

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YEŞİL SENTEZ YOLUYLA DEMİR OKSİT
NANOPARÇACIĞIN SENTEZLENMESİ VE AĞIR
METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

**Hazırlayan
Şeyma AYDIN**

**Danışman
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Kasım 2022
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YEŞİL SENTEZ YOLUYLA DEMİR OKSİT
NANOPARÇACIĞIN SENTEZLENMESİ VE AĞIR
METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

**Hazırlayan
Şeyma AYDIN**

**Danışman
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN**

**Bu Çalışma Erciyes Üniversitesi BAP Birimi tarafından FYL-2021-
11030 Kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Kasım 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Şeyma AYDIN

İmza



“Yeşil Sentez Yoluyla Demir Oksit Nanoparçacığın Sentezlenmesi ve Ağır Metal Gideriminde Kullanılması” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan
Şeyma AYDIN

Danışman
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN



Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN *İmza*

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN danışmanlığında **Şeyma AYDIN** tarafından hazırlanan “**Yeşil Sentez Yoluyla Demir Oksit Nanoparçacığın Sentezlenmesi ve Ağır Metal Gideriminde Kullanılması**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

08 / 11 / 2022

JÜRİ:

Danışman : **Prof. Dr. Oktay ÖZKAN**

Üye : Doç. Dr. Hamdi MIHÇIOKUR

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hamdi MURATÇOBANOĞLU

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun .. tarih ve ..sayılı kararı ile onaylanmıştır.

. /../

Prof. Dr. Emel KIZILKAYA AYDOĞAN

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, değerli danışman hocam Prof. Dr. Oktay ÖZKAN'a

Çalışmam için değerli fikirleriyle katkı sağlayan değerli hocalarım ve meslektaşlarım Dr. Öğretim Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR, Dr. Öğretim Üyesi İbrahim UYANIK, Dr. Öğretim Üyesi Şahset İRDEMEZ, Dr. Öğretim Üyesi Onur SÖZÜDOĞRU, Öğretim Görevlisi Dr. Berkay SARAYMEN, Arş. Gör. Atilla TAŞDEMİR, Dr. Derya Aksu DEMİREZEN'e

Deneysel çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Yüksek Mühendis Saliha DAL, Yüksek Mühendis Halit YILDIZ'e

Tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve Danışman hocam Prof Dr. Oktay ÖZKAN'a

Tez çalışmasında malzemenin antibakteriyel özellikleri kısımda gerekli sarf malzemeler için maddi destek sağlayan saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Nurhan ERTAŞ ONAZ, Doç. Dr. Mustafa ÖZKARACA, Dr. Öğretim Üyesi Recep KALIN ve Veteriner Hekim Ali Sefa MENDİL, Şeyda YILMAZ'a ve deney sonunda milimetrik ölçümler kısımda gerekli yardım ve desteğini esirgemeyen arkadaşım Makine Mühendisi Merve GÖKDEMİR'e

Tez çalışmam boyunca beni yüreklendiren manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Filiz Nuran ACAR, Prof. Dr. Ergün YILDIZ ve Doç Dr. Ömür GÖKKUŞ, Arş. Gör. Atilla TAŞDEMİR'e ve arkadaşlarım Dr. Derya Aksu DEMİREZEN, Yüksek Mühendis Saliha DAL, Yüksek Mühendis Duygu YEŞİLYURT, Makine Mühendisi Merve GÖKDEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu Çalışma Erciyes Üniversitesi BAP Birimi tarafından FYL-2021-11030 Kodlu proje ile desteklenmiştir.

Şeyma AYDIN

Kasım 2022, KAYSERİ

YEŞİL SENTEZ YOLUYLA DEMİR OKSİT NANOPARÇACIĞIN SENTEZLENMESİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Şeyma AYDIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2022
Danışman: Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

ÖZET

Yüksek konsantrasyonda Pb^{2+} iyonlarının giderimi için, adsorban olarak kullanılacak demir oksit nanopartiküller atık bir ürün olan siyah çay posası ekstraktı ile ucuz, basit bir yöntem olan yeşil yollarla sentezlenmiştir. Bitki içerisinde bulunan biyometaryallerden indirgeyici ajanlar ortamdaki metali indirgerme potansiyeline sahip olup sonrasında kaplayıcı/stabilizasyon ajanlarla karakteristiğini ve şeklini vermektedir. Çalışmada bitki ekstraktı özellikleri değiştirilerek en iyi özelliklere sahip olabilecek sürdürülebilir nanoparçacık olan FeNPs üretilmeye çalışılmıştır. Üretilen FeNPs'lerin antibakteriyel özelliği tespit edildikten sonra Pb^{2+} iyonlarının giderilmesinde pH, FeNPs dozu, başlangıç konsantrasyonu, süre, sıcaklık gibi değişken parametreler eşliğinde optimum çalışma şartları araştırılmıştır. Deneysel veriler sonucunda 20 dakikada birinci dereceden reaksiyona uygun olarak pH:5 değerinde 500 mg/L Pb^{2+} iyonlarının 1,5 g/L FeNPs dozu ile reaksiyona girdikten sonra %93 giderim verimi olduğu saptanmıştır. Sentezlenen FeNPs, Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun artması ile giderim veriminin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Artan sıcaklıkla giderim veriminde artmasıyla endotermik reaksiyon türüne uygun olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon sonrasında Pb^{2+} iyonlarının adsorban yüzeyine tutulduğu EDX-haritalama, Fe-SEM ve FTIR analizler ile tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil Sentez, Sürdürülebilir Demir oksit nanopartiküller, Antibakteriyel Etkisi, Pb^{2+} iyon Giderimi

SYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES THROUGH GREEN SYNTHESIS AND USING IT IN HEAVY METAL REMOVAL

Şeyma AYDIN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, November 2022

Supervisor: Professor Doctor Oktay ÖZKAN

ABSTRACT

In order to remove Pb^{2+} ions at high concentration, iron oxide nanoparticles to be used as adsorbent were synthesized from black tea pulp extract, which is a waste product, by green means, which is a cheap and simple method. Reducing agents from biomaterials in the plant have the potential to reduce the metal in the environment and then give their characteristics and shape with coating/stabilization agents. In the study, it was tried to produce FeNPs, which are sustainable nanoparticles that can have the best properties by changing the plant extract properties. After determining the antibacterial properties of the FeNPs produced, optimum working conditions were investigated in the removal of Pb^{2+} ions, accompanied by variable parameters such as pH, FeNPs dose, initial concentration, time, and temperature. As a result of the experimental data, it was determined that after reacting with a 1.5 g/L FeNPs dose of 500 mg/L Pb^{2+} ions at pH:5 in accordance with the first-order reaction in 20 minutes, there was a 93% removal efficiency. It was concluded that the removal efficiency increased with the increase of synthesized FeNPs and Pb^{2+} ion concentration. It has been found that it is suitable for the endothermic reaction type with the increase in removal efficiency with increasing temperature. It was determined by EDX-mapping, Fe-SEM and FTIR analyses that Pb^{2+} ions were attached to the adsorbent surface after adsorption.

Keywords: Green Synthesis, Sustainable Iron Oxide Nanoparticles, Antibacterial Effect, Pb^{2+} ion Removal

İÇİNDEKİLER

YEŞİL SENTEZ YOLUYLA DEMİR OKSİT NANOPARÇACIĞIN SENTEZLENMESİ VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1.Problemin Durumu.....	3
1.2. Araştırmacının Amacı	4
1.3. Araştırmanın Önemi.....	8

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1.Yöntem.....	13
2.1.1.Bitki Ekstraktının Hazırlanması	13
2.1.2. 0,1 M Demir Çözeltilisinin Hazırlanması.....	13
2.1.3. 1 M Demir Nanopartikül (FeNPs) Sentezi	13
2.1.4. Demir Nanopartikül (FeNPs) Karakterizasyonu	15
2.1.5. Demir Nanopartikül (FeNPs) Oluşumunda Ekstrakt pH Değerinin Senteze Etkisinin İncelenmesi	17
2.1.6. Siyah Atık Çay Ekstraktının Karakterizasyonu	18
2.1.7. Siyah Atık Çay Ekstraktının Santrifüjlenmesi sonucu NP oluşumu .	18
2.1.7.1. Sentezlenen Demir Oksit Nanopartikülün Antibakteriyel Etkisi	18

2.1.8. Kinetik Çalışmaları.....	19
2.8.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	19
2.8.2. Adsorpsiyon Kinetiği	21
2.2. Materyaller	21

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Demir Nanopartikül (FeNPs) Karakterizasyonu.....	24
3.1.1 Fe-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi ..	26
3.1.2. DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi) Analizi.....	28
3.1.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) Analizi.....	30
3.1.4. EDX (Enerji Dağılım X- Işını Spektrometresi) Analizi	31
3.1.5. XRD (X-Işını Difraktometresi)	32
3.1.6. BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı) Analizi	34
3.1.7. Uv-Vis Spektrofotometre Analizi	35
3.1.8. Zeta Potansiyel Analizi	35
3.1.9. Sıfır Yük Analizi.....	36
3.2. Demir Nanopartikül (FeNPs) Oluşumunda Ekstrakt pH Değerinin Senteze Etkisinin İncelenmesi.....	37
3.2.1. DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi)	39
3.2.2. Uv-Vis Spektrofotometre.....	41
3.2.3. Zeta Potansiyel Analiz	42
3.3 Siyah Atık Çay Ekstraktının DLS Analizi ve Zeta Potansiyel Analizi	42
3.4. Siyah Atık Çay Ekstraktının Santrifüjlenmesi sonucu NP oluşumunun Karakterizasyonu.....	44
3.4.1 Fe-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi ..	45
3.4.2. DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi)	46
3.4.3. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) Analizi.....	48
3.4.4. XRD (X-Işını Difraktometresi)	49
3.4.5. EDX (Enerji Dağılım Xışını Spektrometresi) Analizi.....	50
3.4.6. BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı) Analizi	51
3.4.7. Uv-Vis Spektrofotometre Analizi	52
3.4.8. Zeta Potansiyel Analiz	52

3.4.9.Sentezlenen Demir Oksit Nanopartikülün Antibakteriyel Etkisi.....	53
3.5. Fizikokimyasal Parametreler.....	54
3.5.1. Sentetik Pb^{2+} İyonu içeren Atıksu Başlangıç pH Değerinin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi.....	54
3.5.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi.....	56
3.5.3. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi	58
3.5.4. Başlangıç Pb^{2+} İyon Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi	59
3.5.5. Başlangıç FeNPs Dozunun Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi	60
3.5.6. Başlangıç Sıcaklığının Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi.....	61
3.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri ve Kinetik Modelleme	62
3.6.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	62
3.6.2. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri.....	64
3.7. Giderim Mekanizması Analiz Yöntemleri.....	66
3.7.1. FTIR (Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre) Analizi.....	66
3.7.2. FESEM(Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi ..	67
3.7.3. EDX - Metal Haritalama Analizi	68
3.8 Örnek Uygulama.....	69

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKÇA	75
ÖZGEÇMİŞ.....	86

KISALTMALAR

Pb	: Kurşun
Fe	: Demir
C	: Karbon
S	: Kükürt
O	: Oksijen
FeNPs	: Demir nanopartiküller
TS266	: İçme Suyu Standartları
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
USEPA	: Çevre Koruma Ajansı
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
DLS	: Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi Analizi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi
EDX	: Enerji Dağılım Xışını Spektrometresi Analizi
XRD	: X-Işını Difraktometresi
BET	: Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı Analizi
pH _{zpc}	: Sıfır Yük Analizinden elde edilen pH değeri
PVDF	: Polivinilidin Florür
Q	: Debi
V	: Hacim
ARE	: Ortalama Göreli Hata
RMSE	: Kök Ortalama Kare Hata

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2. 1. Karakterizasyon analizleri ve tanımları	15
Tablo 2. 2. Ekstrakta farklı pH (2-8-11) değerleri ile demir nanopartikül oluşturma çalışması.....	20
Tablo 2. 3. Adsorpsiyon kinetiği ve grafiği	21
Tablo 3. 1. Yeşil Sentez vasıtasıyla üretilen demir nanopartiküllerin türü ve oluşturdıkları renk skalaları.....	25
Tablo 3. 2. FTIR spektrum sinyalleri ve sebepleri.....	30
Tablo 3. 3. XRD sonuç pikleri ve oluşan nanopartiküller.....	33
Tablo 3. 4. Zeta Potansiyele Göre Kolloidlerin Durumu	36
Tablo 3. 5. Ekstrakt pH değerine bağlı olarak maksimum absorpsiyon pikleri.....	42
Tablo 3. 6. Ekstrakt pH değerine bağlı olarak zeta potansiyel değerleri	42
Tablo 3. 7. Sonike edilen/edilmeyen Ekstrakt için gözlemlenen sonuçlar	43
Tablo 3. 8. XRD sonuç pikleri ve oluşan nanopartiküller.....	50
Tablo 3. 9. Atıkçay posası kullanılarak sentezlenen demir oksit nanopartiküller ile Pb ²⁺ iyonlarının giderilmesinde Lagmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm sabitleri (27-30°C)	63
Tablo 3. 10. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait istatistiksel analizler.....	64
Tablo 3. 11. Reaksiyon Kinetiğine ait katsayılar	65
Tablo 3. 12. Örnek uygulama için seçilen atıksu özellikleri ve tasarım kriterleri	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Bitki ortamında demir nanopartiküllerin sentezlenmesi	6
Şekil 1. 2. Metal nanopartikül sentezinin mekanizması.....	6
Şekil 1. 3. Sürdürülebilir nanoteknoloji	10
Şekil 2. 1. Atık Çay Posasından Ekstrakt Elde Edilmesi	13
Şekil 2. 2. Demir Nanopartikül Çözeltisi	14
Şekil 2. 3. IKA C-MAG HS 10 marka karıştırıcı/ısıtıcı ile sentez işlemi a) atık çay ekstraktının hazırlanması b) demir çözeltisinin hazırlanması c) NP oluşumunun anlık görüntüsü d) NP oluşumunun 2 saat sonraki görüntüsü	15
Şekil 2. 4. Ekstrakta farklı pH (2-8-11) değerleri ile demir nanopartikül oluşturma çalışması.....	17
Şekil 2. 5. Kurşun metalinin ASS cihazında oluşturduğu dalga boyu	22
Şekil 2. 6. Düşük kurşun konsantrasyon içeriği için oluşturulan kalibrasyon eğrisi	23
Şekil 2. 7. Yüksek kurşun konsantrasyon içeriği için oluşturulan kalibrasyon eğrisi.....	23
Şekil 3. 1. Demir Nanopartikül Sentezinde Renk Değişiminin Gözlemlenmesi Durumu (a) Demir Çözeltisi (b) Demir Nanopartikül Çözeltisi.....	24
Şekil 3. 2. FeSEM görüntüsü – FeNPs’nin şekli ve dağılımı (a)200 nm (b) 2 µm.....	26
Şekil 3. 3. Yakılarak katı forma getirilen FeNP görüntüsü.....	27
Şekil 3. 4. 100-200°C arasında yakılan FENPs’ nin FeSEM görüntüsü – FeNPs’nin (a)200 nm (b) 1 µm	28
Şekil 3. 5. Nanopartikülün Hidrodinamik Boyut Dağılımının Grafiği	29
Şekil 3. 6. Demir Nanopartikül Çözeltisinin FTIR Analizi	30
Şekil 3. 7. Tüm alan için EDX Analiz Sonuçları	31
Şekil 3. 8. 200°C sıcaklıkta yakılarak oluşturulan katı demir nanopartikülün XRD analizi	32
Şekil 3. 9. Ham nZVI’nin XDR görüntüsü [105]	33
Şekil 3. 10. Sentezlenen FeNPs’nin UV Analizi	35
Şekil 3. 11. Sentezlenen demir oksit nanopartikül çözeltisinde kolloidleri yapısı.....	36
Şekil 3. 12. FeNPs Sıfır Yük Noktası	37
Şekil 3. 13. pH ‘a Bağlı Olarak Ekstraktlar ve Sentezde Oluşan Anlık Renkler (a) ekstrakt pH değeri= 2 için (b) ekstrakt pH değeri= 8 için (c) ekstrakt pH değeri= 11 için.....	38

Şekil 3. 14. pH 11 ekstrakt değeri ile sentezlenen FeNP FeSEM görüntüsü a)200 nm b) 1µm	38
Şekil 3. 15. Sentezlenen FeNPs Boyut Analizi (a) Ekstrakt pH değeri 2, (b) Ekstrakt pH değeri 5, (c) Ekstrakt pH değeri 8, (d) Ekstrakt pH değeri 11	41
Şekil 3. 16. Ekstrakt pH değerine bağlı olarak UV-vis grafiği	41
Şekil 3. 17. Atık siyah çay posası bitki ekstraktının DLS Analizi	44
Şekil 3. 18. Sonikasyon Cihazı	44
Şekil 3. 19. FeSEM görüntüsü – FeNPs'nin şekli ve dağılımı (a)200 nm dikdörtgenlerin üzerinde oluşan morfolojik görüntü (b-c) 1 µm d) 2 µm	45
Şekil 3. 20. Santrifüjlenmiş bitki ile sentezlenen FeNPs boyutu	46
Şekil 3. 21. Demir oksit nanopartikülün sonikasyon etkisinin çizgisel yoğunluk grafiği	47
Şekil 3. 22. Demir nanopartikülün çekirdek-kabuk yapısı [29]	47
Şekil 3. 23. Santrifüjlenen bitki ekstraktı ile hazırlanan FeNPs FTIR Analizi	48
Şekil 3. 24. Bitki ekstraktının santrifüjlenmesinin nanopartikül yüzeyinde oluşan/bağlanan karakteristik spektral bantlar üzerindeki etkisi	49
Şekil 3. 25. Santrifüjlenen Bitki Ekstraktı ile sentezlenen FeNPs XRD Analizi	50
Şekil 3. 26. EDX Analizinde seçilen bölgeden elde edilen sonuç	51
Şekil 3. 27. EDX Analizinde tüm alandan elde edilen sonuç	51
Şekil 3. 28. Sentezlenen FeNPs'nin UV Analizi	52
Şekil 3. 29. Sentezlenen demir oksit nanopartikül çözeltisinde kolloidlerin yapısı.....	53
Şekil 3. 30. Sentezlenen FeNPs gram pozitif(a-b) / gram negatif (c) türler üzerindeki inhibisyon zonları ve zonların ölçümü(d)	54
Şekil 3. 31. Atıksu başlangıç pH değerinin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co= 5 mg/L, FeNPs dozu: 1 gr/L, t: 60 dak., V:120 rpm, T: oda sıcaklığı).....	55
Şekil 3. 32. Metal hidroksitlerin çözünürlüğü. [115]	56
Şekil 3. 33. Atıksuda mevcut olan Pb^{2+} iyonlarının temas süresinin adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co= 10 mg/L, pH:5, FeNPs dozu: 1 gr/L, Karıştırma hızı:120 rpm, T: oda sıcaklığı)	57
Şekil 3. 34. Karıştırma Hızının Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co= 10 mg/L, pH:5 ,FeNPs dozu: 1 gr/L, T: oda sıcaklığı).....	58

Şekil 3. 35. Başlangıç Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (FeNPs dozu: 1 gr/L, pH:5 , Karıştırma hızı:120 rpm, T: oda sıcaklığı).....	59
Şekil 3. 36. Başlangıç FeNPs Dozunun adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co: 500 mg/L, pH:5 , Karıştırma hızı:120 rpm, T: oda sıcaklığı)	60
Şekil 3. 37. Başlangıç Sıcaklığının adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co: 500 mg/L, FeNPs dozu: 1,5 gr/L, pH:5, Karıştırma hızı:120 rpm).....	61
Şekil 3. 38. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait adsorpsiyon grafikleri (pH: 5, başlangıç konsantrasyonu: 500 mg/L, T: 27,7°C).....	63
Şekil 3. 39. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait kinetik hız grafiği (pH: 5, FeNPs dozu:1 gr/L, başlangıç konsantrasyonu: 10 mg/L, T: 27,9°C).....	65
Şekil 3. 40. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait kinetik hız grafiği (pH: 5, FeNPs dozu:1 gr/L, başlangıç konsantrasyonu: 10 mg/L, T: 27,9°C).....	66
Şekil 3. 41. FeSEM görüntüsü –200 nm boyuttaki FeNPs (a)adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası görüntüsü, 2µm boyuttaki FeNPs (c) adsorpsiyon öncesi ve (d) adsorpsiyon sonrası morfolojik görüntüsü	67
Şekil 3. 42. EDX Analizin ağır metallerin 20 µm boyuttaki elementel haritalama sonucu (a) Karbon haritalama (b) Oksijen haritalama (c) Demir haritalama (d) Kurşun haritalama.....	68
Şekil 3. 43. EDX Analizinde seçilen elementlerin haritalama yüzdeleri	69
Şekil 3. 44. Akım Şeması.....	69

GİRİŞ

Tez çalışmasının temel amacı atık bir ürün olan siyah çay posası ekstraktı kullanılarak demir oksit nanopartiküllerin en iyi karakteristik özellikleriyle üretilmesi ve yüksek konsantrasyonlarda bulunan Pb^{+2} iyonunun giderimi için en iyi reaksiyon koşullarının tespiti amaçlanmıştır.

Ağır metallerin giderilmesinde kullanılan konvansiyonel sistemler pahalı olup aşırı kimyasal tüketiminin yanında yüksek enerji ihtiyacı olurken, yüksek miktarda toksik çamur oluşturması büyük sorun teşkil etmektedir. Yakın geçmişe sahip olan membran sistem ise pahalı ve işletme koşulları zor bir yöntemdir. Bu sebeplerden dolayı yeni alternatif ucuz sistemlere öncülük verilmektedir. Bu çalışmada tamamen çevre dostu, ucuz yollarla üretilen, basit bir adsorban üretimi amaçlanmıştır.

Çalışmada atık bir ürün olan siyah çay posasının ekstraktı biyolojik olarak 1:1 oranda demir sülfat çözeltisine ilave edilerek yeşil yollarla demir oksit nanopartikülleri sentezlenmiştir. FeNPs çözeltisinin karakterizasyonu için ani renk dönüşümü, pH ölçümü, FTIR analizi, DLS analizi, Zeta potansiyel analizi yapılırken, FeNPs yakma ile katı forma getirildikten sonra BET, FESEM, XRD, EDX analizlerine tabi tutulmuştur. Zeta potansiyeli nispeten kararlı olan bu nanopartiküllerin iyileştirilmesi amacıyla bitki ekstraktının pH değeri değiştirilerek DLS analizi ve Zeta potansiyel Analizleri yapılmıştır. DLS analizinde 100 nm altına getirilmesi amacıyla bitki ekstraktı santrifüje tabi tutularak tekrardan demir oksit nanopartiküller üretilmiştir ve burada yüzey alanının daha iyi olması nedeniyle santrifüjlenen bitki ekstraktı ile sentezlenen demir oksit nanopartikülleri Pb^{+2} iyonunun giderimi için kullanılmıştır. Giderim çalışmalarında en iyi koşulların tespiti için atıksu başlangıç pH değeri, süre, karıştırma hızı, konsantrasyon, doz ve sıcaklık için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır ve elde edilen verilerden adsorpsiyon kinetiği ve modelleri ortaya çıkarılmıştır. Giderim çalışmasının

sonunda Pb^{+2} iyonunun yüzey üzerinde oluşturduğu değişimlerin tespiti amacıyla FTIR, FESEM, EDX-haritalama(mapping) analizleri yapılmıştır.



1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1.Problemin Durumu

Sanayi devriminin ile endüstriyel aktivitelerin artması sonucu endüstri tipine bağlı olarak yer altı ve yüzeysel sularımız çeşitli ağır metaller kirliliklerine maruz kalmıştır [1]. Ağır metaller soy olmayan metal grubu içerisinde yüksek yoğunluğa (5 gr/cm^3) ve 20'den büyük atom numarasına sahip olan, düşük derişimler de bile canlı bünyesine alınması sonucunda toksik etki oluşturabilen metallerdir.

Ağır metaller, doğal kaynaklar (volkanik patlamalar, erozif ve mineral aşınma) dışında çeşitli endüstriyel atıklar, yakıt yakma (noktasal kaynaklar), pestisitler, mineral içeren gübreler, kazalar sonucu kısacası insan faaliyetleri sonucunda hava, su ve toprağa atılmaktadır. Hava da bulunan ağır metallerin bir kısmı çeşitli hava olayları sonucunda toprağa ve suya taşınmaktadır. Hava da NO_x , SO_x gibi kirleticiler varlığında oluşan asit yağmurları ile toprakta bulunan ağır metallerin çözünmesiyle bir kısmı su kaynaklarına taşınırken, toprakta bu şartlara maruz kalmayan ağır metaller ise toprakta yetişen bitkilere fitoremediasyon yoluyla geçmektedir. Ağır metallerin su kirliliğine sebebiyet vermesi durumu gerek ekolojik dengeye gerek insan sağlığına büyük olumsuz etkileri oluşturmaktadır [2]. Su ortamında bulunan yüksek çözünürlüğe sahip ağır metaller de su içerisinde mevcut olan canlı organizma da birikmektedir ve besin zinciriyle başka bir canlıya aktarılmaktadır. İnsanlar ağır metalleri bünyelerine solunum, deri ya da besin zinciri yoluyla almaktadır. Normal koşullarda canlı bünye yaşamsal ağır metalleri tolere edebilme özelliğine sahip olmasına rağmen uzun süre maruz kalınması neticesinde biyoakümüle olma eğilimine sahiptir [3]. Eser miktarlarda ağır metallere maruz kalınması insan ve canlı hayatında riskler oluşturabilir[4]. Dolayısı ile ağır metaller hem insanlar için hem de ekosistem için toksik, kalıcı olup, ağır metallerin atık sulardan giderilmesi birinci öncelik oluştur ve Dünya Sağlık Örgütü, Amerika Birleşik Devletleri

Çevre Koruma Ajansı (USEPA) gibi çevresel kuruluşlar su kaynaklarında bulunması gereken ağır metallerin maksimum değerlerini ortaya koymuştur. Ekolojik ve canlı yaşamı açısından bu kalıcı, toksik kirleticilerin standart değerler altına düşürülerek alıcı ortama verilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı ağır metaller çevreye deşarj edilerek arıtılması gerekmektedir [3].

Kurşun, yerkabuğunda az miktarda doğal olarak bulunan mavisi gri bir renge sahip metaldir. Yerkabuğunda az miktarda bulunmasına rağmen antropojenik etkiler sonucunda yüksek konsantrasyonlarda çevreye salınmaktadır[5]. Kurşun kirliliği; kağıt, petrokimya, klor-alkali üretimi, gübre, demir-çelik ve enerji üretimi gibi birçok farklı endüstrilerden oluşmaktadır[6]. Nörotoksik etkisinden dolayı kurşunun endüstriyel atık suların arıtılmasında endişe duyulan metaller arasında da yer almaktadır [7,8]. Endüstriyel atıksularda açığa çıkan kurşun iyonlarının konsantrasyonları 200-500 mg/L gibi çok yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır [9]. İçme sularında düşük konsantrasyonlarda bulunması durumu insanlar da anemi, hepatit, nefrif gibi hastalıklara yol açmaktadır [8]. Kurşun boya, sigara, kontamine gıdalar, kurşunlu benzin, eritme ve endüstriler gibi insan faaliyetleri kurşun zehirlenmelerine sebebiyet vermektedir [10]. Maximum kurşun deşarj kriteri içme sularında (TS266-WHO) 0,5 mg/L, sulama suyunda(SKKY) 5 mg/L, metal endüstrisinde 5 mg/L'dir [9,11,12].

1.2. Araştırmacının Amacı

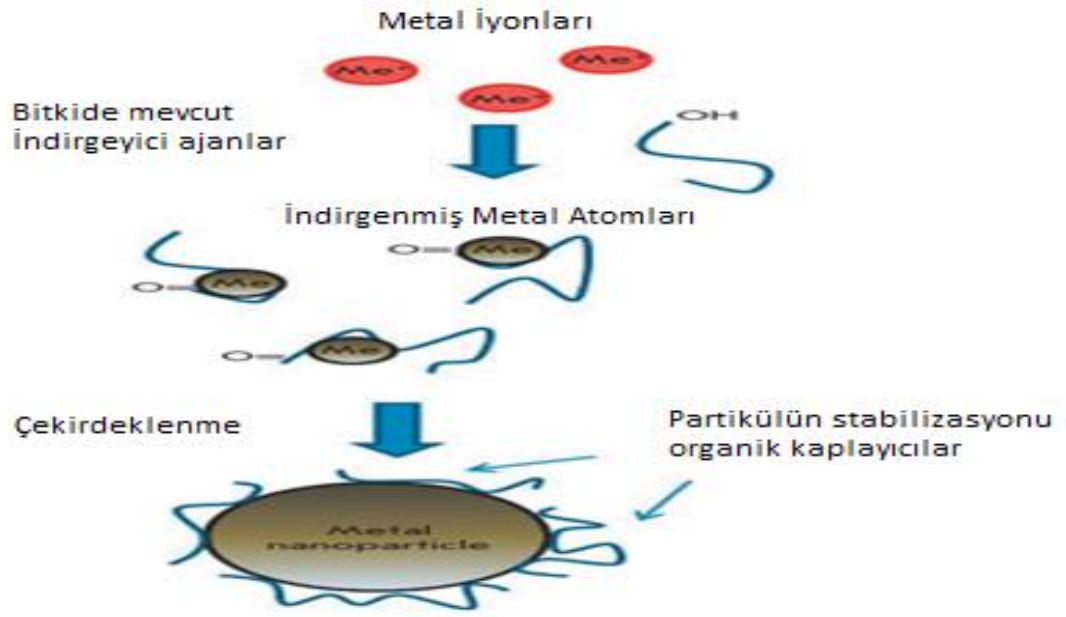
Nanoteknoloji, 1980'den beri araştırılan ve gelişmekte olan bu bilim dalı aslında antik dönem gibi çok eski bir geçmişe sahiptir. Nanoteknoloji, nüfus artışı ile artan talepler sonucunda tıp, biyoteknoloji gibi alanların gelişmesi ile paralel olarak gelişme gösteren bilim dalıdır. Bu teknolojide hedeflenen fiziksel, kimyasal, mekanik, termal yollarla atomsal ya da çok küçük 10^{-9} metrelik boyuta sahip nano boyuttaki yapıları oluşturmaktır.

Metalik nanopartiküllerin sentezlenmesi aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya olmak üzere iki temel yaklaşımı bulunmaktadır [13,14,15]. Yukarıdan aşağıya doğru olan yaklaşım nanopartikül oluşumu için yüksek enerjili ekipmanlarla malzemelerin parçalanarak boyut küçültülmesi prensibine dayanır. Aşağıdan yukarıya olan yaklaşım ise katyon olarak eş metal içeren bir tuzun atom/molekül/ daha küçük parçacıklara indirgenmesi prensibine dayanmaktadır [14]. Temel olarak fiziksel, kimyasal ve

biyolojik yollarla nano boyutlarda metalik nanopartikül üretilmektedir. Burada kullanılan üretim yöntemlerine bağlı olarak nanopartikülün yapısı ve özellikleri değişim göstermektedir [16]. Uzun zamandır kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemlerle sentezlenen nanoparçacıklar kimyasal (indirgeyici ajan olarak; sodyum borhidrür, hidrazin. Kaplayıcı ajan olarak; organik solventler, kloroform, Toluen) ve ekipman ihtiyacından dolayı pahalı, toksitesi yüksek olup çevre ve mikroorganizma üzerinde olumsuz ve ölümcül etkiler oluşturmaktadır [17]. Buna karşın son yıllarda tercih edilen biyolojik yani yeşil sentez yoluyla üretilen nanoparçacıklar ise toksite özelliği az olan ucuz, hızlı ve kolay bir yöntem olup, tamamen doğa ve ekosistem dostu, sıcaklık, yüksek basınç, enerji gibi çeşitli işletim parametrelerine ihtiyaç duyulmadan kolaylıkla üretilmektedir [18,19].

Yeşil sentez, etkin kolay ve herhangi bir kimyasal gerektirmeyen nanopartikül üretiminin mikroorganizma ya da bitkiler kullanılarak yeşil şartlar altında prosesin gerçekleştirildiği çevre dostu bir yöntemdir. Bu yöntemde mikroorganizma olarak bakteri, bitki, alg, maya, mantar, mikroalg, diatoms gibi çeşitli indirgeyiciler kullanılırken, bitkiler olarak bitkinin yaprakları, kökleri, çiçeği, meyvesi kullanılmaktadır [20,21]. Bitkilerin çoğu mikroorganizmalara göre daha sürdürülebilir ve yenilenebilir özelliğe sahiptir [22].

Bitkiler hem yüzeyleri ile hem de çeşitli organları ve dokularında iyonların tutulmasına bağlı olarak metalleri indirgeme potansiyelleri vardır [23]. Bitki ekstraktı metalik nanopartiküllerin oluşumunda biyo indirgeyici olarak işlev gören karbonhidrat ve protein biyomoleküllerinden oluşmaktadır [24]. Bitkinin çeşitli dokularında ve organlarında mevcut olan amino asit, sitrik asit, flavonoidler, fenolik bileşikler, polisakkaritler, peptitler, tanenler, terpenoidler, enzimler, vitaminler, heterosiklik bileşikler metalleri indirgemediği sorumlu ajanlar arasında sayılmaktadır [22]. Temel mekanizması metal iyonları, bitki metabolizmalarında bulunan bu bileşiklere bağlanır ve metal atomlarına indirgenir. Bu olaya metalin çekirdeklenmesi adı verilir. Oda sıcaklığında karıştırma ile çekirdek etrafına bitkide bulunan kaplayıcı ve stabilize edici ajanlarla çevrilerek kararlı nanopartikül oluşumu gerçekleşmektedir [20]. Bitkilerin metalleri indirgeme ve nanopartikül oluşturma durumu Şekil 1.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1. Bitki ortamında demir nanopartiküllerin sentezlenmesi

Bitkilerle metal nanopartiküllerin sentezlenmesi aktivasyon, büyüme ve süreç sonlandırma olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Aktivasyon aşaması metal iyonlarının indirgenerek çekirdek oluşumu ile yeni yapı oluşumunu içerir. Büyüme aşaması, oluşan yeni yapının termodinamik kararlılığındaki artışla metal iyonlarını daha fazla indirgemesi olayıdır. Süreç sonlandırma aşaması ise nanopartikülün nihai şeklinin oluşum evresidir [15]. (Şekil 1.2)



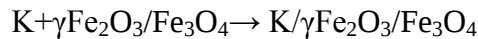
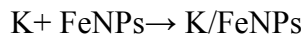
Şekil 1. 2. Metal nanopartikül sentezinin mekanizması

Demir nanopartiküller, sentezlenme türüne bağlı olarak yüksek yüzey alanı, eşsiz absorpsiyon kapasitesi gibi kendine has özelliklerinden dolayı 1990'lardan itibaren suların arıtılmasında kullanılmaktadır [13]. Organik kirleticiler ve toksik iyonların

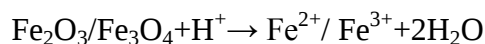
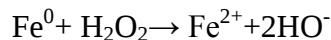
giderilmesinde demir oksit nanopartiküllerin kullanılması hacimsel malzemelerin kullanılmasına göre daha fazla giderim kapasitesine sahiptir[25]. Demir nanopartikülleri yüksek manyetik yapıya, yüksek yüzey alanına, elektriksel ve termal özelliklere, mükemmel boyutsal stabilite gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca demir ve oksijen içeren oksit formları kolayca oluşturmaktadır. α -Fe₂O₃ (hematit), γ -Fe₂O₃(maghemit), Fe₃O₄(magnetit), ve FeO su içerisinde bulunan demir oksit formlarıdır[26]. Demir oksit nanopartikülleri farklı polimorf yapıya yani birden fazla form ve kristal yapılara sahiptir [27].

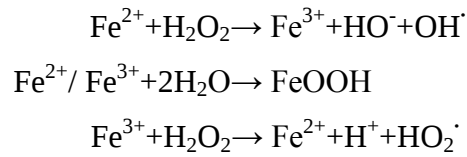
Ağır metallerin demir nanopartiküller ile giderilmesi indirgenme, adsorpsiyon ve birlikte çökeltme gibi proseslerle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu durum demir nanopartikülün çekirdek-kabuk yapısı ve metalik demir içeriğine bağlıdır. Ağır metallerin çökeltmesi durumu oksijenli kabukta adsorpsiyon ve oksitlenme ile mümkün iken, indirgenme mekanizması ise çekirdek kısmında termodinamik kararlılıkla gerçekleşmektedir [28,29]. Fe (II) $\longrightarrow$ Fe (0) reaksiyonun standart redoks potansiyeli -0,41 V' tur [30]. Bu değer reaktiflerin kirleticileri oksitleyebilme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Yeşil sentezlenen demir oksit nanopartiküller kirleticileri gidermesi esnasında bitkiden gelen çeşitli ajanlar varlığında çeşitli antiradikaller üreterek Fenton benzeri proseste katalizör etkisi oluşturabilirler[31][17]. Yeşil olarak sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin kirleticilerin giderilmesinde kullanılmasında giderim mekanizması aşağıdaki gibidir [17].

- Adsorpsiyon sürecinde kirletici(K) demir oksit nanopartiküllerinin yüzeyine tutulur.

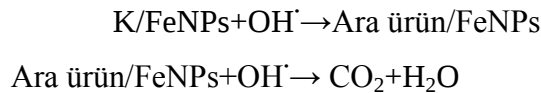


- Hidroksil radikalleri üretme süreci, adsorpsiyon sırasında demir oksit yüzeyinden Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonları sızarak, H₂O₂'nin ayrışmasını hızlandırır ve Fe²⁺ iyonları Fe³⁺ iyonlarına oksitlenmesi sürecinde radikaller oluşur. Bu süreç içerisinde oluşan Fe²⁺/ Fe³⁺ iyonları su ortamında kirleticiyi adsorbe etme potansiyeline sahip olan demiroksohidroksiti oluştururlar. Yüzeyde oluşan Fe³⁺ iyonları Fe²⁺ indirgenirken, HO₂[•] radikali üretir.





- Oluşan hidroksil radikaller demir oksit nanopartikül yüzeyinde tutulan kirleticileri indirger.



1.3. Araştırmanın Önemi

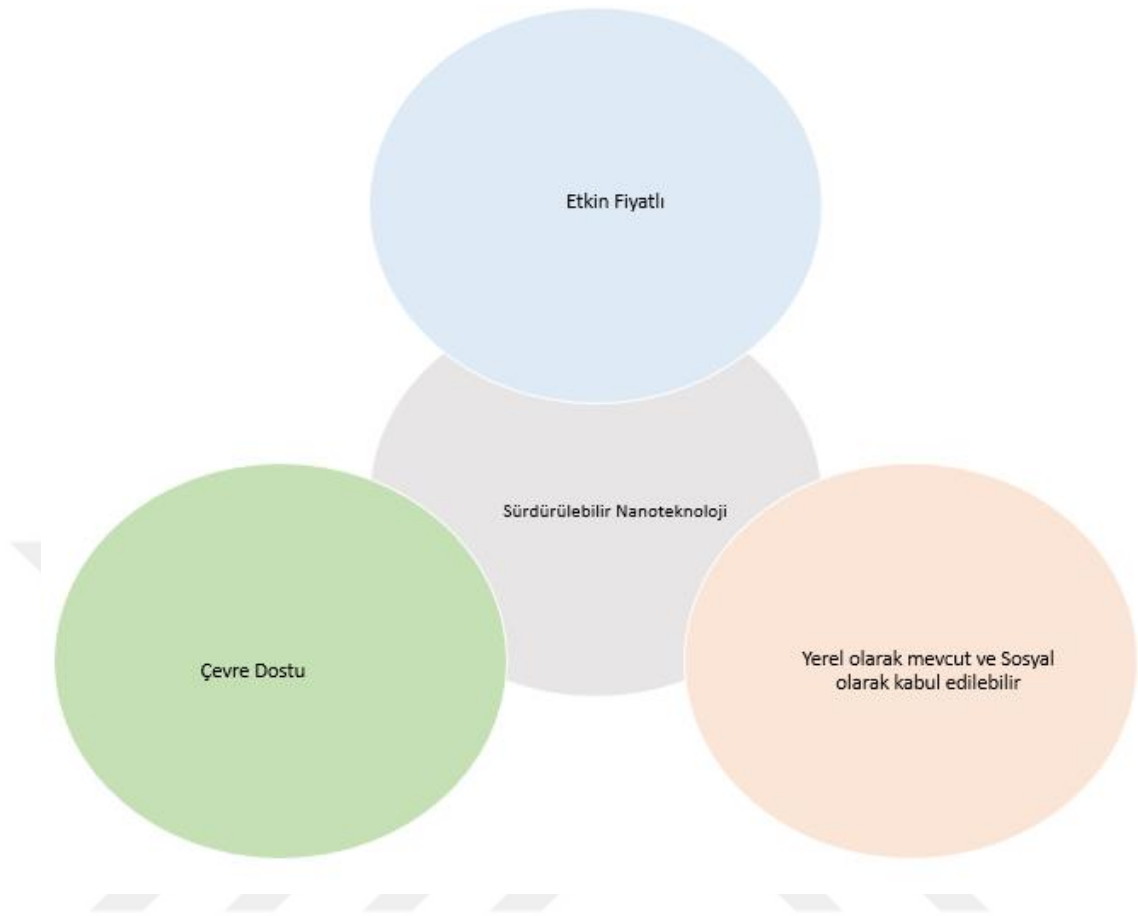
Ağır metaller temelde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile giderilebilmektedir [32]. Ağır metallerin giderilmesi için adsorbsiyon, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, elektrokimyasal [7], fotokataliz [33], solvent ekstraksiyonu [34,35], nanokompozitler [36] gibi prosesler kullanılmaktadır. Bu proseslerden iyon değiştirme, elektrokimyasal proses, kimyasal çöktürme gibi konvansiyonel sistemler pahalı olabilir, aşırı kimyasal kullanımına gereksinimine duyulabilir, tamamen giderim olmayabilir, yüksek enerji gerektirebilir ve yüksek miktarda toksik çamur oluşturabilmesi gibi dezavantajlara sahip [3] olmasından dolayı yeni alternatif ucuz sistemlere öncülük verilmektedir. Membran sistemleriyle çok iyi verimler elde edilmesine rağmen sistem kısmen pahalı ve basit bir yöntem değildir. Adsorpsiyon proseslerinde yüksek yüzey alanı gibi özellikler dikkate alınarak adsorbent seçimi yapılmakta olup bunlar fazla miktarlarda pahalı olmaktadır. Bu yüzden son yıllarda alternatif ve çevre dostu adsorbentler tercih edilmektedir. Demir oksit, titanyum oksit gibi metal okside dayalı nano adsorbentler etkin, ucuz sistem olarak literatüre kaydedilmiştir [37].

Nanomalzemelerin yüksek yüzey alanı, serbest yüzey enerjileri, küçük boyuta sahip olmaları ve aktif atomikleri sayesinde kullanımı hızla artmakta olup, hacim oranına bağlı yüksek yüzey alanına sahip olmaları ayrıca sorpsiyon kapasitesini artırmaktadır [38]. Metal oksit içeren nanoparçacıklar da sorpsiyon mekanizması metal oksitlerde mevcut olan oksijen ve su ortamında çözülmüş halde bulunan metaller arasındaki komplikasyon ile kontrol edildiği belirtilmiştir [37]. Ayrıca nano ölçek altında yüzey etkisi, küçük boyutlu olma etkisi, kuantum etkisi, makro kuantum tünel etkisi gibi bazı özelliklere sahip ve adsorbsiyon kapasitesi, reaktivitesi ağır metal gibi kirleticilerin

giderilmesi için son derece uygun olduğu belirtilmektedir [39]. Küçük boyutta sahip olan bu maddeler, konsantr atom seviyesi yüzey alanında oluşur ve bu durumda bu adsorbentlerin indirgeme kapasitesini artırdığı belirtilmiştir. Buna ek olarak daha az adsorbent ihtiyacı ile daha kısa sürelerde reaksiyon gerçekleşebildiği ifade edilmiştir [40]. Su içerisinde metal oksit türü olan demir oksit nanoparçacıklar bir araya gelerek metalik özellikleri değişir ve bu bir araya gelerek toplaması durumu diğer adsorbentler ile rekabet girmekte ve de bu özelliğiyle su ortamında bulunan farklı inorganik ve organik kirleticilerin giderimini sağlamaktadır [38]. Ayrıca bu durum, yüzey enerjisinde azalma, yüzey modifikasyon yöntemi ve sentez optimizasyonu ile azalabilmektedir [41]. Demir nanoparçacıklar kabuk- çekirdek yapıya sahip olup [42], kabuk kısmı dayanımını artırmaktadır [43]. Demir oksit nanopartiküllerin çekirdek kısmında indirme mekanizması ile giderim gerçekleşirken, kabuk kısmında çökeltme, adsorpsiyon ve oksitlenme gibi mekanizmalar gerçekleşmektedir [28].

Nanomalzemeler ya da nanoparçacıklar biyolojik, kimyasal [22] ve fiziksel [44] şeklinde sentezlenebilmektedir [45]. Fiziksel ve kimyasal sentezlerde yüksek radyasyon, yüksek toksite seviyesine sahip indirgeyiciler ve stabilize için gerekli ajanlar kullanımı hem çevre hem canlı açısından olumsuzluklara neden olmaktadır [24]. Biyolojik olarak sentez yöntemi ise diğer bir adı ile yeşil sentez organik solvent ve toksik kimyasalları elimine ettiğinden dolayı yani üretimden kaynaklı olumsuz etkileri ve nanoteknoloji riskini azalttığı için [22] nanoparçacıkların üretiminde önemli rol oynamaktadır [46]. Biyolojik sentez yönteminde bitkiler, mantarlar, bakteriler ve algler kullanılmaktadır [42]. Bitkiler ile nanoparçacıkların sentezlenmesi süresi mantar ve bakterilerle sentezlemeden daha kısadır [24,47].

Son yıllarda nanoteknolojilerin üretilmesi sürecinde güvenilir ve sürdürülebilir yollar tercih edilmektedir. Yeşil nanoteknolojiye dayalı üretim süreçleri, toksik kimyasalların müdahalesi olmadan yeşil koşullar altında gerçekleşmektedir. Dolayısıyla ekonomik uygulanabilirlik, çevresel sürdürülebilirlik ve sosyal adaptasyon ile yerel kaynakların mevcudiyeti nanomalzemelerin üretiminde büyük endişe konusudur (Şekil 1.3). Tüketiciler için nanoteknoloji fiyatlarını uygun fiyatlı tutmak endüstriler, çevreye duyarlı yeşil süreçler ve sürdürülebilirlikleri arasında hassas bir denge sağlamalıdır.



Şekil 1. 3. Sürdürülebilir nanoteknoloji

Nanopartiküllerin sentezlenmesi aşamasında pH, biyokimyasalın yoğunluğu, sıcaklık ve süre gibi çevresel şartlar, nanoparçacığın morfolojisi, verimi ve aglomerasyonu (topaklanma) gibi durumları yakından etkilediğinden dolayı büyük önem teşkil etmektedir. Bitkiler bünyelerinde bazı kimyasallar bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak amino asitler [48] , sitrik asitler, heterosiklik bileşikler, enzimler fenoller, alkaloidler, terpenoidler, flavonoidler, kininler, tanenler vb. kimyasallar verilebilmektedir. Bu kimyasallar metal nanoparçacıkların sentezinde indirgeyici olarak kullanılmaktadır [22,24,49]. Bu işlem “yeşil kimya” olarak da adlandırılmaktadır.

Yeşil kimyanın 12 temel ilkesi bulunmaktadır [22].

1. Atık önleme
2. Maksimum atom ekonomisi
3. Daha az zararlı kimyasal sentez

4. Güvenilir solvent ve reaksiyon şartları
5. Güvenilir kimyasal ve ürünler
6. Enerji verimliliğinin artması
7. Yenilenebilir hammadde kullanımı
8. Kimyasal yan ürünleri minimize etme
9. Katalizör kullanımı
10. Kullanım sonrasında kimyasal ve bozulma ürünlerin tasarımı
11. Kirliliği önlemenin gerçek zamanlı analizi
12. Kaza olasılığının aza inmesi şeklinde avantajlara sahip olup, bunlar ile atık, materyal, risk, çevresel etkiler ve fiyat azaltılarak sosyal, ekonomik ve çevresel sürdürülebilirlik sağlamaktadır.

Yeşil sentez işleminin kontrolü renk değişimi ile gözlemlenmektedir. Bu çalışmada simbiyoz kavramı dikkate alınarak atık bir ürün olan siyah çay posası “yeşil sentez” işleminde adsorbantı üretmek amacıyla kullanılacaktır. Siyah çay ülkemizde sudan sonra en yaygın kullanılan antioksidan [50] türünde bir içecektir. [51]. Dolayısıyla tüketimle birlikte birçok evsel atık tür oluşturmaktadır. Çay sapı, yüksek miktarda fenol bileşikleri ve diğer aktif bileşikleri içerdiği rapor edilmiştir [52, 53]. Polifenoller iyi bir indirgeyici olup, çay bitkisinin temel bileşeninde mevcut olup, yaklaşık olarak kuru çayın % 36’sını oluşturmaktadır [54]. Son yapılan çalışmalarda atık çay posası iyi bir adsorbent olarak kullanılabileceği de belirtilmiştir [55,56,57]. İşlenmemiş atık çayın metale bağlanmasıyla -OH, C-H, C= H ve C-O fonksiyonel grupların oluştuğu da belirtilmiştir [55]. Dolayısıyla polifenoller, amino asitler bakımından zengin olan atık siyah çay posası yeşil sentez yönteminde indirgeyici, kaplayıcı, stabilize edici ajan olarak kullanılması uygun görülmüştür [51].

1. BÖLÜM

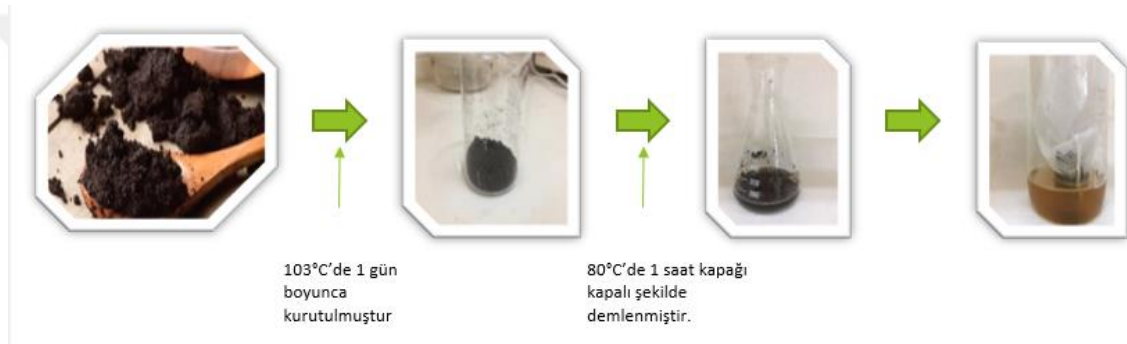
YÖNTEM VE MATERYAL

Demirin indirgenmesi sodyum borhidrür, hidrazin ve solventler gibi çeşitli toksik kimyasallarla mümkündür. Çalışmanın amacı demirin indirgenmesi için atık çay bitki ekstraktı içerisinde bulunan bitki özünde mevcut kimyasalların indirgeyici ve kaplayıcı olarak kullanılmasıdır. Bu şekilde çevre dostu ve daha az zararlı adsorbent üretimi hedeflenmiştir. Üretilen adsorbentin karakterizasyonu için anlık oluşumunun testi için pH azalması, renk oluşumu ve uv- vis dalga boyu taraması yapılarak bilgi edinirken daha kapsamlı analizler için boyut analizi (DLS), morfolojik görüntüsü (FESEM), yüzeyinde oluşan bağlar (FTIR), kristal yapısı (XRD), elementel yüzdeleri (EDX), stabilitesi (zeta potansiyel analiz), yük analizi (Drift metod) kullanılmıştır. Bitki ekstraktının iyi anlaşılabilmesi için boyut analizi ve zeta potansiyel analizi yapılmıştır. Kolloidlerin stabilitesi pH ile değişim gösterebildiğinden ekstrakt pH değerinin asidik bazik durumlarda boyut ve zeta potansiyel değişimlerinin olup olmadığı incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bitki ekstraktının ultrases dalgaları, santrifüje tabi tutulduğunda ne gibi etkileri olacağı incelenmiştir. Sonunda bitki ekstraktı santrifüjlenerek nanopartikül oluşumunda karakterizasyonunda değişimlerin oluşup oluşmayacağı incelenmiştir. Sentezlenen iki nanopartikülden en fazla yüzey alanına sahip olan seçilmiştir ve kurşun içeren sentetik atıksulardaki adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri ve adsorpsiyon modelleri incelenmiştir.

2.1.Yöntem

2.1.1 Bitki Ekstraktının Hazırlanması

Atık çay posası Çevre Mühendisliği Bölümünde bulunan akademik personellerin evlerinden temin edilmiştir. Ön hazırlık aşaması için saf su ile iyice yıkanarak tozlardan arındırılmış ve 24 saat boyunca 103°C’de etüvde kurutulmuştur. Bitki ekstrakt, 40 gr/L atık çay posası 80°C’de 1 saat demlenerek hazırlanmıştır ve ticari satılan çay süzgecinden geçirildikten sonra Whatman No.1 filtreden süzülerek elde edilmiştir (Şekil 2.1) [58,59,13] .



Şekil 2. 1. Atık Çay Posasından Ekstrakt Elde Edilmesi

2.1.2. 0,1 M Demir Çözeltisinin Hazırlanması

1,39 gr $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 50 ml saf suda 15 dakika 200 rpm’de 30°C’de IKA C-MAG HS 10 marka karıştırıcı da karıştırılarak çözülmüştür. (Şekil 2.3) [13,18,20,60,61].

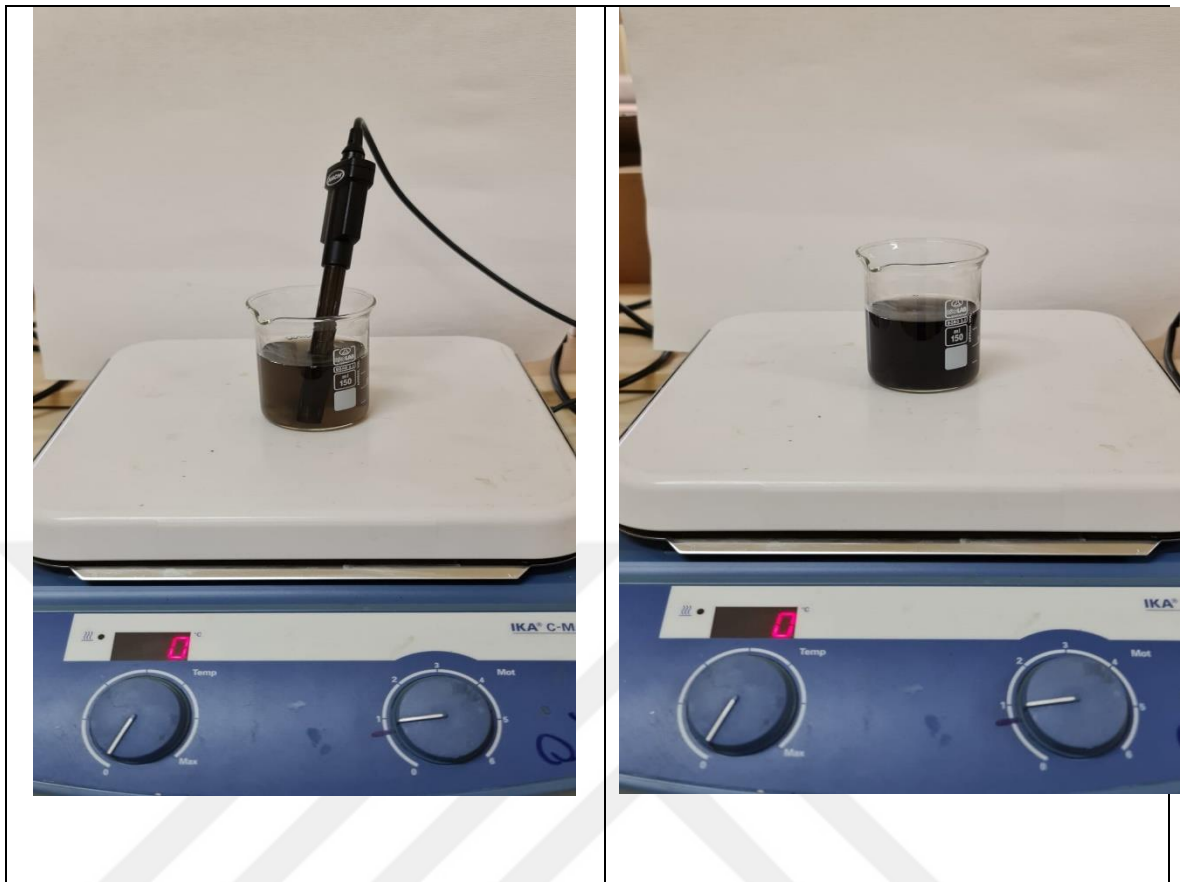
2.1.3. 1 M Demir Nanopartikül (FeNPs) Sentezi

50 ml’lik 0,1 M demir çözeltisi 200 rpm’ de karıştırılırken 1:1 oranda 50 ml’lik bitki ekstraktı eklenmiştir. Oluşan yeni karışım 2 saat 200 rpm’de karıştırılarak 1 M’lık FeNPs çözeltisi elde edilmiştir. (Şekil 2.2). Literatürde çay polifenoller ile demir çözeltileri farklı oranlarda karışım sağlanarak hazırlanmıştır [59,62, 63]



Şekil 2. 2. Demir Nanopartikül Çözeltisi





Şekil 2. 3. IKA C-MAG HS 10 marka karıştırıcı/ısıtıcı ile sentez işlemi a) atık çay ekstraktının hazırlanması b) demir çözeltisinin hazırlanması c) NP oluşumunun anlık görüntüsü d) NP oluşumunun 2 saat sonraki görüntüsü

2.1.4. Demir Nanopartikül (FeNPs) Karakterizasyonu

Demir nanopartikül karakterizasyonu Tablo 2.1’de mevcut olan analiz yöntemleri yapılmıştır [64].

Tablo 2. 1. Karakterizasyon analizleri ve tanımları

Karakterizasyon Analizleri	Analiz için gereken NP türü	Yapıldığı Kurum/Yer	Yapılış Nedeni
Fe-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu)	Katı	TAUM	Nanopartikülün yüzeyinin daha iyi kalitede görüntülenmesini sağlamaktadır.[65] Nanopartiküllerin şekli, boyutu, dağılımları hakkında bilgi verir.
DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi)	Sıvı	ERNAM	Nanopartikülün fizikokimyasal özellikleri (hidrodinamik boyut, şekil, yapı, kümelenme durumu)

			hakkında bilgi sağlar.
FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre)	Sıvı	TAUM	Nanopartikül yüzeyinde oluşan/ bağlanan karakteristik spektral bantlar hakkında bilgi sağlar.
EDX (Enerji Dağılım Xışını Spektrometresi)	Katı	TAUM	Üretilen nanoparçacığın elemental içeriği hakkında bilgi verir.[21]
XRD (X-Işını Difraktometresi)	Katı	TAUM	Atomik ölçüde nanopartikülün kristal boyutu, şekli ve kafes bozulmaları hakkında bilgi vermektedir.
BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı)	Katı	TAUM	Nanopartikül gözeneklerin boyutu ve taneciğin yüzey alanı hakkında bilgi sağlamaktadır.
Uv-Vis Spektrofotometre	Sıvı	Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı (DR 6000)	Demir nanopartikülün oluşumu hakkında bilgi sağlamaktadır.
Zeta Potansiyel	Sıvı	ERNAM	Kolloidlerin stabilitesi ve yüzey yükü hakkında bilgi verir.
Sıfır Yük (Drift Metod)	Katı	Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı	Yüzey yükünün tesbiti için yapılmaktadır.
Adsorpsiyon ile giderim sonrası Analizler (FESEM-EDX haritalama)	Katı	TAUM	FESEM: Adsorpsiyon sonrasında yüzeyde tutulmanın olup olmadığını gözlemlemek EDX Haritalama: Adsorpsiyon sonrasında haritalama ile tutulan elementlerin renk skalası ve yüzdeleri hakkında bilgi verir.

pH Drift Metod

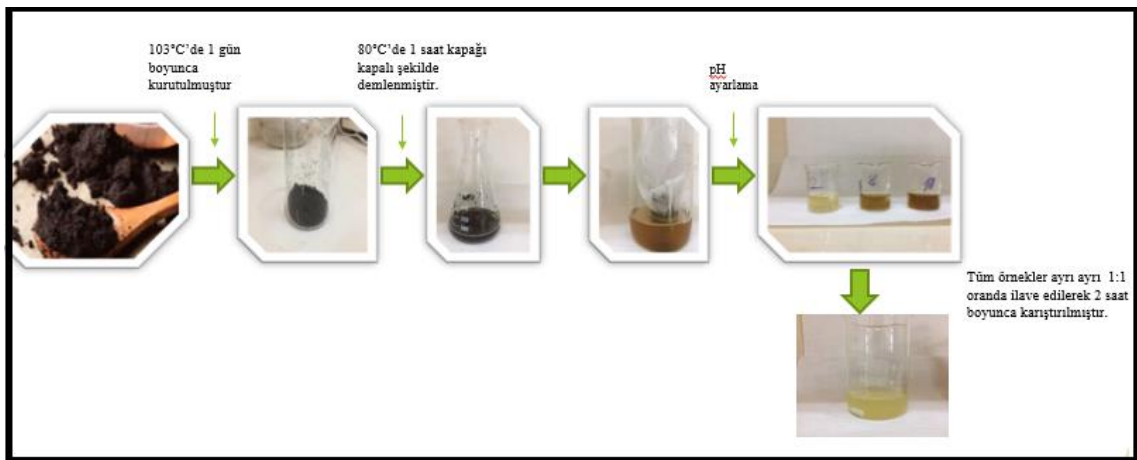
pH drift metodu ağır metal gideriminde absorban olarak kullanılacak olan biyo-sentezle üretilen demir nanopartikülünün sıfır değerindeki yüzey yükünün pozitif (+) ya da

negatif (-)olduğunun tesbiti amacıyla yapılmaktadır. Drift metot sonucu 3.1.10. Sıfır Yük Analizi bölümünde kapsamlı bir şekilde açıklanmıştır.

- 1) 0,01 M'lık NaCl çözeltisi hazırlanır.
- 2) 50 ml'lik çözeltiler hazırlanır ve pH değeri 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine getirilir. (HCl ve NaOH)
- 3) 0,07 absorban ilave edilerek tüm numuneler kapağı kapalı bir şekilde 24 saat 200 rpm'de karıştırılır.
- 4) Son pH değerleri ölçülür ve başlangıç pH değeri- Nihai pH değeri grafiği çizilir.
- 5) Kesişim noktası belirlenir. Bu pH değeri sentezlenen demir nanopartikülün sıfır yük noktasıdır [66].

2.1.5. Demir Nanopartikül (FeNPs) Oluşumunda Ekstrakt pH Değerinin Senteze Etkisinin İncelenmesi

Bir çok literatür çalışmasında ekstrakt pH değerinin nanopartikül oluşumunu etkilediği vurgulanmıştır [23,16,24]. Biyo-sentez için kullanılan ekstrakt pH değerinin nanopartikül oluşumuna etkileri bu kısımda araştırılmıştır. Çalışmada ekstrakt pH değerinin asit (pH=2) ve baz (pH= 8 ve pH=11) olduğu durumlardaki senteze olan etkisi DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi), Uv-Vis Spektrofotometre ve Zeta Potansiyel Analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmanın akış şeması Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 4. Ekstrakta farklı pH (2-8-11) değerleri ile demir nanopartikül oluşturma çalışması

2.1.6. Siyah Atık Çay Ekstraktının Karakterizasyonu

Nanopartikül oluşumunda bitki ekstraktı son derece önem arz etmektedir. Biyo-sentez işleminde her bitki türünde farklı sonuçlar elde edildiğinden dolayı bitkinin ekstrakt içeriği önem teşkil etmektedir. Bu yüzden atık çay bitki ekstraktının daha iyi anlaşılması için DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi) ve kolloid stabilitesi (zeta potansiyel) analizleri yapılmıştır.

2.1.7. Siyah Atık Çay Ekstraktının Santrifüjlenmesi sonucu NP oluşumu

Siyah çay ekstraktının DLS boyut analizi sırasında ultrases dalgalarına tabi tutulduğunda yapışma ve çökelmelerinin azaldığı gözlemlenmiş ve tekrarlanabilirliğinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Hazırlanan ekstrakt 5000 rpm’ de 5 dk santrifüjlendikten sonra 1:1 oranda demir çözeltisine ilave edilmiştir. 2 saat karıştırılarak NP çözeltisi oluşturulmuştur. Karakterizasyon ölçümleri için FeSEM, DLS, FTIR, XRD, EDX, zeta potansiyeli analizine tabi tutulmuştur.

2.1.7.1. Sentezlenen Demir Oksit Nanopartikülün Antibakteriyel Etkisi

Demir oksit nanopartiküllerin antibakteriyel etkisinin araştırılması amacıyla gram negatif bakteri olan ATCC 25922 kodu ile Escherichia coli ve gram pozitif bakteri grubunda olan ATCC 25923 kodu ile Staphylococcus aureus bakterileri seçilmiştir. Bakteri kültürleri Erciyes üniversitesi Veterinerlik Fakültesinden temin edilmiştir. Antibiyotik hasasiyeti olarak bilinen Kirby-Bauer kuyu difizyonu deney yapılarak demir oksit nanopartiküllerin etkisi değerlendirilmiştir. Her iki tür bakteri grubu stok amacıyla kullanılması için Tryptic Soy Agar’a ayrı ayrı ekim yapılarak 37°C’de 24 saat inkübatöre koyuldu. 100 mg demir oksit nanopartikül ml saf su içerisinde karıştırılarak çözülür. Gram negatif bakterilerin kontrolü için saf su kullanılırken, gram pozitif bakterilerin kontrolü için antibiyotik türlerinden Oksitetrasiklin dihidrat, siprofloksasin, amoksisilin ayrı ayrı 10 mg alınarak 1 ml saf su içerisinde çözülmesi ile deneyde kullanıldı. Deneysel çalışmada antibakteriyel çalışma için Mueller-Hilton Agar kullanıldı. Steril pamuk yardımıyla steril ortamda gram negatifler ve gram pozitif bakteri grupları ayrı ayrı besiyer üzerine boşluk kalmayacak şekilde ekimler yapıldı. Sonrasında 8 mm’lik çukurlar açıldı ve 100µL numune örnekleri çukurlara yerleştirildikten sonra petri kapları 37°C’de 24 saat inkübatöre koyuldu [61,67, 68].

2.1.8. Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında kesikli sistem protokolü kullanılmıştır. Adsorban olarak ağır metal kullanılırken, adsorbent olarak ise yüzey alanı daha fazla olan siyah atık çay ekstraktının santrifüjlenmesi sonucu oluşturulan FeNPs kullanılmıştır. Ağır metal giderimi için çalışmalar; başlangıç pH değerleri (1-2-3-4-5-6-7-8-9-10,5), karıştırma hızları (100-120-150-200-250), başlangıç kurşun konsantrasyonu (10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 500, 750, 1000), FeNPs dozu (0,1 gr/L-0,2 gr/L-0,5 gr/L-1 gr/L-1,5 gr/L-2 gr/L-2,5 g/L) , başlangıç sıcaklık (27-30°C), 40°C) ile yürütülmüştür. Deneyler erlen de kapağı kapalı şekilde 2 tekrarlı yapılmıştır. Deney sonrasında 0.45 µm gözenek çaplı PVDF filtreden geçirildikten sonra ağır metal ölçümleri AAS cihazı ile 283.3 nm dalga boyunda analiz edilmiştir.

2.8.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

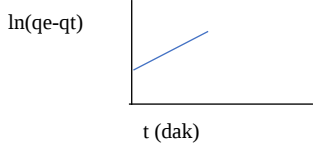
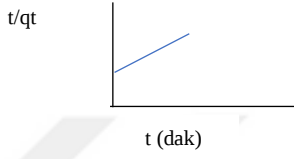
Yeşil sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin kurşun iyonlarının giderilmesi çalışmasında Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Redushkevich (D-R) olmak üzere toplam dört izoterm modeline uygunluğu incelenmiştir. Langmuir izotermi, yüzeyde tamamen homejen enerjinin olduğu ve adsorplanan malzemeler arasında bir etkileşimin bulunmadığı tek tip tabaka üzerinde kirleticilerin tutulduğu modeldir [69]. Freundlich izotermi, adsorpsiyon yüzeyinde farklı yüzey alanları ile heterojen enerjinin olduğu ve etkileşimlerin olduğu çok tabaka üzerinde kirleticilerin tutulduğu modeldir. Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisinin homejen olarak gerçekleşmesinin yanısıra kirleticilerin etkileşimlerinin de ortaya koyan modeldir. [70,71]. Dubinin-Redushkevich (D-R) izotermi ise gaz fazında adsorbanın por yapısıyla ilgili modeldir [11]. Modellere ait izoterm eşitlikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2. 2. Ekstraktra farklı pH (2-8-11) değerleri ile demir nanopartikül oluşturma çalışması

İzoterm modeli	Eşitlik	Eşitlikteki terimlerin açıklaması
Freundlich İzotermi Modeli	$qe = K_f \times Ce^{\frac{1}{n}}$ $\ln qe = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln Ce$	Ce: Denge durumuna gelen çözeltide kalan madde miktarı(mg/L) qe: Birim adsorban üzerinde tutulan madde miktarı(mg/g) Kf: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden sabit n: Adsorbsiyon yoğunluğunu ifade eden sabit
Langmuir İzoterm Modeli	$qe = \frac{qm \times K_L \times Ce}{1 + K_L \times Ce}$ $\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm} \times Ce + \frac{1}{qm} \times \frac{1}{K_L}$	Ce: Denge durumuna gelen çözeltide kalan madde miktarı(mg/L) qe: Birim adsorban üzerinde tutulan madde miktarı(mg/g) K_L: Adsorptiviteye bağlı bir sabit qm: Maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)
Temkin İzotermi	$qe = \left(\frac{RT}{B_T} \right) \ln (K_T \times Ce)$ $qe = B_T \times \ln K_T + B_T \times \ln Ce$	K_T: Temkin İzoterm sabiti(L/g) b_T: Temkin İzoterm Sabiti(J/mol) R: gaz sabiti(j/mol*K) T: mutlak sıcaklık (K) B=R*T/b_T
Dubinin-Redushkevich İzotermi	$qe = q_{D-R} \times e^{-\beta_{D-R} \epsilon_{D-R}^2}$ $\ln qe = \ln q_{D-R} - K \beta^2$	qe: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi(mg/g) q_{D-R}: Adsorbatın maksimum kapasitesi B_{D-R}: D-R izoterm sabiti ε: Polanyi potansiyel = RTln(1+1/Ce) T: sıcaklık (K) R: evrensel gaz sabiti (8,314×10⁻³ kJ/molK) K: adsorpsiyon enerjisi ile ilgili izoterm sabiti

2.8.2.Adsorpsiyon Kinetiği

Tablo 2. 3. Adsorpsiyon kinetiği ve grafiği

Denklem Adı	Grafiği
Yalancı-birinci dereceden reaksiyon kinetiği $\ln(qe - qt) = \ln qe - k_1 \times t$	
Yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiği $\frac{t}{qt} = \frac{1}{qe^2 \times k_2} + \frac{1}{qe} \times t$	

2.2. Materyaller

Ultra saf su: Markası Elga Q7 olan cihazdan üretiliştir.

Demir (II) Sülfat Heptahidrat: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formüle sahip, analitik saflıkta Merk markasına aittir.

Kurşun Nitrat: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ kimyasal formüle sahip, analitik saflıkta Honeywell markasına aittir.

Oksitetrasilin dihidrat: %99 analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich markasına aittir.

Siprofloksasin: %98 analitik saflıkta olup Fluka markasına aittir.

Amoksisilin: %99 analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich markasına aittir.

Gram negatif- Gram pozitif bakteri grupları: Gram negatif olarak ATCC 25922 kodu ile Escherichia.koli, Gram pozitif bakteri olarak ATCC 25923 kodu ile Staphylococcus aureus Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesinden temin edildi.

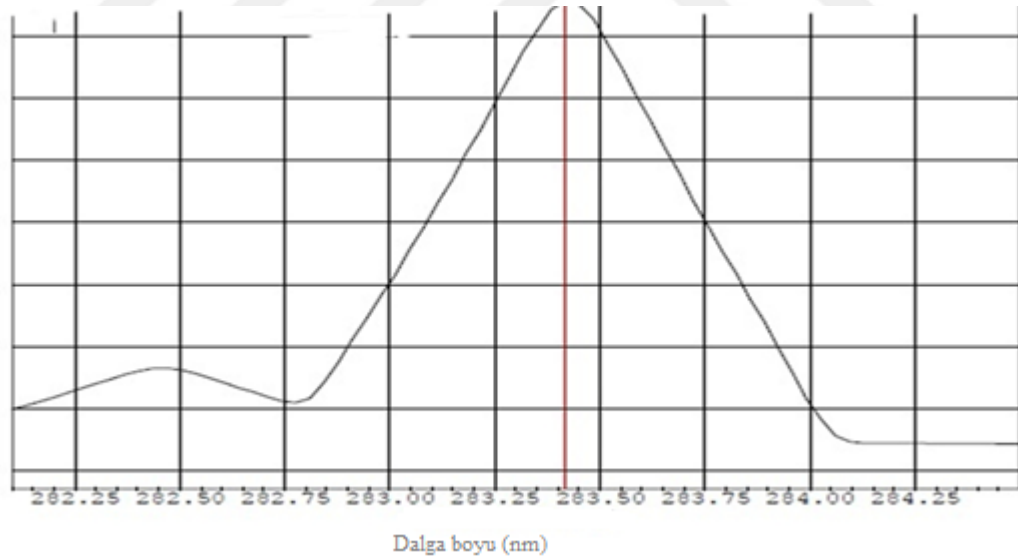
Mueller Hilton Agar: Gram negatif ve gram pozitifler için uygun olan besiyer, hazır besiyer olarak Kalibre Zirve Gruptan temin edilmiştir.

Typtic Soy Agar: Gram negatif ve gram pozitifler için uygun olan besiyer, bakterileri stoklamak amacıyla kullanıldı ve Sivas Üniversitesi Veteriner Fakültesinden temin edilmiştir.

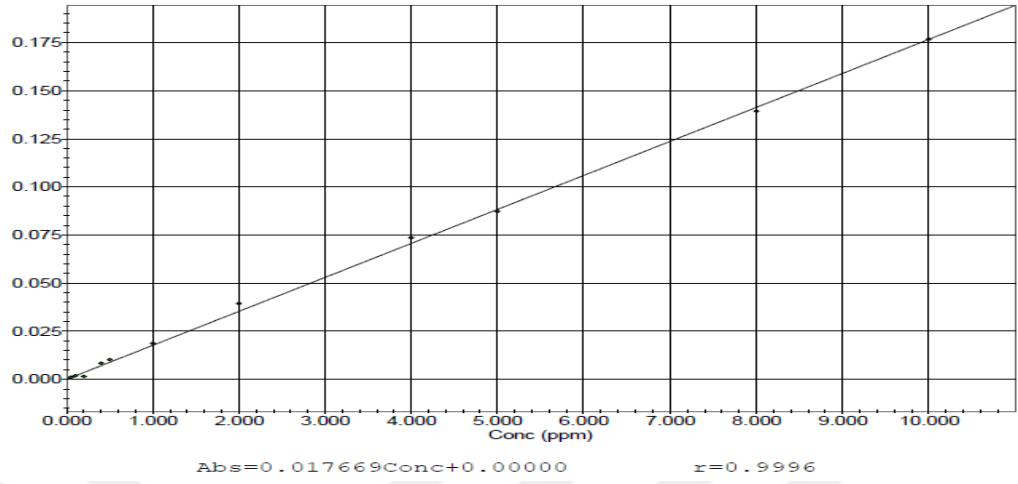
pH Ayarlaması: NaOH ve HNO₃ kimyasal formüle sahip, analitik saflıktaki çözeltiler, MERK markalı olup, Çözeltiler 0,01 N'lik olması için saf su ile seyreltilmiştir. Hach-Lange HQ 40D cihazı ile pH okuması yapılmıştır.

UV Spektrofotometre Analizi: Hach DR 6000 marka UV-Vis spektrofotometre cihazı sentezlenen nanopartikül çözeltisinin dalga boyu taraması için kullanılmıştır.

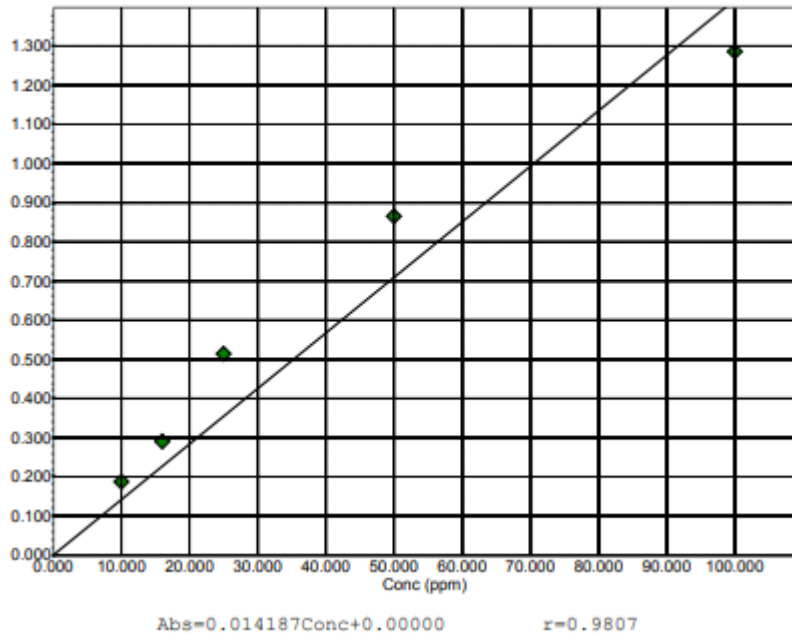
Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (AAS) Analizi: Çözelti içerisindeki kurşun miktarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Kurşun metali 283,3 nm dalga boyunda (Şekil 2.5) ölçülmüştür ve bu dalga boyuna karşılık oluşturulan düşük konsantrasyonlar için ve yüksek konsantrasyonlar için oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2. 5. Kurşun metalinin ASS cihazında oluşturduğu dalga boyu



Şekil 2. 6. Düşük kurşun konsantrasyon içeriği için oluşturulan kalibrasyon eğrisi



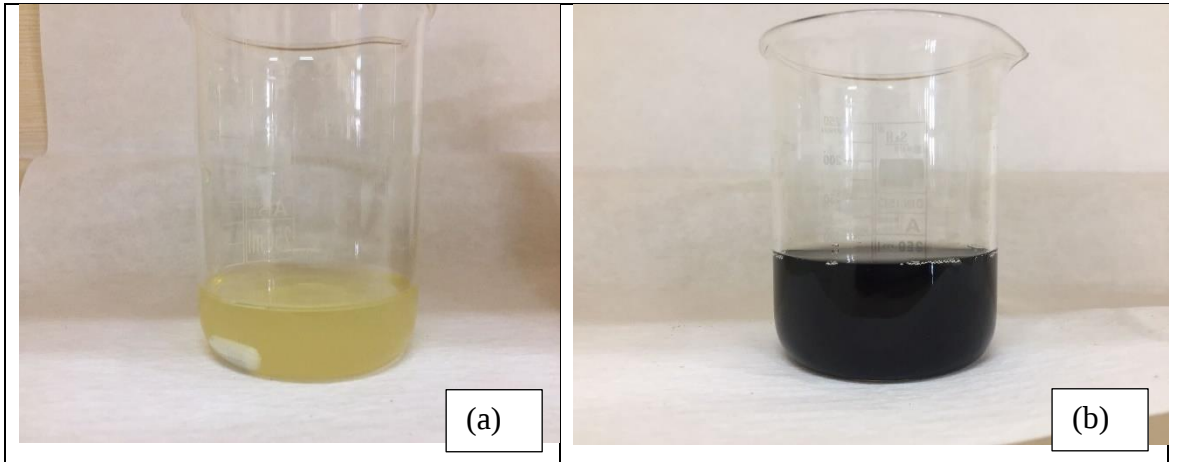
Şekil 2. 7. Yüksek kurşun konsantrasyon içeriği için oluşturulan kalibrasyon eğrisi

2. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Demir Nanopartikül (FeNPs) Karakterizasyonu

Demir nanopartikül sentez işleminin anlaşılabilmesi için başlangıçta basit ve gözle görülebilir indikatörler dikkate alınmıştır. 1:1 oranda demir çözeltisi/bitki ekstraktı ilave edilir edilmez Şekil 2.3 'de görüldüğü üzere demir çözeltisi sarı renkten siyah renge dönüştüğü gözlemlenmiştir. Bu dönüşüm olayı Demir- Polifenol kompleksinin göstergesidir [17].(Şekil 3.1) Bitki ekstraktında bulunan polifenoller, biyo azaltıcı görevi üstlenmektedir ve demiri indirgemektedir. Ortamda bulunan Fe^{2+} polifenolde bulunan ligantlardan dolayı stabilize olmaktadır ancak su ortamında oksijen mevcudiyetinden dolayı Fe^{3+} 'e oksitlenir ve Fe^{3+} - polifenol kompleksi olarak bilinen otooksidasyon olayını gerçekleştirir. Bunun sonucunda siyah renkte kolloidal çözelti elde edilir.



Şekil 3. 1. Demir Nanopartikül Sentezinde Renk Değişiminin Gözlemlenmesi Durumu
(a) Demir Çözeltisi (b) Demir Nanopartikül Çözeltisi

Demir nanopartikülleri, bitki ekstraktında mevcut olan biyo-indirgeyicilere bağlı olarak farklı renkler vermektedir. (Tablo 3.1)

Tablo 3. 1. Yeşil Sentez vasıtasıyla üretilen demir nanopartiküllerin türü ve oluşturdıkları renk skalaları

Kullanılan Bitki/ indirgeyici bileşik	Bitki Rengi	Karışımın Rengi	Oluşan NP	Referans
Luma ağacı	Açık Kahve	Koyu siyah	γ -FeOOH	[19]
Kamış	Açık Sarı	Kahve rengi	Fe ₃ O ₄	
Mavi okaliptüs	Sarı	Siyah	γ - Fe ₂ O ₃	
At kestanesi	Altın rengi	Koyu kahve rengi	(γ -FeO(OH) maghemit (γ - Fe ₂ O ₃))	[21]
Yeşil Çay Oolong Çay	Sarı	Siyah	FeOOH , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ⁰	[59]
Siyah Çay			FeOOH , Fe ₂ O ₃ ,	
Atık siyah çay	Koyu Kahve	Siyah	Demir nanopartikül	[62]
Çınar Ağacı	Açık sarı	Koyu kahveden- kırmızıya yakın kahve rengi	Demir oksit NP (α -Fe ₂ O ₃ ve γ -Fe ₂ O ₃)	[72]
Mango Yaprağı	Açık Yeşil	Siyah	Demir nanopartikül	[73]
Kara Halile (Güney Asya'ya özgü bir bitki)	Açık Kahve	Siyah	Demir oksit nanopartikül	[74]
Kuru incir	Altın rengi	Kahve rengi	Demir oksit- demir oksihidroksit formlar (maghemit/lepidokrosit)	[75]
Keçi Boynuzu	Altın rengi	Koyu kahve rengi	γ - Fe ₂ O ₃	[76]
Karanfil	Altın rengi	Siyah	Demir nanopartikül	[77]
Biberiye	-	Siyah	Demir oksit nanopartikül/ oksihidroksit	[78]
Nane	-	Açık kahve rengi (72 saat sonra koyu kahverengi)	Demir nanopartikül	[79]

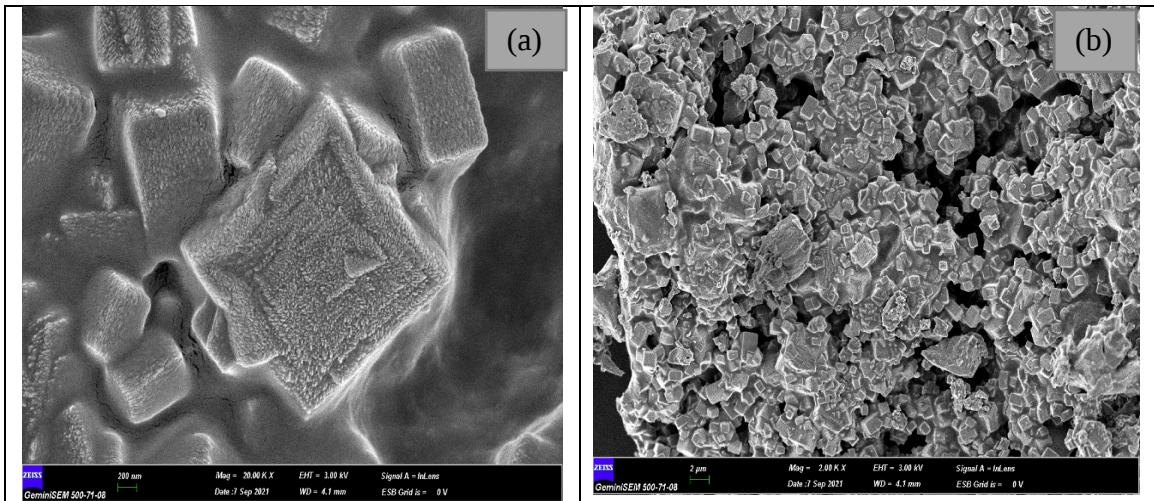
Bitki ekstrakt pH değeri 5,33 ölçülmüş 1:1 oranda demir çözeltisine ilave edilerek kompleks elde edildikten sonra anlık pH ölçümü 3,88 olarak ölçülmüştür. pH değerindeki bu düşüş oluşan H^+ iyonlarından kaynaklanmaktadır [17,80].

Literatürdeki yeşil sentez yoluyla üretilen demir nanopartiküllerin pH değerleri; at kestanesi ile 6,47'den 2,2'ye [21], mango yaprağı ile 5,12'den 2,16' ya [73], kuru incir ile 5,29'dan 2,21' e [75], karanfil ile 4,22' den 1,88 'e[81] düşmüştür.

Yeşil yollarla sentezlenen demir nanopartikül şekil, boyut, büyüklük, dağılım, yüzey alanı ve morfolojisi bakımından çeşitli analizlere tabi tutulmuştur. Analizler sıvı ya da katı olarak bakılmıştır. Sıvı olarak bakılan analizlerde çeşitli seyreltme oranları yapılmıştır. Katı olarak bakılan nanopartiküller için yaklaşık 1 saat boyunca 200-400°C'de yakma işlemi uygulanarak elde edilmiştir [82,83].

3.1.1 Fe-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Yeşil olarak sentezlenen Demir nanopartikülün FeSEM analiz görüntüsünden elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Burada görüldüğü üzere sentezlenen demir nanopartikül şekli ve dağılımı sırasıyla küp ve heterojen olarak dağıldığı sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 3. 2. FeSEM görüntüsü – FeNPs'nin şekli ve dağılımı (a)200 nm (b) 2 µm

Nanopartiküllerin şekli, boyutu ve morfolojik yüzeyleri, üretilen nanomalzemenin kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerini etkilemesinden dolayı büyük önem arz etmektedir.[84] Nanopartiküllerin morfolojik yüzey şekilleri nanoçubuk, nanoteller,

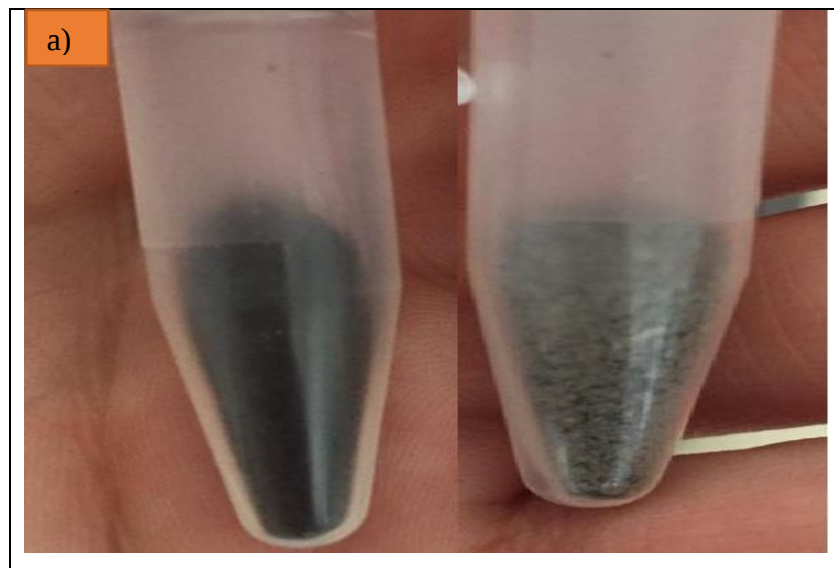
üçgen, küp, beşgen, altıgen, altıgen, elipsoid, küresel şekillerde olabilmektedir [23]. Sayed vd; [85] demir oksit nanopartiküllerinin nano çubuk, nano yaprak, küp, bozulmuş küp, küresel, kendine has çiçekler olmak üzere 6 morfolojik şekle sahip olduğunu belirtmiştir.

Ahmadi vd; [86] kekik ekstraktı ile yeşil sentez vasıtasıyla küp morfolojik şekle sahip nanopartikül ürettiğini ifade etmiştir ve araştırmacı, küp şeklinin oluşumunu bitki morfolojisini etkileyen bitki ekstrakt içeriğinde enzim, klor ve magnezyum olmasından kaynaklandığını ifade etmiştir.

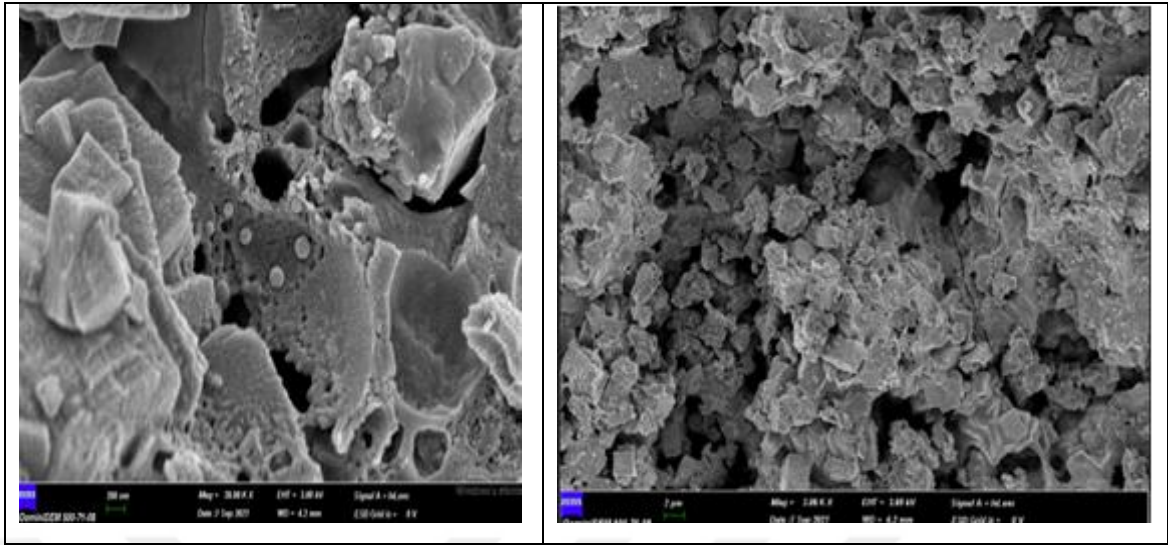
Farshchi vd. [78]; biberiye ekstraktı ile 2:1 oranda demir sülfat çözeltisine ilave ederek küresel şekle sahip demir oksit nanopartikülleri ve demir oksihidroksit nanopartikülleri üretmiştir.

Qasim vd. [87]; bitkisel sarı hint mayası (*Withania coagulans*) ekstraktı ile 1:2 oranda demir çözeltisine ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ilave ederek nanoçubuk şekline sahip demir oksit üretmişlerdir.

Yapılan araştırmalar sonucunda sentezleme sonrasında yakma derece faktörünün üretilen katı FeNPs rengini (Şekil 3.3) ve morfolojik yüzey şeklini etkilediği (Şekil 3.4) sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3. 3. Yakılarak katı forma getirilen FeNP görüntüsü

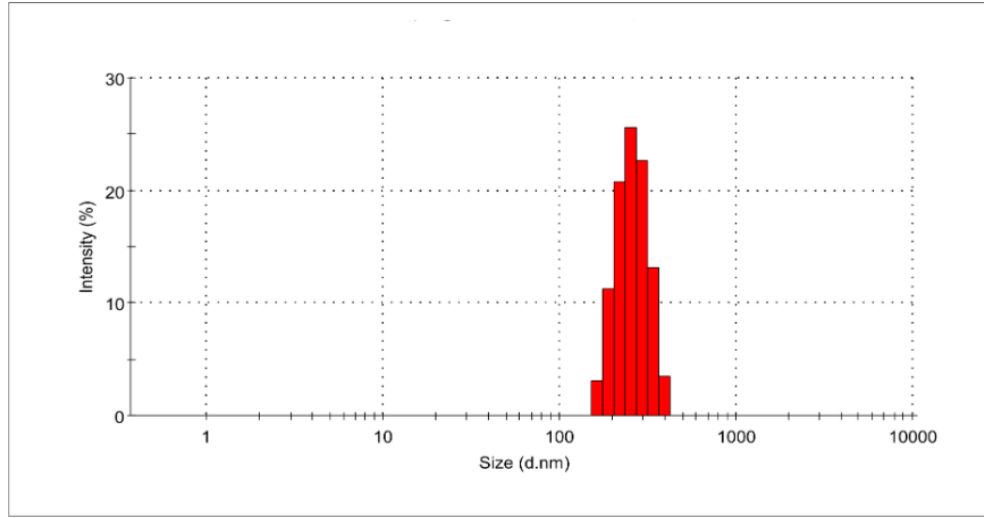


Şekil 3. 4. 100-200°C arasında yakılan FENPs' nin FeSEM görüntüsü – FeNPs'nin (a)200 nm (b) 1 µm

3.1.2. DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi) Analizi

Demir nanopartikül çözeltisinin (sıvı) DLS analiz sonuçları Şekil 3.5'de verilmiştir. Nanopartikül DLS değeri 164,2 nm ile 396,1 nm aralığında ölçülmüştür. Bu değer sentezlenen nanopartikül pH değeri (3,88) ve sıfır yük analizinden elde edilen pH (2,2) değerinin birbirine yakın olması nedeniyle birbirini itecek gücün yeteri kadar olmamasından kaynaklanmış ve de suda olması sebebiyle çekirdek kısmında oksit tabakasının oluşmasından kaynaklanmış olabilir.

Polidispersiyon indeksi(PDI), demir nanopartiküllerin çözelti içerisindeki tekdüzeliğini , yüzey morfolojik yapısının değişimi ve nanopartiküllerin agglomerasyon eğilimini hakkında bize bilgi vermektedir. PDI değeri, boyutların dar ya da geniş bir dağılım içerisinde olduğunun bir göstergesidir. PDI değeri DLS boyut analizinde 0,598 olarak ölçülmüştür. Bu değer 0,7'den düşük olması sebebiyle demir oksit nanopartikül çözeltisinin dar boyut aralığına sahip olduğunu göstermektedir [88,89].



Şekil 3. 5. Nanopartikülün Hidrodinamik Boyut Dağılımının Grafiği

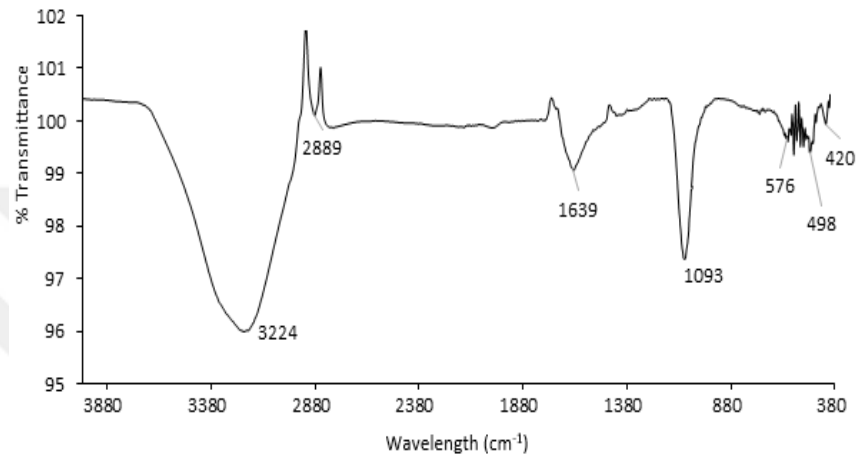
Nanopartiküllerin DLS boyut analizleri TEM boyutundan %20 daha büyük çıkmaktadır [90].

Demirezen vd. [75]; kuru incir ekstraktının 1:1 oranda demir çözeltisine ilave ederek sentezlemiştir. Sentezlenen demir nanopartiküllerin TEM görüntüsü ile oksik ve çekirdek kısmının görüntüsünü inceleyerek 9 ± 4 nm ortalama çapa sahip olduğunu ifade etmiştir. DLS boyut analizi ile yoğunluk-ortalama çapının 475 nm olduğunu tespit etmiştir. Hidrodinamik Boyut Dağılımının Grafiğinde nm boyutları 100 nm ile yaklaşık olarak 8000 nm aralığında olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebinin nanopartikülün çekirdeğinin etrafında kaplayıcı ajanlarla çevrenmesinden dolayı meydana gelebileceğini belirtmiştir.

Devi vd. [72]; çalışmasında doğu çınar yapraklarından hazırladığı ekstraktı ile kırmızıya yakın kahve rengine demir III oksit elde ettiğini belirtmiştir. Üretilen demir oksitin DLS boyutunun 78-80 nm ve az yoğunlukta daha küçük nanopartiküllerin olduğunu belirtmiştir. Bunun sebebinin ise istenmeyen toz parçacıklarından iyi bir şekilde arındığından kaynaklanmış olabileceğini vurgulamıştır. Bu çalışmadan hareketle atık çay ürününün tozlardan arındırılması aşaması zor olabileceğinden dolayı çalışmada nanopartikül boyutu yüksek çıkmış olabilir.

3.1.3. FTIR (Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre) Analizi

Demir nanopartikül çözeltisinin (sıvı) FTIR sonuçları Şekil 3. 6'da gösterilmiştir. FTIR spektrumunda 3224 cm^{-1} , 2889 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} , 576 cm^{-1} , 498 cm^{-1} , 420 cm^{-1} de sinyal değerleri ölçülmüştür. Sinyallerin sebepleri Tablo 3. 2'de verilmiştir.



Şekil 3. 6. Demir Nanopartikül Çözeltisinin FTIR Analizi

Tablo 3. 2. FTIR spektrum sinyalleri ve sebepleri

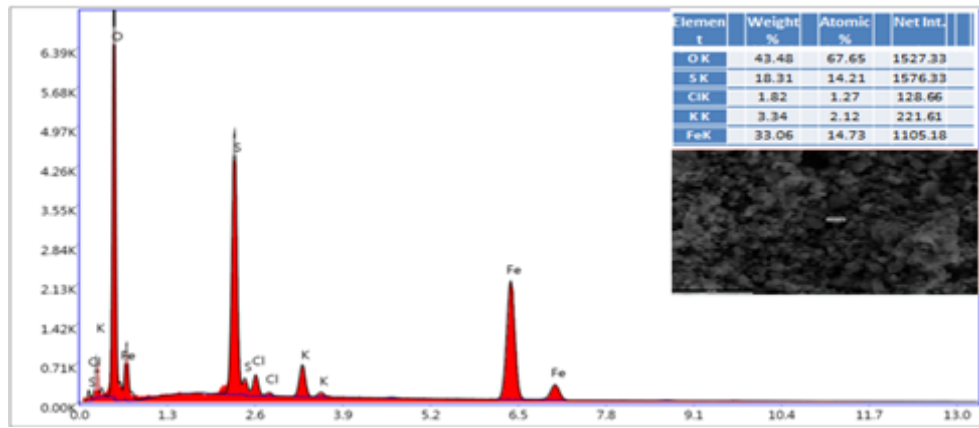
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Oluşan Gruplar	Referans
3100-3250	O-H gerilmesi	Harshiny et al., 2015 [91]
2800-3000	Alifatik C-H gerilmesi	Eslami et al., 2018 [92]
1630-1645	Aromatik C=C gerilmesi	Cai et al., 2010 [93] Balu et al., 2020 [94]
1050-1150	C-O gerilmesi	Eslami et al., 2018 [92]
576	Fe-O gerilmesi	Cai et al., 2010 [93]
498	Zn-O/ Fe-O gerilmesi	Maynez-Navarro et al., 2020 [95]
420	Mg-O gerilmesi	Sutapa et al., 2018 [96]

3224 cm^{-1} OH gerilme titreşimi olabilmektedir. Bu durum bir merkezi su molekülünün ve onun yakın ya da uzak komşularından oluşan hidrojen-bağlı bir kümenin faz içi OH

gerilme hareketlerine bağlıdır [97]. 2889 cm^{-1} C-H bandı alifatik hidrokarbon türlerinin doymuş hidrokarbon türü olan alkanlardan dolayı meydana gelmektedir [98,99]. 1639 cm^{-1} sinyali demir nanoparçacıkların yüzeyinde meydana gelen fiziksel absorpsiyon ile bazı su moleküllerinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır[100]. Ayrıca bu sinyal polifenolik gruplardan dolayı oluşmaktadır [93]. Kurutulmuş siyah çayda potasyum, kalsiyum, magnezyum, çinko gibi mineraller bakımından zengindir. Bu sebepten dolayı 420 cm^{-1} ve 498 cm^{-1} sinyalleri, su ile etkileşim sonucu bitkiden gelmektedir. Fe-O gerilmeleri $498\text{--}579\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında görülmektedir.[101]

3.1.4. EDX (Enerji Dağılım X- Işını Spektrometresi) Analizi

200°C 'de yakılarak elde edilen katı demir nanopartikülün EDX analiz sonuçları Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Burada görüldüğü gibi oksijen miktarı yüksek olup, demir oksitlerin yüksek oranda oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca sonuçlardaki Klorür, Kükürt, Potasyum değerleri atık çay bitkisinden kaynaklanmış olabilir. Kükürt değerinin yüksek olması nanopartikül oluşumu için kullanılan demir sülfat çözeltisinden kaynaklanmaktadır.



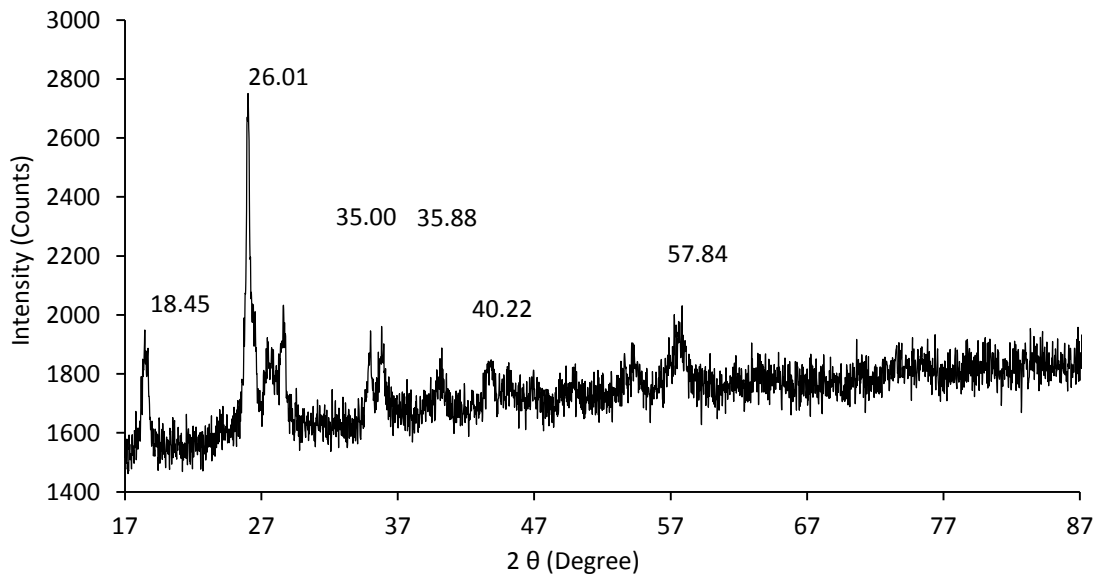
Şekil 3. 7. Tüm alan için EDX Analiz Sonuçları

Demirezen vd. [75]; kuru incir ile sentezlediği demir nanopartikülün atomik yüzdesini %71,35 oksijen, %8,46 demir, %1,01K değeri bularak EDX analizi ile karakterize etmiştir. Oksijen miktarının fazla olması dolayısıyla demir oksit nanopartikül ürettiğini ifade eden araştırmacı ayrıca K değerinin bitki içeriğine bağlı olarak değişebileceğini belirtmiştir.

Balu vd. [94]; turp ile Fe_2O_3 formunda nanopartikül sentezleyip EDS analizi ile atomik yüzdeleri C (% 8,57), O (%37,48), Fe (%52,95) olarak karakterize etmiştir. Ayrıca elde ettiği karbon pikinin bitkide mevcut olan polifenollere bağlı olduğunu ifade etmiştir.

3.1.5. XRD (X-Işını Difraktometresi)

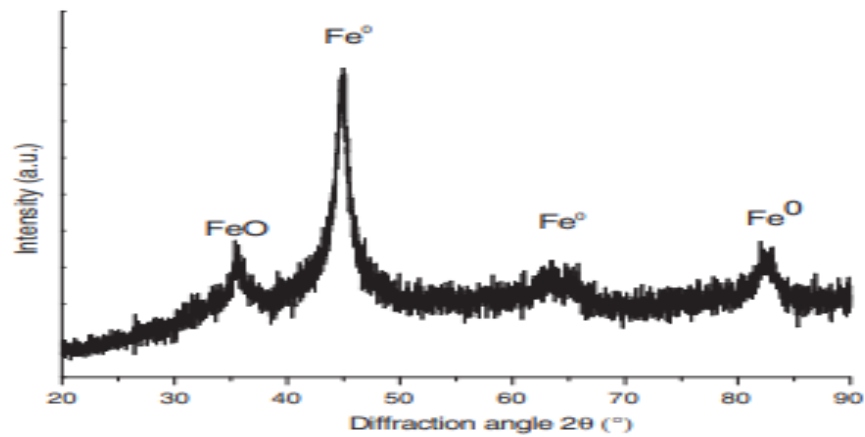
200°C’de yakılarak elde edilen katı demir nanopartikülün XRD analiz sonucu Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Ölçeklendirmede 2θ yapılan XRD analizinde 18,45°, 26,01°, 35°, 35,88°, 40,22°, 57,84° olarak bulunmuştur. En yüksek pik değerinin 26,01° olması sebebiyle oluşan nanopartikül maghemittir (JCPDS No. 39-1346). Ayrıca oluşan diğer pikler ve referansları Tablo 3.3.’de verilmiştir. Birden fazla demir nanopartikül oluşumunun sebebi, siyah çayın heterojen karışım olmasından kaynaklanmış olabilir [102].



Şekil 3. 8. 200°C sıcaklıkta yakılarak oluşturulan katı demir nanopartikülün XRD analizi

Yüksek sıcaklıklarla yakılması sonucunda oluşan nanopartikül demir oksit nanopartikülüne aittir. (Şekil 3.9) Bu durumun sebebi, metaller yüksek kaynama noktasına sahiptir ve bu durum metal yüzeyinde katı bir oksit film tabakası oluşturmaktadır [103] .

Rofifah [104], çalışmasında farklı sıcaklıklarda (200°C, 400°C, 600°C, 800°C ve 1000°C) demir nanopartikülün özelliklerini araştırmış ve sıcaklık ile yapılar da kırılmaların oluştuğunu söyleyen araştırmacı, düşük sıcaklıklarda hematit (α -Fe₂O₃) ve maghemit (γ -Fe₂O₃) oluşurken, yüksek sıcaklıklarda ise sadece hematit(α -Fe₂O₃)'in oluştuğunu vurgulamıştır.



Şekil 3. 9. Ham nZVI'nin XDR görüntüsü [105]

Tablo 3. 3. XRD sonuç pikleri ve oluşan nanopartiküller

Derece	Oluşan FeNPs	Referans
35.88 ve 40.22	(Fe ₂ O ₃) Hematit	(JCPDS No. 13-0534)
35.00	(FeHO ₂) Akageneit	(JCPDS No. 34-1266)
18.45 ve 57. 84	(Fe ₃ O ₄) Magnetit	(JCPDS No. 88-0315)
26.01	(γ Fe ₂ O ₃) Maghemit	(JCPDS No. 39-1346)

Huang vd [59]; çalışmasında yeşil şartlar altında yeşil çay, siyah çay ve oolong çayı olmak üzere üç farklı çay türüyle demir nanopartikül üretmiştir. XRD sonuçlarına göre çalışmasında yeşil çay ve oolong çayı ile FeOOH , Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe⁰ üretirken, siyah çayla ise FeOOH , Fe₂O₃ üretildiğini vurgulamıştır.

3.1.6. BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı) Analizi

1:1 oranda hazırlanan demir çözeltisi/atık çay (40 gr/L) ekstratının nanopartikül çözeltisinin 100-200°C arasında yakılması sonucu elde edilen katı demir nanopartikülün BET analizine göre gözenek yüzey alanı 2,4 m²/gr olarak ölçülmüştür. Sentezlenen demir nanopartikül yüzey alanı ticari olarak satılan 0,9 m²/gr [106,75] yüzey alana sahip demir tozlarından 2,67 kat daha fazla yüzey alana sahiptir.

Huang vd [59]; çalışmasında 60 gr/L siyah çaydan hazırladığı nanopartikülün BET yüzey alanını 2,6 m²/gr olarak bulmuştur. Biz çalışmamızda 40 gr/L atık siyah çaydan hazırladığımız nanopartikülün yüzey alanını, araştırmacının çalışmasında bulunduğu nanopartikül yüzey alanı ile yaklaşık olarak aynıdır. Bu durum biyo-indirgeyici ve biyo-kaplayıcıların siyah çayda olduğu kadar atık siyah çay içerisinde de mevcut olduğunu göstermektedir.

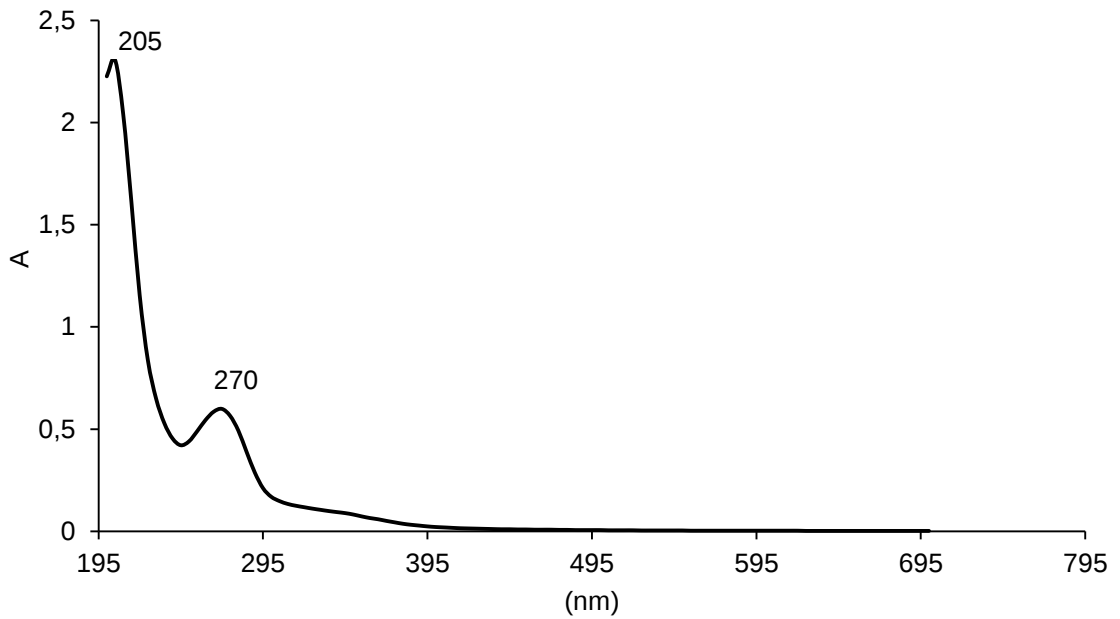
1:1 oranda hazırlanan demir çözeltisi/atık çay (40 gr/L) ekstratının nanopartikül çözeltisinin 200-400°C'de yakılması ile elde edilen katı demir nanopartikülün BET analizine göre gözenek yüzey alanı 13,6 m²/gr, gözeneklerin por hacmi ve por boyutu sırası ile 0.030126 cm³/g, 88.6939 Å olarak ölçülmüştür. 200-400° arasında yakılması sonucu elde edilen katı demir nanopartikül yüzey alanı demir tozunun yüzey alanından 15,1 kat daha fazla yüzey alanına sahiptir.

Demirezen vd. [42] keçiboynuzu kabuğu ile demir çözeltisini 1:1 oranda karıştırarak elde ettiği demir oksit nanopartiküllerin yüzey alanı 7, 67 m²/gr olarak ölçmüştür.

Fazlzadeh vd. [60] 2:3 oranda bahçe kekiği, ısırgan otu ve Isparta gülleri ile hazırladığı bitki ekstraktıyla demir sülfat çözeltisinden üç farklı demir nanopartikül sentezi ile krom giderimi üzerinde çalışma yapmıştır. Bu çalışmada araştırmacı, BET analizi sonucu demir nanopartiküllerin yüzey alanlarının ekstrakta göre değişkenlik gösterdiğini ancak tüm sentezlerden elde edilen yüzey alanların oldukça düşük olduğunu ifade etmiştir. Bahçe kekiği ekstraktı, ısırgan otu ekstraktı ve Isparta gülleri ile sentezlenen FeNPs sırası ile yüzey alanları 1,63 m²/gr , 2,42 m²/gr ve 1,42 m²/gr'dir. Araştırmacı, Krom (VI) giderimi için yüzey alanından ziyade gözenek dağılımının daha önemli olduğunu vurgulamıştır.

3.1.7. Uv-Vis Spektrofotometre Analizi

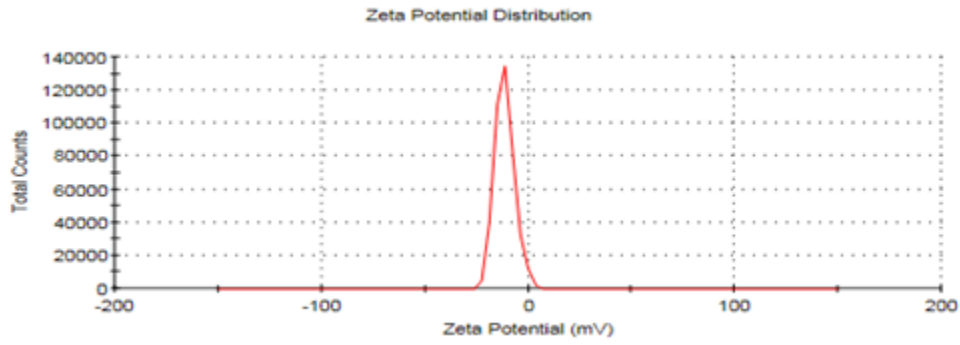
Demir nanopartikül çözeltisinin UV-vis spektrofotometre görüntüsü Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi demir nanopartikül absorpsiyon pikleri 205 nm ve 270 nm olarak ölçülmüştür. 200-220 nm aralığına giren 205 nm absorpsiyon piki, bitki ekstraktında kaplayıcı ajanların varlığını göstermektedir. Literatürde demir nanopartikül oluşumunun keskin absorpsiyon pik aralığı 250 nm ile 350 nm olarak verilmiştir [107,86]. Şekil'de elde ettiğimiz 270 nm absorpsiyon piki demir nanopartikülün oluştuğunu göstermektedir. 200-300 aralığındaki absorpsiyon pikleri demir oksit nanopartikül oluşumunun göstergesidir.[86]



Şekil 3. 10. Sentezlenen FeNPs'nin UV Analizi

3.1.8. Zeta Potansiyel Analizi

Demir nanopartikül çözeltisinin zeta potansiyel analiz sonucu Şekil 3.11 'deki gibi taze örnekte -11,7 mV (orta kararlı), bir saat bekleme ile -5.9 mV (kararsız) olarak ölçülmüştür. Bu durum bekleme süresine bağlı olarak sentezlenen nanopartikülün aglomerasyona eğilimi olduğunu göstermektedir. Tablo 3.4'te kolloid stabilitesinin durumu hakkında bize bilgi sunmaktadır [21,108].



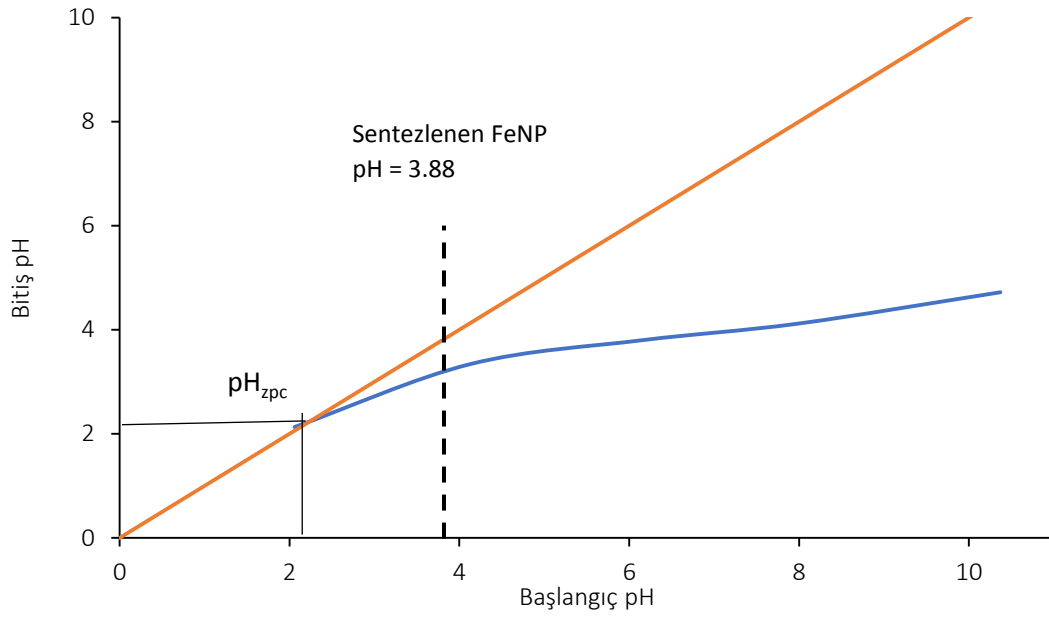
Şekil 3. 11. Sentezlenen demir oksit nanopartikül çözeltisinde kolloidleri yapısı

Tablo 3. 4. Zeta Potansiyele Göre Kolloidlerin Durumu

Kolloid durumu	Stabilite	Kararsız Yapı	Orta Kararlı Yapı	Yüksek Kararlı Yapı
Değer aralığı (mv)		$\pm 0 - 10$ mV	$\pm 10 - 20$ mV	$> \pm 30$ mV

3.1.9. Sıfır Yük Analizi

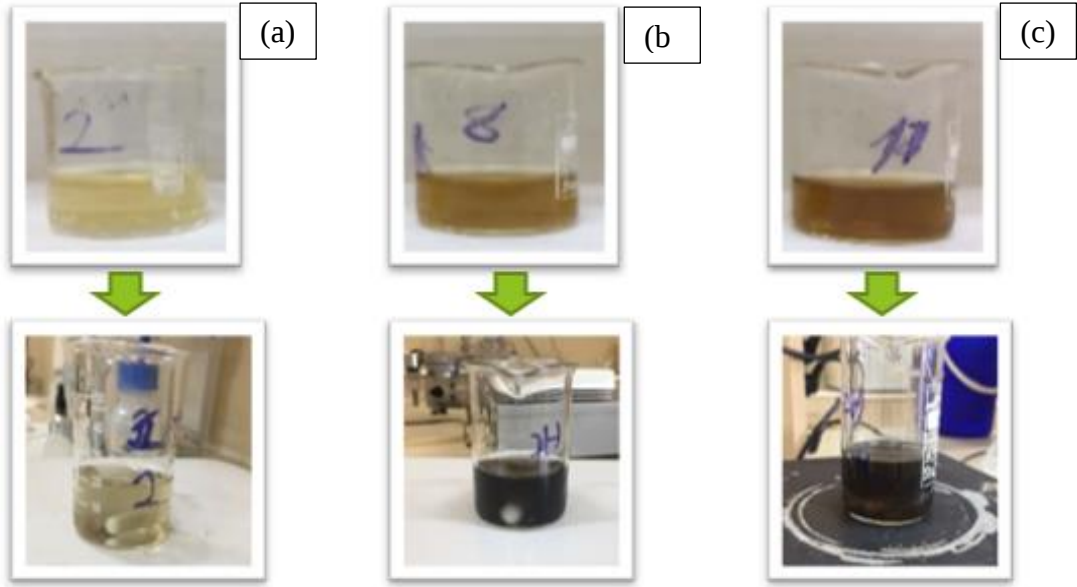
100-200°C arasında yakılarak elde edilen katı demir nanopartikülün sıfır yük analizi Drift metodu ile 2,2 olarak ölçülmüştür. Nanopartikül yüzeyi 2,2 değerinin altında olduğunda pozitif (+), 2,2 değerinin üzerinde ise eksi (-) olarak yüklenecektir. Sentezlenen nanopartikülün pH değeri (3,88) sıfır yük analizinden elde edilen (2,2) değerinden büyüktür. Bu sebeple eksi (-) ile yüklenecektir. Dolayısıyla zeta potansiyel değeri eksi (-) olarak bulunmuştur. (Şekil 3.12)



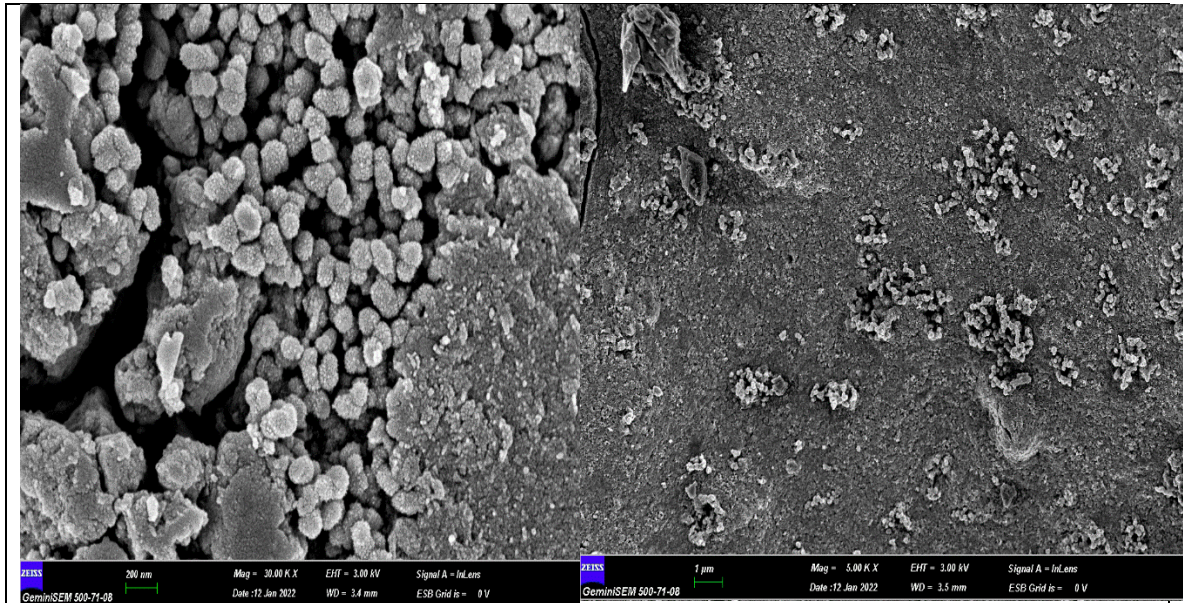
Şekil 3. 12. FeNPs Sıfır Yük Noktası

3.2. Demir Nanopartikül (FeNPs) Oluşumunda Ekstrakt pH Değerinin Senteze Etkisinin İncelenmesi

Biyo-sentez için kullanılan ekstraktın pH değeri 2,07' e getirilir ve 1:1 oranda demir çözeltisine ilave edildiğinde karışımın pH değeri ve rengi sırasıyla 2,34' çıktığı renginin ise şeffaf olduğu gözlemlenir. Bu durumda ortamda OH veren birleşikler devreye girmektedir. Ekstrakt pH değeri 8,17' e getirilir ve 1:1 oranda demir çözeltisi ilave edildiğinde karışımın pH değeri 4,58'e düştüğü ve renginin siyah olduğu gözlemlenmiştir. Ekstrakt pH değeri 11,27'e getirilir ve 1:1 oranda demir çözeltisi ilave edildiğinde karışımın pH değeri 6,12'e düştüğü ve renginin siyaha yakın kahverengine dönüştüğü içerisinde homojen olarak dağılan çökebilir taneciklerin olduğu gözlemlendi. (Şekil 3.13). pH değerinin 8-11 olduğu durumlarda ise demirin korrozif etkisinden dolayı H^+ ortama geçerek pH değeri düşmektedir.



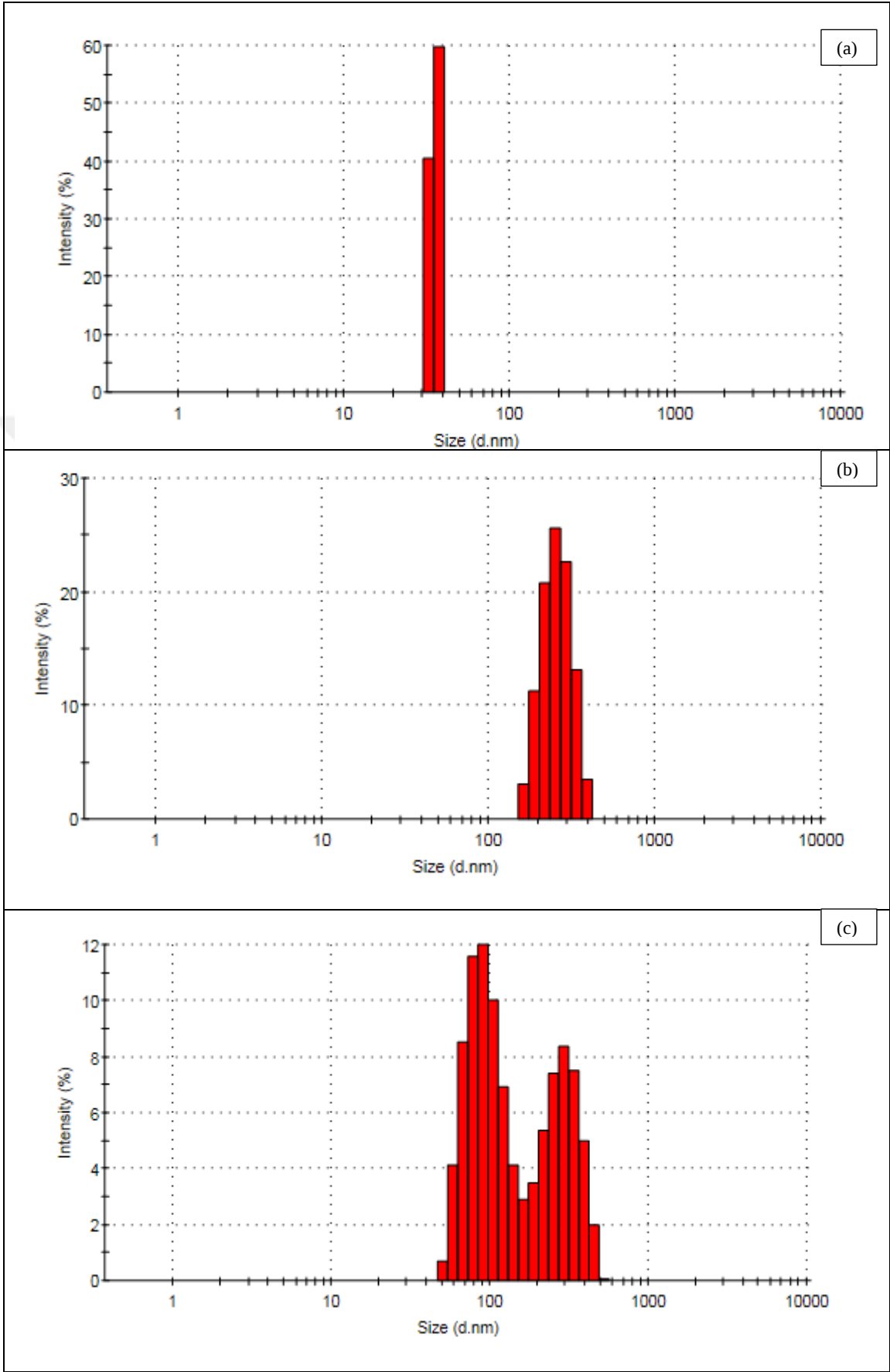
Şekil 3. 13. pH 'a Bağlı Olarak Ekstraktlar ve Sentezde Oluşan Anlık Renkler (a) ekstrakt pH değeri= 2 için (b) ekstrakt pH değeri= 8 için (c) ekstrakt pH değeri= 11 için pH değeri demir nanopartiküllerin şekil ve boyutlarında değişikliklere neden olabilmektedir [16]. Yapılan çalışmada pH 11 değerinin şeklinin küpten küresel şekle dönüştüğü FeSEM analizi ile gözlemlenmiştir. (Şekil 3.14) Ancak diğer ekstrakt değerleri için bu analiz yapılmamıştır.

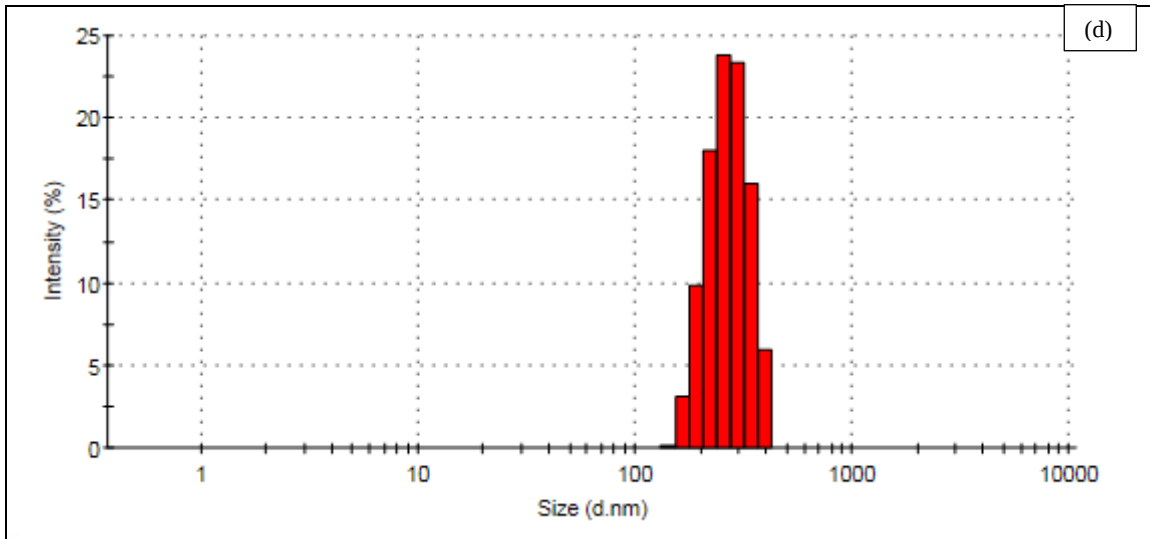


Şekil 3. 14. pH 11 ekstrakt değeri ile sentezlenen FeNP FeSEM görüntüsü a)200 nm b) 1µm

3.2.1. DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi)

Ekstrakt pH değerine bağlı olarak elde edilen DLS grafikleri Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Bu sonuçlarda Polidispersite indeksi (PDI) değeri bizler için önem arz etmektedir. Nanopartiküllerin boyut dağılımını ifade eden bu değer 0,7'den küçük olması doğru sonuçlar için tercih edilmektedir. Ekstrakt pH değeri 2 olduğu durumda PDI değeri 1 olarak ölçülmüştür. Dolayısı ile DLS değeri tam olarak belirlenememiştir. Bu durumun sebebi ekstrakt pH değerinin asidik şartlara getirilmesi ile biyoindirgeyici ya da kaplayıcı ajanlara zarar vermesinden kaynaklanmış olabilir. Ekstrakt pH değeri 5 için PDI değeri 0,6 olarak ölçülmüştür. DLS değer aralığı 164 nm ile 396 nm arasında ölçülmüştür. Ekstrakt pH değeri 8 olduğu durumda PDI değeri 0,5 olarak ölçülmüştür. DLS değeri 50 nm ile 531 nm aralığında ölçülmüştür. Ekstrakt pH değeri 11 olduğu durumda ise PDI değeri 0,6 olarak ölçülmüştür. DLS değeri 122 ile 458 nm aralığında ölçülmüştür.

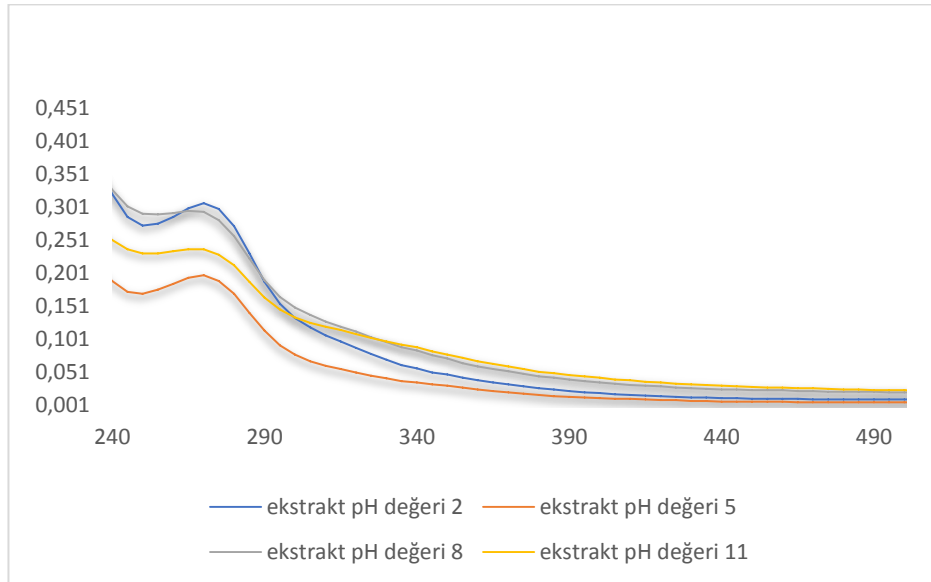




Şekil 3. 15. Sentezlenen FeNPs Boyut Analizi (a) Ekstrakt pH değeri 2, (b) Ekstrakt pH değeri 5, (c) Ekstrakt pH değeri 8, (d) Ekstrakt pH değeri 11

3.2.2. Uv-Vis Spektrofotometre

Ekstrakt pH değerine bağlı olarak sentezlenen demir nanopartiküllerinin uv-vis spektrumu Şekil 3.16’da verilirken oluşturdukları maksimum pik aralıkları Tablo 3.5’de verilmiştir. Bu değerlere bağlı olarak ekstrakt pH değerinin maksimum pikin oluştuğu dalga boyunu etkilemediği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3. 16. Ekstrakt pH değerine bağlı olarak UV-vis grafiği

Tablo 3. 5. Ekstrakt pH değerine bağlı olarak maksimum absorpsiyon pikleri

Ekstrakt pH değeri	Absorpsiyon maksimum pik (nm)
2	270
5	270
8	265
11	265-270

3.2.3. Zeta Potansiyel Analiz

Tablo 3.6 'daki verilere bağlı olarak demir nanopartiküllerin oluşmasında ekstrakt pH değerinin etkisinin olduğu saptanmıştır. Bu durum ekstrakt pH değerinin kuvvetli asidik şartlara getirildiğinde kolloid stabilitesinin düşük(kararsız) olduğu, diğer durumlarda orta kararlı yapı sergilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 3. 6. Ekstrakt pH değerine bağlı olarak zeta potansiyel değerleri

Ekstrakt pH değeri	Zeta potansiyel değeri (mV)
2	-2,8
5	-11,7
8	-12,1
11	-11,5

3.2 başlığında belirtilen çalışma sonucunda ekstrakt pH değerinin kolloid stabilitesini, sentezlenen FeNPs anlık renk dönüşümlerini, kolloidlerin çözelti içerisindeki dağılımlarını ve boyutlarını etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

3.3 Siyah Atık Çay Ekstraktının DLS Analizi ve Zeta Potansiyel Analizi

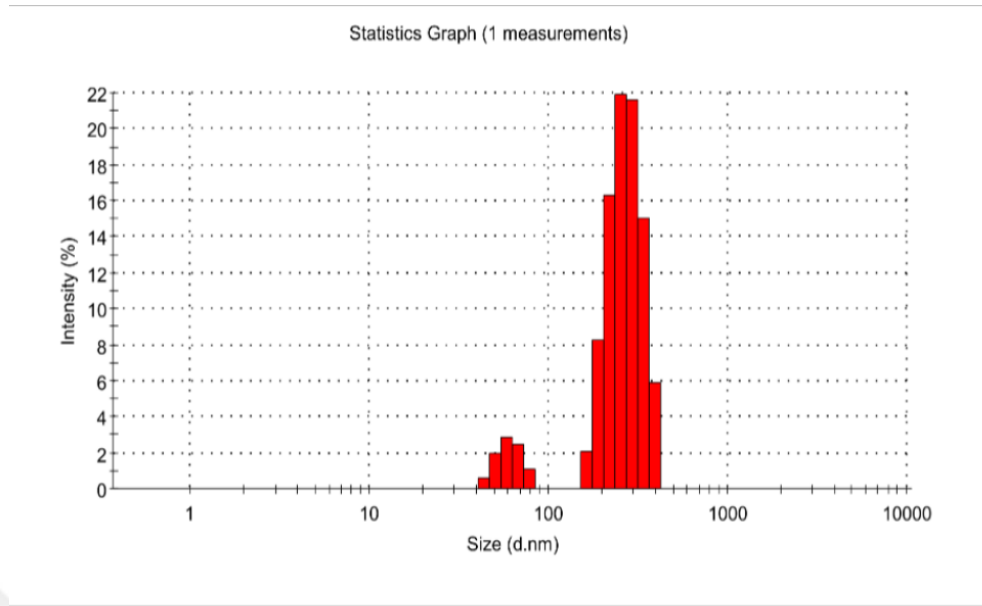
Biyo-sentez işleminde her bitki türünde farklı sonuçlar elde edilmektedir. Bu sebeple bitkinin türü içeriği önem teşkil etmektedir. Bu sebepten dolayı atık çay bitki ekstraktının daha iyi anlaşılması için DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi) ve kolloid stabilitesi (zeta potansiyel) analizleri yapılmıştır.

Tablo 3. 7. Sonike edilen/edilmeyen Ekstrakt için gözlemlenen sonuçlar

Sonikasyon işlemine tabi tutulmayan Ekstrakt	Sonikasyon işlemine tabi tutulan Ekstrakt
• 1000 nm üzerinde Çökelmeler mevcuttur. • Stabilitesi kötü • Tekrarlanabilirliği düşük	• 1000 nm üzerinde çökelmeler yoktur. • Stabilitesi -22,6 mV ölçüldü. • Tekrarlanabilirliği iyi

Atık çay DLS değeri için ekstrakt herhangi bir işleme tabi tutulmadığında değerin ölçülemediği gözlemlenmiştir. Sonrasında sonikasyon (Şekil 3.18) işlemine tabi tutulduğunda bu değerin ölçüldüğü tespit edilmiştir. DLS değerinin ölçülebilmesinde yapılan iki işlem ve gözlemlenen sonuçlar Tablo 3.7 'de verilmiştir. Şekil 3.17'de verilen sonuca göre ekstrakt DLS değerinin 58 nm ve 91 nm ile 342 nm ve 615 nm arasında kolloidal yapıların olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Tabloda 3.7'de görüldüğü üzere ekstraktın herhangi bir işleme tabi tutulmadığında kolloidlerin kararsız olmasının yanı sıra yapışma ve çökelmelerin olduğu bunun içinde ekstraktın büyük molekül ağırlığına sahip organik maddelerden uzaklaştırılması için sonikasyon /santrifüj gibi işlemlere tabi tutulduktan sonra demir çözeltisine 1:1 oranda ilave edilerek FeNPs üretilmesi gerektiği ve bunun sonucunda yapışmaların ortadan kalkacağı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3. 17. Atık siyah çay posası bitki ekstraktının DLS Analizi



Şekil 3. 18. Sonikasyon Cihazı.

3.4. Siyah Atık Çay Ekstraktının Santrifüjlenmesi sonucu NP oluşumunun Karakterizasyonu

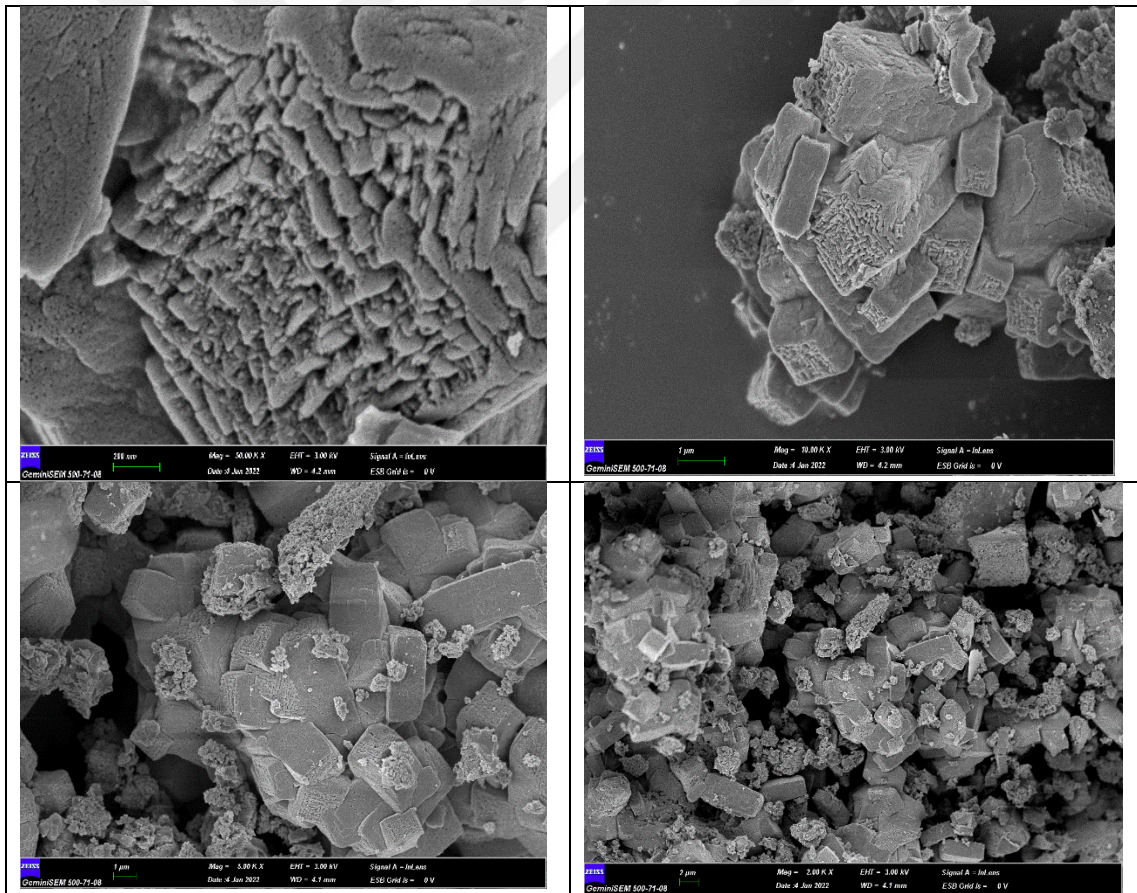
Siyah çay ekstraktının boyut ve kolloid stabilizasyon analizlerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bitki ekstraktının santrifüjlenmesi gerektiği bulgusuna ulaşılmıştır. Bu çalışmanın temel amacı büyük molekül ağırlığına sahip organik maddelerin ilk reaksiyona girmesinden dolayı bitki ekstraktında mevcut olan büyük

molekül ağırlığına sahip organik maddelerin uzaklaştırıldıktan sonra nasıl bir reaksiyon vereceğini saptamaktır.

Ebrahiminezhad vd; [98] çalışmasında ısırgan otu ile hazırladığı bitki ekstraktının tozlardan ve büyük organik bileşiklerden ayırmak için ekstraktı 2000 rpm’de 5 dakika santrifüjlemiştir.

3.4.1 Fe-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

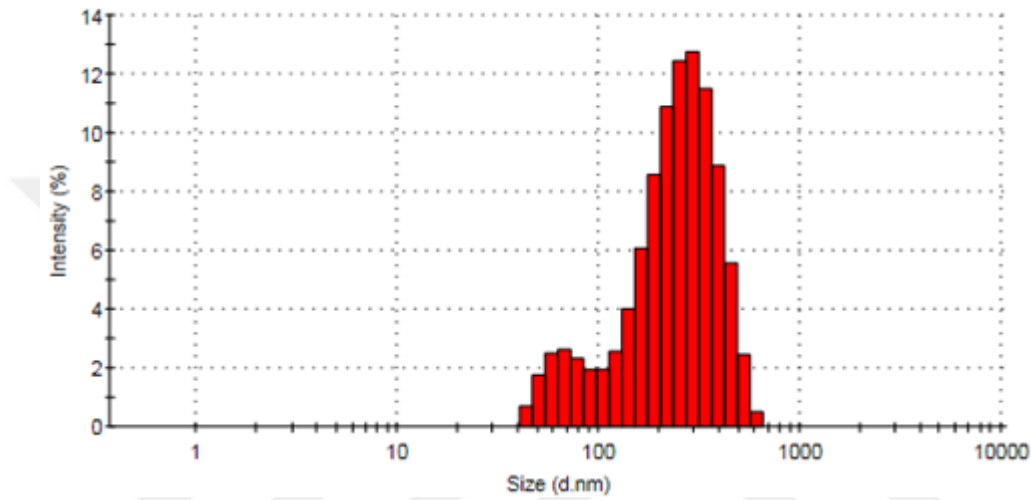
Bitki ekstraktının santrifüjlenmesi sonrası 1:1 oranda karıştırılarak hazırlanan katı demir nanopartikülün morfolojik görüntüsü Şekil 3.19 ’ de gösterilmiştir.



Şekil 3. 19. FeSEM görüntüsü – FeNPs’ nin şekli ve dağılımı (a)200 nm dikdörtgenlerin üzerinde oluşan morfolojik görüntü (b-c) 1 μ m d) 2 μ m

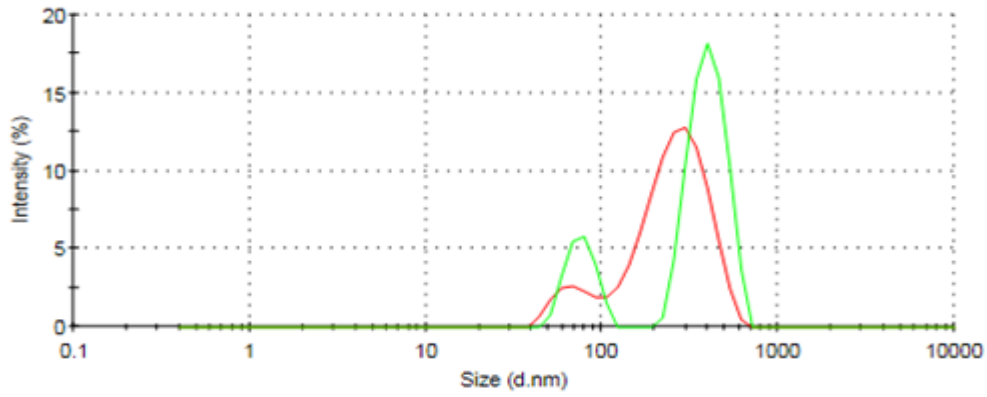
3.4.2. DLS (Dinamik Işık Saçılım Spektrometresi)

1:1 oranda karıştırılarak sentezlenen sıvı haldeki nanopartikülün boyutu 43 nm ile 615 nm aralığında olduğu gözlemlendi. (Şekil 3.20) PDI değeri 0,659 olarak ölçüldü. Bu değer 1' den küçük olduğu için nanopartiküllerin monodispers dağılımda olduğunu yani tek bir sistemde aynı boyutta partiküllerin varlığını göstermektedir.



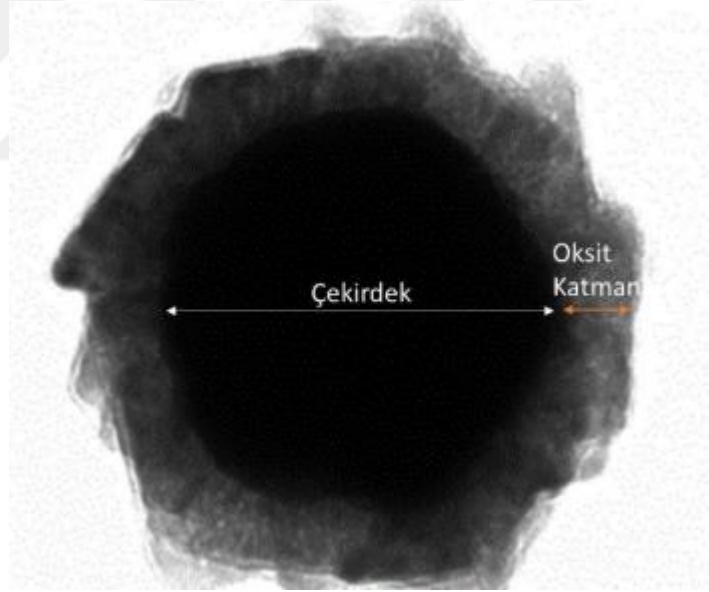
Şekil 3. 20. Santrifüjlenmiş bitki ile sentezlenen FeNPs boyutu

Bitki ekstraktına santrifüjleme yapılmadığında sentezlenen FeNPs örneklerinin DLS analizinde sonikasyon işlemine tabi tutulduğunda malzemenin bozulduğu gözlemlenmiştir. Ancak santrifüjleme işlemine tabi olan bitki ekstraktı ile sentezlenen FeNPs DLS analizinde sonikasyon işlemine tabi tutulabileceği sonucuna ulaşıldı. Sonikasyon etkisi Şekil 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3. 21. Demir oksit nanopartikülün sonikasyon etkisinin çizgisel yoğunluk grafiği

Çözeltilerde dinamik ışık saçılım spektrometresi ile yapılan boyut analizleri genelde büyük çıkmaktadır. Bunun sebebi çekirdek etrafında kaplayıcı ajanların varlığı ve su ile oksit tabakanın oluşmasından kaynaklanmış olabilmektedir.

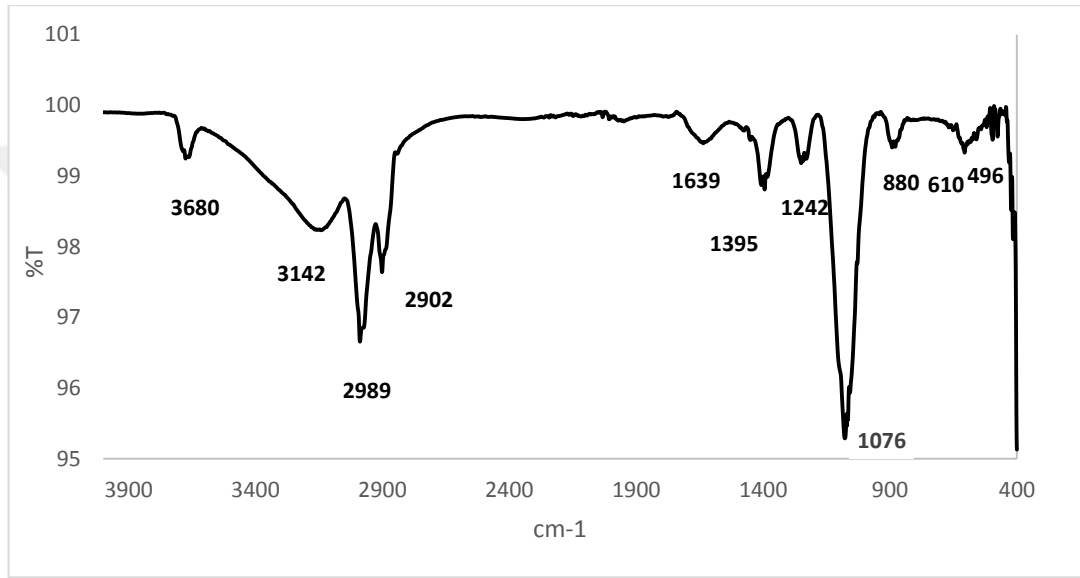


Şekil 3. 22. Demir nanopartikülün çekirdek-kabuk yapısı [29]

Ebrahiminezhad vd.[98] ısırgan otu bitki ekstraktını 2000 rpm’de 5 dakika santrifüjledikten sonra 1:9 oranda demir sülfat çözeltisi ile karıştırarak elde ettiği demir oksit nanopartiküllerin DLS boyut analizi 117 nm ile 605 nm aralığında ölçüldüğünü belirtmiştir. Bu durumunun sebebi parçacıkların biyolojik bir matris ile çevrelenerek bir kompleks oluşması sonucunda 100 nm’ den büyük olduğunu ifade etmiştir.

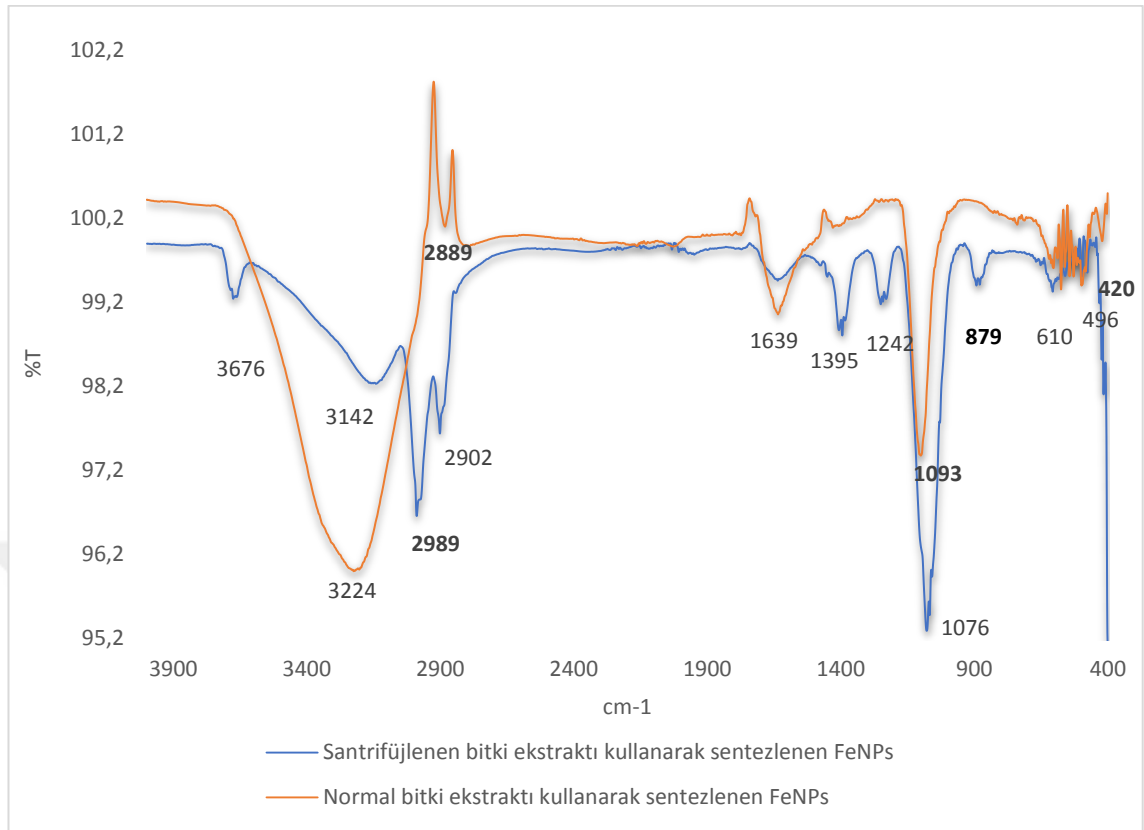
3.4.3. FTIR (Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre) Analizi

Siyah atık çay ekstraktının santrifüjlendikten sonra 1:1 oranda demir çözeltisi ile karıştırılarak oluşturulan demir nanopartikül çözeltisinin (sıvı) FTIR sonuçları Şekil 3.23’de gösterilmiştir. FTIR spektrumunda 3676 cm^{-1} , 3142 cm^{-1} , 2989 cm^{-1} , 2902 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} , 879 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 496 cm^{-1} ’de dalga sayısında pikler oluşmuştur.



Şekil 3. 23. Santrifüjlenen bitki ekstraktı ile hazırlanan FeNPs FTIR Analizi

$3709\text{--}3780\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısından oluşan pikler F-O-O gerilmesinden dolayıdır [109,110]. $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik güçlü su OH gerilmesinden, $2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik güçlü karboksilik asit OH gerilmesi, $2840\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik zayıf -C-H gerilmesi, $1600\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik zayıf C=C alken , $1020\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik güçlü C-O-C gerilmesinden kaynaklanmaktadır [111]. 880 cm^{-1} bandı demir oksit/hidroksit olan OH...F band oluşumunu göstermektedir. Ayrıca 610 cm^{-1} ‘deki pik ise güçlü F-O bandı titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [112].

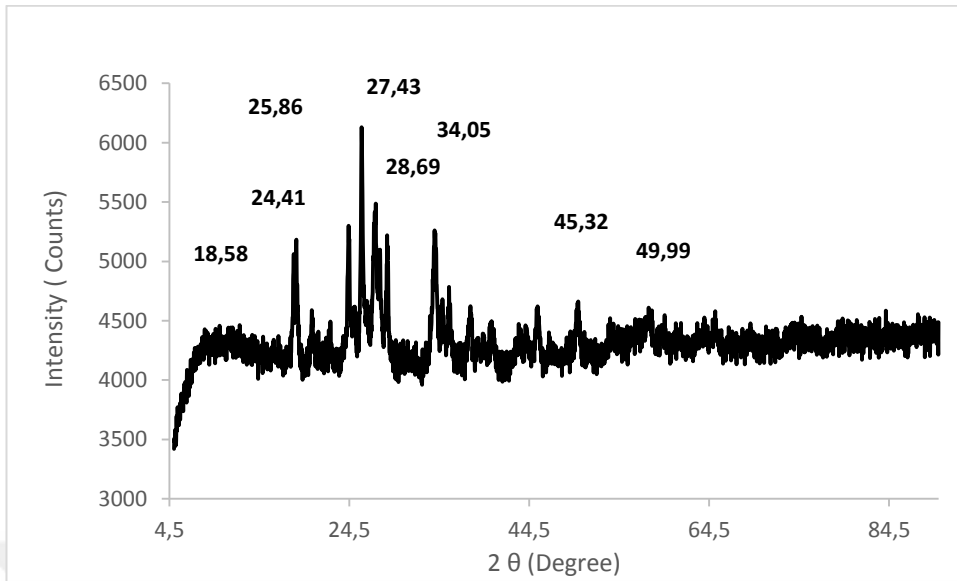


Şekil 3. 24. Bitki ekstraktının santrifüjlenmesinin nanopartikül yüzeyinde oluşan/bağlanan karakteristik spektral bantlar üzerindeki etkisi

Şekil 3.24'den elde edilen FTIR spektrumlarına göre $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığına alınan pik güçlü su OH pikini ifade etmektedir. Ancak bu pikler santrifüjlenen bitki ile sentezlenen demir oksit nanopartiküllerinde varken, santrifüjsüz bitki ekstraktı ile oluşturulan demir oksit nanopartiküllerinde oluşmamıştır. Dolayısıyla santrifüjsüz bitki ekstraktında kaplayıcı olarak bulunabilecek karboksil grubu ile demir oksit nanopartiküller çevrelenerek güçlü su pikini engelleyebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca büyük molekül ağırlığına sahip olan ajanların santrifüjlenerek giderilmesi sonucunda daha keskin piklerin oluştuğu saptanmıştır.

3.4.4. XRD (X-Işını Difraktometresi)

Yakma sonucu elde edilen nanopartikülün ölçeklendirmesinde 2θ yapılan XRD analizinde 18.58° , 24.41° , 25.86° , 27.43° , 28.69° , 34.05° , 45.32° , 49.99° olarak bulunmuştur (Şekil 3.25). En yüksek pik değerinin 25.86° olması sebebiyle oluşan nanopartikül maghemittir (JCPDS No. 39-1346). Ayrıca oluşan diğer pikler ve referansları Tablo 3.8'de verilmiştir.



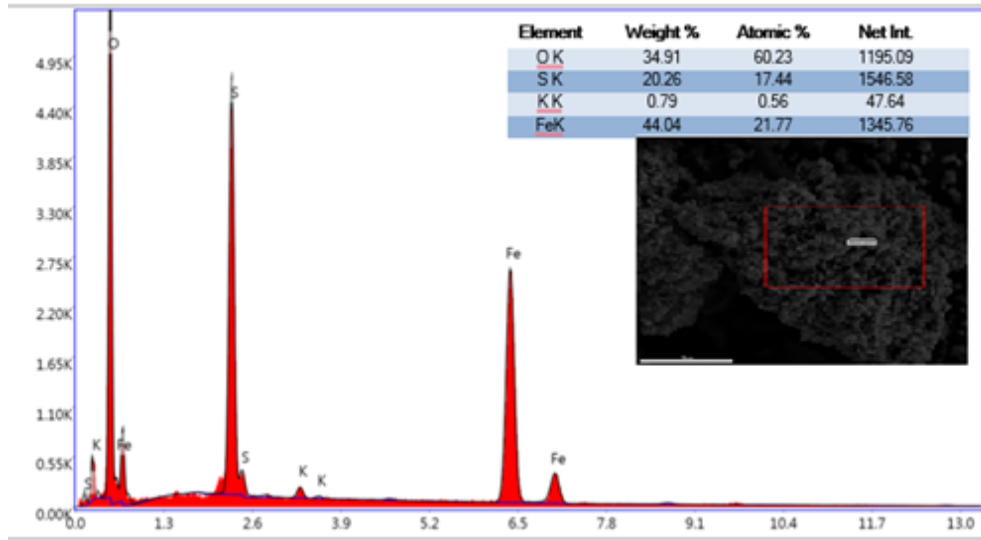
Şekil 3. 25. Santrifüjlenen Bitki Ekstraktı ile sentezlenen FeNPs XRD Analizi

Tablo 3. 8. XRD sonuç pikleri ve oluşan nanopartiküller

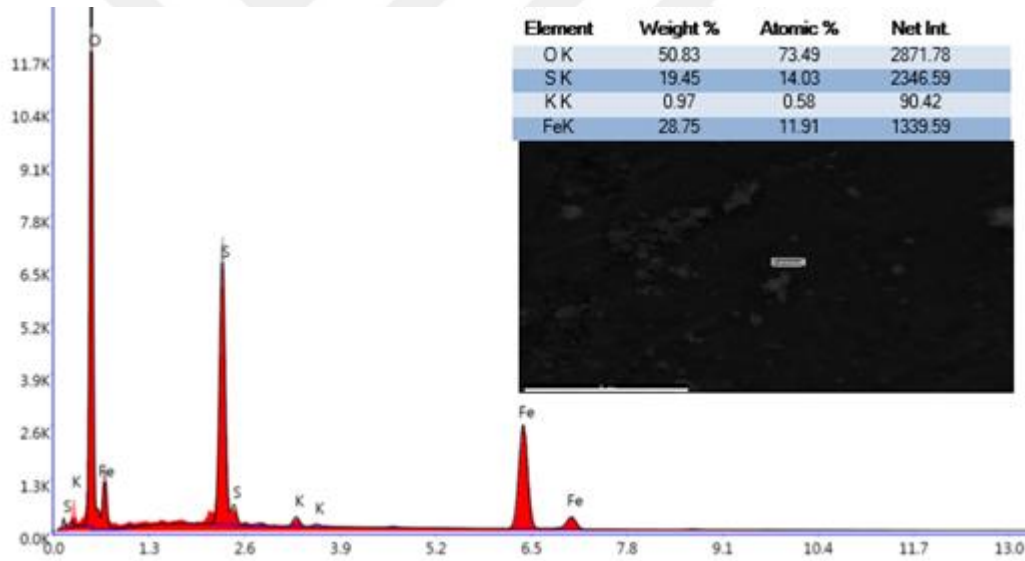
Derece	Oluşan FeNPs	Referans
24.41	(Fe ₂ O ₃) Hematit	(JCPDS No. 33-0664)
28.69	(FeHO ₂) Lepidocrocite	(JCPDS No. 44-1416)
34,05	(FeHO ₂) Akageneit	(JCPDS No. 34-1266)
27.43 ve 45.32	ClNa Sodyum Klorür	(JCPDS No. 5-0628)
18.45 ve 57. 84	(Fe ₃ O ₄) Magnetit	(JCPDS No. 88-0315)
18.58 ile 25.86 ve 49.99	(γFe ₂ O ₃) Maghemit	(JCPDS No. 39-1346)

3.4.5. EDX (Enerji Dağılım Xışını Spektrometresi) Analizi

Yakma sonucu elde edilen katı demir nanopartikülün bir bölgeden alınan ve tüm bölgeden alınan EDX analiz sonuçları Şekil 3.26 ve Şekil 3.27’de gösterilmiştir. Tüm alana bakıldığında oksijen miktarı yüksek olup, demir oksitlerin yüksek oranda oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca sonuçlardaki Klorür, Kükürt, Potasyum değerleri bitki olarak attık çaydan geldiği düşünülmektedir. Kükürt değerinin yüksek olması nanopartikül oluşumu için kullanılan demir sülfat çözeltisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. 26. EDX Analizinde seçilen bölgeden elde edilen sonuç



Şekil 3. 27. EDX Analizinde tüm alandan elde edilen sonuç

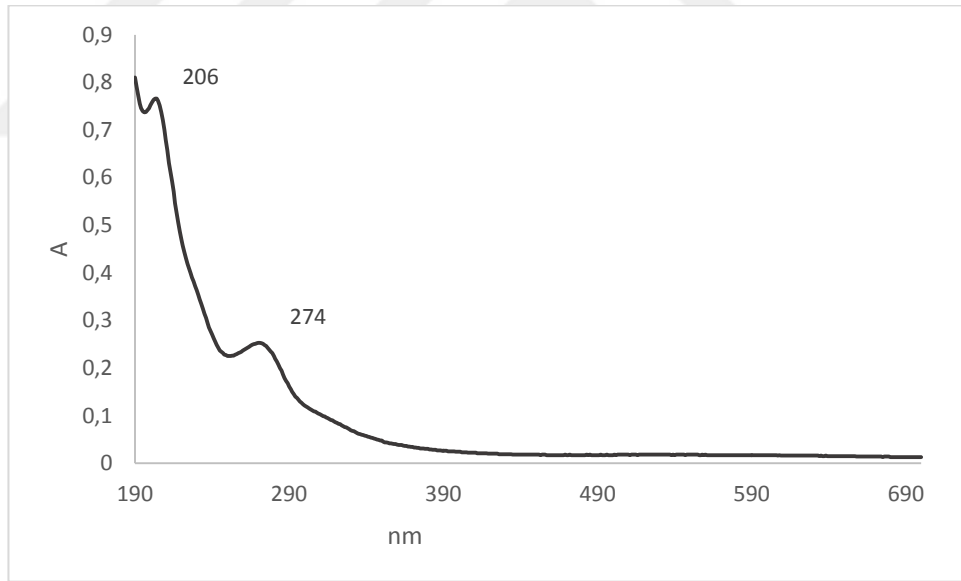
3.4.6. BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı) Analizi

1:1 oranda hazırlanan demir çözeltisi/ santrifüjlenen atık çay (40 gr/L) ekstratının nanopartikül çözeltisinin 200-400°C’de yakılması ile elde edilen katı demir nanopartikülün BET analizine göre gözenek yüzey alanı 16,1 m²/gr, gözeneklerin adsorpsiyon yüzey alanı 2,65 m²/gr, gözeneklerin por hacmi ve por boyutu sırası ile 0.011042 cm³/g, 27.3612 Å olarak ölçülmüştür. Bu analizler sonucu demir nanopartikül gözenek yüzey alanının demir tozu gözenek yüzey alanından 17,9 kat daha fazla alanına

sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen bulgular sonucunda santrifüjlenen bitki ekstraktı ile hazırlanan FeNPs santrifüj ile girinti sayısının artması sonucu yüzey alanının santrifüjlenmeyen bitki ekstraktı ile hazırlanan FeNPs'den ($13,6\text{m}^2/\text{gr}$) daha yüksek olduğu, ancak gözeneklerin por hacmi ve por boyutunun santrifüjlenme sırasında gözeneklerin dolmasından dolayı yüksek miktarda azaldığı sonuçlarına ulaşılmıştır.

3.4.7. Uv-Vis Spektrofotometre Analizi

1:1 oranda hazırlanan demir çözeltisi/ santrifüjlenen atık çay (40 gr/L) ekstraktının nanopartikül çözeltisinin dalga boyu taraması Şekil 3.28 'de gösterilmiştir. Bu dalga boyu taraması, santrifüjlenmeden hazırlanan demir nanopartikülleri ile benzer dalga boyu pikleri vermiştir. Buradan hareketle oluşan piklerin ortamda kaplayıcı ajanların olması ve sıfır değerlikli demir oluşumunun gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

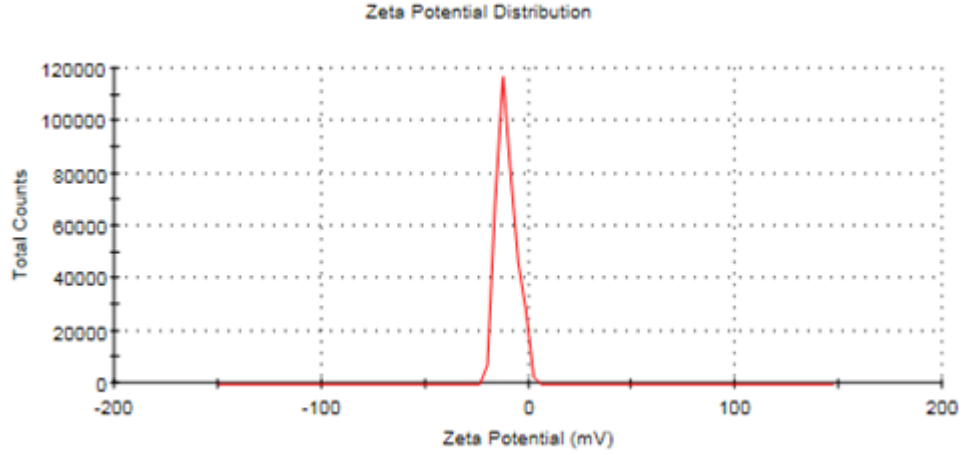


Şekil 3. 28. Sentezlenen FeNPs'nin UV Analizi

3.4.8. Zeta Potansiyel Analiz

Siyah çay bitki ekstraktı zeta potansiyel değeri -22 mV iken, nanopartikül oluşumunda zeta potansiyeli -10-12 mV arasında seyrettiği gözlemlenmiştir. Bitki ekstraktının santrifüjlenmesi sonucu sentezlenen nanopartikülde bu değer -10.5 mV olarak ölçülmüştür. (Şekil 3.29)

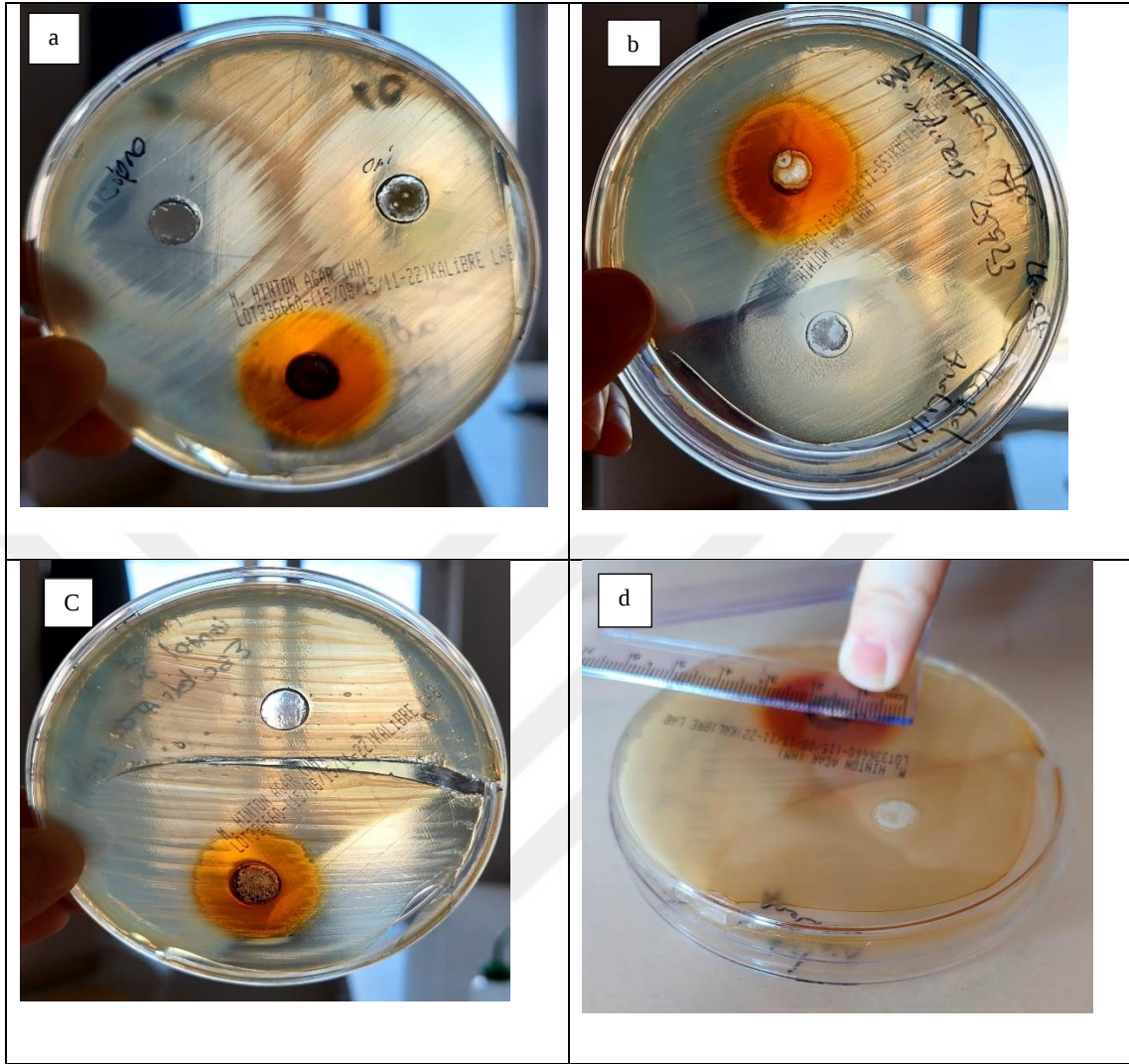
Siyah çay bitkisi ile sentezlenen nanopartikülün kolloid stabilizesi pH gibi etkilerle değişmediği ve kısmen kararlı yapıya sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3. 29. Sentezlenen demir oksit nanopartikül çözeltisinde kolloidlerin yapısı

3.4.9.Sentezlenen Demir Oksit Nanopartikülün Antibakteriyel Etkisi

Agar kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin seçilen gram negatif ve gram pozitif türlerine olan inhibisyon etkisi araştırıldı. FeNPs'in Gram negatif üzerine etkisi çalışmasında kontrol amacıyla kullanılan saf suda herhangi bir etki oluşmazken, demir nanopartiküllerinden kaynaklı 12 mm boyutunda inhibisyon zonu oluşmuştur. Gram pozitif üzerine etkisi çalışmasında kontrol amacıyla kullanılan oksitetrasiklin dihidrat, siprofloksasin, amoksisiline sırasıyla 21 mm, 25 mm, 25 mm inhibisyon zonları oluşmuştur. Gram pozitifler üzerinde demir oksit nanopartikül 15 mm inhibisyon zonu oluştuğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin gram negatif ve gram pozitifler bakteri grupları üzerinde yakın etkisi olmasına rağmen S.aureus bakterilerinde inhibisyon etkisinin E. Coli bakterilerine kıyasla fazla olduğu söylenilebilir.



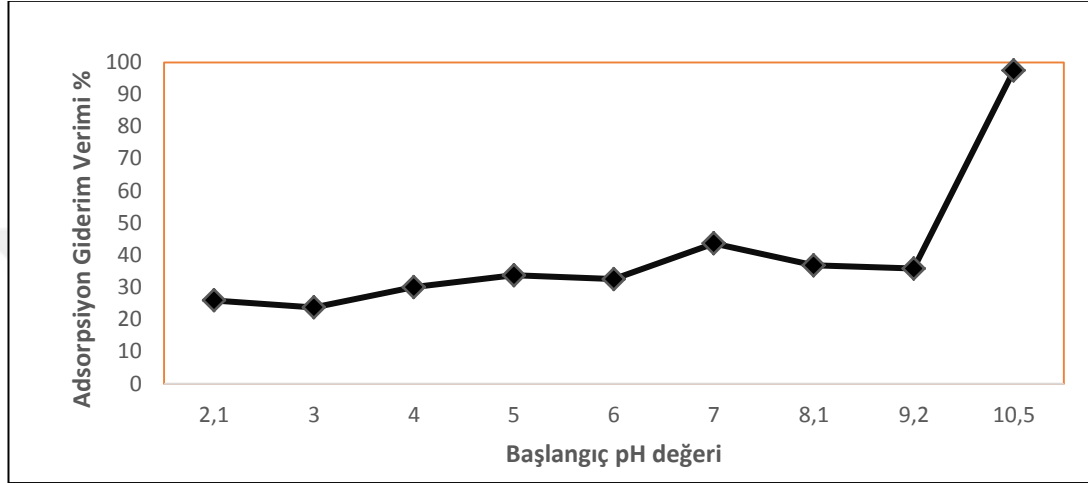
Şekil 3. 30. Sentezlenen FeNPs gram pozitif(a-b) / gram negatif (c) türler üzerindeki inhibisyon zonları ve zonların ölçümü(d)

3.5. Fizikokimyasal Parametreler

3.5.1. Sentetik Pb^{2+} İyonu içeren Atıksu Başlangıç pH Değerinin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

Atıksuların başlangıç pH değeri çöktürme, adsorpsiyon ve indirgenme mekanizmalarında hidroksil ve hidrojen iyonlarının adsorpsiyon prosesinde kirleticilerle rekabet ederek girişim etkisi oluşturdıklarından dolayı büyük önem teşkil etmektedir[29,11]. Dokuz farklı beher içerisine 15 mL'lik sentetik olarak hazırlanmış 5 mg/L'lik Pb^{2+} stok çözeltisi alınarak, her bir beher içerisine 1 g/L $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eklendikten sonra numunelerin kapağı kapatılarak shaker'da 60 dakika, 120 rpm'de karıştırılmıştır. Süre sonunda pompa yardımıyla 0.45 μm gözenek çaplı PVDF filtreden geçirilen

örnekler ağır metal ölçümleri için AAS cihazı ile analizi yapılmıştır. Yeşil sentezlenen demir oksit nanopartikül olan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ile adsorplanması için kullanılan sentetik atıksuyun pH değeri 0,01N NaOH ve 0,01N HNO_3 çözeltileri kullanılarak 2-10,5 aralığında değiştirilmesi ile pH değerinin kurşun giderim verimi üzerine olan etkisi Şekil 3.31’de verilmiştir.

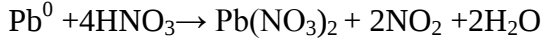
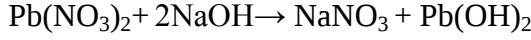


Şekil 3. 31. Atıksu başlangıç pH değerinin Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co= 5 mg/L, FeNPs dozu: 1 gr/L, t: 60 dak., V:120 rpm, T: oda sıcaklığı)

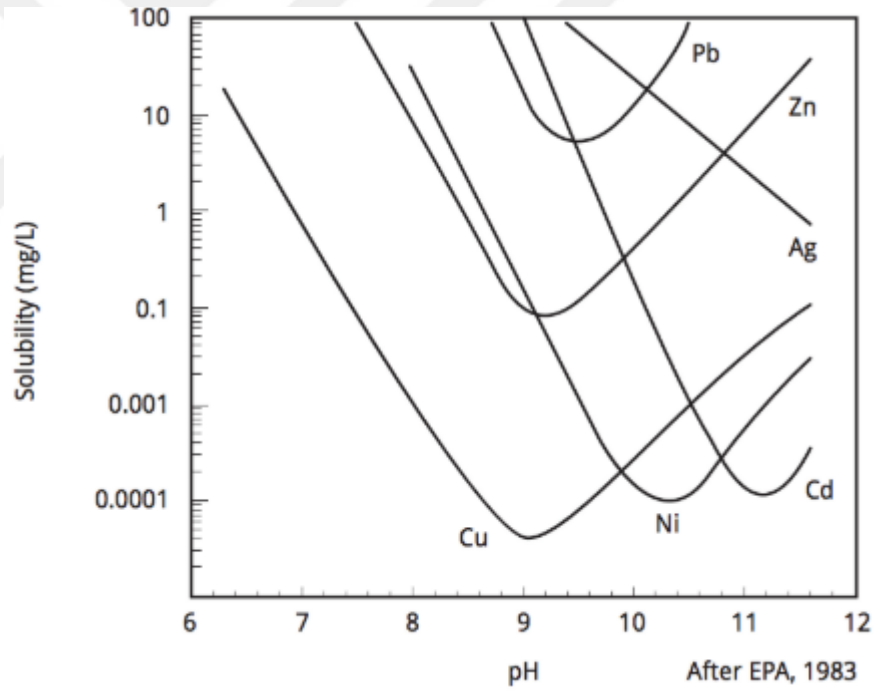
Çalışmada yüksek pH değerlerine sahip kurşun çözeltisinde giderim veriminin fazla olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan literatür çalışmada pH değerinin 6’dan büyük olması durumunda Pb^{2+} iyonları hidroksil ortamda çökeltme eğilimi göstererek $\text{Pb}(\text{OH})_2$ formuna dönüşmesi ile verime etki ettiği ifade edilmiştir [10,113]. Yüksek pH değerlerinde metal-ligand arasında elektrostatik çekim artmaktadır [114] dolayısıyla kurşun hidroksit çözeltisi minimum çözünürlüğe sahiptir olur ve buna bağlı olarak giderim verimini artmaktadır [115]. Metal oksitlerin pH ile çözünürlüğü grafiği Şekil 3. 32’de gösterilmiştir. Düşük pH aralıklarında H^+ iyonları, Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyon bölgeleri için yarış haline girerler ve adsorpsiyona inhibisyon etkisi oluşur. Böylece inhibisyon etkisi adsorpsiyon verimini azalmaktadır.[116]

Çalışmanın daha iyi anlaşılabilmesi için demir oksit nanopartiküller kurşun çözeltisine ilave edilmeksizin ayrı bir çalışma daha yürütülmüştür ve kurşun stok çözeltisinin başlangıç pH değerine 0,01N NaOH ve 0,01N HNO_3 çözeltileri kullanıldığında asit ilavesine bağlı olarak kurşun miktarının arttığı, baz ilave edilmesine bağlı olarak ise

kurşun miktarının çökelme ile azaldığı gözlemlenmiştir. Asit ve baz çözeltilerine bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Sentezlenen nanopartiküllerin adsorpsiyon amacıyla kullanılmasında ilave çöktürme prosesi oluşmaması amacıyla Sentetik kurşun çözeltisinin optimum başlangıç pH değeri 5 olarak uygun görülmüştür. Ancak asit baz çözeltilerinin ilavesine bağlı olarak çözeltideki etkileri de düşünülerek kendi pH değeri olan 5-5,5 aralığında çalışılmıştır. Kurşun içeren atıksuların adsorpsiyonu için uygun pH değerinin 5' olduğu literatür çalışmaları mevcuttur [114,117,118,119,120,116].

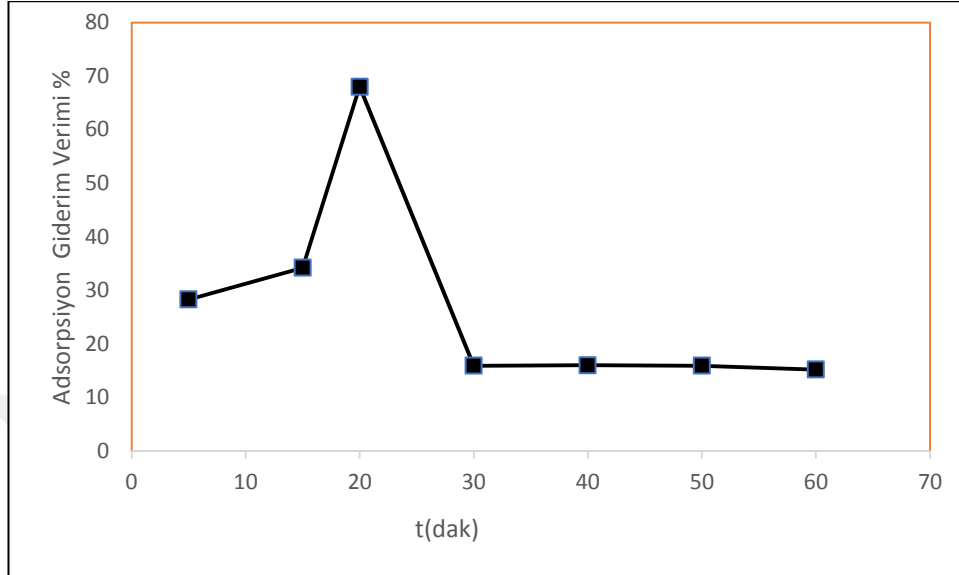


Şekil 3. 32. Metal hidroksitlerin çözünürlüğü. [115]

3.5.2. Temas Süresinin Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyonda temas süresi adsorbentin hızına ve yüzeyindeki miktarına etki etmektedir. Uygun pH 5 olarak seçildikten sonra başlangıç kurşun konsantrasyonu 10 mg/L olan 180 mL hacimdeki örneğe 1 gr/L $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dozlanarak shaker'da 120 rpm'de 5-10-15-20-30-40-50-60 dakikalara karşı numune alır ve numuneler pompa yardımıyla 0.45 μm gözenek çaplı PVDF filtreden geçirilen örnekler ağır metal ölçümleri için AAS cihazı

ile anlık ölçümü yapılmıştır. Zamana karşı kurşun adsorpsiyon verimi Şekil 3.33’de verilmiştir.



Şekil 3. 33. Atıksuda mevcut olan Pb^{2+} iyonlarının temas süresinin adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co= 10 mg/L, pH:5, FeNPs dozu: 1 gr/L, Karıştırma hızı:120 rpm, T: oda sıcaklığı)

İlk 5 dakikada alınan ölçümde nanopartiküllerden gelen ajanlardan kaynaklı olduğu düşünülen sarımtırak bir renk gözlemlenmiştir. Nanopartiküllerin ilavesi ile adsorpsiyon giderimi 20. dakikaya kadar attığı ancak bu süreden sonra karıştırmaya devam edilmesi durumunda adsorplanan kurşunun tekrar çözelti içerisine geri karıştığı yani desorpsiyon olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon 20. Dakikadan sonra doygunluğa erişmektedir. Dolayısıyla sentezlenen demir oksit nanopartiküllerde kurşun giderimi yapılabilmesi için optimum süre 20 dakika olarak seçilmiştir.

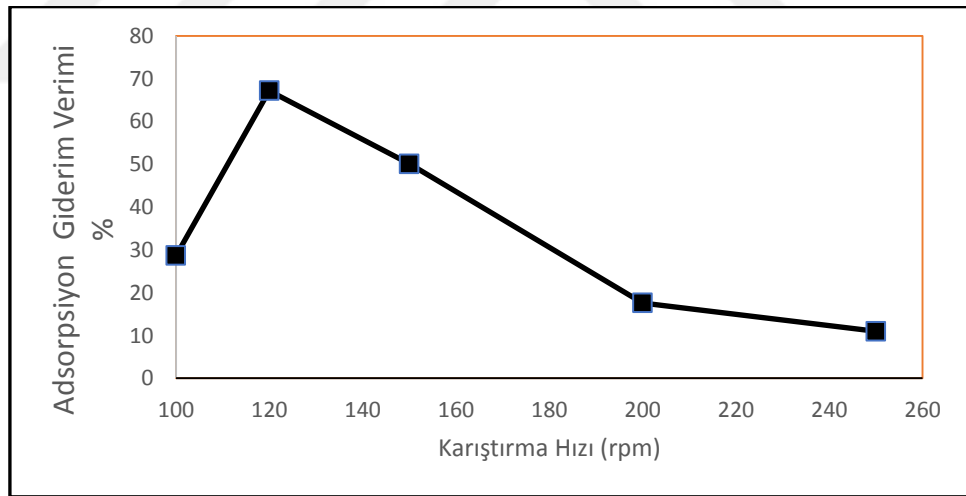
Prasad vd, [116] çalışmalarında köri ağacı ekstraktı ile grafen oksit/demir oksit nanokompoziti oluşturarak kurşun-II iyonlarının giderilmesi çalışması yürütmüşlerdir. Çalışmada 30 mg/L kurşun-II 30 dakikada giderim gerçekleşirken 80 dakikada kademeli olarak dengeye ulaştığını saptamışlardır.

Lingamdinne vd,[120] çalışmalarında mandalina yaprakları ile Fe-II ve Fe-III çözeltilerinin karışımı ile demir oksit nanopartiküllerini sentezlemiş ve kurşun-II iyonlarının giderilmesinde kullanmışlardır. Çalışmada sentezlenen demir oksit nanopartiküllerinin 0,6 g/L doz ile 10 ve 20 ppm konsantrasyona sahip kurşun

iyonlarına ilavesi sonucunda optimum giderim verimine 90 dakikada ulaşıldığı ve bu dakikadan itibaren doygunluğa erişildiği ifade edilmiştir.

3.5.3. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi

Karıştırma hızı, bir katı sınır yüzeyinde toplanan kirleticilerin adsorplanma hızını etkilemektedir. Dolayısıyla yüksek miktarda adsorpsiyonun oluşması için en iyi karıştırma hızının belirlenmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon gideriminde optimum pH ve süre belirlendikten sonra karıştırma hızının adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 1 gr/L γ -Fe₂O₃ adsorban başlangıç kurşun konsantrasyonu 10 mg/L'ye dozlanarak shakerda farklı karıştırma hızları olan 100-120-150-200-250 rpm'de karıştırılan numuneler pompa yardımıyla 0.45 μ m gözenek çaplı PVDF filtreden geçirilen örnekler ağır metal ölçümleri için AAS cihazı ile anlık ölçümü yapılarak değerlendirilmiştir. Karıştırma hızının adsorpsiyon verimine etkisi Şekil 3.34'de verilmiştir.



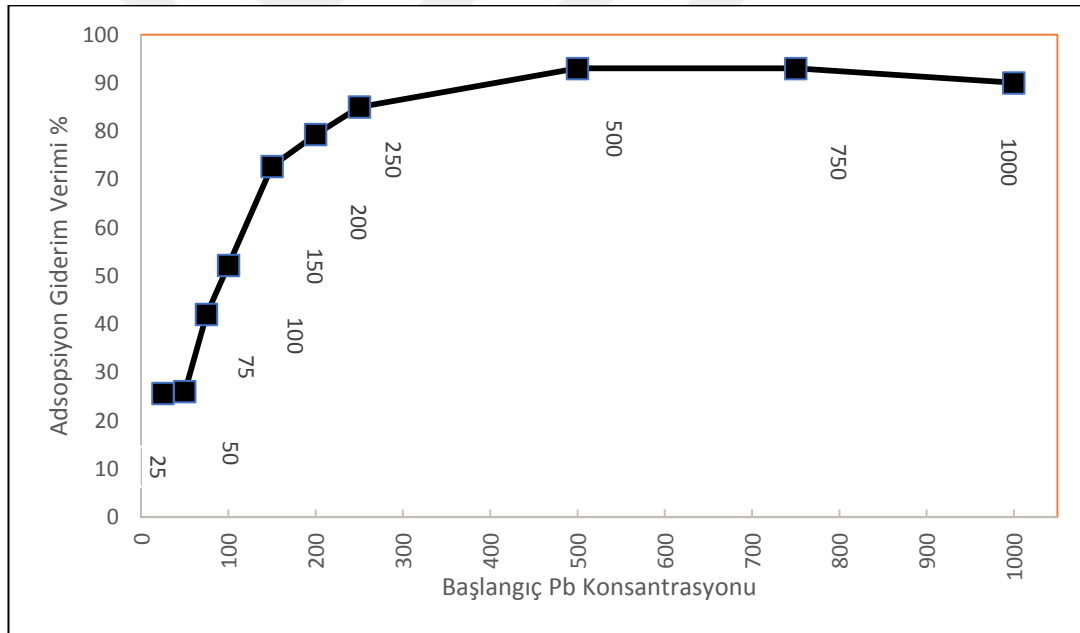
Şekil 3. 34. Karıştırma Hızının Pb²⁺ iyonlarının adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co= 10 mg/L, pH:5 ,FeNPs dozu: 1 gr/L, T: oda sıcaklığı)

Karıştırma hızının çok yavaş olması ve hızlı olması durumunda adsorpsiyon veriminin düşük olduğu saptanmıştır. Yavaş hızla karıştırıldığında adsorban olarak kullanılan demir oksit nanopartiküllere kurşunun teması ya da tutulması zorlaşırken, yüksek hızla karıştırıldığında ise demir oksit nanopartiküllere tutulan kurşun miktarının desorpsiyonu oluşmuş olabilir.

Kurşun-II'nin adsorpsiyon ile giderilmesinde 100 rpm [115], 120 rpm [8], 200 rpm [116], 250 rpm [121] gibi karıştırma hızları literatürde kullanılmıştır.

3.5.4. Başlangıç Pb^{2+} İyon Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi

Başlangıç kirletici konsantrasyonu ortamdaki çözünen madde miktarını değiştirmektedir ve bu durumda adsorpsiyon hızına etki etmektedir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında stok kurşun çözeltileri hazırlanarak 15 mL'lik erlenlere alınmıştır. Diğer değişkenler sabit tutularak (pH 5, FeNPs dozu 1 gr/L, t: 20 dakika, karıştırma hızı: 120 rpm) deneysel çalışma yürütülmüştür ve numuneler pompa yardımıyla 0.45 μm gözenek çaplı PVDF filtreden geçirilen örnekler ağır metal ölçümleri için AAS cihazı ile anlık ölçümü yapılmıştır.

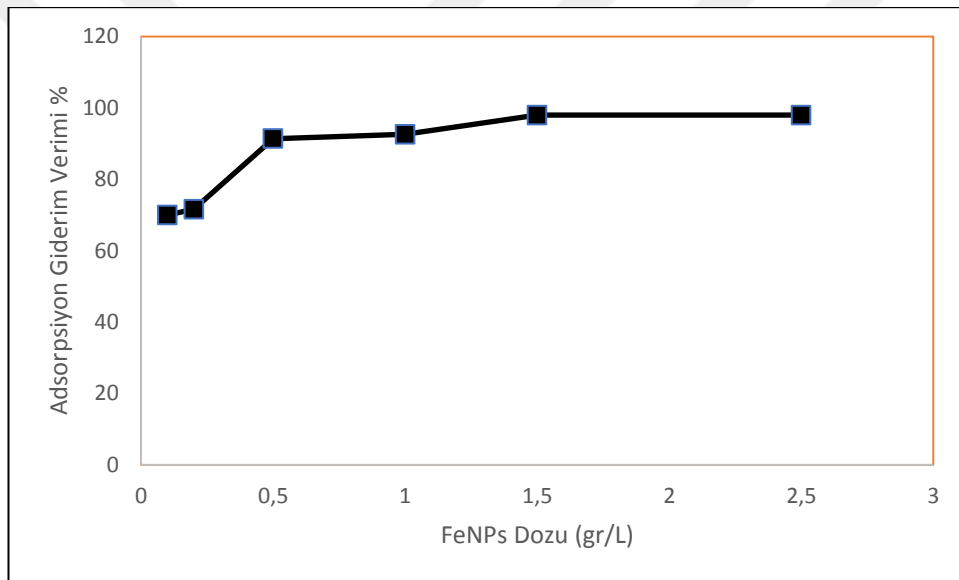


Şekil 3. 35. Başlangıç Pb^{2+} iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (FeNPs dozu: 1 gr/L, pH:5 , Karıştırma hızı:120 rpm, T: oda sıcaklığı)

Çalışmada düşük konsantrasyonlarda giderim veriminin düştüğü ancak yüksek konsantrasyonlarda verimin daha iyi olduğu saptanmıştır. Çalışmada 500 mg/L ve 750 mg/L' de giderim verimleri aynı çıkmıştır. Ancak daha düşük kurşun çıkış konsantrasyonu baz alınarak 500 mg/L'lik başlangıç kurşun çözeltisi seçilmiştir.

3.5.5. Başlangıç FeNPs Dozunun Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi

Absorban miktarının artması durumu adsorbanın yüzey alanını etkilemesi sebebiyle önem teşkil etmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L olan kurşun stok çözeltisi 5 farklı erlene 15 mL alınarak γ -Fe₂O₃ adsorban farklı dozlarda (0,1-0,2-0,5-1-1,5-2,5 gr/L) diğer değişkenlerin sabit tutulduğu (pH 5, FeNPs dozu 1 gr/L, t: 20 dakika, karıştırma hızı: 120 rpm) deneysel çalışma yürütülmüştür ve numuneler pompa yardımıyla 0.45 µm gözenek çaplı PVDF filtreden geçirilen örnekler ağır metal ölçümleri için AAS cihazı ile anlık ölçümü yapılmıştır.

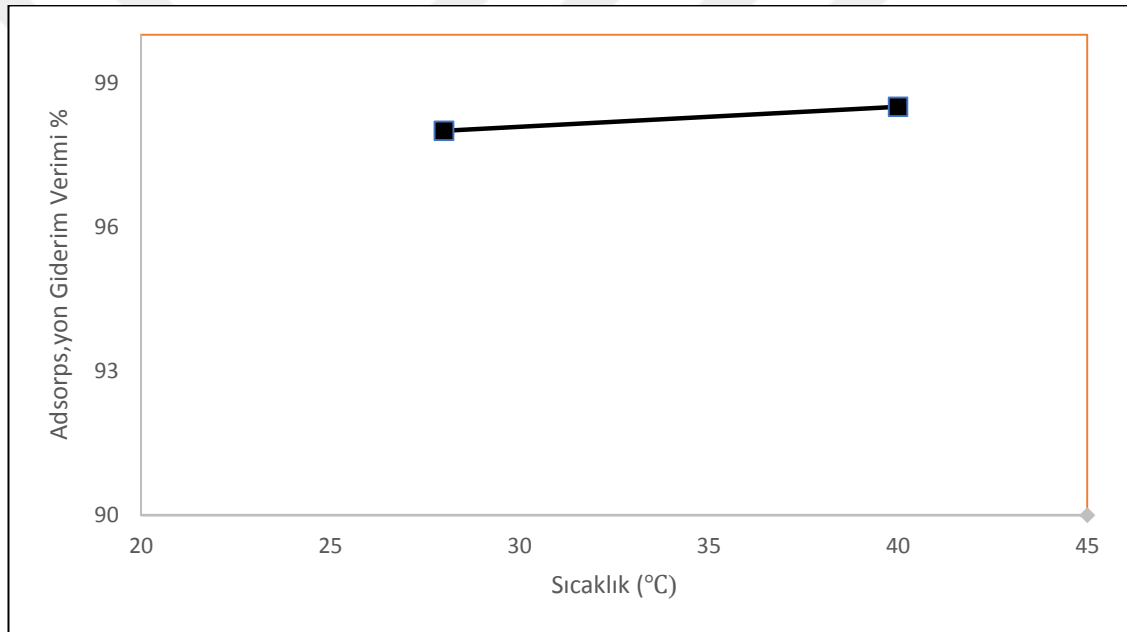


Şekil 3. 36. Başlangıç FeNPs Dozunun adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co: 500 mg/L, pH:5 , Karıştırma hızı:120 rpm, T: oda sıcaklığı)

Deneysel çalışmada 0,1 gr/L ve 0,2 gr/L demir oksit nanopartikülünün miktarı ile kurşun konsantrasyonunun 130 mg/L üzerinde olduğu ve bu miktarın yetersiz kaldığı gözlemlenmiştir. Ancak 0,5 gr/L adsorban kullanımı ile 50 mg/L kurşun konsantrasyonu altına düştüğü görülmüştür. Çıkış kurşun konsantrasyonu açısından değerlendirildiğinde 1,5 ve 2,5 gr/L dozlamalarda Çıkış kurşun konsantrasyonu 9 mg/L'a kadar düştüğü ve doz miktarı açısından iki doz arasında çıkış konsantrasyonu bakıldığında çok fazla fark bulunmaması sebebiyle 1,5 gr/L seçilmiştir.

3.5.6. Başlangıç Sıcaklığının Adsorpsiyon Giderimi Üzerine Etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde sıcaklık adsorpsiyon hızını etkileyerek tepkimeleri hakkında bilgi vermektedir. Sıcaklık artışı ile katı/sıvı yüzey alanında adsorpsiyonun arttığı endotermik tepkime, sıcaklık artışı ile katı/sıvı yüzey alanında adsorpsiyonun azaldığı tepkimeler ise ekzotermiktir[122] . Adsorpsiyon verimini etkileyen tüm parametrelerden uygun olanlar seçilir. Böylece 1,5 g/L adsorban dozu, 500 mg/L başlangıç kurşun çözeltisi, pH 5 ve karıştırma hızının 120 rpm’de farklı sıcaklıklar baz alınarak 30°C ve 40°C ‘de deneyler tekrarlanmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyon verimine olan etkisi çalışmasından elde edilen bulgular Şekil 3. 37’de gösterilmiştir.



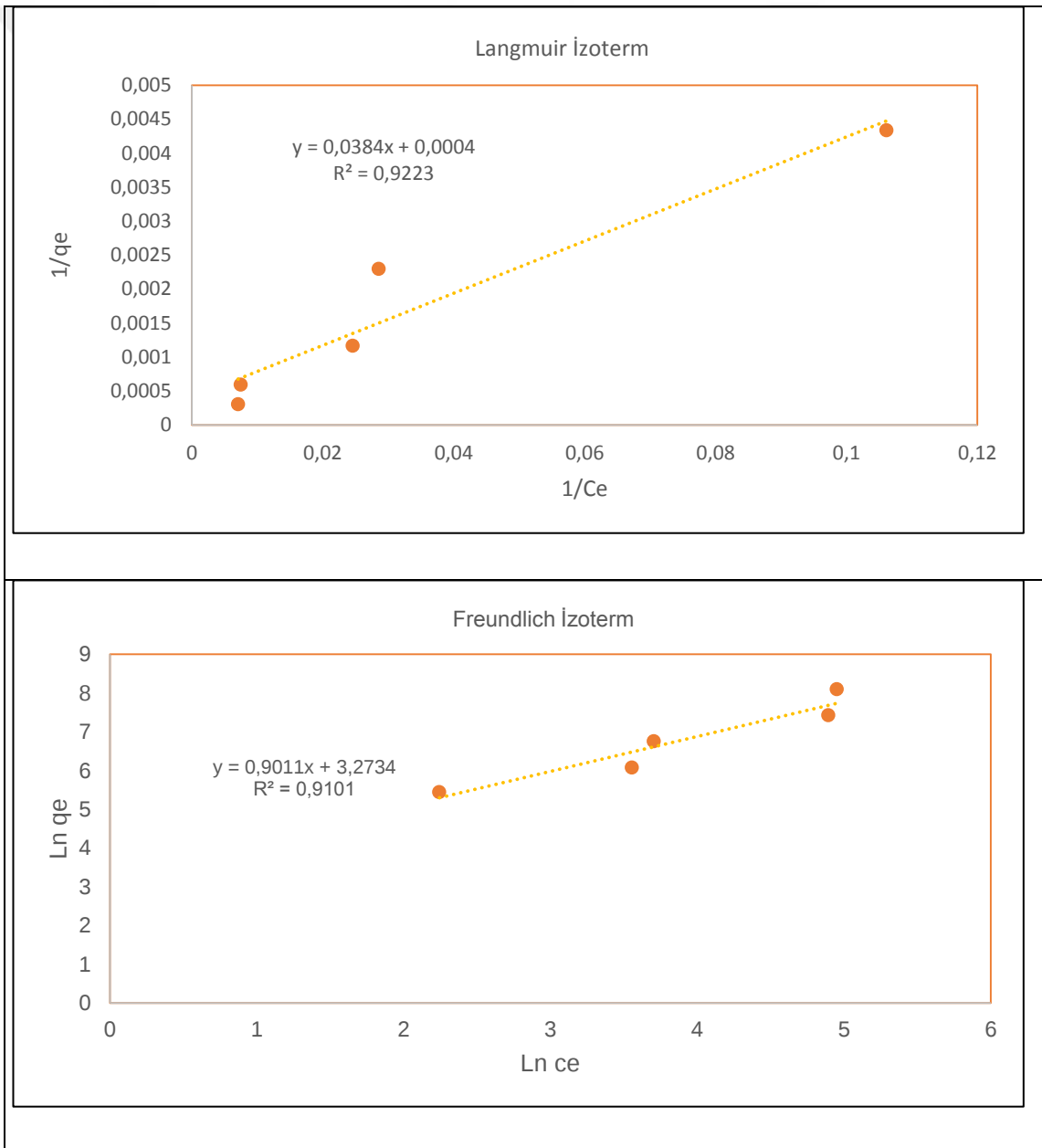
Şekil 3. 37. Başlangıç Sıcaklığının adsorpsiyon giderim verimi üzerindeki etkisi (Co: 500 mg/L, FeNPs dozu: 1,5 gr/L, pH:5, Karıştırma hızı:120 rpm)

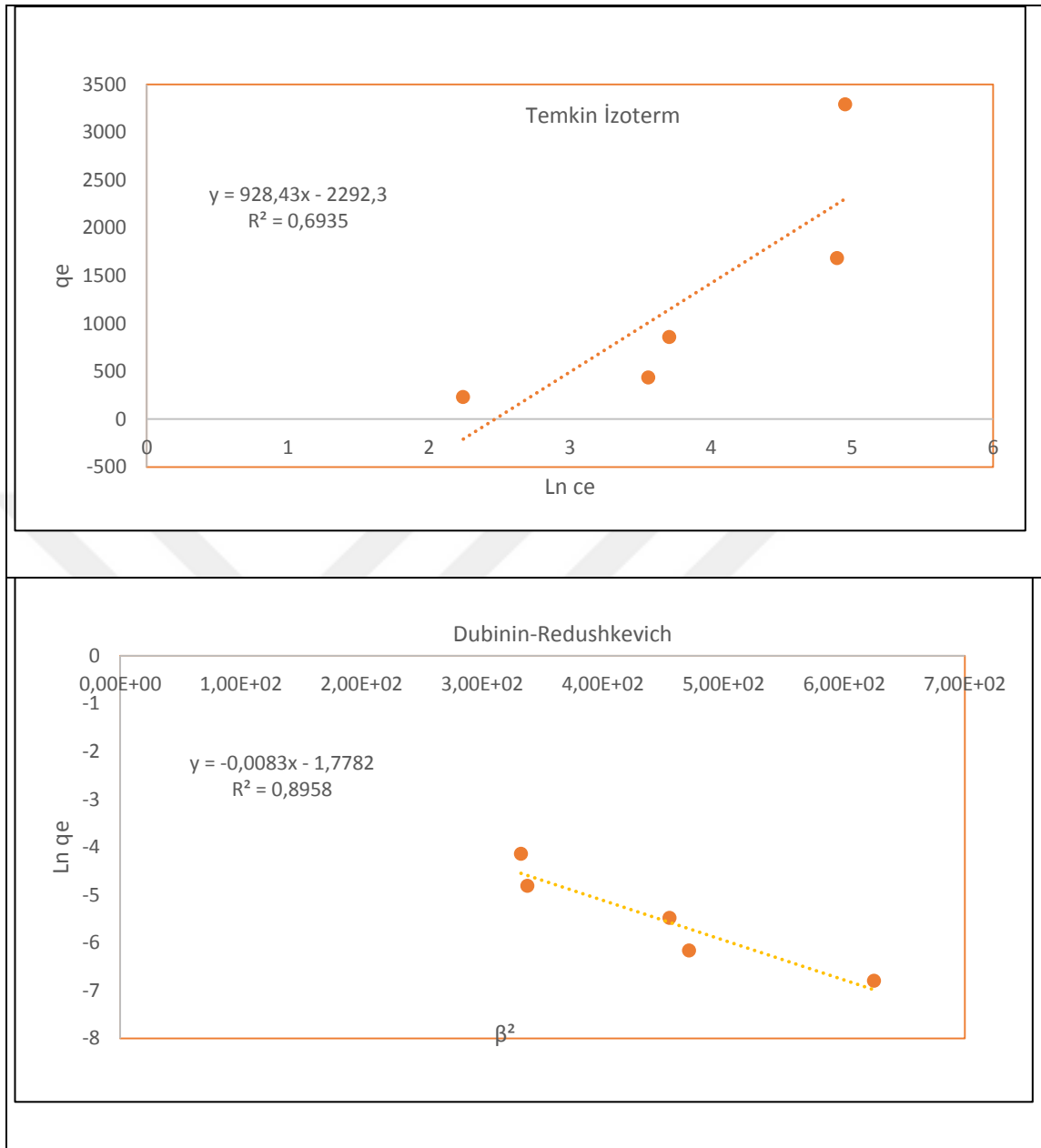
Çalışmada elde edilen verilere bağlı olarak sıcaklığın artması ile giderim veriminin yavaş bir şekilde arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Sıcaklık ile metallerin genleşmesine bağlı olarak yüzey alanları artmaktadır ve bitkiden gelen ajanlar su içerisinde daha fazla çözünerek, adsorban yüzeyinde de aktif bölgeler oluşabilir[123]. Dolayısıyla sıcaklığın artması sonucunda adsorpsiyon veriminin de artması durumu endotermik yani dışarıdan ısıtılan bir türdür.

3.6. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri ve Kinetik Modelleme

3.6.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Bu çalışmada atık çay posası ekstraktının santrifüjlenmesi sonrasında 1:1 oranda demir çözeltisi ile karıştırılmasıyla elde edilen demir oksit nanopartiküller ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kurşun içeren sentetik atıksularda kullanılması durumunda kurşun giderimi üzerine etki eden parametreler incelenmiştir ve kurşunun adsorpsiyon ile giderilmesinde Lagmuir İzoterm, Freundlich İzoterm, Temkin İzoterm, Dubinin-Redushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri araştırılmıştır. (Şekil 3.38)





Şekil 3. 38. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait adsorpsiyon grafikleri (pH: 5, başlangıç konsantrasyonu: 500 mg/L, T: 27,7°C)

Tablo 3. 9. Atıkçay posası kullanılarak sentezlenen demir oksit nanopartiküller ile Pb²⁺ iyonlarının giderilmesinde Lagmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Redushkevich izoterm sabitleri (27-30°C)

Kurşun İzoterm katsayıları	Langmuir İzoterm		Freundlich İzoterm	
	bL(L/mg)	qm,L(mg/g)	Kf	n
	0,0104	2500	26,401	1,11
	Temkin İzoterm		Dubinin-Redushkevich İzoterm	
	Kte (L/g)	bTe (kj. k/mol)	qD-R (mg/ gr)	βD-R
	11,81	928,43	0,169	0,0083

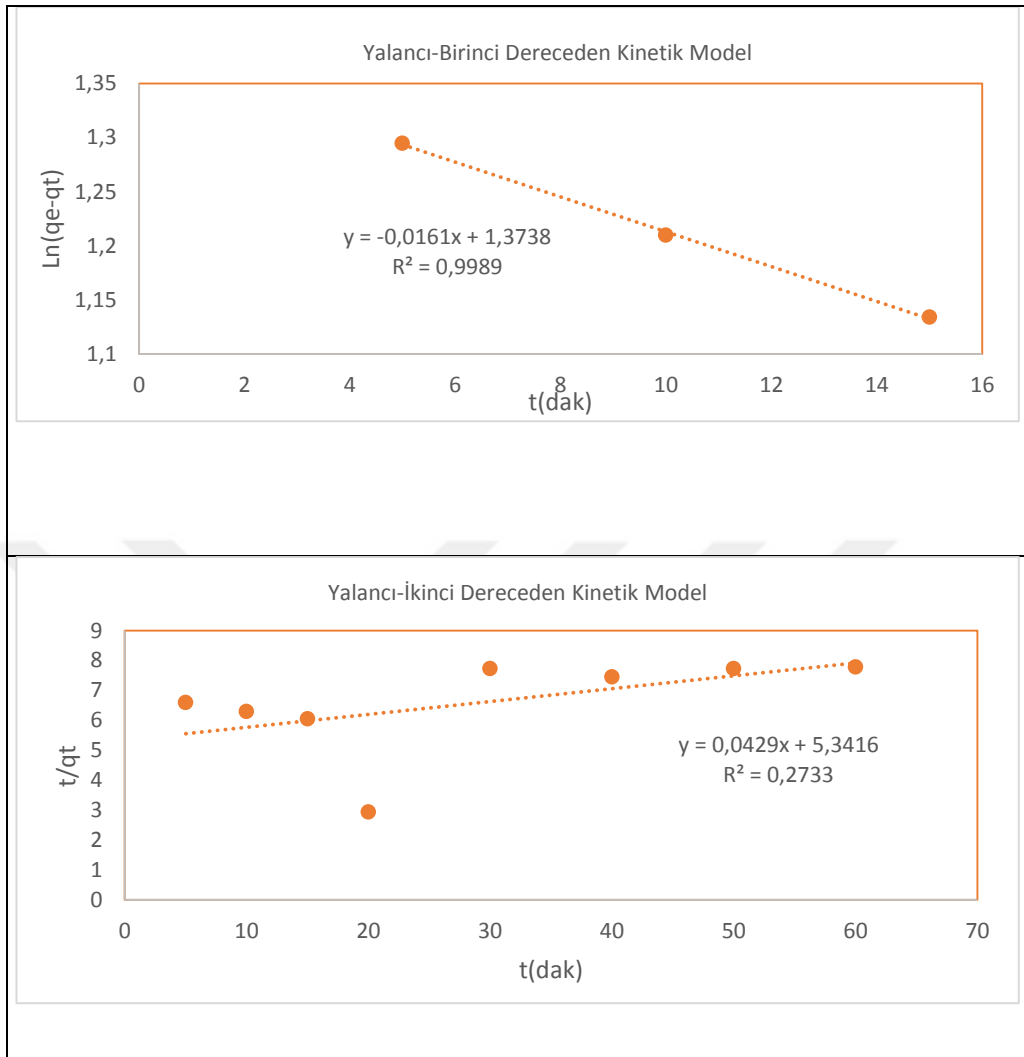
Tablo 3. 10. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait istatistiksel analizler

Kurşunun adsorpsiyon giderimi için izotermelere ait istatistiksel analizler	Langmuir İzoterm $R^2=0,9223$		Freundlich İzoterm $R^2=0,9101$	
	RMSE	ARE	RMSE	ARE
	1069	1727	700	1695
	Temkin İzoterm $R^2=0,6935$		Dubinin-Redushkevich İzoterm $R^2=0,8958$	
	RMSE	ARE	RMSE	ARE
	8664	6754	1812	2160

Adsorpsiyon modellerine ait grafikler ve istatistiksel hesaplamalardan ARE, RMSE değerleri incelendiğinde sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin adsorpsiyon modellerinden Freundlich izoterm modeline uyduğu söylenilebilir. Bu adsorpsiyon modeli adsorban yüzeyinin heterojen olarak dağıldığını yani adsorban yüzey alanında homojen dağılmadığını göstermektedir[71]. Yukarıdaki grafiklerden elde edilen izoterm katsayıları Tablo 3.10'da verilmiştir. Freundlich izoterm modelinde adsorpsiyon yoğunluğu olarak belirtilen n değeri, 1'den küçük ise adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleşirken, 1'den büyük olduğu durumda ise adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleşmektedir [69, 124]. Çalışma izotermine $1,11 \geq 1$ olduğundan dolayı adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleştiği ve yüzey yoğunluğunun heterojen olduğu söylenilebilir.

3.6.2. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

Çalışmada Pb^{2+} iyonlarının sentezlenen demir oksit nanopartiküller tarafından adsorplanmasının reaksiyon kinetiğine ait grafikler Şekil 3.39'da verilmiştir. Kinetiğe ait hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri olan k_1 ve k_2 Tablo 3.11 'de verilmiştir.



Şekil 3. 39. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait kinetik hız grafiği (pH: 5, FeNPs dozu: 1 gr/L, başlangıç konsantrasyonu: 10 mg/L, T: 27,9°C)

Grafikten elde edilen verilere göre adsorpsiyon yalancı birinci derece kinetik modele göre gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Burada adsorpsiyonun adsorpsiyon por sayısına orantılı bir şekilde gerçekleştiği söylenilebilir[70] .

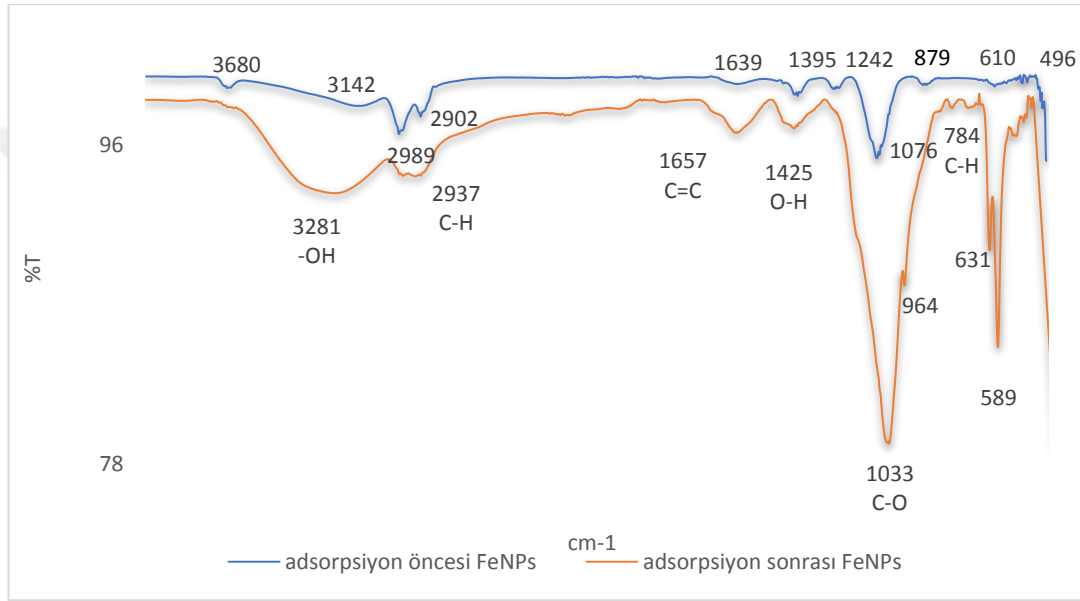
Tablo 3. 11. Reaksiyon Kinetiğine ait katsayılar

Yalancı-Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği $R^2=0,9989$	
k_1	q_e
-0,0161	4
Yalancı-İkinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği $R^2=0,2733$	
k_2	q_e
0,008	23,3

3.7. Giderim Mekanizması Analiz Yöntemleri

3.7.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) Analizi

Adsorban olarak kullanılan demir oksit nanopartikül çözeltisinin kurşun-II adsorpsiyonu öncesi FTIR analizi ve demir oksit nanopartiküllerin kurşun-II adsorpsiyonu sonrası spektrumları Şekil 3.40'ta gösterilmiştir.



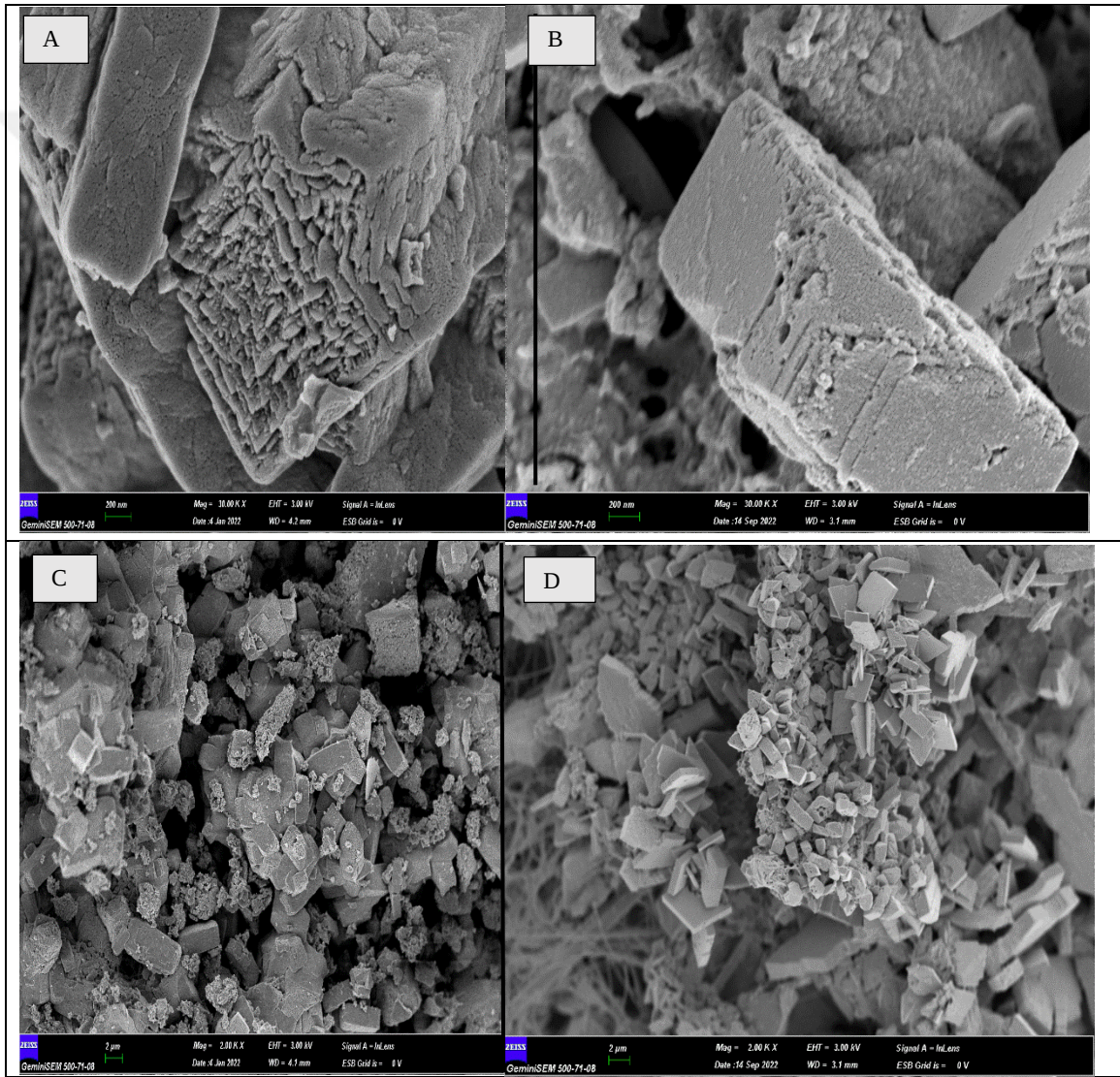
Şekil 3. 40. Santrifüjlenen Bitki ekstraktı kullanılarak sentezlenen FeNPs'in kurşun giderimine ait kinetik hız grafiği (pH: 5, FeNPs dozu:1 gr/L, başlangıç konsantrasyonu: 500 mg/L, T: 27,9°C)

Elde edilen bulgulara göre adsorpsiyon öncesi ve sonrası benzer FTIR spektruma rastlanmıştır. Ancak adsorpsiyon sonrasında güçlü OH sinyalinin ($3700-3100\text{ cm}^{-1}$) ya da Fe-O-O bandının bitkiden gelen karboksil grubu ($2500-3600\text{ cm}^{-1}$) kaplayıcı ajanlarla çevrelenerek spektrum oluşturmadığı gözlemlenmiştir. 964 cm^{-1} 'de oluşan sinyal demir oksit nanopartiküllerin iç yüzeylerinde adsorplanan sülfat gruplarını olduğunu göstermektedir [125]. 631 cm^{-1} 'de gözlemlenen sinyal Fe-O bantları yani sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin varlığından kaynaklanırken [126], 589 cm^{-1} 'de gözlemlenen sinyal ise Fe-O-Fe bandından dolayı oluşmaktadır. [127]. Adsorban olarak kullanılan demir oksit nanopartiküllerin yüzeyinde kurşunun tutulması ile 3142 cm^{-1} , 2989 cm^{-1} , 2902 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} , 1076 cm^{-1} , 879 cm^{-1} , 610 cm^{-1} , 496 cm^{-1} spektrum FTIR bantlarının 3281 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} , 1657 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} ,

1033 cm^{-1} , 964,631 cm^{-1} , 589 cm^{-1} bantlarına kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum Pb^{2+} iyonlarının yüzeyde mevcut olan bağlar ile yeni formlar oluşturduğunu göstermektedir.

Bajgai vd, çalışmasında biyosorbent olarak pirinç nişastası kullanılmıştır ve biyosorbent yüzeyi üzerinde kurşunun tutulması ile FTIR spekturum bantlarında kaymalar olduğunu ifade etmiştir[128].

3.7.2. FESEM(Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

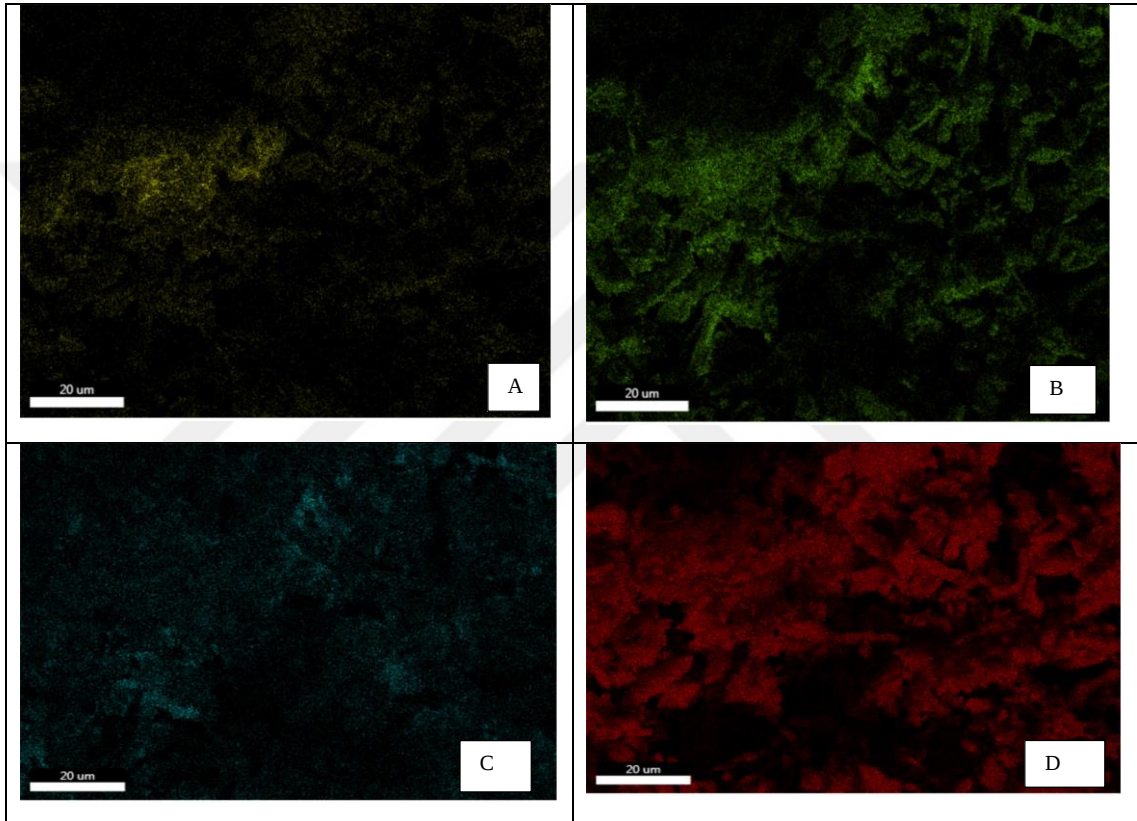


Şekil 3. 41. FESEM görüntüsü –200 nm boyuttaki FeNPs (a)adsorpsiyon öncesi ve (b) adsorpsiyon sonrası görüntüsü, 2μm boyuttaki FeNPs (c) adsorpsiyon öncesi ve (d) adsorpsiyon sonrası morfolojik görüntüsü

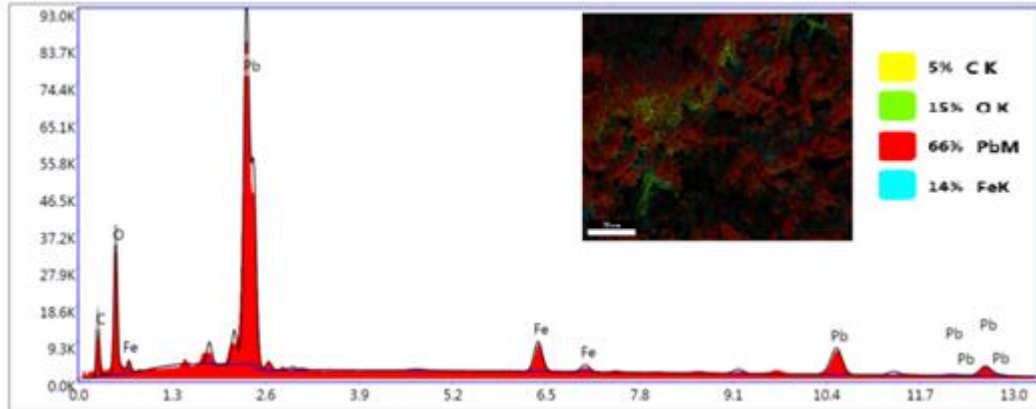
Elde edilen bulgulara göre kurşun iyonlarının demir oksit nanopartikül yüzeyinde tutulmasından kaynaklı bazı morfolojik yapılarında değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir.

3.7.3. EDX - Metal Haritalama Analizi

Sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin Pb^{2+} iyonlarının giderilmesi sonrasında pompa yardımıyla $0.45\ \mu m$ gözenek çaplı PVDF filtreden geçirilen örnekte filtrede tutulan nanopartiküller EDX metal haritalama analizine tabi tutulmuştur. Analiz sonucunda elementlerin haritalama yüzdeleri ve elementlerin renk skalaları Şekil 3.43 ve Şekil 3.42 'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 42. EDX Analizin ağır metallerin $20\ \mu m$ boyuttaki elementel haritalama sonucu
(a) Karbon haritalama (b) Oksijen haritalama (c) Demir haritalama (d) Kurşun haritalama

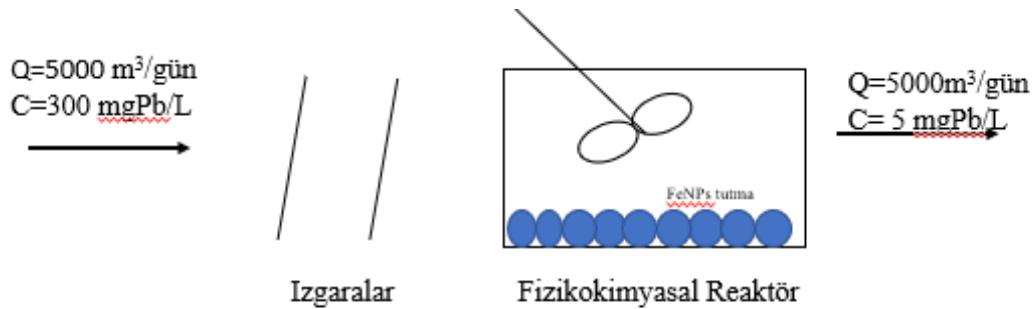


Şekil 3. 43. EDX Analizinde seçilen elementlerin haritalama yüzdeleri

Elde edilen verilere göre kurşunun demir oksit nanopartiküllerin yüzeyinde iyi bir şekilde tutulduğu saptanmıştır. Bu haritalama yöntemi yüzeydeki tutulma hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen nanopartikülün $16,1 \text{ m}^2/\text{gr}$ yüzey alanı ve 27.3612 Å por boyutu olması sebebiyle kurşunun FeNPs'lerin iç ve dış yüzeyinde adsorpsiyon mekanizması gerçekleştiği söylenilebilir.

3.8 Örnek Uygulama

Sentezlenen sürdürülebilir demir oksit nanopartiküllerin en iyi fizikokimyasal koşullar altında gerçek ölçekli bir tesiste yapılabilecek arıtım akım şeması oluşturulmuştur ve günlük olarak ne kadar adsorban kullanılacağı hesaplanmıştır. Atıksu verilerine ait kabuller ve tasarım kriterleri Tablo 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3. 44. Akım Şeması

Tablo 3. 12. Örnek uygulama için seçilen atıksu özellikleri ve tasarım kriterleri

Atıksu örneğine ait veriler	
$Q_{\text{kağıt}}=3000-10000 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ [129]	$5000 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ seçildi
Giriş $C_{\text{Pb}}= 200-500 \text{ mg L}^{-1}$ [9]	300 mg L^{-1} seçildi.
Çıkış $C_{\text{Pb}}= 5 \text{ mg L}^{-1}$	
Karıştırıcı ünitesi için tasarım kriterleri	
Hız gradyanı(G)= $10-100 \text{ sn}^{-1}$	50 sn^{-1} seçildi
Bekletme süresi= 15-45 dakika	Optimum süre baz alındı=20 dakika
Campt sayısı, $G \times t= 10^4-10^5$	$G \times t=50 \times 20 \times 60=6 \times 10^4$ (Uygun)
$L/w=5-20-\infty$	$L/W=5$ seçildi
$Cd=1,2-1,5-1,9$	$Cd=1,2$ seçildi
Karıştırıcı tipi	Mekanik pedallı karıştırıcı
Motor seçimi	Elektriksel ve mekanik kayıplar olması neticesinde %75 olarak seçilmiştir.
Pedalların suya nazaran izafi hızları $V_r=0,5-0,7 \text{ m sn}^{-1}$	$0,6 \text{ m sn}^{-1}$ seçildi.
Minimum su derinliği	=3,5 m

$$Q = \frac{5000 \text{ m}^3}{\text{gün}} \times \frac{1 \text{ gün}}{86400 \text{ sn}} = 0,0578 \frac{\text{m}^3}{\text{sn}}$$

$$V = Q \times t = 0,0578 \frac{\text{m}^3}{\text{sn}} \times 20 \text{ dakika} \times \frac{60 \text{ sn}}{1 \text{ dakika}} = 69,36 \text{ m}^3$$

$$V = A \times H = 69,36 \text{ m}^3 = A \times 3,5 \Rightarrow A = 19,82 \text{ m}^2$$

$$A = a^2 = 19,82 \Rightarrow a = 4,45 \text{ m}$$

$$P = G^2 \times \mu \times V = 50^2 \times 0,00086 \times 69,36 \text{ m}^3 = 149,12 \text{ watt}$$

$$P_{\text{gerçek}} = 149,12 \text{ watt} \times 0,75 = 111,84 \text{ watt} \cong 112 \text{ watt}$$

$$\frac{L}{W} = 5 \Rightarrow Cd = 1,2$$

$$A_p = \frac{2 \times N}{Cd \times \mu \times V_r^3} = \frac{2 \times 112 \text{ watt}}{1,2 \times 995,8 \times 0,6^3} = 0,868 \text{ m}^2$$

$$A_{P2adet} = \frac{0,868 \text{ m}^2}{2 \text{ pedal}} = 0,434 \text{ m}^2$$

$$0,434 = W \times L = W \times 5 \times W \Rightarrow W = 0,295 \cong 0,3$$

$$L = 5 \times W \Rightarrow 5 \times 0,3 = 1,5$$

$$A_{\text{gerçek}} = 0,3 \times 1,5 = 0,45 m^2$$

$$A_{T_{\text{gerçek}}} = 0,45 \times 2 = 0,9 m$$

$$A_p \leq A \times 0,20$$

$$0,9 m^2 \leq 19,82 \times 0,20$$

$$0,9 \leq 3,9 (\text{uygun})$$

$$\ln qe = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln Ce$$

$$\ln \left(\frac{X}{M} \right) = \ln 26,401 + \frac{1}{1,11} \ln 5$$

$$X = \frac{(300-5)mg}{L} \times \frac{5000m^3}{gün} \times \frac{1000L}{1m^3} \times \frac{1kg}{10^6 mg} = 1475 \frac{kg}{gün}$$

$$\ln \left(\frac{1475}{M} \right) = \ln 26,401 + \frac{1}{1,11} \ln 5 \Rightarrow M = 13,1 \frac{kg}{gün}$$

3. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

- Atık çay posası ekstraktı 1:1 oranda demir sülfat çözeltisi ile karıştırılarak demir oksit nanopartiküller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir ve nanopartiküllerin karakterizasyonu için FESEM, DLS, FTIR, EDX, XRD, BET, Uv-vis Spektrofotometre, Zeta potansiyeli ve sınıf yük analiz yapılmıştır. Analizler sonucunda nanopartiküllerin şeklinin küp, yüzde sayı ortalama hidrodinamik çapı 462 nm'de türünün demir oksit formu olarak bilinen maghemit (γ -Fe₂O₃) ve yüzey alan demir tozlarına oranla 15,1 kat daha fazla yüzey alanına sahip olduğu ve kolloidlerin stabilitesinin -11,7 mV yani nispeten orta kararlı yapıda olduğu saptanmıştır. DLS ve zeta potansiyel analizlerinde nanopartiküller bozulduğundan dolayı sonikasyon işlemine tabi tutulmadan ölçülmüştür.
- Zeta potansiyelinin artırılması amacıyla bitki ekstraktının pH değeri değiştirilerek 1:1 oranda demir sülfat çözeltisi ile karıştırılarak tekrar sentezlendiğinde bitki ekstraktının pH değerinin sentezlenme sürecinde önemli olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada ekstrakt pH değerinin kolloid stabilitesini, kolloidlerin çözelti içerisinde dağılımlarını, renk dönüşümlerini etkilediği ortaya çıkmıştır. Kuvvetli Asidik şartlarda (pH 2'de) kolloid stabilitesinin düşük olduğu diğer şartlarda (5-8-11) ise nanopartikülün orta stabiliteye sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca pH değerinin artması ile çözelti içerisinde kolloidlerin dağılımın homojenleştiği gözlemlenmiştir.
- Zeta potansiyelinin iyileştirilememesi sonucunda bitki ekstraktının DLS ve zeta potansiyel analizi yapılarak değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda tekrarlanabilirliğin ve kolloidlerin stabilitesinin düşük, ayrıca çökelmelerin olduğu saptanmıştır. Bu sebepten dolayı bitki ekstraktı sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur ve tekrarlanabilirliğinin mümkün olduğu zeta potansiyelin kararlı

- yapıda olduğu ayrıca çökelmelerin/ yapışmaların iyileştirildiği gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda bitki ekstaktının büyük organik maddelerinin uzaklaştırılması gerektiği düşünülerek santrifüj işlemine tabi tutulmuştur.
- Santrifüj işlemine tabi tutulan atık çay posası ekstraktı 1:1 oranda demir sülfat çözeltisi ile karıştırılarak demir oksit nanopartiküller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir ve nanopartiküllerin karakterizasyonu için FESEM, DLS, FTIR, EDX, XRD, BET, Uv-vis Spektrofotometre, Zeta potansiyeli analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda nanopartiküllerin şeklinin dikdörtgen-küp, yüzde sayı ortalama hidrodinamik çapı 476,1 nm olarak arttığı, türünün demir oksit formu olarak bilinen maghemit (γ -Fe₂O₃) ve yüzey alanı demir tozlarına oranla 17,9 daha fazla yüzey alanına sahip olduğu ve kolloidlerin stabilitesinin-10.5 mV yani nispeten orta kararlı yapıda olduğu saptanmıştır. DLS ve zeta potansiyel analizlerinde nanopartiküller sonikasyon işlemine tabi tutularak ölçüldüğünde bozulmadığı tespit edilmiştir.
- Çalışmalar sonucunda zeta potansiyeli iyileştirilememiştir. Atık bir ürün olan atık çay posasında indirgeyici ajanların olduğu ancak kaplayıcı-stabilizasyon ajanlarının ortamda eksik olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Stabilizasyon ajanların olmaması sebebiyle alijinat, kitosan, selüloz gibi polimerlerle kaplanarak kolloidlerin stabilizasyonu iyileştirilebilir [130].
- Tüm çalışmalar sonucunda sentezlenen iki nanopartikülünde adsorpsiyon giderimi için uygun olduğu ancak santrifüjlenen bitki ekstraktı ile sentezlenen nanopartiküllerin yüzey alanının daha fazla olması ve sonikasyon ile bozulma olmaması sebebiyle çalışmada adsorban olarak kullanılması tercih edilmiştir.
- Sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin antibakteriyel etkisinde Kirby-Bauer agar kuyu difüzyon yöntemi kullanılarak S.aureus bakterilerinde oluşturduğu inhibisyon etkisinin Esc.coli bakterilerine kıyasla fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Kurşun gideriminde pH>6 olduğu durumlarda kurşun çökerek ortamdan uzaklaştırıldığından dolayı 5 mg/L Pb²⁺ iyonları için pH 2-6 aralığında çalışmalar yürütülmüştür. Asidik şartlarda (pH 2-3) kurşunun gideriminin düşük olduğu pH 4'te giderimin arttığı saptanmıştır. 60 dakika için optimum olarak pH 5 değerinde,

5 mg/L Pb^{2+} iyonlarının demir oksit ile giderilmesinde adsorpsiyon verimi %33 oranla elde edilmiştir.

- Temas süresi için yapılan çalışmada ise optimum sürenin 20 dakika olduğu reaksiyonun devam etmesi durumunda tutulan kurşunun desorpsiyonu olduğu saptanmıştır.
- Sentetik olarak hazırlanan Pb^{2+} iyonlarının 25-50-75-100-150-200-250-500-750-1000 mg/L konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 7,5 mg/g, 13 mg/g, 27,7 mg/g, 40,5 mg/g 95,9 mg/g 121 mg/g, 169 mg/g, 408 mg/g, 598 mg/g, 764 mg/g olarak konsantrasyonun artması ile adsorpsiyon kapasitesin arttığı sonucuna ulaşılırken, adsorpsiyon verimleri ise en düşük olarak 25 mg/L'de %26, en yüksek adsorpsiyon verimi ise 500mg/L ve 750 mg/L Pb^{2+} konsantrasyonlarında %93 giderime ulaşılmıştır. Burada çıkış Pb^{2+} iyon konsantrasyonu dikkate alınarak 500 mg/L Pb^{2+} iyon konsantrasyonunda çalışılmıştır.
- Sıcaklığın artması ile giderim veriminde az bir artış olmuştur. Bu durum adsorpsiyonu mekanizmasının endotermik yani sıcaklık artışı ile metallerin genleşmesine bağlı olarak aktif yüzeylerinin artması sonucunda kirleticilerin aktif bölgelerde tutulma eğiliminin olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Bu durumun net bir göstergesi olarak [3.7.2. FESEM](#) analizinde adsorpsiyon öncesi ve sonrası FeNPs morfolojik görüntüsünde kirleticilerin tutulmaların bazı bölgelerde olurken bazı yapılarının bozulmadığı gözlemlenmiştir.
- Pb^{2+} iyonlarının sentezlenen demir oksit nanopartiküller ile adsorpsiyon prosesi ile giderilmesinde adsorpsiyon modelleri ve kinetiği bakımından çoklu tabakada heterojen olarak tutulma modeli olan Freundlich Adsorpsiyon modeline ve yalancı birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKÇA

1. Shahriar, M., Jalali, M., & Afkhami, A. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles. **Springer Science**, 1–401. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05041-6>
2. Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Gao, B. 2019. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, 366(February), 608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>
3. Barakat, M. A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, 4(4), 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
4. Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. 2012, Nisan 15. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials. Elsevier**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>
5. 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 (C. 101). <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
6. Gürkan, E. H. 2021. Ağır metal iyonlarının tarımsal atıklar ile biyosorpsiyonunun araştırılması **Investigation of biosorption of heavy metal ions by the agricultural wastes**, 10(2), 712–722. <https://doi.org/10.28948/ngmuh.780933>
7. Fu, F., & Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
8. Chakravarty, S., Mohanty, A., Sudha, T. N., Upadhyay, A. K., Konar, J., Sircar, J. K., Gupta, K. K. 2010. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by adsorption using bael leaves (Aegle marmelos). **Journal of Hazardous Materials**, 173(1–3), 502–509. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.113>
9. Arbabi, M., Hemati, S., & Amiri, M. 2015. Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of Removal methods. **International Journal of Epidemiologic Research**, 2(2), 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>
10. Sreekala, G., Fathima Beevi, A., Resmi, R., & Beena, B. 2019. Removal of lead (II) ions from water using copper ferrite nanoparticles synthesized by green method. **Materials Today: Proceedings**, 45(xxxx), 3986–3990. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.087>
11. Dal, S. 2019. Normal ve İşlenmiş Gökmar Kozaları, ile Sentetik Sulu Çözeltilerden Cd²⁺, Hg²⁺ İyonlarının Biyosorpsiyon Giderim Verimleri, Kapasiteleri, Seçicilik, Termodinamik Çalışmaları ve Biyosorpsiyon Kinetikleri. Atatürk Üniversitesi.
12. Öztürk, İ., Timur, H., & Koşkan, U. 2008. Atıksu Arıtımının Esasları, 467.
13. Devatha, C. P., Thalla, A. K., & Katte, S. Y. 2016. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water.

- Journal of Cleaner Production**, **139**, 1425–1435. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.019>
14. Unterlass, M. M. 2016. Green Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Materials: State of the Art and Future Perspectives. **European Journal of Inorganic Chemistry**, **2016**(8), 1135–1156. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501130>
 15. Devatha, C. P., & Thalla, A. K. 2018. Green Synthesis of Nanomaterials. İçinde **Synthesis of Inorganic Nanomaterials** (ss. 169–184). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101975-7.00007-5>
 16. Khairul Hanif Mohd Nazri, M., & Sapawe, N. 2020. A short review on green synthesis of iron metal nanoparticles via plants extracts. **Materials Today: Proceedings**, **31**, A48–A53. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.968>
 17. Saif, S., Tahir, A., & Chen, Y. 2016. Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. **Nanomaterials**, **6**(11), 1–26. <https://doi.org/10.3390/nano6110209>
 18. KSV, G. 2017. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract. **Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery**, **07**(01), 1–4. <https://doi.org/10.4172/2155-983x.1000151>
 19. Salgado, P., Márquez, K., Rubilar, O., Contreras, D., & Vidal, G. 2019. The effect of phenolic compounds on the green synthesis of iron nanoparticles (FexOy-NPs) with photocatalytic activity. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, **9**(3), 371–385. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0931-5>
 20. Ebrahiminezhad, A., Zare-Hoseinabadi, A., Sarmah, A. K., Taghizadeh, S., Ghasemi, Y., & Berenjian, A. 2018. Plant-Mediated Synthesis and Applications of Iron Nanoparticles. **Molecular Biotechnology**, **60**(2), 154–168. <https://doi.org/10.1007/s12033-017-0053-4>
 21. Demirezen, D. A., Yılmaz, S., & Yılmaz, D. D. 2018. Green Synthesis and Characterization of Iron Nanoparticles using Aesculus Hippocastanum Seed Extract. **International Journal of Advances in Science Engineering and Technology**, **6**(jun).
 22. Shafey, A. M. El. 2020. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review. **Green Processing and Synthesis**, **9**(1), 304–339. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0031>
 23. Makarov, V.V.; Love, A.J; Sinitsyna, O.V; Makarova, S.S; Yaminsky, I.V; Kalinina, N. O. 2014. “Green” Nanopatechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using **Plants. Acta naturae**, **6**(20), 40–61. <https://doi.org/10.4135/9781452231631.n3>
 24. Singh, J., Dutta, T., Kim, K. H., Rawat, M., Samddar, P., & Kumar, P. 2018. “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. **Journal of Nanobiotechnology**, **16**(1), 1–24. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>
 25. Ebrahiminezhad, A., Zare-Hoseinabadi, A., Berenjian, A., & Ghasemi, Y. 2017. Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (*Urtica dioica*) leaf extract. **Green Processing and Synthesis**, **6**(5), 469–475. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0133>
 26. Nizamuddin, S., Siddiqui, M. T. H., Mubarak, N. M., Baloch, H. A., Abdullah, E. C.,

- Mazari, S. A., Tanksale, A. 2018. Iron Oxide Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals and Dyes From Wastewater. **Nanoscale Materials in Water Purification. Elsevier Inc.** <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00023-9>
27. Fahmy, H. M., Mohamed, F. M., Marzouq, M. H., Mustafa, A. B. E. D., Alsoudi, A. M., Ali, O. A., Mahmoud, F. A. 2018. Review of Green Methods of Iron Nanoparticles Synthesis and Applications. **BioNanoScience**, **8**(2), 491–503. <https://doi.org/10.1007/s12668-018-0516-5>
 28. Li, S., Wang, W., Liu, Y., & Zhang, W. xian. 2014. Zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for the treatment of smelting wastewater: A pilot-scale demonstration. **Chemical Engineering Journal**, **254**, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.111>
 29. Aksu Demirezen, D. 2018. Türkiye’de Kullanımı En Fazla Olan Seçilmiş Antibiyotik İlaçlarının Atıksudan Biyo-Sentez Demir Nanopartikülleri ile Giderimi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
 30. Klačanová, K., Fodran, P., Šimon, P., Raptá, P., Boča, R., Jorík, V., Čaplovič, L. 2013. Formation of Fe(0)-nanoparticles via reduction of Fe(II) compounds by amino acids and their subsequent oxidation to iron oxides. **Journal of Chemistry, (September 2012)**. <https://doi.org/10.1155/2013/961629>
 31. García-Rodríguez, M. del C., Altamirano-Lozano, M., & Gordillo-García, A. 2018. The Role of Green Tea Polyphenols in the Protection from Hexavalent Chromium-Induced Genotoxic Damage. **Polyphenols**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76651>
 32. Nassouhi, D., Ergönül, M. B., Fikirdeşici, Ş., Karacakaya, P., & Atasagun, S. 2018. Ağır metal kirliliğinin biyoremediasyonda sucul makrofitlerin kullanımı. **Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi**, **14**(2), 148–165. <https://doi.org/10.22392/egirdir.371340>
 33. Fatehizadeh, A., Rahimi, S., Ahmadian, M., Barati, R., Yousefi, N., Moussavi, S., Gilan, N. 2014. Photocatalytic removal of cadmium (II) and lead (II) from simulated wastewater at continuous and batch system. **International Journal of Environmental Health Engineering**, **3**(1), 31. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.139756>
 34. Streams, A. W. 1993. Hollow Fiber Solvent Extraction Removal of Toxic Heavy Metals from. **Analysis**, 1186–1195.
 35. Wołowiec, M., Komorowska-kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., & Bajda, T. 2019. Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., & Bajda, T. (2019). **Minerals**, **9**(Table 1), 1–17.
 36. Aigbe, U. O., Das, R., Ho, W. H., Srinivasu, V., & Maity, A. 2018. A novel method for removal of Cr(VI) using polypyrrole magnetic nanocomposite in the presence of unsteady magnetic fields. **Separation and Purification Technology**, **194**(Vi), 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.057>
 37. Qu, X., Alvarez, P. J. J., & Li, Q. 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, **47**(12), 3931–3946.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>

38. Jawed, A., Saxena, V., & Pandey, L. M. 2020. Engineered nanomaterials and their surface functionalization for the removal of heavy metals: A review. **Journal of Water Process Engineering**, 33(October 2019), 101009. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101009>
39. Yang, J., Hou, B., Wang, J., Tian, B., Bi, J., Wang, N., Huang, X. 2019. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. **Nanomaterials**, 9(3). <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
40. Mukherjee, R., Kumar, R., Sinha, A., Lama, Y., & Saha, A. K. 2016. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 46(5), 443–466. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1103832>
41. Palimi, M. J., Rostami, M., Mahdavian, M., & Ramezanzadeh, B. 2014. Surface modification of Fe₂O₃ nanoparticles with 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS): An attempt to investigate surface treatment on surface chemistry and mechanical properties of polyurethane/Fe₂O₃ nanocomposites. **Applied Surface Science**, 320, 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.026>
42. Aksu Demirezen, D., Yıldız, Y. Ş., & Demirezen Yılmaz, D. 2019. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, 11(March). <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100219>
43. Yakar, Z. (2018). Nanoteknoloji 1 Nanoteknolojinin Temelleri. Sereal Untuk (C. 51).
44. Rane, A. V., Kanny, K., Abitha, V. K., & Thomas, S. 2018. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. İçinde **Synthesis of Inorganic Nanomaterials** (ss. 121–139). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1>
45. Jeevanandam, J., Chan, Y. S., & Danquah, M. K. 2016. Biosynthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles. **ChemBioEng Reviews**, 3(2), 55–67. <https://doi.org/10.1002/cben.201500018>
46. Ganesan, K., Jothi, V. K., Natarajan, A., Rajaram, A., Ravichandran, S., & Ramalingam, S. 2020. Green synthesis of Copper oxide nanoparticles decorated with graphene oxide for anticancer activity and catalytic applications. **Arabian Journal of Chemistry**, 13(8), 6802–6814. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.033>
47. Jha, A. K., Prasad, K., Kumar, V., & Prasad, K. 2009. Biosynthesis of silver nanoparticles using eclipta leaf. **Biotechnology Progress**, 25(5), 1476–1479. <https://doi.org/10.1002/btpr.233>
48. Shao, Y., Jin, Y., & Dong, S. 2004. Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride. **Chemical Communications**, 4(9), 1104–1105. <https://doi.org/10.1039/b315732f>
49. Chandrasekaran, S. 2013. A novel single step synthesis, high efficiency and cost effective photovoltaic applications of oxidized copper nano particles. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 109, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.11.003>

50. Naveed, M., BiBi, J., Kamboh, A. A., Suheryani, I., Kakar, I., Fazlani, S. A., XiaoHui, Z. 2018. Pharmacological values and therapeutic properties of black tea (*Camellia sinensis*): A comprehensive overview. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, **100**(November 2017), 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.02.048>
51. Aydın, Ş., & Özkan, O. 2021. Green Synthesis and Characterization of Iron Nanoparticles Using Black Tea Waste Pulp. İçinde **Chemical Communications (C. 3, s. 15)**. Antalya. <https://doi.org/10.1039/b315732f>
52. Stepanova, A. V., Kotina, E. L., Tilney, P. M., & Van Wyk, B. E. 2012. Leaf and stem anatomy of honeybush tea (*Cyclopia* species, Fabaceae). **South African Journal of Botany**, **82**, 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2012.07.001>
53. Sasaki, T., Koshi, E., Take, H., Michihata, T., Maruya, M., & Enomoto, T. 2017. Characterisation of odorants in roasted stem tea using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–olfactometry analysis. **Food Chemistry**, **220**, 177–183. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.208>
54. Taşar, Ş. 2018. Atık Çay Posasından Biyobozunur ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi ve Karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
55. Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. 2005. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. **Journal of Hazardous Materials**, **127**(1–3), 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.030>
56. Asthana, S., Kumar, P., Panda, S. R., Tomar, D. S., Mehta, K., & Sciences, P. 2019. **The Equilibrium Study and Kinetics of Adsorption of ZN (II)**, **21**(6), 478–487.
57. Panneerselvam, P., Morad, N., & Tan, K. A. 2011. Magnetic nanoparticle (F3O4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, **186**(1), 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.102>
58. Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. 2014. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. **Science of the Total Environment**, **466–467**, 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.022>
59. Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. 2014. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **130**, 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.037>
60. Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F., & Khosravi, R. 2017. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. **Advanced Powder Technology**, **28**(1), 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.003>
61. Kanagasubbulakshmi, S., & Kadirvelu, K. 2017. Green synthesis of Iron oxide nanoparticles using *Lagenaria siceraria* and evaluation of its Antimicrobial activity. **Defence Life Science Journal**, **2**(4), 422. <https://doi.org/10.14429/dlsj.2.12277>

62. Gautam, A., Rawat, S., Verma, L., Singh, J., Sikarwar, S., Yadav, B. C., & Kalamdhad, A. S. 2018. Green synthesis of iron nanoparticle from extract of waste tea: An application for phenol red removal from aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, **10**, 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.08.003>
63. Ouyang, Q., Kou, F., Tsang, P. E., Lian, J., Xian, J., Fang, J., & Fang, Z. 2019. Green synthesis of Fe-based material using tea polyphenols and its application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of lincomycin. **Journal of Cleaner Production**, **232**, 1492–1498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.043>
64. Lin, P. C., Lin, S., Wang, P. C., & Sridhar, R. 2014. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. **Biotechnology Advances**, **32**(4), 711–726. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>
65. Aksu Demirezen, D., Yıldız, Y. Ş., & Demirezen Yılmaz, D. 2019. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, **11**(February). <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100219>
66. Khan, M. N., & Sarwar, A. 2007. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. **Surface Review and Letters**, **14**(3), 461–469. <https://doi.org/10.1142/S0218625X07009517>
67. Demirezen, A., Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., D., Yıldız, D., 2022. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Ceratonia siliqua L . aqueous extract : Improvement of colloidal stability by optimizing synthesis parameters , and evaluation of ant ., (August). <https://doi.org/10.1515/ijmr-2022-0037>
68. Madubuonu, N., Aisida, S. O., Ahmad, I., Botha, S., Zhao, T. kai, Maaza, M., & Ezema, F. I. 2020. Bio-inspired iron oxide nanoparticles using Psidium guajava aqueous extract for antibacterial activity. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, **126**(1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3249-6>
69. Mıhçıokur, H. 2014. Aerobik Granüler Aktif Çamur ile Bazı Tıbbi İlaçların Biyosorpsiyonu. Erciyes Üniversitesi.
70. Öztürk, D. 2022. Hibrit Oksidasyon/Adsorpsiyon Teknikleriyle Sucul Ortamdan İlaç Etkin Maddelerin Giderimi.
71. Erkurt, F. E., & Balcı, B. 2015. Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik ve Adsorpsiyon Modelleri Kullanılarak İncelenmesi. **Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, **30**(1), 257–270. <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.242787>
72. Devi, H. S., Boda, M. A., Shah, M. A., Parveen, S., & Wani, A. H. (2019). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Platanus orientalis leaf extract for antifungal activity. **Green Processing and Synthesis**, **8**(1), 38–45. <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0145>
73. Dhuper, S., Panda, D., & Nayak, P. L. 2012. Green Synthesis and Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles from the Leaf Extract of Mangifera indica. **A Journal of Nanotechnology and Its Applications**, **13**(2), 16–22. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.18.5.11729>

74. Saif, S., Tahir, A., Asim, T., Chen, Y., & Adil, S. F. 2019. Polymeric nanocomposites of iron–oxide nanoparticles (Ionps) synthesized using terminalia chebula leaf extract for enhanced adsorption of arsenic(v) from water. **Colloids and Interfaces**, 3(1). <https://doi.org/10.3390/colloids3010017>
75. Aksu Demirezen, D., Yıldız, Y. Ş., Yılmaz, Ş., & Demirezen Yılmaz, D. 2019. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using Ficus carica (common fig) dried fruit extract. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, 127(2), 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.024>
76. Demirezen, D. A., & Yılmaz, D. D. 2018. Green Synthesis and Characterization of Iron Green Synthesis and Nanoparticles Using Ficus. **Internal**, (April), 25–29.
77. Pattanayak, M., & Nayak, P. L. 2013. Ecofriendly green synthesis of iron nanoparticles from various plants and spices extract. **International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences**, 3(1), 68–78. Tarihinde adresinden erişildi http://www.ijpaes.com/admin/php/uploads/277_pdf.pdf
78. Farshchi, H. K., Azizi, M., Jaafari, M. R., Nemati, S. H., & Fotovat, A. 2018. Green synthesis of iron nanoparticles by Rosemary extract and cytotoxicity effect evaluation on cancer cell lines. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, 16(July), 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.07.017>
79. Prasad, K. S., Gandhi, P., & Selvaraj, K. 2014. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As(III) and As(V) from aqueous solution. **Applied Surface Science (C. 317)**. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.042>
80. Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C., Rius, J. L., & Ascencio, J. A. 2008. Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 91(2), 241–246. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4420-7>
81. Pattanayak, M., Mohapatra, D., & Nayak, P. L. 2013. Green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles from the leaf extract of syzygium aromaticum (clove). **Middle East Journal of Scientific Research**, 18(5), 623–626. <https://doi.org/10.5829/idosi.mejsr.2013.18.5.11729>
82. S. Al-Fakeh, M. 2020. Synthesis, Properties and Biological Effectiveness of Iron Oxide Nanoparticles Via Calcinations Method. **Oriental Journal of Chemistry**, 36(1), 174–178. <https://doi.org/10.13005/ojc/360123>
83. Atyam, K. K., Ghosh, A., Mukherjee, K., & Majumder, S. B. 2015. Hematite iron oxide nano-particles: Facile synthesis and their chemi-resistive response towards hydrogen. **Materials Research Express**, 2(5), 1–7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/5/055901>
84. Thacker, H. H., Ram, V. R., & Dave, P. N. 2019. Plant mediated synthesis of Iron nanoparticles and their Applications: A Review. **Progress in Chemical and Biochemical Research**, 2(3), 84–91. <https://doi.org/10.33945/sami/pcbr.2019.183239.1033>
85. Sayed, F. N., & Polshettiwar, V. 2015. Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. **Scientific Reports**, 5(November 2014), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep09733>

86. Ahmadi, S., Fazilati, M., Nazem, H., & Mousavi, S. M. 2021. Green Synthesis of Magnetic Nanoparticles Using Satureja hortensis Essential Oil toward Superior Antibacterial/Fungal and Anticancer Performance. **BioMed Research International**, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/8822645>
87. Qasim, S., Zafar, A., Saif, M. S., Ali, Z., Nazar, M., Waqas, M., Hasan, M. 2020. Green synthesis of iron oxide nanorods using Withania coagulans extract improved photocatalytic degradation and antimicrobial activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 204(January), 111784. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111784>
88. Amjadi, I., Rabiee, M., & Hosseini, M. S. 2013. Anticancer activity of nanoparticles based on PLGA and its Co-polymer: In-vitro evaluation. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, 12(4), 623–634. <https://doi.org/10.22037/IJPR.2013.1362>
89. Clayton, K. N., Salameh, J. W., Wereley, S. T., & Kinzer-Ursem, T. L. 2016. Physical characterization of nanoparticle size and surface modification using particle scattering diffusometry. **Biomicrofluidics**, 10(5), 1–14. <https://doi.org/10.1063/1.4962992>
90. Souza, T. G. F., Ciminelli, V. S. T., & Mohallem, N. D. S. 2016. A comparison of TEM and DLS methods to characterize size distribution of ceramic nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series**, 733(1), 6–11. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/733/1/012039>
91. Harshiny, M., Iswarya, C. N., & Matheswaran, M. 2015. Biogenic synthesis of iron nanoparticles using Amaranthus dubius leaf extract as a reducing agent. **Powder Technology**, 286, 744–749. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.09.021>
92. Eslami, S., Ebrahimzadeh, M. A., & Biparva, P. 2018. Green synthesis of safe zero valent iron nanoparticles by: Myrtus communis leaf extract as an effective agent for reducing excessive iron in iron-overloaded mice, a thalassemia model. **RSC Advances**, 8(46), 26144–26155. <https://doi.org/10.1039/c8ra04451a>
93. Cai, Y., Shen, Y., Xie, A., Li, S., & Wang, X. 2010. Green synthesis of soya bean sprouts-mediated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322(19), 2938–2943. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.009>
94. Balu, P., Asharani, I. V., & Thirumalai, D. 2020. Catalytic degradation of hazardous textile dyes by iron oxide nanoparticles prepared from Raphanus sativus leaves' extract: a greener approach. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 31(13), 10669–10676. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03616-z>
95. Maynez-Navarro, O. D., Mendez-Rojas, M. A., Flores-Cervantes, D. X., & Sanchez-Salas, J. L. 2020. Hydroxyl Radical Generation by Recyclable Photocatalytic Fe₃O₄/ZnO Nanoparticles for Water Disinfection. **Air, Soil and Water Research**, 13(November). <https://doi.org/10.1177/1178622120970954>
96. Sutapa, I. W., Wahab, A. W., Taba, P., & Nafie, N. La. 2018. Synthesis and structural profile analysis of the MgO nanoparticles produced through the sol-gel method followed by annealing process. **Oriental Journal of Chemistry**, 34(2), 1016–1025. <https://doi.org/10.13005/ojc/340252>

97. Sun, Q. 2009. The Raman OH stretching bands of liquid water. **Vibrational Spectroscopy journal**, 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.05.002>
98. Ebrahiminezhad, A., Zare-Hoseinabadi, A., Berenjian, A., & Ghasemi, Y. 2017. Green synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles using stinging nettle (*Urtica dioica*) leaf extract. **Green Processing and Synthesis**, 6(5), 469–475. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0133>
99. Tables, S. (y.y.). IR Spectrum Table & Chart (C. 2620). Tarihinde adresinden erişildi <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
100. El-shafei, M. M., Hamdy, A., & Hefny, M. M. 2018. Zero-valent iron nanostructures: synthesis, characterization and application, (January).
101. Sekar, G., Haldar, M., Thirumal Kumar, D., George Priya Doss, C., Mukherjee, A., & Chandrasekaran, N. 2017. Exploring the interaction between iron oxide nanoparticles (IONPs) and Human serum albumin (HSA): Spectroscopic and docking studies. **Journal of Molecular Liquids**, 241, 793–800. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.093>
102. Rahman, S. S. U., Qureshi, M. T., Sultana, K., Rehman, W., Khan, M. Y., Asif, M. H., Sultana, N. 2017. Single step growth of iron oxide nanoparticles and their use as glucose biosensor. **Results in Physics**, 7, 4451–4456. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.11.001>
103. Harrison, P. L., & Yoffe, A. D. 1961. The burning of metals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, 261(1306), 357–370. <https://doi.org/10.1098/rspa.1961.0083>
104. Rofifah, D. 2020. Hierarchical Synthesis of Iron oxide Nanoparticles by Polyol cum Calcination Method and Determination of its Optical and Magnetic Behavior. Paper Knowledge . **Toward a Media History of Documents**, 12–26.
105. Kržišnik, N., Mladenović, A., Škapin, A. S., Škrlep, L., Ščančar, J., & Milačič, R. 2014. Nanoscale zero-valent iron for the removal of Zn²⁺, Zn(II)-EDTA and Zn(II)-citrate from aqueous solutions. **Science of the Total Environment**, 476–477, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.113>
106. Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., & Kannan, N. 2011. Preparation And Characterization Of Zero Valent Iron Nanoparticles. **Dig. J. Nanomater. Bios.**, 6(4), 1771–1776.
107. Saranya, S., Vijayarani, K., & Pavithra, S. 2017. Green Synthesis of Iron Nanoparticles using Aqueous Extract of Musa ornata Flower Sheath against Pathogenic Bacteria. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 79(5), 688–694. <https://doi.org/10.4172/pharmaceutical-sciences.1000280>
108. Bhattacharjee, S. 2016. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
109. Branzoi, F., & Branzoi, V. 2017. Investigation of some nonionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid medium. **International Journal of Electrochemical Science**, 12(8), 7638–7658. <https://doi.org/10.20964/2017.08.27>

110. Öztürk, D., & Mıhçıokur, H. 2022. Production of innovative magnetic adsorbent Fe₃O₄@PEI@Tween 85 and remov..pdf.
111. Chemistry LibreTexts [Çevrimiçi]. (y.y.). Chemistry LibreTexts. Tarihinde adresinden erişildi <https://chem.libretexts.org>.
112. Raul, P. K., Devi, R. R., Umlong, I. M., Banerjee, S., Singh, L., & Purkait, M. 2012. Removal of fluoride from water using iron oxide-hydroxide nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 12(5), 3922–3930. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5870>
113. Bulut, Y., & Baysal, Z. 2006. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran. **Journal of Environmental Management**, 78(2), 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.03.010>
114. Venkateswarlu, S., Kumar, B. N., Prathima, B., SubbaRao, Y., & Jyothi, N. V. V. 2019. A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous environment. **Arabian Journal of Chemistry**, 12(4), 588–596. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.09.006>
115. H, K. 2017. Effect of pH and Initial pb(II) Concentration on The Lead Removal Efficiency from Industrial Wastewater Using Ca(OH)₂. **International Journal of Water and Wastewater Treatment**, 3(2). <https://doi.org/10.16966/2381-5299.139>
116. Prasad, C., Krishna Murthy, P., Hari Krishna, R. H., Sreenivasa Rao, R., Suneetha, V., & Venkateswarlu, P. 2017. Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using Murrayakoenigii leaves extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5(5), 4374–4380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.026>
117. Yeşilyurt, D. 2020. Arıtma Çamuru Külü Kullanılarak Atıksulardan Pb+2 Ve Mn+2 İyonlarının Giderimi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Atatürk Üniversitesi.
118. Kısacıkoğlu, R. 2019. Modifiye Edilmiş Doğal Kil Mineraliyle Sulu Çözeltilerden Bakır Ve Kurşun Giderilmesi. Atatürk Üniversitesi.
119. Bereket, G., Aroğuz, A. Z., & Özel, M. Z. 1997. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 187(2), 338–343. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4537>
120. Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., & Karri, R. R. 2019. Green synthesis of iron oxide nanoparticles for lead removal from aqueous solutions. **Key Engineering Materials**, 805 KEM(Iii), 122–127. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.805.122>
121. Lin, Z., Weng, X., Owens, G., & Chen, Z. 2020. Simultaneous removal of Pb(II) and rifampicin from wastewater by iron nanoparticles synthesized by a tea extract. **Journal of Cleaner Production**, 242, 118476. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118476>
122. Mıhçıokur, H. 2009. Atıksulardan Cr+6 İyonunun Sentetik ve Doğal Maddeler Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderimi.

123. Aslan, Ş., Yıldız, S., & Öztürk, M. 2021. Biosorption of Cu²⁺ from synthetic wastewater by tea waste sorbent: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, 27(3), 360–368. <https://doi.org/10.5505/pajes.2020.27374>
124. Çelik Okumuş, Z., & Doğan, T. H. 2019. Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. **European Journal of Science and Technology**, (15), 561–570. <https://doi.org/10.31590/ejosat.535977>
125. Gotić, M., & Musić, S. 2007. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **Journal of Molecular Structure**, 834–836(SPEC. ISS.), 445–453. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.10.059>
126. Hwang, S. W., Umar, A., Dar, G. N., Kim, S. H., & Badran, R. I. 2014. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for phenyl hydrazine sensor applications. **Sensor Letters**, 12(1), 97–101. <https://doi.org/10.1166/sl.2014.3224>
127. Galli, M., Guerrini, A., Cauteruccio, S., Thakare, P., Dova, D., Orsini, F., Licandro, E. (2017). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles functionalized by peptide nucleic acids. **RSC Advances**, 7(25), 15500–15512. <https://doi.org/10.1039/c7ra00519a>
128. Bajgai, R., & Kumar, R. 2018. Biosorption of Pb ions with rice straw : Kinetics and Characterization study Biosorption of Pb ions with rice straw : Kinetics and Characterization study. **Bhutan Journal of research & Development**, (May).
129. Köken, E., & Büyükkamaci, N. 2010. Kağıt endüstrisi atıksularının tıma tesislerinde çamur işleme ünitelerinin toplam maliyete etkisi, (232), 66–76.
130. Deutschman, C. 2020. Rational Design and Green Fabrication of Antimicrobial Metal Nanoparticle/ Cellulose Nanocrystal Composites. the University of Waterloo, Canada, 2020.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Şeyma AYDIN
Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	Hala Devam Ediyor
Lisans	Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2018
Lise	İMKB, Erzurum	2012

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2009-2013	Şeker Eczanesi	Eczacı Kalfası
2020-	Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

- Aydın, Ş., Özkan, O., (2021). Green Synthesis and Characterization of Iron Nanoparticles Using Black Tea Waste Pulp. 3RD International Environmental Chemistry Congress (ENVİROCHEM 2021), 1 - 04 Kasım 2021, ss.15, Antalya, Türkiye.
- Aydın, Ş., Özkan, O., (2021). Atık Çay Posası Kullanarak Yeşil Sentez Vasıtasıyla Demir Nanoparçacık Üretiminde Ekstrakt pH'nın Senteze Etkisi , 6. Uluslararası Mühendislik Ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 20 - 21 Kasım 2021, ss.681, İstanbul, Türkiye.
- Aydın, Ş., Özkan, O., (2022). Determination of the effect centrifuged spent tea waste plant extract on the formation of green synthesis iron oxide nanoparticles by characterization studies. 2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences (ICAENS 2022), 10 Mart 2022, cilt.1, ss.339-340 , Konya, Türkiye.

4. Aydın, Ş., Özkan, O., (2022). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using spent black tea waste, 6 th EurAsia Waste Management Symposium, 24 Ekim 2022, cilt 6, ss 721-723 , İstanbul, Türkiye.
5. Aydın, Ş., Özkan, O., (2022). SWOT Analysis About Zero Waste Management System in Erciyes University, Turkey, 6 th EurAsia Waste Management Symposium, 24 Ekim 2022, cilt 6, ss 443-447 , İstanbul, Türkiye.

