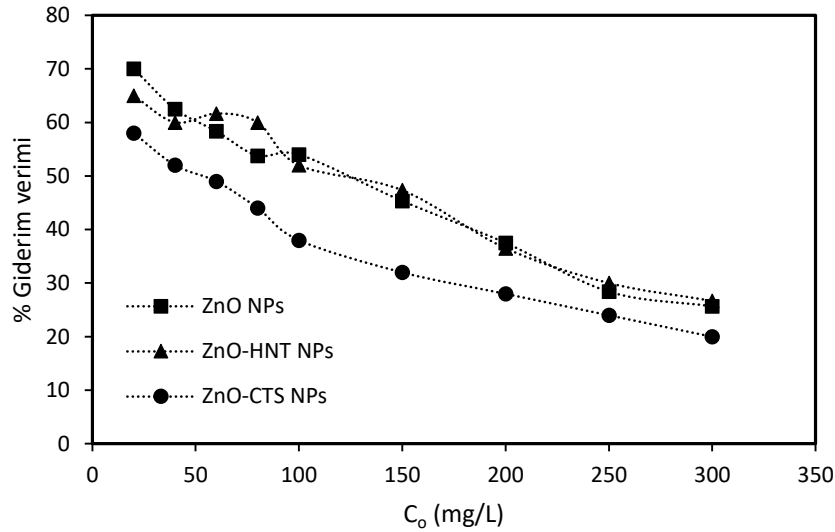


Şekil 6.48 Ni (II) Adsorpsiyonuna pH etkisi (q_d -pH grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)

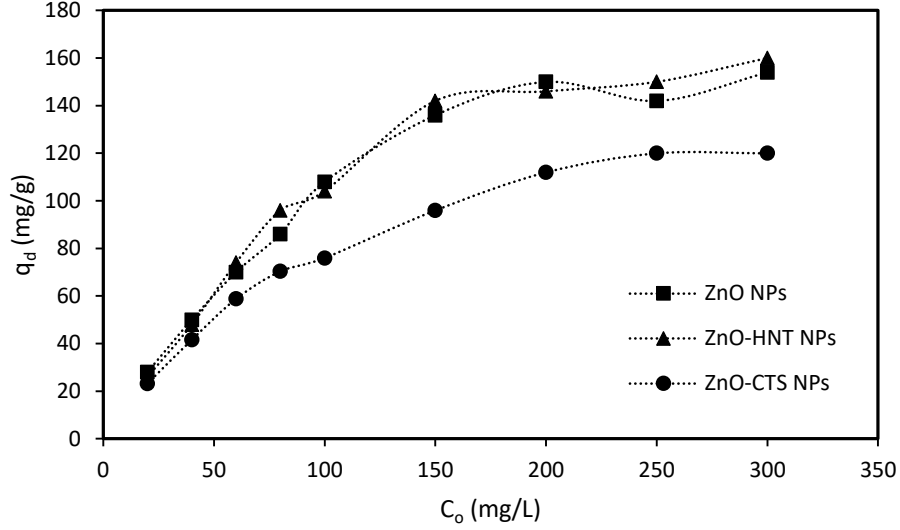
Giderim verimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafikleri incelendiğinde tüm adsorbanlar için pH 2.0 ve pH 3.0 değerlerinde Ni (II) adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. ZnO NPs' nin Ni (II) maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5.0' da gözlenmiş, pH 4.0 ve 6.0 değerlerinde ise kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. pH 5.0' da maksimum adsorpsiyon kapasitesi 106 mg/g olarak belirlenmiştir. ZnO-CTS NPs ve ZnO-HNT NPs 'nin pH 5.0'da adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 88 mg/g ve 100 mg/g olarak bulunmuştur. ZnO NPs'nin pH 4.0' dan sonra adsorpsiyon kapasitesinin artması, zeta potansiyel sonucu ile uyum göstermektedir. ZnO NPs'lerin zeta potansiyelinin sıfır olduğu nokta 3.6 olarak daha önce belirlenmiştir. Bu değer altında partikül yüzeyi pozitif üstünde ise negatif yüklüdür. Ortam pH' ı ise pH 5.0 olarak belirlenmiştir ve adsorban yüzey yükü negatiftir. Ni(II) kationları negatif yüklü yüzey ile etkileşime girerek adsorpsiyon gerçekleştirmişlerdir.

6.13.2 Başlangıç kirletici derişiminin etkisi

Ni (II) iyonlarının başlangıç derişiminin adsorpsiyon sistemine etkisi başlangıç kirletici derişimi 20-300 mg/L, 23 °C' de ve pH 5.0' da incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.49 giderim verimi Şekil 6.50 ise adsorpsiyon kapasitesi olarak verilmiştir.



Şekil 6.49 Ni (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi (% Giderim verimi-C₀ grafiği) (C₀: 100 mg/L, X₀: 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

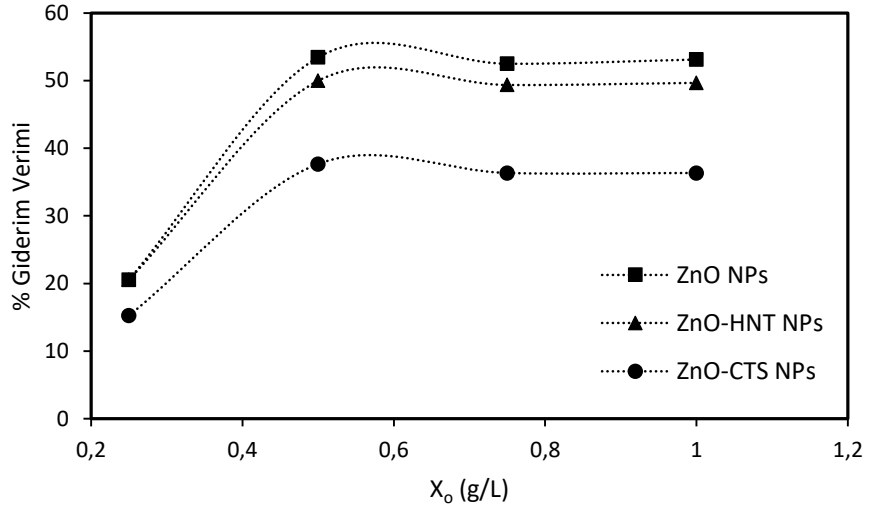


Şekil 6.50 Ni (II) Adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi (q_d-C_o grafiği) (C_o: 100 mg/L, X_o: 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

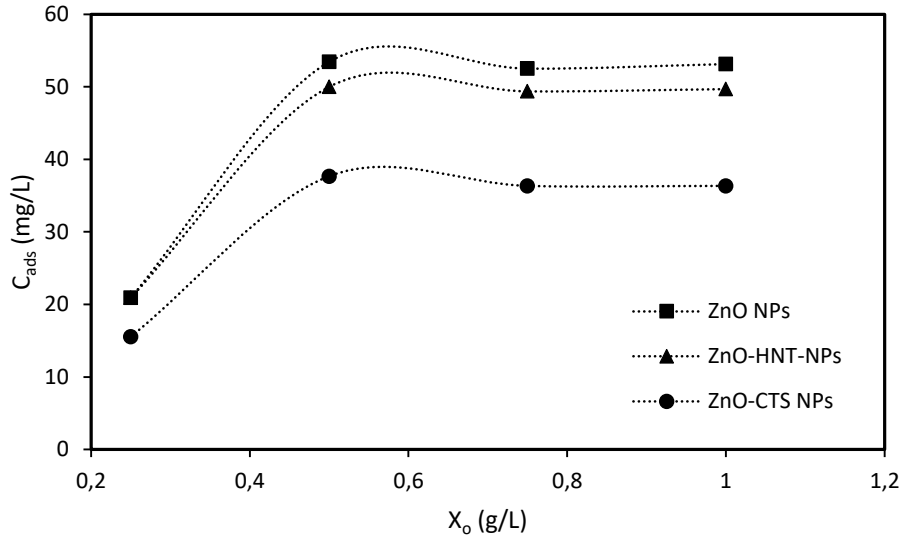
ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının 100 mg/L kirletici derişiminde giderim verimleri sırası ile % 54, % 38, % 48 ve adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 104 mg/g, 76 mg/g ve 96 mg/g' dir. Başlangıç kirletici derişiminin 300 mg/L' ye çıkması ile ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının giderim verimleri % 25, % 20, % 25' e düşmüştür.

6.13.3 Adsorban miktarı etkisi

Ni (II) giderimine adsorban miktarının etkisini (X_o: 0.25-1.0 g/L) incelemek amacı ile 100 mg/L başlangıç derişiminde, pH 5.0' da ve oda sıcaklığında (23°C) ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanları ile çalışmalar yapılmıştır. Adsorplanan kirletici miktarına ' de ($C_{ads}=(C_o-C_d)$) ve giderim verimine karşı çizilen X_o grafiği Şekil 6.51 ve Şekil 6.52' de sunulmuştur. En iyi Ni (II) giderim verimi ZnO NPs'lerde gözlenmiştir. ZnO NPs'lerin giderim verimi 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 g/L için sırası ile % 20, % 53, % 52 ve % 53 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.47). X_o: 0.50 g/L' den sonra adsorban miktarının artması ile çözeltilen Ni (II) giderim verimi etkilenmemiştir. Bu nedenle optimum adsorban miktarı 0.50 g/L olarak seçilmiştir.



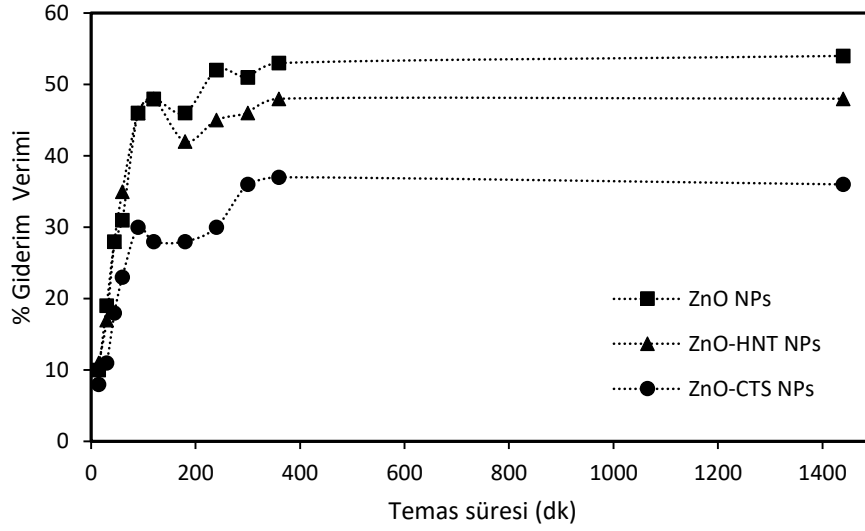
Şekil 6.51 Ni (II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (% Giderim verimi- X_0 grafiği) (C_0 : 100 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)



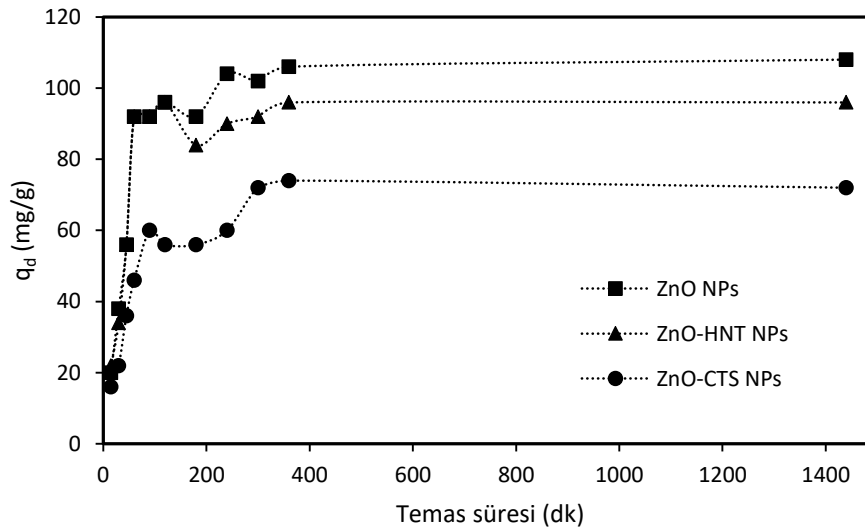
Şekil 6.52 Ni (II) Adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (C_{ads} - X_0 grafiği) (C_0 : 100 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

6.13.4 Temas süresi etkisi

Ni(II) iyonlarının ZnO NPs, ZnO-CST NPs, ZnO-HNT NPs partiküllerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisini incelemek için farklı temas sürelerinde (15-1440 dk) çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6.53 temas süresinin giderim verimi üzerine etkisi Şekil 6.504 ise temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi verilmiştir. Her iki grafikten de temas süresinin artması ile birim adsorban kütlelerinde adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 6.53 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (% Giderim verimi-Temas süresi grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 5.0, T: 20°C)

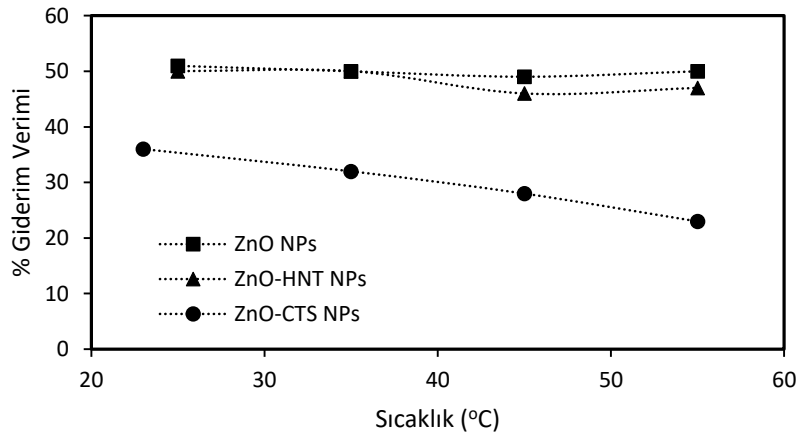


Şekil 6.54 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (q_d -Temas süresi grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 5.0, T: 20°C)

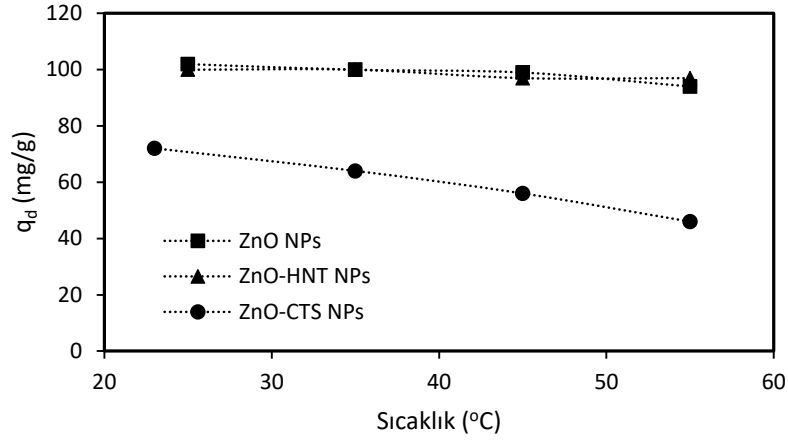
ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs' nin Ni (II) temas etmesinden sonra ilk 15 dk' da sırasıyla % 10, % 8 ve % 11 'lik giderim sağlanmıştır. 15 dk sonrasında Ni (II) iyonları ZnO NPs adsorplanmaya devam etmiş ve % 52 'lik kısmı 240 dk' da dengeye gelmiştir. ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs ile Ni (II) iyonları adsorpsiyonu ise sırası ile 300 ve 240 dk' da dengeye gelerek % 36 ve % 45' lik giderim sağlamışlardır. Adsorpsiyon 24 saat süresince devam ettiğinde ise ZnO NPs ve ZnO-HNT NPs için 240 dk' dan sonra, ZnO-CST NPs için 300 dk' dan sonra kayda değer bir değişim olmamıştır. Ni (II) adsorpsiyonunda 240 dk' da ZnO NPs ve ZnO-HNT NPs ile elde edilen giderim verimi sırası ile 102 mg/g ve 90 mg/g olarak bulunmuştur. ZnO-CST NPs ile 300 dk' da elde edilen giderim verimi ise 72 mg/ olarak belirlenmiştir.

6.13.5 Sıcaklık etkisi

Birim adsorban tarafından adsorplanan Ni (II) iyonlarına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. pH 5.0, 100 mg/L kirlenici derişimi ve ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanları için sırası ile 240, 300, 240 dk temas süresinde, X_0 0.5 g/L koşullarında sıcaklık 23-55 °C aralığında incelenmiştir. Şekil 6.55 giderim verimine sıcaklığın etkisi ve Şekil 6.56 ise sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 6.55 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (% Giderim verimi-Sıcaklık) (C_0 : 100 mg/L, X_0 : 0.5 g/L, pH: 5.0)

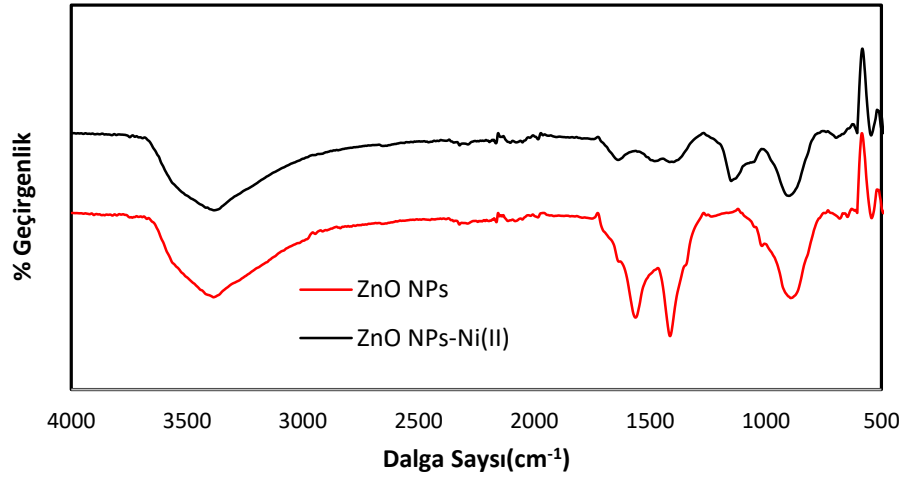


Şekil 6.56 Ni (II) Adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (q_d -Sıcaklık) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 5.0)

ZnO NPs ile Ni (II) gideriminde sıcaklık değişimi ile adsorban kapasitesinde ve giderim veriminde düşme gözlenmiştir. 25 °C sıcaklıkta adsorban kapasitesi 102 mg/g ve giderim verimi % 51 iken sıcaklığın 55 °C' ye artması ile adsorban kapasitesinin 94 mg/g' a ve giderim veriminin ise % 50' ye düştüğü belirlenmiştir. ZnO-CTS NPs ile yapılan Ni (II) giderim çalışmalarında ise sıcaklığın 25 °C' den 55 °C' ye çıkması ile adsorban kapasitesi 72 mg/g' dan 46 mg/ a düşmüştür. ZnO-HNT NPs ile yapılan Ni (II) gideriminde Sıcaklığın 25 °C' den 55 °C' ye çıkması ile adsorpsiyon kapasitesini 100 mg/g' dan 97 mg/g' a düşmüştür.

6.13.6 FT-IR sonuçları

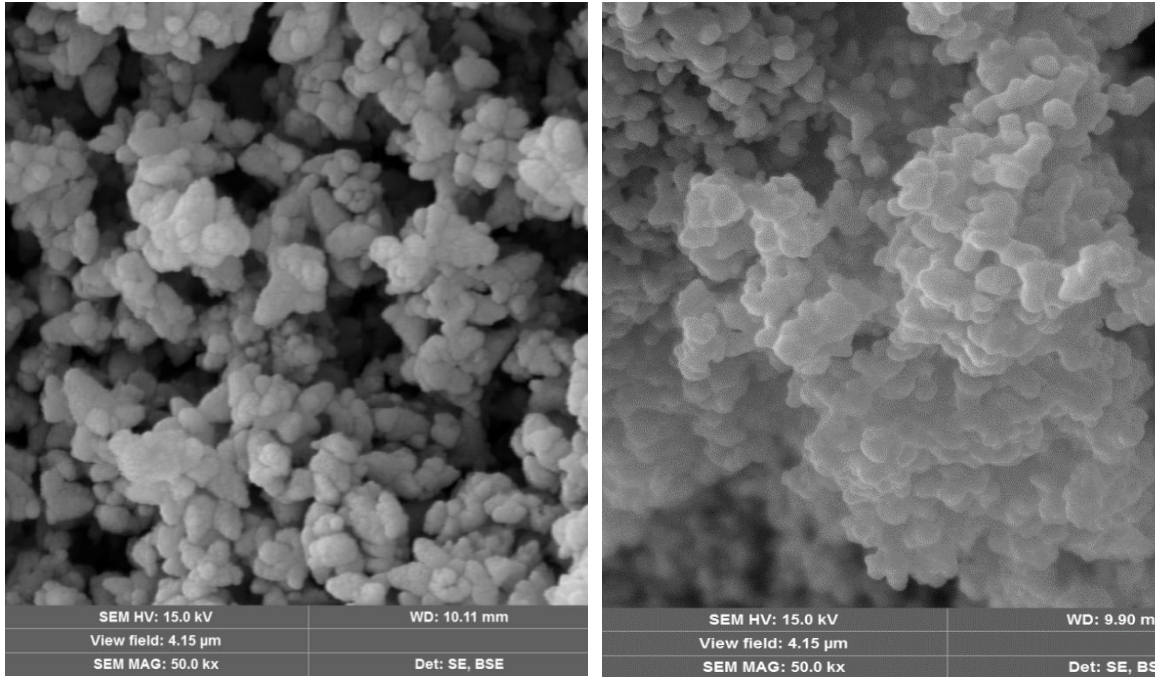
ZnO NPs ile Ni (II) adsorpsiyonundan sonraki ZnO NPs' nin FT-IR spektrogramunda gözlenen pik deformasyonları adsorpsiyon için kanıt olarak gösterilebilir (Şekil 6.57). ZnO NPs' de adsorpsiyon öncesinde gözlenen 1561 cm^{-1} 'de bulunan C=C bağı, 1409 cm^{-1} 'de bulunan amid 1 gruplarının neden olduğu C-N gerilmesinin neden olduğu pik, adsorpsiyon sonrasında tamamen kaybolmuştur. 887 cm^{-1} 'de bulunan C-H bağının neden olduğu pikin ise adsorpsiyon sonrasında şiddeti düşmüştür. FT-IR spektrogramuna göre Ni(II) adsorpsiyonunda bu bağların etkin olduğu düşünülebilir.



Şekil 6.57 ZnO NPs ‘ nin Ni (II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları

6.13.7 SEM sonuçları

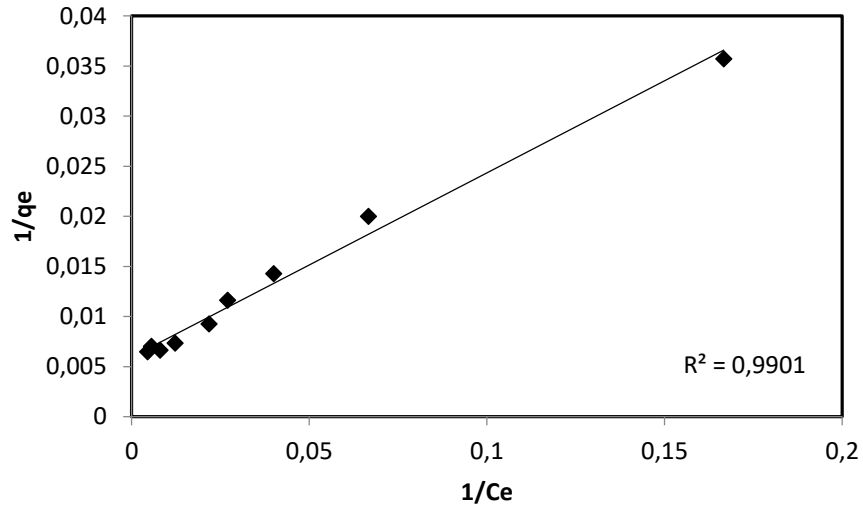
Ni (II) adsorpsiyonunda en iyi sonucu veren adsorban olan ZnO NPs’ lerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.58’ de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde net bir şekilde gözlenen partiküller ve partiküller arası boşluklar, adsorpsiyon sonrası görüntüler ile karşılaştırıldığında partikül arası boşlukların dolduğu görülmektedir. Bu görüntüler de ZnO NPs ile Ni (II) adsorpsiyonunun gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



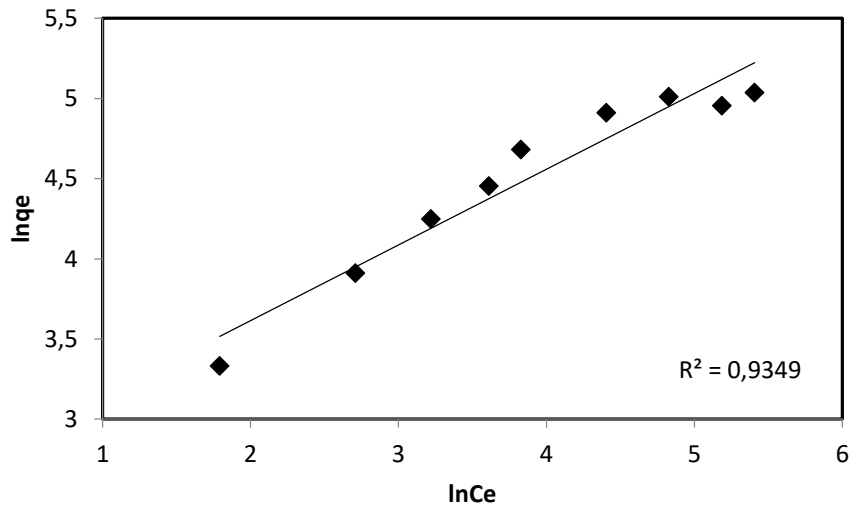
Şekil 6.58 ZnO NPs ‘ nin Ni (II) adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri

6.13.8 Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri

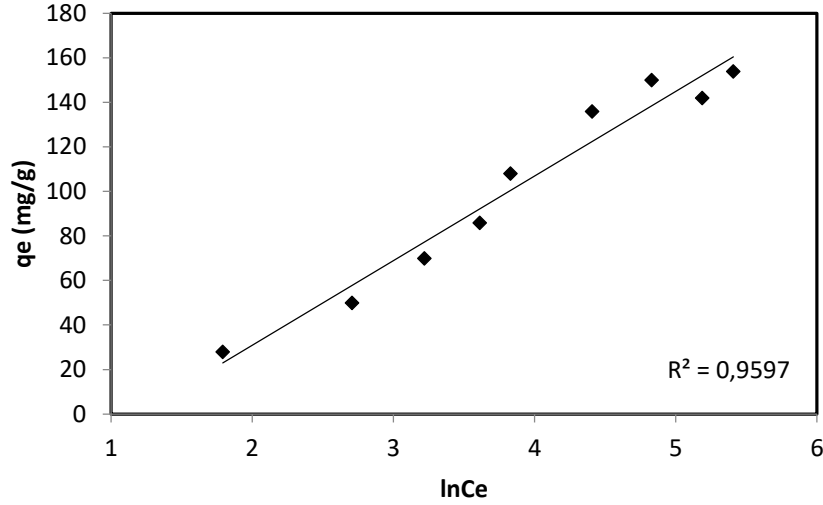
ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için oda sıcaklığında (23°C), pH 5.0' da ve farklı başlangıç kirletici derişiminde (20-300 mg/L) elde edilen Langmuir izotermi Şekil 6.59 ve Freundlich izotermi Şekil 6.60 ve Temkin izotermi Şekil 6.61' de verilmiştir. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} , adsorpsiyon sabiti b ve korelasyon katsayısı, Freundlich izoterm modelinden elde edilen k_F ve $1/n$ adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon sabiti ve Temkin izoterminden elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 6.8 'de verilmiştir. Langmuir izotermine bulunan Q_{max} değeri, 166.66 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 6.59 ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.60 ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 6.61 ZnO NPs ile Ni (II) giderimi için Temkin izoterm grafiği

Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinden elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde ZnO NPs ile Ni (II) gideriminin Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği söylenebilir.

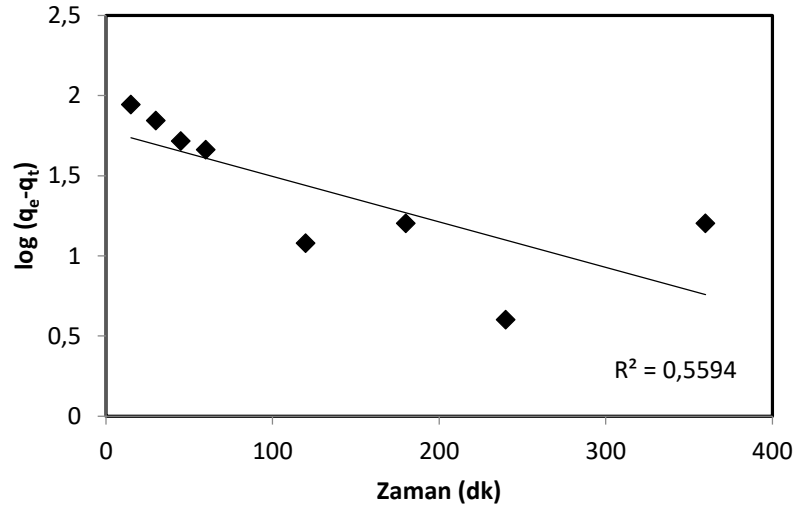
Çizelge 6.8 ZnO NPs ile Ni (II) gideriminde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	1/n	R^2	A_t (L/g)	b_t	R^2
166,66	0.00109	0.99	2.66	0.47	0,93	0.307	64.74	0.95

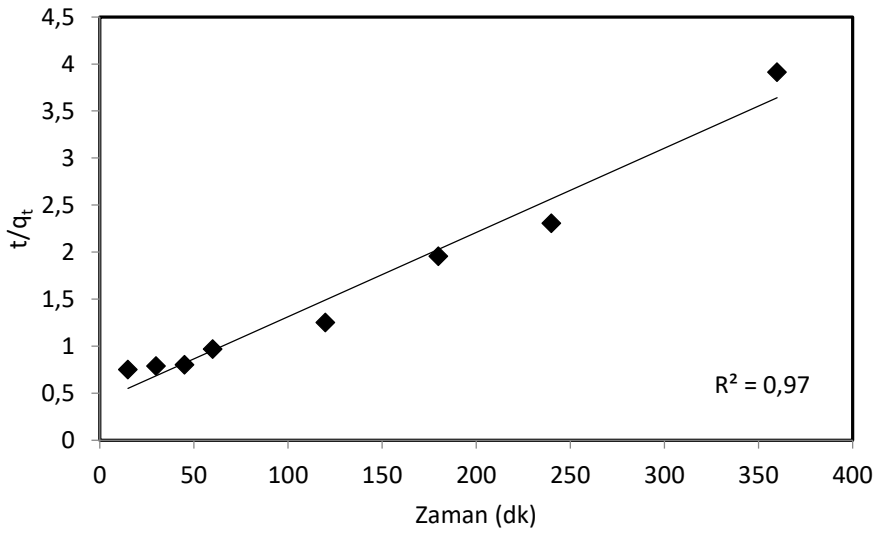
6.13.9 Kinetik sabitlerin incelenmesi

ZnO NPs' ye Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH 5.0' da ve oda sıcaklığında (23 °C) elde edilen veriler ile sözde birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak için $t - \log (q_d - q_t)$ grafiği (Şekil 6.62) ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak için t' 'ye karşı t/q_t grafiği (Şekil 6.63) çizilmiştir. Partikül içi (Weber-Morris) difüzyon hız sabiti değerini bulmak için ise $q_t - t^{0.5}$ grafiği (Şekil 6.64) çizilmiştir. Elovich kinetik model için ise $q_t - \ln t$ grafiği (Şekil 6.65) çizilmiştir. Çizilen grafiklerden elde edilen sözde birinci derece (k_1) ve sözde ikinci derece (k_2) hız sabitleri

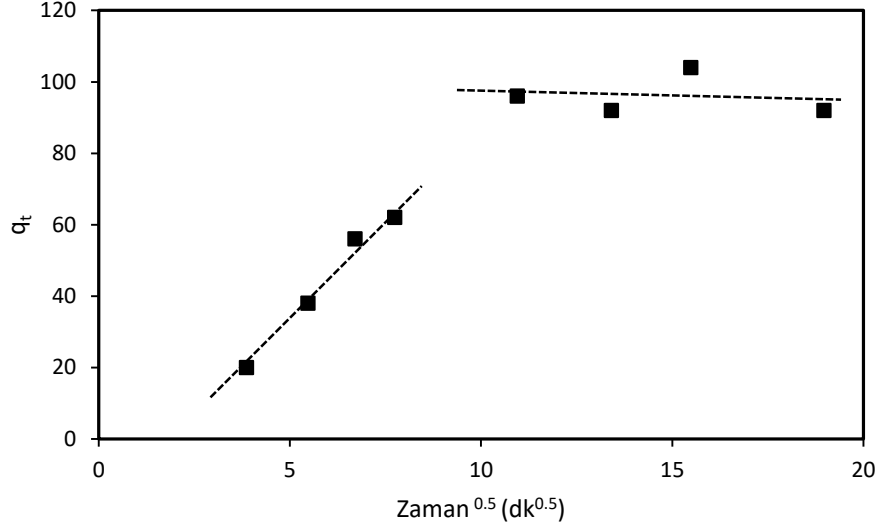
ve dengede birim adsorban tarafından adsorplanan Ni (II) miktarı ($q_{d,teo}$), tanecik içi difüzyon hız sabiti k_i ($mg/g.dk^{0.5}$) ve Elovich kinetik model sabiti Çizelge 6.9’ da verilmiştir.



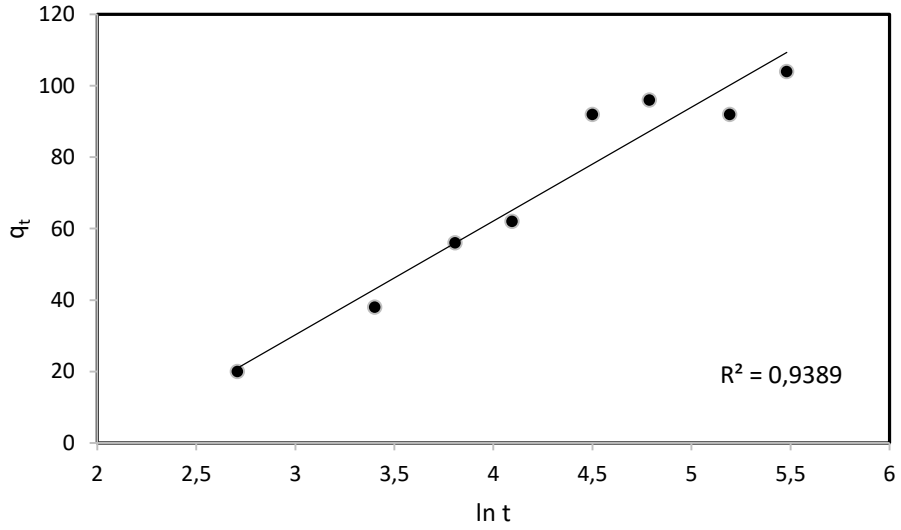
Şekil 6.62 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 6.63 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 6.64 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen partikül içi kinetik model grafiği



Şekil 6.65 ZnO NPs'nin Ni (II) adsorpsiyonundan elde edilen Elovich kinetik model grafiği

Partikül içi kinetik model grafiği incelendiğinde adsorpsiyonun başladığı ilk 60 dk içerisinde Ni (II)'nin ZnO NPs yüzeyine hızlı bir şekilde difüzyonunun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), 60 dk' da gerçekleşen ilk basamağın ardından düşük eğime sahip ve partikül içi difüzyonu tanımlayan süreç görülmektedir (Smiciklas vd., 2006).

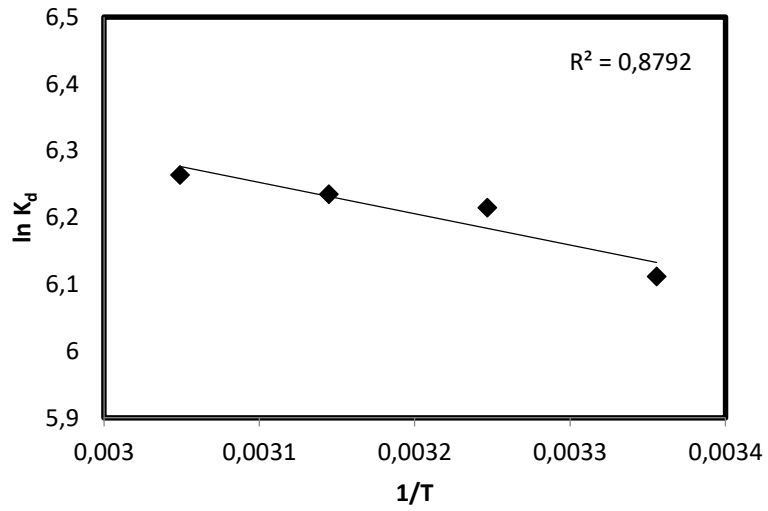
Çizelge 6.9 ZnO NPs ile Ni (II) adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler (100 mg/L)

Adsorban	q_d (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model			Sözde İkinci Derece Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon			Elovich Kinetik Model		
		k_1	q_1 (mg/g)	R^2	k_2	q_2 (mg/g)	R^2	k_f	C (mg/g)	R^2	α (mg/g.dk)	β (g/mg)	R^2
ZnO NPs	108	0.006	5.92	0.55	0.0001	111,11	0.97	5.09	17,41	0.77	0.128	31.90	0.93

Çizelge 6.9’ da verilen sözde birinci derece hız eşitliği ile elde edilen teorik q_1 değeri ile deneysel q_d değeri birbirinden oldukça farklıdır. Sözde ikinci derece kinetik modelden elde edilen teorik q_2 değeri ile deneysel elde edilen q_d değeri birbirine oldukça yakındır. Bu durum ZnO NPs ile Ni (II) için adsorpsiyon sisteminin sözde ikinci derece kinetik modele uyum sağladığını göstermektedir.

6.13.10 Termodinamik parametrelerin belirlenmesi

ZnO NPs ile Ni (II) gideriminde farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d-1/T$ grafiği Şekil 6.66’ de ve bu grafikten yararlanarak bulunan termodinamik parametreler Çizelge 6.10’ da verilmiştir.



Şekil 6.66 ZnO NPs ile Ni (II) gideriminde 23 °C-55 °C sıcaklık aralığı için Van’t Hoff grafiği

Çizelge 6.10 ZnO-NPs ile Ni (II) gideriminde elde edilen termodinamik parametreler

Ni (II) derişimi	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	R^2
100 mg/L	298	-15.14		0.87
	308	-15.91	-3.90	
	318	-16.48		
	328	-17.08		

Çizelge 6.10' da verilen termodinamik parametrelerde Ni (II) iyonları için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) bulunmuştur. ΔG ' nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

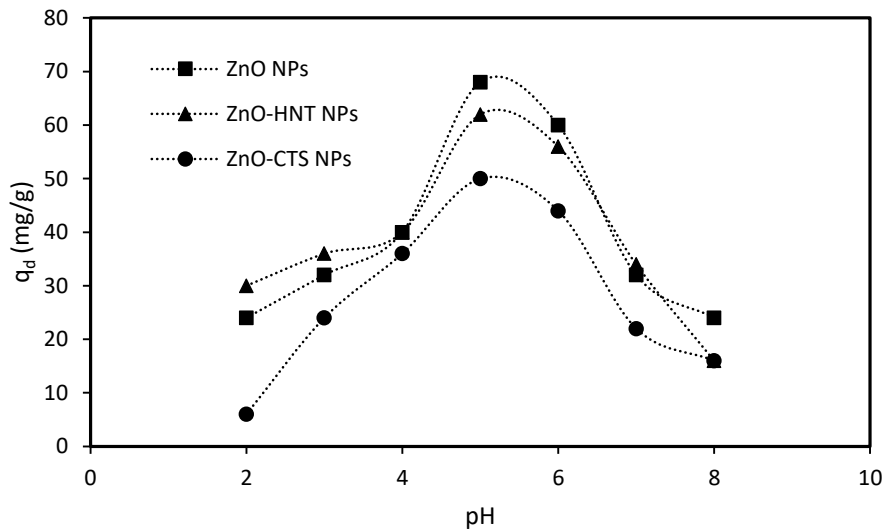
Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) negatif olması (-) adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif olması (+) ise adsorpsiyonun endotermik olması ile ilişkilidir. Çizelge 6.9' da verilen ΔH değerinin (-) olması adsorpsiyon sisteminin ekzotermik olduğunu göstermektedir.

6.14 Fenol Giderim Çalışmaları

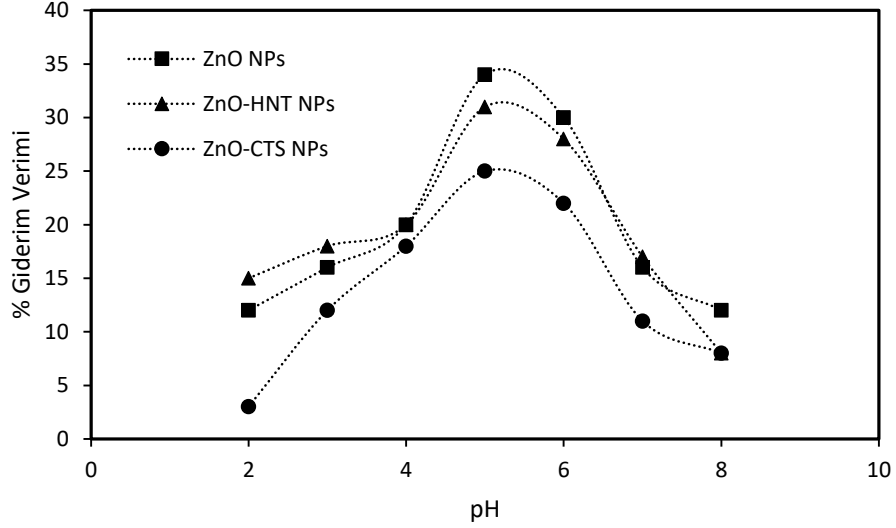
6.14.1 pH etkisi ve PZC ile ilişkisi

Çözelti başlangıç pH'ının ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının fenolün adsorpsiyonuna etkisini incelemek için, 100 mg/L başlangıç derişiminde, 24 saat temas süresinde, oda sıcaklığında (23°C) ve pH 2.0-8.0 aralığında incelenmiştir. Adsorbanların fenol giderim verimi sonuçları Şekil 6.67' de, Şekil 6.68 ise maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) verilmiştir.

Giderim verimi ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi grafikleri incelendiğinde tüm adsorbanlar için pH 2.0 ve pH 3.0 değerlerinde fenol adsorpsiyon kapasitesi çok düşüktür. ZnO NPs' nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 5.0' da gözlenmiştir. pH 5.0' da maksimum adsorpsiyon kapasitesi 68 mg/g ve % 34 giderim verimi elde edilmiştir. ZnO-CTS NPs ve ZnO-HNT NPs 'nin pH 5.0' da adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 50 mg/g ve 62 mg/g olarak bulunmuştur.



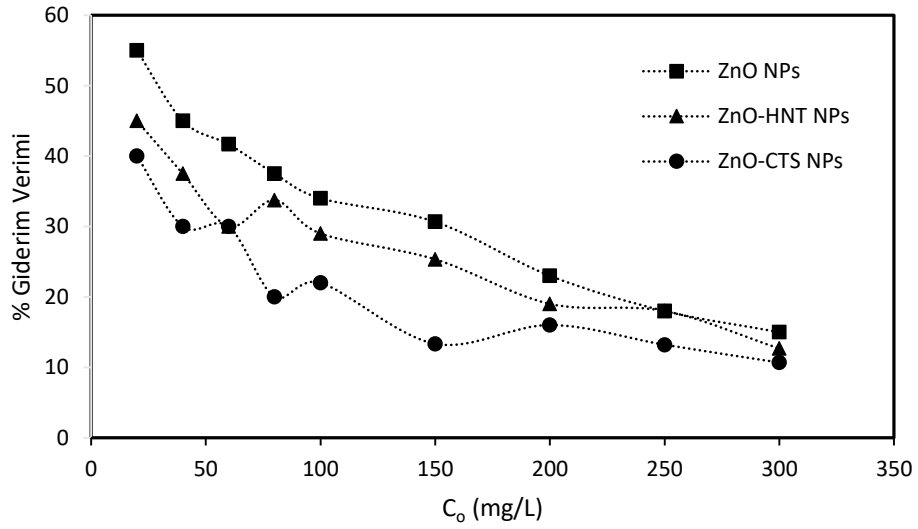
Şekil 6.67 Fenol adsorpsiyonuna pH etkisi (% Giderim verimi-pH grafiği) (C_0 : 100 mg/L, X_0 : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)



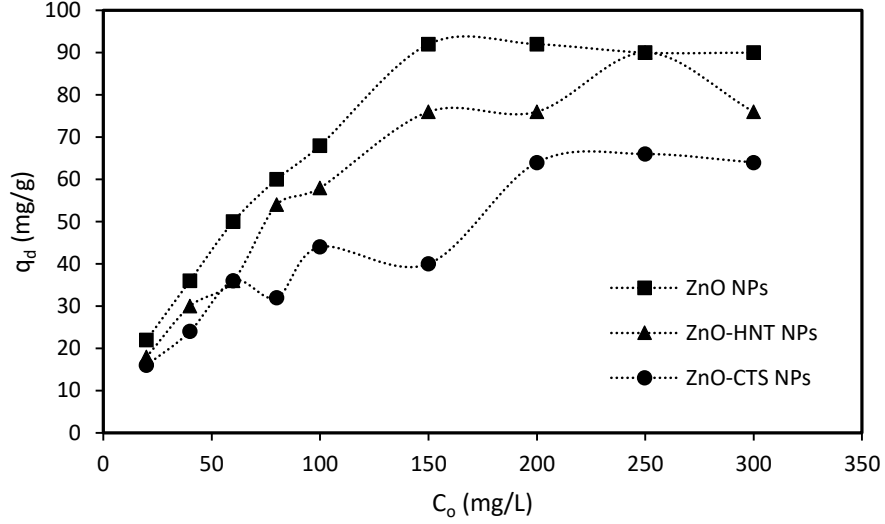
Şekil 6.68 Fenol adsorpsiyonuna pH etkisi (q_d -pH grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23 °C)

6.14.2 Başlangıç kirletici derişiminin etkisi

Fenolün başlangıç derişiminin adsorpsiyon sistemine etkisi başlangıç kirletici derişimi 20-300 mg/L, 23 °C' de ve pH 5.0' da incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 6.69 giderim verimi Şekil 6.70 ise adsorpsiyon kapasitesi olarak verilmiştir.



Şekil 6.69 Fenol adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi (% Giderim verimi- C_o grafiği) (X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

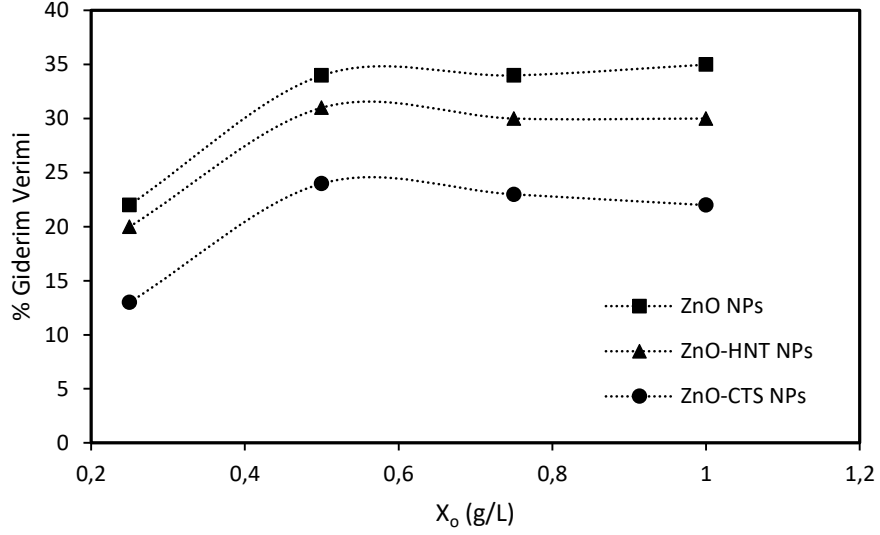


Şekil 6.70 Fenol adsorpsiyonuna başlangıç kirletici derişimi etkisi (q_d - C_o grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, temas süresi: 24 sa, T: 23°C)

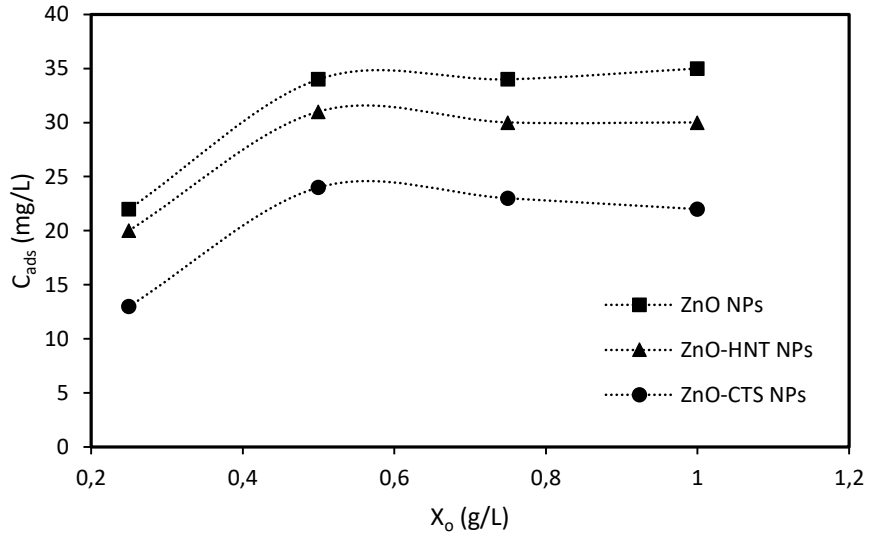
ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının 100 mg/L kirletici derişiminde giderim verimleri sırası ile % 34, % 22, % 29 ve adsorpsiyon kapasiteleri sırası ile 68 mg/g, 44 mg/g ve 58 mg/g' dır. Başlangıç kirletici derişiminin 300 mg/L' ye çıkması ile ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanlarının giderim verimleri % 15, % 10, % 10' a düşmüştür.

6.14.3 Adsorban miktarı etkisi

Adsorban miktarının (X_o) adsorpsiyon kapasitesini etkilediği yapılan birçok çalışmada mevcuttur. Fenol giderimine adsorban miktarının etkisini (X_o : 0.25-1.0 g/L) incelemek amacı ile 100 mg/L başlangıç derişiminde, pH 5.0' da ve oda sıcaklığında (23°C) ZnO NPs, ZnO-CST NPs ve ZnO-HNT NPs adsorbanları ile çalışmalar yapılmıştır. Adsorplanan kirletici miktarına ($C_{ads}=(C_o-C_d)$) ve giderim verimine karşı çizilen X_o grafiği Şekil 6.72'de sunulmuştur. En iyi giderim verimi ZnO NPs'lerde gözlenmiştir. ZnO NPs'lerin giderim verimi 0.25, 0.50, 0.75 ve 1.0 g/L için sırası ile % 22, % 34, % 32 ve % 35 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.71). X_o : 0.50 g/L' den sonra adsorban miktarının artması ile çözüldüden fenol giderim verimi etkilenmemiştir Bu nedenle optimum adsorban miktarı 0.50 g/L olarak seçilmiştir.



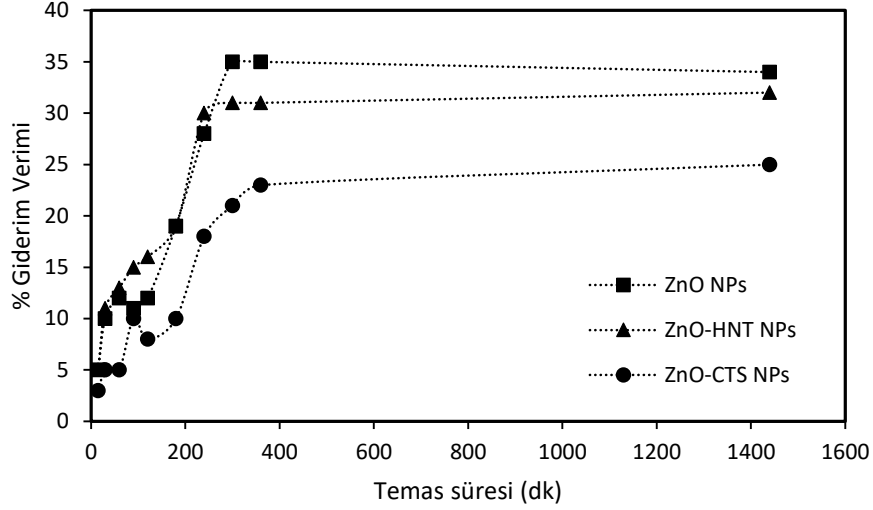
Şekil 6.71 Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (% Giderim verimi- X_0 grafiği) (C_0 : 100 mg/L, pH: 5,0, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)



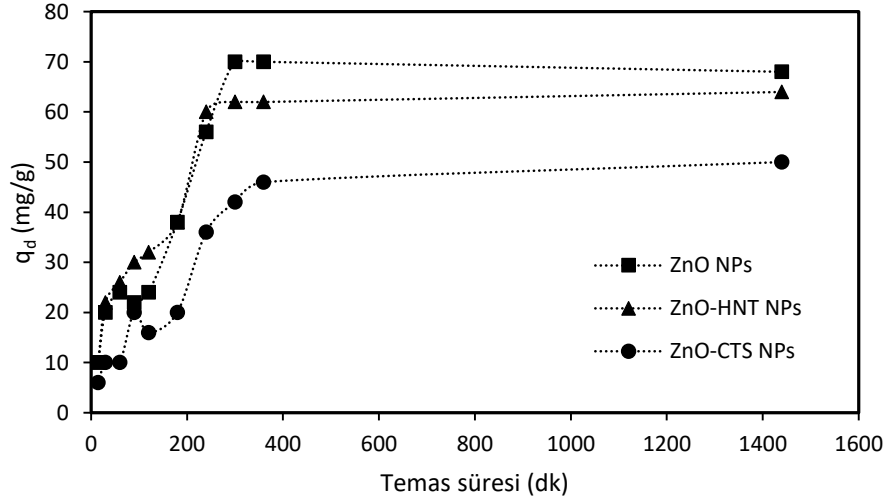
Şekil 6.72 Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (C_{ads} - X_0 grafiği) (C_0 : 100 mg/L, pH: 5,0, temas süresi: 24 sa, T: 20°C)

6.14.4 Temas süresi etkisi

Fenolün ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs partiküllerine adsorpsiyonunda temas süresi etkisini incelemek için farklı temas sürelerinde (15-1440 dk) çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6.73 temas süresinin giderim verimi üzerine etkisi Şekil 6.74 ise temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi verilmiştir. Her iki grafikten de temas süresinin artması ile birim adsorban kütlesinde adsorplanan miktarın artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 6.73 Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (% Giderim verimi-Temas süresi grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 5.0, T: 20°C)

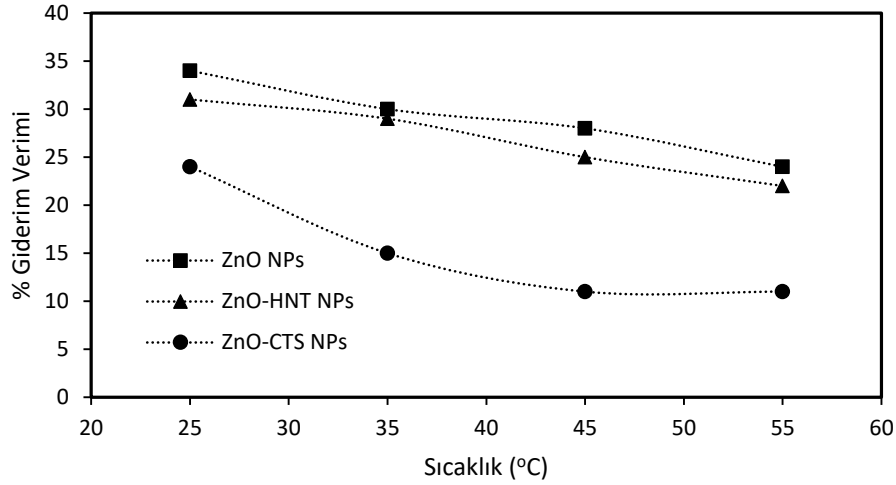


Şekil 6.74 Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (q_d -Temas süresi grafiği) (C_o : 100 mg/L, X_o : 0.5 g/L, pH: 5.0, T: 20°C)

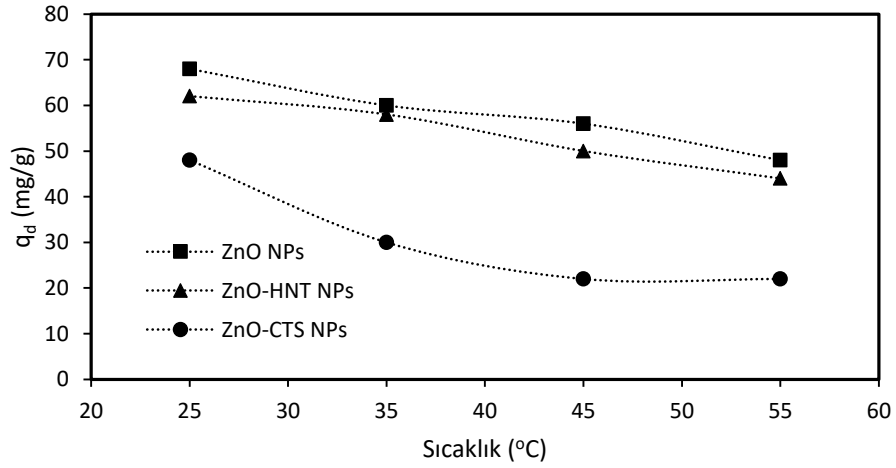
ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs' nin fenol ile temas etmesinden sonra ilk 15 dk' da sırasıyla % 10, % 6 ve % 10 'lık giderim sağlanmıştır. 15 dk sonrasında fenol ZnO NPs tarafından adsorplanmaya devam etmiş ve % 35 'lik kısmı 300 dk' da dengeye gelmiştir. ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs ile fenol adsorpsiyonu ise sırası ile 360 dk ve 300 dk' da dengeye gelerek sırası ile % 23 ve % 31 giderim sağlamışlardır. Adsorpsiyon 24 saat süresince devam ettiğinde ise ZnO NPs ZnO-CTS NP ve ZnO-HNT NPs için 300 dk' dan sonra kayda değer bir değişim olmamıştır. Fenol adsorpsiyonunda 300 dk' da ZnO NPs ile elde edilen giderim verimi 70 mg/g olarak bulunmuştur. ZnO-CTS NPs ve ZnO-HNT NPs ile 360 dk ve 300 dk' da elde edilen giderim verimi sırası ile 46 mg/g ve 62 mg/g olarak belirlenmiştir.

6.14.5 Sıcaklık etkisi

Birim adsorban tarafından adsorplanan fenol giderimine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. pH 5.0, 100 mg/L kirletici derişimi ve ZnO NPs, ZnO-CTS NPs, ZnO-HNT NPs adsorbanları için 300 dk temas süresinde, X_0 0.5 g/L koşullarında sıcaklık 23-55 °C aralığında incelenmiştir. Şekil 6.75 giderim verimine sıcaklığın etkisi ve Şekil 6.76 ise sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 6.75 Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (% Giderim verimi-Sıcaklık) (C_0 : 100 mg/L, X_0 : 0.5 g/L, pH: 5.0)

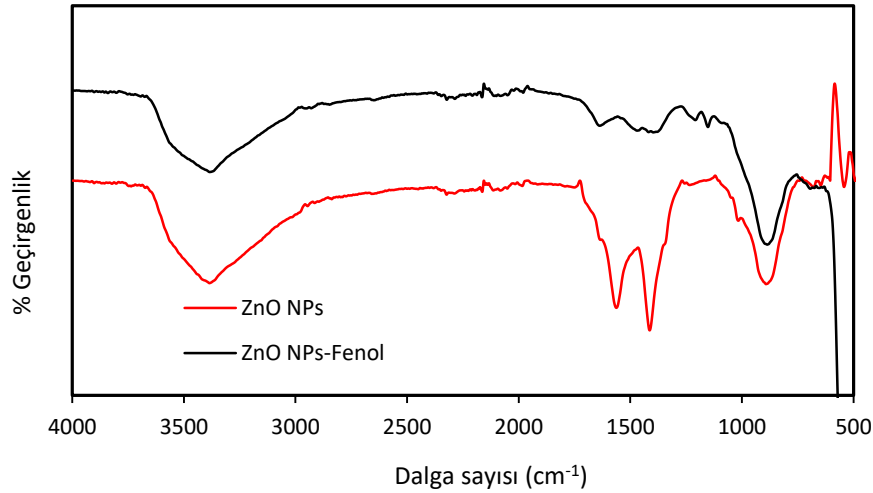


Şekil 6.76 Fenol adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (q_d -Sıcaklık) (C_0 : 100 mg/L, X_0 : 0.5 g/L, pH: 5.0)

ZnO NPs ile fenol gideriminde sıcaklık deęiřimi ile adsorban kapasitesinde ve giderim veriminde dūřme gözlenmiřtir. 25 °C sıcaklıkta adsorban kapasitesi 68 mg/g ve giderim verimi % 34 iken sıcaklıęın 55 °C' ye artması ile adsorban kapasitesinin 48 mg/g' a ve giderim veriminin ise % 24' e dūřtüęü belirlenmiřtir. ZnO-CTS NPs ile yapılan fenol giderim çalıřmalarında ise sıcaklıęın 25 °C' den 55 °C' ye çıkması ile adsorban kapasitesi 48 mg/g' dan 22 mg/g' a dūřmüřtür. ZnO-HNT NPs ile yapılan fenol gideriminde sıcaklıęın 25 °C' den 55 °C' ye çıkması ile adsorpsiyon kapasitesi 62 mg/g' dan 44 mg/g' a dūřmüřtür. Adsorpsiyon kapasitesindeki dūřüř sistemin ekzotermik olduęunu göstermektedir.

6.14.6 FT-IR sonuçları

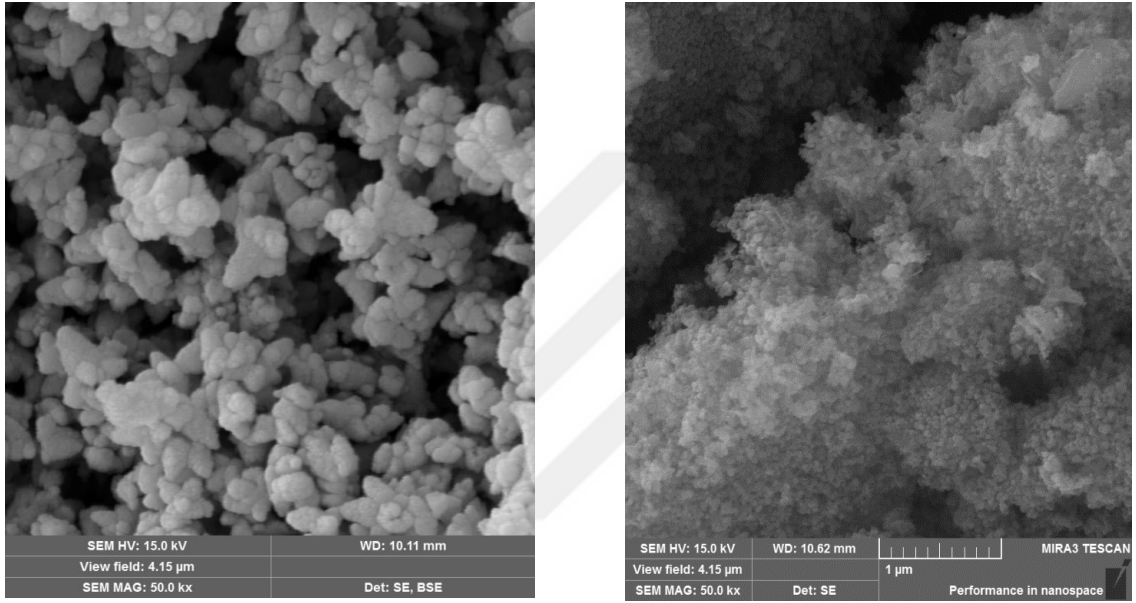
ZnO NPs'lerin fenol adsorpsiyonu öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrumu Şekil 6.77' de verilmiştir.



Őekil 6.77 ZnO NPs ' nin fenol adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları ZnO NPs ile fenol adsorpsiyonundan sonraki FT-IR spektrumunda gözlenen pik deformasyonları adsorpsiyon için kanıt olarak gösterilebilir. ZnO NPs' de adsorpsiyon öncesinde ZnO NPs' lerde gözlenen 1561 cm⁻¹'de bulunan C=C bağı, 1409 cm⁻¹' de bulunan amid 1 gruplarının neden olduğu olduğu C-N gerilmesine neden olan pikler adsorpsiyon sonrasında yok olmuştur. Fenol adsorpsiyonunda bu bağların etkin olduğu dūřünülebilir.

6.14.7 SEM sonuçları

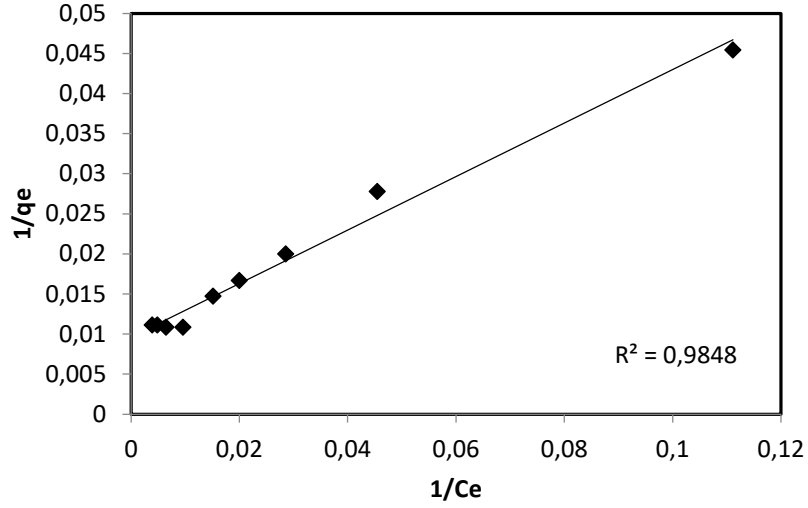
Fenol adsorpsiyonunda en iyi sonucu veren adsorban olan ZnO NPs' lerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.78' de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesinde net bir şekilde gözlenen partiküller ve partiküller arası boşluklar, adsorpsiyon sonrası görüntüler ile karşılaştırıldığında partikül arası boşlukların dolduğu görülmektedir. Bu görüntüler de ZnO NPs ile fenol adsorpsiyonunun gerçekleştiğine kanıt olabilir.



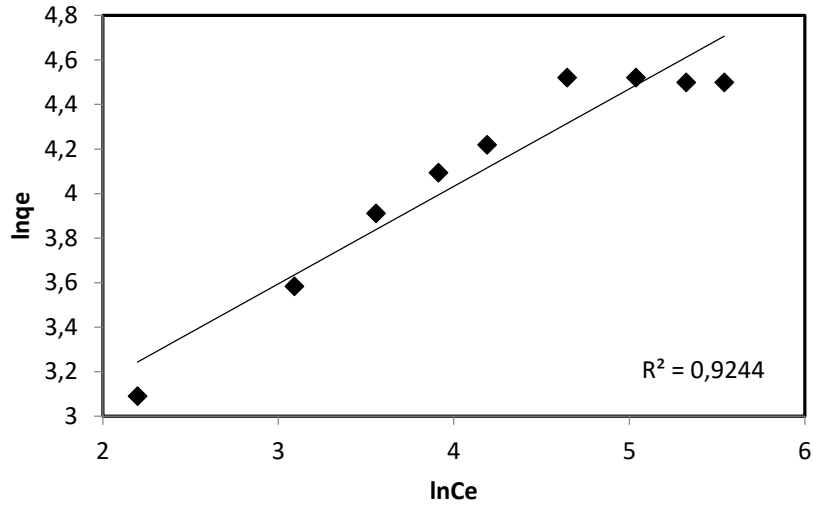
Şekil 6.78 ZnO NPs ' nin fenol adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM görüntüleri

6.14.8 Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri

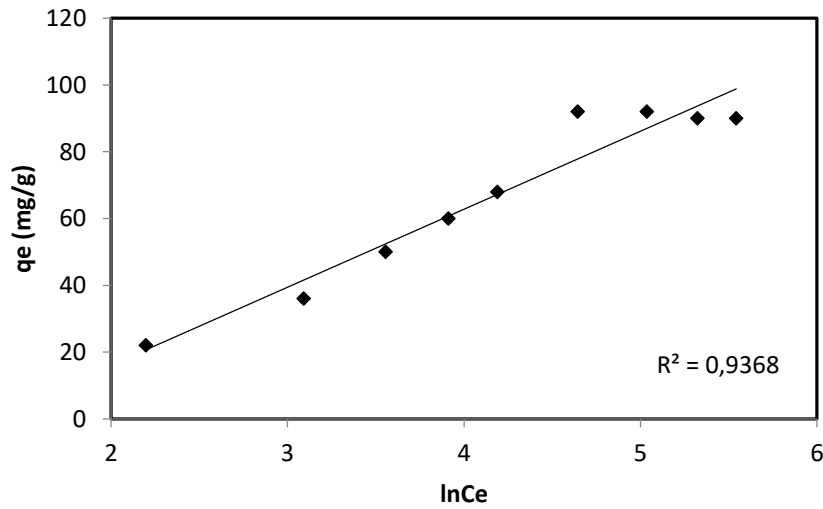
ZnO NPs ile fenol giderimi için oda sıcaklığında (23°C), pH 5.0' da ve farklı başlangıç kirletici derişiminde (20-300 mg/L) elde edilen Langmuir izotermi Şekil 6.79, Freundlich izotermi Şekil 6.80 ve Temkin izotermi Şekil 6.81' de verilmiştir. Langmuir izoterm modelinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} , adsorpsiyon sabiti b ve korelasyon katsayısı, Freundlich izoterm modelinden elde edilen k_F ve $1/n$ adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon sabiti ve Temkin izoterminden elde edilen Temkin sabitleri ve korelasyon sabiti Çizelge 6.11' de verilmiştir.



Şekil 6.79 ZnO NPs ile fenol giderimi için Langmuir izoterm grafiği



Şekil 6.80 ZnO NPs ile fenol giderimi için Freundlich izoterm grafiği



Şekil 6.81 ZnO NPs ile fenol giderimi için Temkin izoterm grafiği

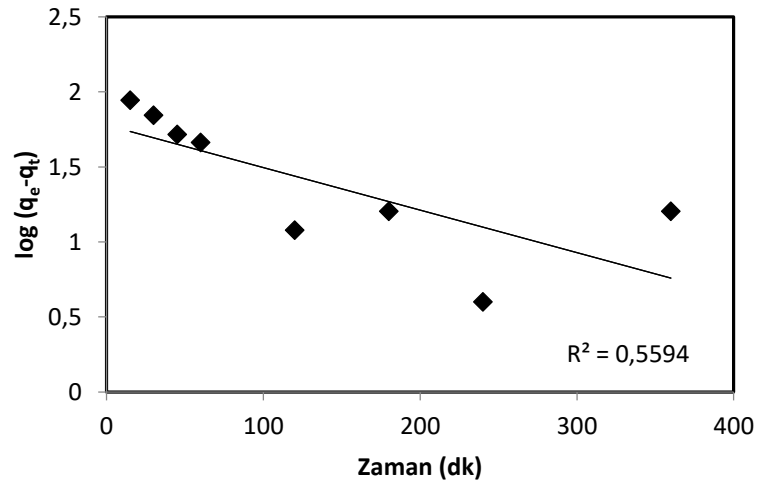
Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterminden elde edilen korelasyon katsayıları incelendiğinde ZnO NPs ile fenol gideriminin Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 6.11 ZnO NPs ile fenol gideriminde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

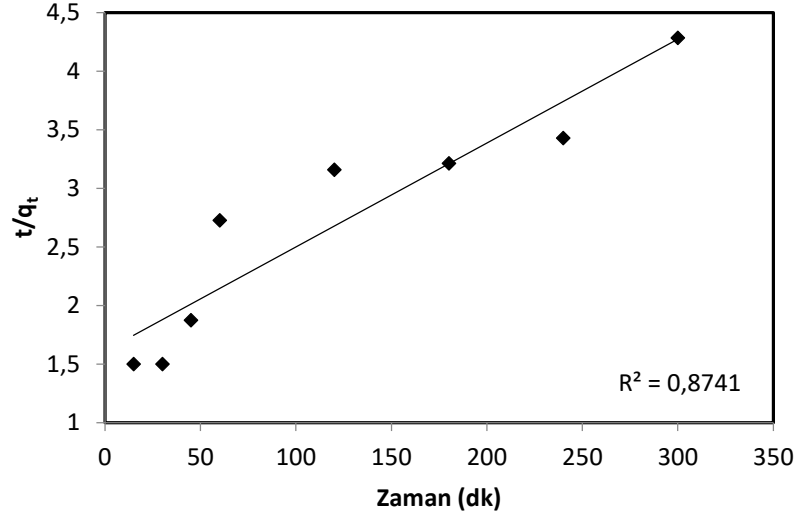
Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi		
Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_F (L/g)	1/n	R^2	A_t (L/g)	b_t	R^2
104.16	0.0032	0.98	2.28	0.43	0.92	0.27	105.44	0.93

6.14.9 Kinetik sabitlerin incelenmesi

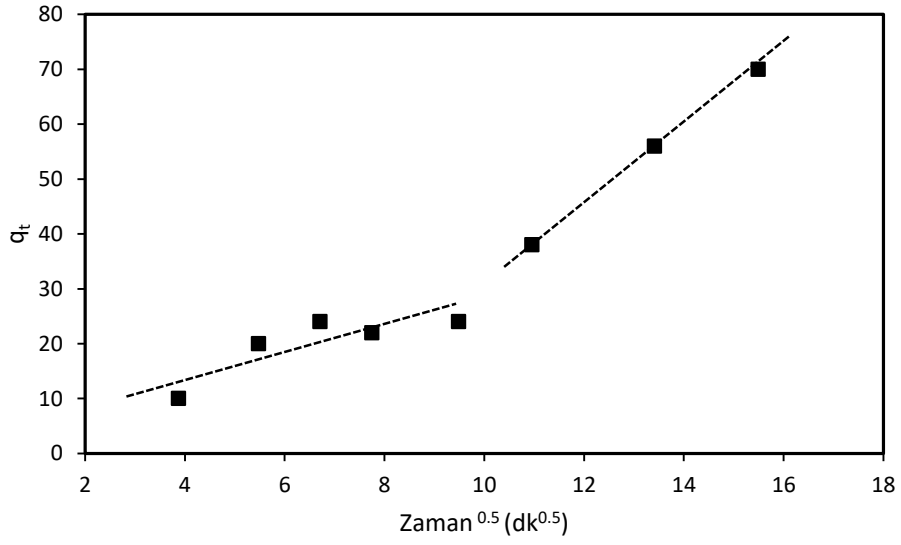
ZnO NPs' ye fenol adsorpsiyonunun pH 5.0' da ve oda sıcaklığında (23 °C) elde edilen veriler ile sözde birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak için $t - \log (q_d - q_t)$ grafiği (Şekil 6.82) ve sözde ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak için t' ye karşı t/q_t grafiği (Şekil 6.83) çizilmiştir. Partikül içi (Weber-Morris) difüzyon hız sabiti değerini bulmak için ise $t^{0.5} - q_t$ grafiği (Şekil 6.84) ve Elovich kinetik model için $q_t - \ln t$ (Şekil 6.85) çizilmiştir. Çizilen grafiklerden elde edilen sözde birinci derece (k_1) ve sözde ikinci derece (k_2) hız sabitleri ve dengede birim adsorban tarafından adsorplanan Cu (II) miktarı (q_d, teo), adsorpsiyon hızı (h ; mg/g.dk), tanecik içi difüzyon hız sabiti k_i (mg/g.dk^{0.5}) Çizelge 6.12' de verilmiştir.



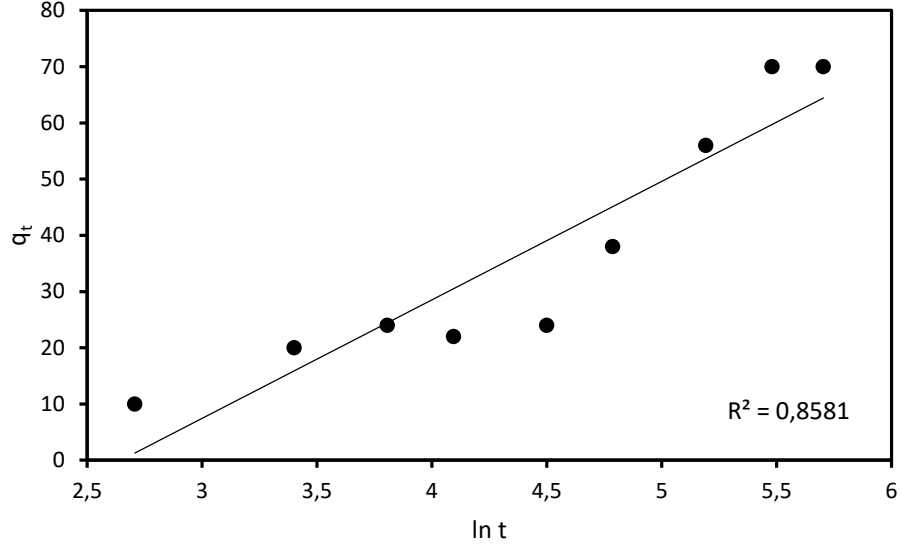
Şekil 6.82 ZnO NPs'nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen sözde birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 6.83 ZnO NPs'nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen sözde ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 6.84 ZnO NPs'nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen partikül içi kinetik model grafiği



Şekil 6.85 ZnO NPs'nin fenol adsorpsiyonundan elde edilen Elovich kinetik model grafiği

Partikül içi kinetik model grafiği incelendiğinde adsorpsiyonun başladığı ilk 60 dk içerisinde fenolün ZnO NPs yüzeyine hızlı bir şekilde difüzyonunun gerçekleştiği (Sınır tabakası difüzyonu), 60 dk' da gerçekleşen ilk basamağın ardından düşük eğime sahip ve partikül içi difüzyonu tanımlayan süreç görülmektedir.

Çizelge 6.12 ZnO NPs ile fenol adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler

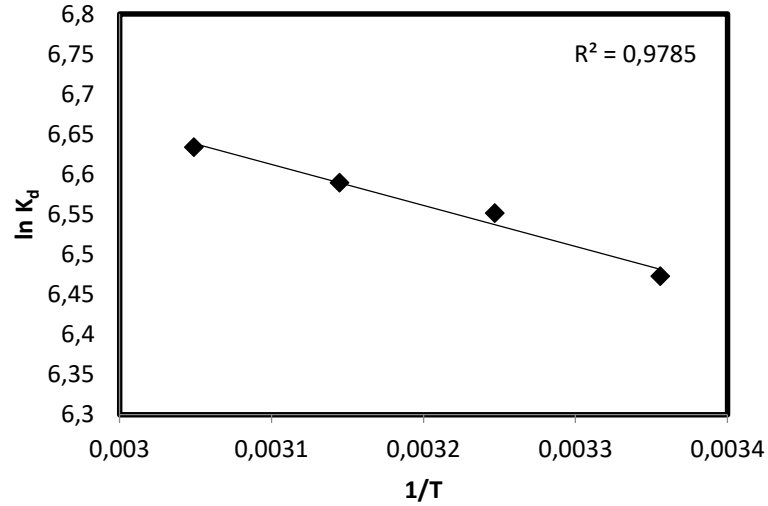
Adsorban	q_d (mg/g)	Sözde Birinci Derece Kinetik Model			Sözde İkinci Derece Kinetik Model			Partikül İçi Difüzyon			Elovich Kinetik Model		
		k_1	q_1 (mg/g)	R^2	k_2	q_2 (mg/g)	R^2	k_f	C (mg/g)	R^2	α (mg/g.dk)	β (g/mg)	R^2
ZnO NPs	68	0.006	5.92	0.55	0.0001	112	0.87	4.91	11.89	0.92	0.07	21.07	0.85

Çizelge 6.12 ' de verilen sözde birinci derece hız eşitliği ile elde edilen teorik q_1 değeri ile deneysel q_d değeri birbirinden oldukça farklıdır. Yapılan çalışmalarda sözde birinci derece kinetik modelin kısa sürede dengeye ulaşan adsorpsiyon sistemleri için daha uygun olduğu açıklanmıştır.

Sözde ikinci derece kinetik modelden elde edilen teorik q_2 değeri ile deneysel elde edilen q_d değeri birbirine oldukça yakındır. Bu durum adsorpsiyon sisteminin sözde ikinci derece kinetik modele uyum sağladığını göstermektedir.

6.12.10. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi

ZnO NPs ile fenol gideriminde farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_d-1/T$ grafiği Şekil 6.86' de ve bu grafikten yararlanarak bulunan termodinamik parametreler Çizelge 6.13' de verilmiştir.



Şekil 6.86 ZnO NPs ile fenol gideriminde 23 °C-55 °C sıcaklık aralığı için Van't Hoff grafiği

Çizelge 6.13 ZnO-NPs ile fenol gideriminde elde edilen termodinamik parametreler

Fenol derişimi	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	R^2
	298	-16.03		
100 mg/L	308	-16.77	-4.24	0.97
	318	-17.42		
	328	-18.08		

Çizelge 6.13' de verilen termodinamik parametrelerde fenol için Gibbs enerjisi (ΔG) değerleri negatif (-) bulunmuştur. ΔG ' nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) negatif olması (-) adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif olması (+) ise adsorpsiyonun endotermik olması ile ilişkilidir. Çizelge 6.12' de verilen ΔH değerinin (-) olması adsorpsiyon sisteminin ekzotermik olduğunu göstermektedir.



7. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, öncelikle yeşil sentez yöntemi ile ZnO NPs sentezi gerçekleştirilmiştir. ZnO NPs sentezinde indirgeyici olarak soğan kabuğu ekstraktı kullanılmıştır. Metal çözelti derişimi (0.01M-0.2M), ekstrakt miktarı (2-10 mL), pH (9.0-12.0) ve sıcaklık (25-80°C) gibi parametreler incelenerek nanopartikül sentezi için uygun koşullar UV-Vis spektrofotometre ile absorbans taraması yapılarak araştırılmıştır. Metal çözelti derişimi 0.2 M, ekstrakt miktarı 10 mL, pH 12.0 ve sıcaklık 60 °C olarak belirlenmiştir. Sentezlenen ZnO NPs XRD, SEM, EDX, FTIR, DLS (partikül boyut analizi), zeta potansiyeli, AFM ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir.

XRD analiz sonuçlarında ZnO NPs' lerin oluştuğu ve elde edilen sonuçların JPDS 80-0075 kart numarası ile tanımlanan ZnO yapısına uyduğu ve kristal boyutunun 16 nm olduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerinden nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu, EDX analiz sonuçlarında nanopartikül içerisinde Zn ve O dağılımı sırası ile % 47 (a.t) ve % 52 (a.t) bulunduğu, nanopartiküllerin parçaçık boyut analizinde ise ortalama partikül boyutunun 170 nm olduğu belirlenmiştir. AFM analizinde ise nanopartiküllerin küserel yapıda olduğu burada da görülmüştür ve ölçüm yapılan alan içerisinde partikül boyutunun 8-50 nm arasında değiştiği ve partiküllerde kısmi aglomerasyon olduğu gözlenmiştir.

Yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen ZnO NPs' nin CTS ve HNT ile kompozit yapı oluşturulmuş ve sentezlenen ZnO-HNT NPs ve ZnO-CTS NPs XRD, FTIR, SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmişlerdir. Kompozit yapıların XRD analizlerinde HNT ve CTS'ye ait karakteristik pikler kırınım diyagramında gözlenmiştir ve bu sonuç HNT ve CTS' nin ZnO NPs yapısına başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir. ZnO NPs' nin yapısına HNT ve CTS katılması ile piklerin yerinde değişiklik olmaması ZnO NPs' nin kristal yapısının değişmemesinden kaynaklanmaktadır. FTIR analizlerinde ise yine aynı şekilde HNT ve CTS' nin karakteristik pikleri gözlenmiştir ve bu da yapıya katıldıklarını doğrulamaktadır. SEM görüntülerinde ise HNT yapısı gözlenmektedir ve EDX sonuçlarında HNT' den kaynaklanan Si ve Al pikleri bulunmaktadır.

Sentezlenen ZnO NPs, ZnO-CTS NPs ve ZnO-HNT NPs karakterizasyon deneyleri ile analiz edildikten sonra çalışmanın adsorpsiyon kısmında kullanılarak adsorpsiyon potansiyelleri incelenmiştir.

Üç farklı adsorban (ZnO NPs, ZnO-HNT, ZnO-CTS) kullanılarak Cu (II), Ni (II) ve fenol giderimi için kesikli deney sistemi ile pH, başlangıç kirletici derişimi, adsorban miktarı etkisi, temas süresi ve sıcaklık gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile adsorpsiyonun izoterm modelleri ile uyumu incelenmiş, termodinamik ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Adsorbanların Cu (II), Ni (II) ve fenol gideriminde en iyi adsorban ZnO NPs olarak belirlenmiştir. Cu (II), Ni (II) ve fenol gideriminden elde edilen veriler Cu (II) için % 80-%100, Ni (II) için % 25-%70 için aralığında iken fenol için giderim verimi yaklaşık % 35 olarak elde edilmiştir. Kullanılan adsorbanların Cu (II), Ni (II) ve fenol giderimi için uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır. ZnO NPs' nin Cu (II), Ni (II) ve fenol giderim potansiyeli incelendiğinde Cu (II) > Ni (II) >fenol olarak belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartikülün ve kompozit malzemelerin karakterizasyon analizleri ile yapıları tanımlanmış ve adsorpsiyon sonrasında ise SEM ve FT-IR analizleri ile adsorpsiyon sonrası meydana gelen değişiklikler yorumlanmıştır.

Kesikli sistem çalışmaları ile elde edilen Cu (II), Ni (II) ve fenol gideriminde tüm adsorbanlar için optimum pH, başlangıç kirletici derişimi, adsorban dozajı, temas süresi ve sıcaklık etkisi incelenerek her adsorban için elde edilen en iyi koşullar Çizelge 7.1' de sunulmuştur.

Yeşil sentez yöntemi ile sentezlenen ve adsorban olarak kullanılan ZnO NPs' nin zeta potansiyel ölçüm sonuçları adsorbanın yüzey yükünün pH 3.6' da sıfır olduğunu göstermiştir. Adsorban bu değer üzerinde (-) yüklüdür ve (+) yüklerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Zeta potansiyel ölçüm sonuçları ile optimum pH belirleme sonuçlarında elde edilen pH değeri (Cu(II): 4.0, Ni(II): 5.0, fenol: 5.0) birbirini desteklemektedir.

Çizelge 7.1 Kesikli sistem çalışmaları ile elden optimum koşullar

Cu (II) Giderim Sonuçları					
Adsorban	pH	C _o (mg/L)	X _o (g/L)	Temas süresi (dakika)	Sıcaklık (°C)
ZnO NPs	4.0	100	0.5	60	23
ZnO-HNT NPs	4.0	100	0.5	120	23
ZnO-CTS NPs	4.0	20	0.5	360	23
Ni (II) Giderim Sonuçları					
ZnO NPs	5.0	20	0.5	240	23
ZnO-HNT NPs	5.0	20	0.5	240	23
ZnO-CTS NPs	5.0	20	0.5	300	23
Fenol Giderim Sonuçları					
ZnO NPs	5.0	20	0.5	300	23
ZnO-HNT NPs	5.0	20	0.5	240	23
ZnO-CTS NPs	5.0	20	0.5	360	23

Kesikli sistem deneylerinden elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre tüm biyosorbentlerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin her ikisine de uyum gösterdiği belirlenmiştir. ZnO NPs ile Cu (II), Ni (II) ve fenol gideriminde Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 7.2’ de verilmiştir.

Çizelge 7.2 ZnO NPs maksimum adsorpsiyon kapasitesi

Kirletici	Q _{max} (mg/g)
Cu(II)	500
Ni(II)	166.6
Fenol	104.1

Sentezlenen ZnO NPs' nin ve çeşitli nanomalzemelerin Cu(II), Ni(II) ve fenol adsorpsiyon kapasitelerinin literatürde bulunan Çizelge 7.3' te verilmiştir.

Çizelge 7.3 Cu(II), Ni(II) ve fenol giderimi için ZnO NPs ile farklı nanopartiküllerin karşılaştırılması

Cu (II) Giderimi		
Adsorban	Q_{max} (mg/g)	Ref.
ZnO NPs	500	Bu çalışma
TiO ₂ +lignin	258.2	Fu vd. 2019
Dekstran+kitosan reçine	342	Liu vd. 2019
HNT + Fe ₃ O ₄ nanofiber	166	Li vd. 2018
Silika kaplı karboksimetillenmiş lignin MNPs	70.69	Zhang 2019
NH ₂ +Fe ₃ O ₄	523.6	(Xin vd., 2012)
Ni (II) Giderimi		
Adsorban	Q_{max} (mg/g)	Ref.
ZnO NPs	166.6	Bu çalışma
Alumina NP	30.82	(Srivastava vd., 2011)
TiO ₂ NP	50.2	(Mahdavi vd., 2013)
Al ₂ O ₃ NP	47.9	(Mahdavi vd., 2013)
MgO NP	149.1	(Mahdavi vd., 2013)
Grafen oksit	38.61	(Najafi vd., 2015)
Grafen oksit+karbon kompozit	138.31	(Wu vd., 2014)
Fenol Giderimi		
Adsorban	Q_{max} (mg/g)	Ref.
ZnO NPs	104.1	Bu çalışma
Gözenekli karbon	322	Kowalczyk vd. (2018)
Karbon NT+Kitosan	86.96	Guo vd. 2019
Kitosan	61.69	Guo vd. 2019
Grafen oksit	30	Catherine vd. 2018

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde sözde birinci derece kinetik model, sözde ikinci derece kinetik model ve elovich kinetik model incelenmiştir. Cu (II), Ni (II) ve fenol adsorpsiyon sistemlerinin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğı belirlenmiştir.

Termodinamik veriler değerdendirildiğinde Cu (II), Ni (II) ve fenol adsorpsiyon sisteminin Gibbs enerjisi ΔG (kJ/mol) ve entalpi değışimi ΔH (kJ/mol) sonuçları adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden oluştugu ve ekzotermik tepkimeler olduğı sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Adriano, D. C.** (1986). Trace elements in the terrestrial environment. *İçinde Trace elements in the terrestrial environment*.
<https://doi.org/10.2134/jeq1987.00472425001600010030x>
- Ahamed, M., AlSalhi, M. S., Siddiqui, M. K. J.** (2010). Silver nanoparticle applications and human health. *Clinica Chimica Acta*, 411(23–24), 1841–1848.
<https://doi.org/10.1016/j.cca.2010.08.016>
- Ahmaruzzaman, M.** (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1–2), 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>
- Al-Senani, G. M., Al-Fawzan, F. F.** (2018). Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(3), 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2018.07.006>
- Ambika, S., Sundrarajan, M.** (2015). Green biosynthesis of ZnO nanoparticles using *Vitex negundo* L. extract: Spectroscopic investigation of interaction between ZnO nanoparticles and human serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 149(1), 143–148.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.05.004>
- Aşçi, Y., Açıkel, Ü., Açıkel, Y. S.** (2012). Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 33(16), 1857–1868.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2011.650219>
- Baker, S., Rakshith, D., Kavitha, K. S., Santosh, P.** (2013). *Plants : Emerging as Nanofactories towards Facile Route in Synthesis of Nanoparticles*. 3(3), 111–117.
<https://doi.org/10.5681/bi.2013.012>
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B. M., Pietroletti, M.** (2002). Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution*, 118(3), 315–319.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00303-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00303-7)
- Carolyn, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., Naushad, M.** (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Cemeroğlu B. S.** (2010). Gıda Analizleri. Bizim Grup Basımevi, 480s.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M.** (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00079-X)
- Dananjaya, S. H. S., Kumar, R. S., Yang, M., Nikapitiya, C., Lee, J., De Zoysa, M.** (2018). Synthesis, characterization of ZnO-chitosan nanocomposites and evaluation of its antifungal activity against pathogenic *Candida albicans*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 1281–1288.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.046>

- Devatha, C. P., Thalla, A. K.** (2018). Green Synthesis of Nanomaterials. İçinde *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101975-7.00007-5>
- Esposito, A., Pagnanelli, F., Lodi, A., Solisio, C., Vegliò, F.** (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: An equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*, 60(2), 129–141. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00195-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00195-X)
- Evangelou, V. P.** (1998). *SOIL and WATER Chemistry*.
- Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E., Bertagnolli, H.** (2009). Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 335–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.008>
- Fakhari, S., Jamzad, M., Kabiri Fard, H.** (2019). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1), 19–24. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>
- Fatimah, I. S., Herianto, R.** (2018). Physicochemical characteristics and photocatalytic activity of silver nanoparticles-decorated on natural halloysite (an aluminosilicate clay). *Oriental Journal of Chemistry*, 34(2), 857–862. <https://doi.org/10.13005/ojc/340232>
- Fu, Y., Liu, X., Chen, G.** (2019). Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin. *Results in Physics*, 12, 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.084>
- Guo, M., Wang, J., Wang, C., Strong, P. J., Jiang, P., Ok, Y. S., Wang, H.** (2019). Carbon nanotube-grafted chitosan and its adsorption capacity for phenol in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 682, 340–347. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.148>
- He, Z. L., Yang, X. E., Stoffella, P. J.** (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2–3), 125–140. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- Iv, M., Telischak, N., Feng, D., Holdsworth, S. J., Yeom, K. W., Daldrup-Link, H. E.** (2015). Clinical applications of iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging of brain tumors. *Nanomedicine*, 10(6), 993–1008. <https://doi.org/10.2217/nmm.14.203>
- Janacek, D., Kvitek, L., Karlikova, M., Pospiskova, K., Safarik, I.** (2018). Removal of silver nanoparticles with native and magnetically modified halloysite. *Applied Clay Science*, 162(March), 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.024>
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N., Stentiford, E.** (2000). Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75(2), 157–161. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00041-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00041-9)
- Jime, V. M.** (2013). *The greener synthesis of nanoparticles*. 31(4). <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.01.003>

- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., Yoon, Y.** (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Khatami, M., Varma, R. S., Zafarnia, N., Yaghoobi, H., Sarani, M., Kumar, V. G.** (2018). Applications of green synthesized Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for making clinical antimicrobial wound-healing bandages. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 10(May), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.08.001>
- Khlebtsov, N., Dykman, L.** (2011). Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: A review of in vitro and in vivo studies. *Chemical Society Reviews*, 40(3), 1647–1671. <https://doi.org/10.1039/c0cs00018c>
- Kiran Kumar, A. B. V., Saila, E. S., Narang, P., Aishwarya, M., Raina, R., Gautam, M., Shankar, E. G.** (2019). Biofunctionalization and biological synthesis of the ZnO nanoparticles: The effect of Raphanus sativus (white radish) root extract on antimicrobial activity against MDR strain for wound healing applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 100(November 2018), 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.12.014>
- Kowalczyk, P., Deditius, A., Ela, W. P., Wiśniewski, M., Gauden, P. A., Terzyk, A. P., Neimark, A. V.** (2018). Super-sieving effect in phenol adsorption from aqueous solutions on nanoporous carbon beads. *Carbon*, 135, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.063>
- Kumar, M., Tripathi, B. P., Shahi, V. K.** (2009). Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1041–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.108>
- Li, L., Wang, F., Lv, Y., Liu, J., Zhang, D., Shao, Z.** (2018). Halloysite nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles enhanced adsorption removal of heavy metal using electrospun membranes. *Applied Clay Science*, 161(December 2017), 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.002>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., Anastopoulos, I.** (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- Lu, X., Ross, C. F., Powers, J. R., Rasco, B. A.** (2011). Determination of quercetins in onion (*Allium cepa*) using infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(12), 6376–6382. <https://doi.org/10.1021/jf200953z>
- Mafuné, F., Kohno, J. Y., Takeda, Y., Kondow, T., Sawabe, H.** (2001). Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(22), 5114–5120. <https://doi.org/10.1021/jp0037091>
- Mahdavi, S., Jalali, M., Afkhami, A.** (2013). Heavy metals removal from aqueous solutions using tio₂, mgo, and al₂o₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Communications*, 200(3), 448–470. <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.686939>

- Manivasagan, P., Venkatesan, J., Sivakumar, K., Kim, S. K.** (2016). Actinobacteria mediated synthesis of nanoparticles and their biological properties: A review. *Critical Reviews in Microbiology*, 42(2), 209–221. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2014.917069>
- Metcalf, Eddy.** (2003). *Wasterwater Engeneering - Treatment and Reuse*. Tarihinde adresinden erişildi www.mhhe.com
- Mittal, A. K., Chisti, Y., Banerjee, U. C.** (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>
- Mohammadi, F. M., Ghasemi, N.** (2018). Influence of temperature and concentration on biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using cherry extract. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(1), 93–102. <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0257-6>
- Mohanpuria, P., Rana, A. N. K.** (2008). *Biosynthesis of nanoparticles : technological concepts and future applications*. 507–517. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9275-x>
- Momeni, S., Nabipour, I.** (2015). A Simple Green Synthesis of Palladium Nanoparticles with Sargassum Alga and Their Electrocatalytic Activities Towards Hydrogen Peroxide. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 176(7), 1937–1949. <https://doi.org/10.1007/s12010-015-1690-3>
- Mozi, S., Grylewicz, A., Zgrzebnicki, M., Darowna, D., Czyzewski, A.** (2019). Investigations on the properties and performance of mixed-matrix polyethersulfone membranes modified with halloysite nanotubes. *Polymers*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/polym11040671>
- Najafi, F., Moradi, O., Rajabi, M., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V. K.** (2015). Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 208, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.033>
- Nasrollahzadeh, M., Mohammad Sajadi, S.** (2015). Green synthesis of copper nanoparticles using Ginkgo biloba L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.004>
- Noyes, P. D., McElwee, M. K., Miller, H. D., Clark, B. W., Van Tiem, L. A., Walcott, K. C., Levin, E. D.** (2009). The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environment International*, 35(6), 971–986. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.02.006>
- Ong, C. C., Karim, K. A.** (2017). Inhibitory effect of red onion skin extract on the corrosion of mild steel in acidic medium. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 913–918. <https://doi.org/10.3303/CET1756153>
- Parab, H., Jung, C., Woo, M. A., Park, H. G.** (2011). An anisotropic snowflake-like structural assembly of polymer-capped gold nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(5), 2173–2180. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9975-5>

- Parashar, V., Parashar, R., Sharma, B., Pandey, A. C.** (2009). *PARTHENIUM LEAF EXTRACT MEDIATED SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES : A NOVEL APPROACH TOWARDS*. 4(1), 45–50.
- Pereira, L., Mehboob, F., Stams, A. J. M., Mota, M. M., Rijnaarts, H. H. M., Alves, M. M.** (2015). Metallic nanoparticles: Microbial synthesis and unique properties for biotechnological applications, bioavailability and biotransformation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 35(1), 114–128. <https://doi.org/10.3109/07388551.2013.819484>
- Qiu, B., Xu, X. feng, Deng, R. hui, Xia, G. qing, Shang, X. fu, Zhou, P. hu.** (2019). Construction of chitosan/ZnO nanocomposite film by in situ precipitation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.084>
- Queiroz, M. F., Melo, K. R. T., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., Rocha, H. A. O.** (2015). Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation? *Marine Drugs*, 13(1), 141–158. <https://doi.org/10.3390/md13010141>
- Rai, A., Singh, A., Ahmad, A., Sastry, M.** (2006). Role of halide ions and temperature on the morphology of biologically synthesized gold nanotriangles. *Langmuir*, 22(2), 736–741. <https://doi.org/10.1021/la052055q>
- Rajkumar, D., Palanivelu, K.** (2004). Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1–3), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.039>
- Reddy, J. P., Rhim, J. W.** (2018). Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic. *Journal of Natural Fibers*, 15(4), 465–473. <https://doi.org/10.1080/15440478.2014.945227>
- Sağ, Y., Aktay, Y.** (2002). Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal*, 12(2), 143–153. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(02\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(02)00068-2)
- Salamanca-Buentello, F., Persad, D. L., Court, E. B., Martin, D. K., Daar, A. S., Singer, P. A.** (2005). Nanotechnology and the Developing World - tabela com os beneficios da nanotec para o Mundo (ODMs). *PLoS Medicine*, 2(5), e97. <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.0020097>
- Salavati-Niasari, M., Davar, F., Mir, N.** (2008). Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27(17), 3514–3518. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.08.020>
- Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., Wehrli, B.** (2010). Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, 35(1), 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
- Shankar, S., Kasapis, S., Rhim, J. W.** (2018). Alginate-based nanocomposite films reinforced with halloysite nanotubes functionalized by alkali treatment and zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 1824–1832. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.026>

- Shu, Z., Zhang, Y., Ouyang, J., Yang, H.** (2017). Characterization and synergetic antibacterial properties of ZnO and CeO₂ supported by halloysite. *Applied Surface Science*, 420, 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.219>
- Singh, P., Kim, Y. J., Zhang, D., Yang, D. C.** (2016). Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms. *Trends in Biotechnology*, 34(7), 588–599. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.006>
- Smičiklas, I., Dimović, S., Plečaš, I., Mitrić, M.** (2006). Removal of Co²⁺ from aqueous solutions by hydroxyapatite. *Water Research*, 40(12), 2267–2274. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.031>
- Srivastava, V., Weng, C. H., Singh, V. K., Sharma, Y. C.** (2011). Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by nano alumina: Kinetic, mass transfer, and equilibrium studies. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(4), 1414–1422. <https://doi.org/10.1021/je101152b>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J.** (2012). Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133–164. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
- Uzunoglu, D., Özer, A.** (2016). Adsorption of hazardous heavy metal copper(II) from aqueous effluents onto waste material fish (*Dicentrarchus labrax*) scales: optimization, equilibrium, kinetics, thermodynamic, and characterization studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(48–49), 22794–22798. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1111594>
- Vadlapudi, V., Kaladhar, D. S. V. G. K.** (2014). Review: Green synthesis of silver and gold nanoparticles. *Middle - East Journal of Scientific Research*, 19(6), 834–842. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2014.19.6.11585>
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P.** (2019). Separation and Purification Technology Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*, 224(May), 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
- Velsankar, K., Sudhakar, S., Parvathy, G., Kaliammal, R.** (2020). Effect of cytotoxicity and antibacterial activity of biosynthesis of ZnO hexagonal shaped nanoparticles by *Echinochloa frumentacea* grains extract as a reducing agent. *Materials Chemistry and Physics*, 239(July 2019), 121976. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121976>
- Vijayakumar, S., Arulmozhi, P., Kumar, N., Sakthivel, B., Prathip Kumar, S., Praseetha, P. K.** (2019). *Acalypha fruticosa* L. leaf extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles: Characterization and antimicrobial activities. *Materials Today: Proceedings*, (xxxx). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.660>
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M.** (2006). Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, 97(12), 1411–1419. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.001>
- Vijayaraghavan, K.** (2008). Biosorption of nickel from synthetic and electroplating industrial solutions using a green marine algae *Ulva reticulata*. *Clean - Soil, Air, Water*, 36(3), 299–305. <https://doi.org/10.1002/clen.200700089>

- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Hanafiah, M. A. K. M.** (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>
- Weber, W.J. and Morris, J.C.** (1963). Kinetics of Adsorption on Carbon From Solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–60.
- Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Zhang, L., Liu, P., Feng, L.** (2014). Fast adsorption of nickel ions by porous graphene oxide/sawdust composite and reuse for phenol degradation from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 436, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.068>
- Xia, J., Duan, Q. Y., Luo, Y., Xie, Z. H., Liu, Z. Y., Mo, X. G.** (2017). Climate change and water resources: Case study of Eastern Monsoon Region of China. *Advances in Climate Change Research*, 8(2), 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.accre.2017.03.007>
- Xin, X., Wei, Q., Yang, J., Yan, L., Feng, R., Chen, G., Li, H.** (2012). Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 184, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.016>
- Xu, H., Yuan, H., Yu, J., Lin, S.** (2019). Study on the competitive adsorption and correlational mechanism for heavy metal ions using the carboxylated magnetic iron oxide nanoparticles (MNPs-COOH) as efficient adsorbents. *Applied Surface Science*, 473(August 2018), 960–966. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.006>
- Yang, J., Volesky, B.** (1999). Modeling uranium-proton ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology*, 33(22), 4079–4085. <https://doi.org/10.1021/es990435q>
- Yasin, S., Liu, L., Yao, J.** (2013). Biosynthesis of silver nanoparticles by bamboo leaves extract and their antimicrobial activity. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6(1), 77–84. <https://doi.org/10.3993/jfbi03201307>
- Yedurkar, S., Maurya, C., Mahanwar, P.** (2016). Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, 05(01), 1–14. <https://doi.org/10.4236/ojsta.2016.51001>
- Zahir, A. A., Chauhan, I. S., Bagavan, A., Kamaraj, C., Elango, G., Shankar, J., Singh, N.** (2015). Green synthesis of silver and titanium dioxide nanoparticles using *Euphorbia prostrata* extract shows shift from apoptosis to G₀/G₁ arrest followed by necrotic cell death in *Leishmania donovani*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 59(8), 4782–4799. <https://doi.org/10.1128/AAC.00098-15>
- Zhang, Y., Ni, S., Wang, X., Zhang, W., Lagerquist, L., Qin, M., Fatehi, P.** (2019). Ultrafast adsorption of heavy metal ions onto functionalized lignin-based hybrid magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 372(April), 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.111>

Zia, F., Ghafoor, N., Iqbal, M., Mehboob, S. (2016). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Cydonia oblong* seed extract. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 6(7), 1023–1029. <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0517-z>

Zou, X., Zhao, Y., Zhang, Z. (2019). Preparation of hydroxyapatite nanostructures with different morphologies and adsorption behavior on seven heavy metals ions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 226(July), 103538.

<https://www.schoolofpe.com/blog/2018/03/basic-characteristics-of-wastewater.html>,
alındığı tarih: 22.06.2019.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı Gamze TOPAL CANBAZ
Doğum Yeri ve Tarihi Sivas, 02.06.1985
Medeni Hali Evli
Yabancı Dil İngilizce
İletişim Adresi Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü 58140 Sivas
E-posta Adresi gamzetopal@hotmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Lise Kongre Lisesi, 2003
Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2010
Yüksek Lisans Cumhuriyet Üniversitesi, 2014

İş Tecrübesi

Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Görevlisi, 2011

Yayınlar

Ulusal

1. KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK NEŞE, TOPAL CANBAZ GAMZE (2020). TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözümlerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(1), 86-98., Doi: 10.17714/gumusfenbil.514285 (Kontrol No: 5876028)
2. POLAT AYBEN, TOPAL CANBAZ GAMZE (2019). Hayvan Atıklarından Sivas İli Biyogaz Potansiyelinin Araştırılması. Karaelmas Science and Engineering Journal, 9(1), 1-10., Doi: 10.7212/zkufbd.v9i1.1010 (Kontrol No: 5665742)

Uluslararası

1. TOPAL CANBAZ GAMZE, KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK NEŞE, EROĞLU ATAKAN, AÇIKEL ÜNSAL (2019). Removal of Acid Orange 74 from wastewater with TiO₂ nanoparticle. International Advanced Researches and Engineering Journal, 3(1), 75-80. (Yayın No: 5067527)
2. ATEŞ AYTEN, ÖZKAN İNCİ, TOPAL CANBAZ GAMZE (2018). Role of Modification of Natural Zeolite in Removal of Arsenic from Aqueous Solutions. ACTA CHIMICA SLOVENICA, 65(3), 586-598., Doi:10.17344/acsi.2018.4218 (Yayın No: 4517687)
3. TOPAL GAMZE, AÇIKEL ÜNSAL, SAĞ AÇIKEL YEŞİM (2017). Investigation of Acid Orange 74 Dye Adsorption with Anaerob Activated Sludge. International Journal of Food and Biosystems Engineering, 4(1), 91-96. (Yayın No: 3707582)

Bildiriler

1. AÇIKEL ÜNSAL, TOPAL CANBAZ GAMZE, SAĞ AÇIKEL YEŞİM (2019). Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Pomegranate Waste. The Fifth International Symposium on Pharmaceutical and Biomedical Sciences (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:5610770)
2. AÇIKEL ÜNSAL, KESKİN ZEHRA SEBA, TOPAL CANBAZ GAMZE, SAĞ AÇIKEL YEŞİM (2019). Synthesis Of Copper Nanoparticles From Waste Onion Peels. The Fifth International Symposium on Pharmaceutical and Biomedical Sciences (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:5610757)