

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ANALİTİK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semanur SARIBUĞA

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ANALİTİK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Semanur SARIBUĞA

(509111030)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509111030 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi **Semanur SARIBUĞA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ANALİTİK İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Ferah ÇALIŞIR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sema DEMİRCİ ÇEKİÇ
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2014**

Anneme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip, laboratuarda tüm koşullardan faydalanmamı sağlayan, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen danışman hocam saygıdeğer Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK'e,
Laboratuvarımızın araştırma görevlileri sevgili Dilek ÖZYURT ve Işıl BERKER ÇETİN ve Ayça ÖZDEMİR OLGUN'a,
Karakterizasyon çalışmalarında destek veren Eczacıbaşı Esan Laboratuvarlar Müdürü Sn. Çiğdem ARAS'a ve laboratuvar çalışanlarına,
Zeta potansiyeli ölçümlerinde destek veren İTÜ Fizik bölümü öğretim görevlisi Doç. Dr. Sevim İŞÇİ TURUTOĞLU'na,
IR analizlerinde yardımcı olan Esra BOZ'a,
SEM analizlerinde yardımcı olan MEMTEK çalışanlarına,
Uzun laboratuvar çalışmalarında yanımda olan arkadaşım Tuğba YILDIZ'a,
Her daim desteğini yanımda hissettiğim sevgili Can TOKGÖZ'e,
İTÜ'deki lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığım tüm öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve değerli arkadaşlarıma,
Her şeyden önemlisi bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2014

Semanur Sarıbuğa
Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Çalışması	2
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1 Nanoteknoloji	7
2.1.1 Nanomateryal	8
2.1.1.1 Manyetik nanopartiküller	9
2.1.1.2 Demir oksitler.....	10
2.1.1.3 Manyetit kristal yapısı ve manyetik özellikleri.....	11
2.1.1.4 Çekirdek-kabuk yapısı	12
2.1.1.5 Özgül yüzey alanı.....	13
2.2 Nanopartikül Sentez Yöntemleri.....	13
2.2.1 Elektrokimyasal sentez	13
2.2.2 Ters misel/mikroemülsiyon metodu.....	14
2.2.3 Hidrotermal sentez	15
2.2.4 Metal buhar sentezi	16
2.2.4.1 Fiziksel buhar depozisyonu (PVD)	16
2.2.4.2 Kimyasal buhar depozisyonu (CVD).....	17
2.2.5 Sonokimyasal depozisyon.....	18
2.2.6 Kimyasal indirgenme	18
2.3 Karakterizasyon Yöntemleri	20
2.3.1 Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi	20
2.3.2 Zeta potansiyeli analizi	20
2.3.3 XRD analizi.....	22
2.3.4 Yüzey alanı (BET) analizi.....	23
2.3.5 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	23
2.3.6 Infrared spektroskopisi.....	24
2.4 Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları	25
2.4.1 Manyetik nanopartiküllerin çevresel uygulamaları.....	27
2.4.2 Hümkik asitlerin metal iyonlarıyla etkileşimi.....	27
2.4.3 İmmobilizasyon.....	28
2.4.3.1 Fiziksel adsorpsiyon ile immobilizasyon	28
2.4.3.2 Kimyasal reaksiyonlar ile immobilizasyon.....	28
3. DENEYSEL KISIM	29
3.1 Kullanılan Cihazlar	29

3.2 Kullanılan Kimyasallar	30
3.3 Çözeltilerin Hazırlanması.....	30
3.4 Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi	31
3.4.1 Sentezlenen partiküllerin optimizasyon çalışmaları.....	33
3.5 Sentezlenen Partiküllerin Karakterizasyon Çalışmaları	34
3.5.1 UV-VIS spektroskopisi	34
3.5.2 Floresans spektroskopisi	34
3.5.3 IR spektroskopisi.....	34
3.5.4 Zeta potansiyel analizi.....	35
3.5.5 Tanecik boyutu analizi	35
3.5.6 XRD analizi.....	36
3.5.7 SEM-EDX analizi	36
3.6 Ağır metal adsorbsiyon deneyleri	36
3.6.1 Optimizasyon	37
4. SONUÇLAR	39
4.1 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	39
4.1.1 UV-VIS spektroskopisi	39
4.1.2 Floresans spektroskopisi	40
4.1.3 IR spektroskopisi.....	42
4.1.4 Tanecik boyutu analizi	43
4.1.5 XRD analizi.....	50
4.1.6 SEM-EDX analizi	52
4.1.7 Zeta potansiyel analizi.....	59
4.1.8 Ağır metal giderimi	60
4.1.8.1 pH.....	62
4.1.8.2 Nanopartikül miktarı	63
4.1.8.3 Temas (çalkalama) süresi	63
5. TARTIŞMA ve YORUM.....	65
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

g	: Gram
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
ppm	: Milyonda bir
mV	: Milivolt
NP	: Nanopartikül
HA	: Hümik Asit
QR	: Kuersetin
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
UV-VIS:	Ultraviyole-Görünür Bölge
XRD	: X Işını Kırınımı (X Ray Diffraction)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Nanomateryal çeşitleri.....	8
Çizelge 2.2: Manyetizma çeşitleri	9
Çizelge 2.3: Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri	11
Çizelge 2.4: DSI'nin belirlediği sınıf 1 ve sınıf 2 su sınır değerleri.....	26
Çizelge 3.1: A serisinin sentez prosedürü.....	32
Çizelge 3.2: B serisinin sentez prosedürü.....	32
Çizelge 3.3: E serisinin sentez prosedürü	32
Çizelge 3.4: N serisinin sentez prosedürü.....	33
Çizelge 4.1: E serisi süzöntülerinin uyarılma ve emisyon dalga boyları.....	41
Çizelge 4.2: A serisinin ortalama partikül çapları ve yüzey alanları	45
Çizelge 4.3: B serisinin ortalama partikül çapları ve yüzey alanları	48
Çizelge 4.4: N serisinin ortalama partikül çapları ve yüzey alanları	50
Çizelge 4.5: A serisi viskozite ve zeta potansiyeli ölçümleri	59
Çizelge 4.6: B serisi zeta potansiyelleri.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Manyetit ters spinal kristal yapısı	11
Şekil 2.2: Elektrokimyasal sentez oluşumu	14
Şekil 2.3: Elektrokimyasal sentez oluşumu	16
Şekil 2.4: Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi	17
Şekil 2.5: Sonokimyasal depozisyon	18
Şekil 2.6: Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi	19
Şekil 2.7: Zeta potansiyeli	21
Şekil 2.8: İzoelektrik nokta	22
Şekil 2.9: SEM' in şematik yapısı	24
Şekil 3.1: Hümik asidin kimyasal yapısı	30
Şekil 3.2: Kuersetinin kimyasal yapısı	30
Şekil 3.3: Partiküllerin mıknatısla etkileşimi	33
Şekil 3.4: Partiküllere SDS etkisi	34
Şekil 3.5: Malvern tanecik boyutu cihazı	35
Şekil 3.6: XRD cihazı	36
Şekil 3.7: Ağır metal gideriminin gösterimi	37
Şekil 4.1: E ve N serisi süzüntülerin UV-VIS spektrumu	39
Şekil 4.2: 1×10^{-2} M QR standartının floresans spektrumu	40
Şekil 4.3: 5 ml 1×10^{-2} M QR içeren E6 partikülünün floresans spektrumu	40
Şekil 4.4: 10 ml 1×10^{-2} M QR içeren E7 partikülünün floresans spektrumu	40
Şekil 4.5: 25 ml 1×10^{-2} M QR içeren E8 partikülünün floresans spektrumu	41
Şekil 4.6: 50 ml 1×10^{-2} M QR içeren E9 partikülünün floresans spektrumu	41
Şekil 4.7: 100 ml 1×10^{-2} M QR içeren E10 partikülünün floresans spektrumu	41
Şekil 4.8: A serisi IR spektrumu	42
Şekil 4.9: E Serisi IR Spektrumu	42
Şekil 4.10: A1 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	44
Şekil 4.11: A2 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	44
Şekil 4.12: A3 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	44
Şekil 4.13: A4 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	45
Şekil 4.14: A5 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	45
Şekil 4.15: B1 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	46
Şekil 4.16: B2 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	46
Şekil 4.17: B3 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	47
Şekil 4.18: B4 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	47
Şekil 4.19: B5 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	47
Şekil 4.20: N3 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	49
Şekil 4.21: N4 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	49
Şekil 4.22: N5 partikülünün tanecik boyutu dağılımı	49
Şekil 4.23: A Serisi XRD analizi	50
Şekil 4.24: B serisi XRD analizi	51

Şekil 4.25: A1 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	52
Şekil 4.26: A1 partikülünün EDX analiz sonucu	52
Şekil 4.27: A2 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	53
Şekil 4.28: A2 partikülünün EDX analiz sonucu	53
Şekil 4.29: A3 partikülünün A)150.000 kat B)1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	53
Şekil 4.30: A3 partikülünün EDX analiz sonucu	54
Şekil 4.31: A4 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	54
Şekil 4.32: A4 partikülünün EDX analiz sonucu	54
Şekil 4.33: A5 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	55
Şekil 4.34: A5 partikülünün EDX analiz sonucu	55
Şekil 4.35: B1 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	56
Şekil 4.36: B1 partikülünün EDX analiz sonucu	56
Şekil 4.37: B2 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	56
Şekil 4.38: B2 partikülünün EDX analiz sonucu	57
Şekil 4.39: B3 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	57
Şekil 4.40: B3 partikülünün EDX analiz sonucu	57
Şekil 4.41: B4 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	58
Şekil 4.42: B4 partikülünün EDX analiz sonucu	58
Şekil 4.43: Cu kalibrasyon grafiği	61
Şekil 4.44: Ni kalibrasyon grafiği	61
Şekil 4.45: Adsorbsiyon yöntemiyle partikül yardımıyla metal giderimi	62
Şekil 4.46: Farklı pH'lerde Cu ve Ni % giderimi	62
Şekil 4.47: Farklı partikül miktarlarıyla yapılan Cu ve Ni % giderimi	63
Şekil 4.48: Farklı çalkalama süreleriyle yapılan Cu ve Ni % giderimi	63

MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ANALİTİK İNCELENMESİ

ÖZET

Ağır metal sanayi günümüzde gitgide önem kazanmaktadır. Bunun yanında işlem sonrası açığa çıkan endüstriyel atık sular, tüm canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, civa, arsenik, demir ve krom gibi ağır metaller içerirler. Ağır metallerin zehirleyici özellikleri ekosistemdeki tüm canlıları tehdit etmektedir. Bu elementleri eser miktarda da olsa içeren sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmektedir.

Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, atık sulardan ağır metal gideriminde kullanılmak amacıyla manyetik nanopartiküllerin sentezi amaçlanmıştır. Manyetik partiküllerin uygulanan manyetik alana cevap vererek istenilen şekilde hareket ettirilebilmeleri birçok uygulamada avantaj sağlamaktadır. Manyetik nanopartiküllerin manyetik çekim kuvveti yanında kompleks yaparak sinerjik etki yaratabilmesi için hümkik asitle kaplanması tasarlanmıştır. Ayrıca nanopartiküllerin stabil kalması için antioksidan bileşiklerden yararlanılmıştır. Bu amaçla kuersetin ve hümkik asit kaplı manyetik nanopartiküller ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenerek seçici, kolay, ucuz ve çevre dostu bir yöntem geliştirildi.

Sentez aşamasında ticari kuersetin kullanıldığı gibi yeşil çay ekstraktı da kullanılarak içerdiği kateşin ve kuersetinden faydalanıldı. Ayrıca yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılarak tanecik boyutuna etkisi araştırılmıştır.

Hümkik asitin partikülde dış kabuk olarak kullanılmasının nedeni, demirin agregasyonu engellemesi ve fonksiyonel grupları (alkil, aromatik, karboksilik asit grupları) sayesinde metallerle kompleks oluşturma kapasitesinin fazla olmasıdır.

Bir antioksidan çeşidi olan kuersetin ise oluşan parçacığın oksitlenmesini engellemekte ve parçacığa antibakteriyel özellik katmaktadır. Böylelikle bir yandan sanayi atıksularından, sınır değerleri aşan ağır metaller giderilirken bir yandan da suda üremesi muhtemel bakterileri gidererek daha sağlıklı ve hijyenik sular kazandırılmış olur.

Çalışmada nanopartikül sentez aşamasında; kullanılacak hümkik asit ve kuersetin miktarları; ağır metal giderim analizleri için de pH, sıcaklık, zaman ve nanopartikül miktarları gibi parametreler değiştirilerek optimizasyon yapıldı. Parçacık karakterizasyonu UV spektrometresi, moleküler floresans spektrometresi, IR, SEM ve XRD kullanılarak yapıldı. Metal giderim deneyleri ise atomik absorpsiyon spektrometresinde gerçekleştirildi.

THE ANALYTICAL EXAMINATION OF THE MAGNETIC NANOPARTICLES

SUMMARY

The prefix nano is used to denote one billionth. Here, nanometer defines one billionth of 1m or one millionth of 1 mm. Although there is not a specific definition of nanoparticles (NP's), generally they are called as particles from 1 nm to 100 nm. This size usually depends on the material, field or application used. NP's exist both in the realm of quantum and Newtonian physics.

The study of Nanotechnology is an interdisciplinary area between fundamental sciences which are physics, chemistry and biology and applied sciences which are electronics and materials.

Nanomaterial is a field that takes a materials science-based approach on nanotechnology. It studies materials with morphological features on the nanoscale, and especially those that have special properties stemming from their nanoscale dimensions. Nanoscale is usually defined as smaller than a one tenth of a micrometer in at least one dimension though sometimes includes up to a micrometer.

An important aspect of nanotechnology is the vastly increased ratio of surface area to volume present in many nanoscale materials, which makes possible new quantum mechanical effects. One example is the "quantum size effect" where the electronic properties of solids are altered with great reductions in particle size. Nanoparticles, take advantage of their dramatically increased surface area to volume ratio. An effect does not come into play by going from macro to micro dimensions. However, it becomes pronounced when the nanometer size range is reached.

Hundreds of products containing nanomaterials are already in use. Examples are batteries, coatings, anti-bacterial clothing etc. Nano innovation will be seen in many sectors including public health, employment and occupational safety and health, information society, industry, innovation, environment, energy, transport, security and space.

One of the kinds of nanomaterials is nanoparticles. There are numerous applications of nanoparticles. These applications can be classified as follows; industrial applications, biological applications, drug delivery, bioseparation, magnetic resonance imaging, hyperthermia, catalysis applications, environmental applications.

Nowadays, heavy metal industry is becoming more and more important. Besides; copper, nickel, mercury, arsenic, iron and chromium containing industrial waste is toxic and dangerous for all of the living organisms. The toxic effect of the heavy metals threatens not only human health but also all of the organisms in the ecosystem. The water that contains these elements in trace amounts attends to the food chain in different ways.

For this reason, source of the pollution of heavy metal content must be purified before letting to the ground water and must be below the allowed values.

This study aims synthesize magnetic nanoparticles to remove the heavy metals from waste water. The motion of the magnetic nanoparticles under magnetic field gives some advantages for many applications. Coating the magnetic nanoparticles with the humic acid is designed to make complex under the magnetic field and create a synergic effect. For this purpose, quercetin and humic acid coated magnetic nanoparticles were synthesized with the co-precipitation method. The proposed method is selective, easy, cheap and environmentally friendly.

The usage of humic acid as the outer shell prevents the aggregation of iron and maintains a high capacity of complexation with metals as it carries functional groups (alkyl, aromatic, and carboxylic acid groups).

Quercetin, type of an antioxidant, prevents oxidation of the particles and gives anti-bacterial properties to the particles. Thus, the newly synthesized magnetic nanoparticles not only remove heavy metals exceeding the limit values from the industrial waste water but also prevent possible growth of bacteria in water.

In this study, parameters such as pH, temperature, time and amount of nanoparticle were optimized after the appropriate amounts of quercetin and humic acid used during the synthesis procedure had been decided. For the characterization of the synthesized particles, UV-Visible spectrophotometer, molecular fluorescence spectrometer, IR, SEM-EDX, XRD and Zeta potential equipments were used.

After characterization optimum conditions was determined and the synthesized nanoparticles was used for removing metals from the industrial wastewater. For this purpose the series of Copper and Nickel metal solutions was prepared and adsorption process was used. Adsorption process between metals and synthesized nanoparticles was investigated by using Atomic Absorption Spectrometer. According to their absorbance value calibration graph was obtained for each metal. After the adsorption particles were collected with a magnet. Final concentration values of each sample were calculated after the absorbance values were measured with the aid of the AAS. Final and initial values were used to calculate the removal percentage Optimization process was carried out for each metal. pH, particle mass and sorption time were obtained.

After determination of optimum conditions, the mix solution was prepared and the portion of magnetic nanoparticles was put in the mix. Nanoparticles may be more selective for some of the metals. Then it can be specify for the real industrial wastewater

For the next studies it may be intended to be observe smaller particles according to new easier methods While forming smaller particles surface area will be increased and the metal adsorption can be occur more efficient. The aim must be removing heavy metals from the natural waste water with the help of smaller amount of particles.

After adsorption, desorption process must be developed and the material can be used several times. So it contributes to have better environmental and economic conditions.

Magnetite nanoparticles may be studied with different antioxidants extracted from the plants. Not only removing heavy metals from the industrial wastewater but also removing bacterial contaminants to have healthier and cleaner water. And according

to the results of this study it prevents environmental diseases and protects public health.

1. GİRİŞ

Özellikle son yıllarda etkisini gösteren küresel ısınma nedeniyle dünyadaki su kaynakları ciddi ölçüde azalmakta ve bu durum insanlık için büyük tehlike teşkil etmektedir. Dolayısıyla suyun etkin kullanımı, arıtımı ve geri kazanımı acilen çözüme kavuşturulması gereken bir mesele haline gelmiştir. Bu sebeple özellikle endüstriyel atık sular çevresel suları büyük oranda kirlettiği için ve bu sular da içme sularına karıştığı için arıtılarak tekrar kullanılabilir hale getirilmesi son derece önemlidir. Endüstriyel atık sular tüm canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan kurşun, bakır, nikel, civa, arsenik, demir ve krom gibi ağır metaller içerirler. Ağır metallerin zehirleyici özellikleri sadece insanları değil ekosistemdeki tüm canlıları tehdit etmektedir. Bu elementleri eser miktarda da olsa içeren sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre belirlenen standartların altına düşürülmesi gerekmektedir.

Su ve atık sudan metal giderimi için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debi ve özelliklerine ve işletmede istenen suyun niteliğine bağlıdır. Başlıca ağır metal giderme yöntemleri kimyasal çöktürme, ters osmoz, elektrodializ, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur.

Bu çalışmanın amacı nano boyutta demir oksit üreterek sudan metal gideriminde kullanmaktır. Nano boyutlu demir esaslı malzemeler, geniş özgül yüzey alanına ve yüzeylerinde daha fazla reaktif bölgeye sahip oldukları için mikro taneciklere nazaran çok daha yüksek tepkime hızına sahiptir. “Manyetit” adı verilen bu partiküle farklı kaplamalar yapılarak hem kararlılığı hem de metalleri kompleksleştirme eğilimi artırılmıştır. Metal çözeltileri sentezlenen partiküllere adsorbe ettirilerek sulardan metal giderimi amaçlanmıştır.

Ülkemizin de yer aldığı “nanoteknoloji” çağında bir basamak teşkil ederek bundan sonra yapılacak çalışmalara da öncülük etmesi hedeflenmiştir.

1.1 Literatür Çalışması

Liu ve arkadaşları (2008), Fe-Pd nano taneciklerini sağlamlaştırmak için çözünür nişasta kullanmışlardır. Bu nişastalanmış nano tanecikler ayrı taneciklerdir ve çok daha az kümelenme gösterirler. Ayrıca elde ettikleri sonuçlar göstermiştir ki nişastalanmış nano tanecikler tepkimeye oldukça fazla yatkındırlar.

Parvin ve arkadaşları (2007), Langmuir-Blodgett yöntemiyle poly (N-alkilmetakrilamid) kaplı manyetik nanopartiküller sentezlemişlerdir. Bu yöntemde nanopartiküllere 2 boyutlu ince film kaplaması yapılmıştır. Polimerik kaplama, kimyasal ve mekanik kararlılık sağladığı gibi küreye biyouyumluluk ve moleküler tanınma özelliği de katar.

Wang ve arkadaşları (2010), in situ yöntemle $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$ nanoküreler sentezlemişlerdir. Bunu biyolojik olarak kontrollü ilaç salınımı uygulamasında kullanmışlardır.

Seki ve Suzuki (1995), seyreltik çözeltilerden bazı metallerin geri kazanılmasında hümik asitin uygunluğunu araştırmışlardır. Ağır metallerle kompleks yapabilme kabiliyetleri mükemmel olan hümik asitin adsorban olarak kullanılması için 330°C 'de ısıtmasıyla insolubilize etmiştir. Metal kompleksleşme modellerini hümik asitle insolubilize hümik asitin adsorbsiyon karakterlerini karşılaştırmada kullanmıştır. Sonuç olarak HA üzerindeki asidik grupların iki farklı tipte olduğunu ve insolubilizasyon proseslerinin metal kompleksleşme sabitlerini hemen hemen hiç etkilemediğini, bununla birlikte HA üzerinde kullanılabilir metal bağlama bölgelerinin sayısının büyük ölçüde azaldığını göstermiştir. Hümik asit üzerindeki asidik grupların hepsinin metal bağlamada kullanılabileceğini ancak insolubilizasyon sonunda elde edilen hümik asitin asidik gruplarının %20' sinin ısıtma sonucunda CO_2 çıkışıyla yok olduğu için metal bağlamada kullanılamayacağını belirtmişlerdir.

Cezikova ve arkadaşları (2000), kesikli sistemle katı hümik asitlerinin metal iyonları (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) ile etkileşmelerini incelemişlerdir. Metallerin hümik asitin yüzeyine tutunmaları pH'ın artmasıyla tutunmanın artması üzerine oldukça bağlı olduğunu göstermişlerdir.

2003'te yapılan, sulu ortamdaki hümik asit ve hümik asitin sodyum tuzu ile Cu(II), Co(II) ve Ni(II) katyonlarının bağlanmasını araştırıldığı çalışmada; pH'ın 3 ile 6

arasında olduğu durumlardaki bağlanmaları spektrometri ve potansiyometrik titrasyon teknikleriyle incelemişlerdir. Sonuç olarak hümik asitler ve sodyum tuzları pH 3 ile 5 aralığındaki pH' larda sulu çözeltilerdeki çift yüklü geçiş metal katyonlarını bağlayabildiklerini ve geçiş metalinin hümik asite bağlanma miktarının pH 4'den 4.6'ya artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Hümik asitler ve hümik asitin sodyum tuzuyla çift değerlikli geçiş metallerinin potansiyometrik titrasyon eğrilerindeki bükülme noktası; sırasıyla Cu(II), Co(II) ve Ni(II) için 1.6, 2.0 ve 1.4 mmol.g⁻¹ e denk olan [(M⁺²)/mHA] oranlarında meydana geldiğini ve bu durumun titrantların başlangıç pH'larına çok zayıf olarak bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Kislenko, 2003).

Chen ve arkadaşları (2006), sulu çözeltilerden Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının giderimi için hidroksi ve iminodiasetat grupları içeren manyetik Fe₃O₄-glisidil metakrilat iminodiasetik asit-stirendivinil benzen reçinesini (MPGI) sentezlemişlerdir. Fe₃O₄ ve glisidil metakrilat-iminodiasetik asit (GMA-IDA)'ın ağırlık fraksiyonlarını potansiyometrik titrasyon ve termogravimetrik analizlerle tayin etmişlerdir. MPGI polimerinin denge adsorpsiyon kapasiteleri Cu(II) için 0,88 mmol/g, Pb(II) için 0,81 mmol/g, Cd(II) için 0,78 mmol/g olarak bulmuşlardır. Çalışmada adsorpsiyona pH ve tuz konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Ayrıca Cu-Pb ve Cu-Cd karışımı olarak da çalışılarak kapasiteler karşılaştırılmıştır. Ortamda Pb(II) ve Cd(II) iyonları varlığında MPGI reçinesinin Cu(II) için iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bayramoğlu ve Arıca (2008), manyetik poli(GMA-EGDMA) taneciklerini, süspansiyon polimerizasyon metoduyla Fe₃O₄ nano-tozuyla glisidil metakrilat (GMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)'tan hazırlamışlardır. Polimerizasyon sonrası, manyetik parçacıklar polietilenin (PEI) ile kaplanmıştır. Manyetik tanecikler yüzey alan ölçümü, elektron spin rezonansı (ESR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. ESR verileri taneciklerin üst düzeyde süper-paramanyetik olduğunu açığa çıkarmıştır. Manyetik parçacıklar, kesikli sistemde sulu çözeltilerin Cr(VI) iyonlarının giderilmesi için kullanılmıştır. Adsorpsiyon dengesi yaklaşık 120 dakikada sağlanmıştır. Manyetik tanecikler üzerindeki maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu yaklaşık pH 2.0'de gözlenmiştir. Adsorban dozajının, iyon gücünün ve sıcaklığın etkileri de raporlanmıştır.

Yuan ve arkadaşları (2010), diatomit destekli/desteksiz manyetit nanopartikülleri kimyasal birlikte çöktürme ve hidrosol metotları ile hazırlamıştır. Desteksiz ve destekli manyetit nanopartiküllerin boyutları sırasıyla yaklaşık 25 ve 15 nm'dir. Diatom kabuğunun porları içerisinde ve yüzeyinde bulunan destekli manyetit nanopartiküller desteksizlere göre daha iyi dağılım ve daha az kümelenme göstermişlerdir. Metal adsorpsiyonu oldukça yüksek oranda pH'a bağımlıdır ve adsorpsiyon kinetiği de ikinci derece Pseudo kinetik modeline uygundur. Diatomit destekli/desteksiz manyetitin adsorpsiyon verileri Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uymaktadır. Destekli manyetit desteksiz manyetite göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

Shen ve arkadaşları (2009), farklı ortalama boyutlarda Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller sentezlemişlerdir. Yapısal karakterizasyonları farklı boyuta sahip üç tür nanopartikülün oluştuğunu göstermiştir. Birlikte çöktürme yöntemi ile 8 nm, yüzey dekorasyon prosesi ile birlikte yapılan çöktürme işlemi ile 12 nm, polihidrik alkol prosesi ile birlikte yapılan çöktürme işlemi ile 35 nm ortalama partikül boyutuna sahip nanopartikül elde edilmiştir. Farklı ortalama partikül boyutlarıyla sentezlenen Fe_3O_4 nanopartikülleri Ni(II), Cu(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonları ile kirlenmiş atık suyun arıtımında kullanılmıştır. Fe_3O_4 partiküllerinin, azalan partikül boyutu veya artan yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı saptanmıştır. Metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen çeşitli faktörler örneğin pH, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi, 8 nm ortalama boyutlu Fe_3O_4 nanopartikülleri için uygun işletim koşulları için araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar mekanizmanın atıksuyun sıcaklık ve pH'ından güçlü şekilde etkilendiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 4'de ve oda sıcaklığı altında gerçekleşmiştir.

Wu ve arkadaşları (2009), çalışmalarında sulu çözeltilerdeki Cr(VI) türlerinin giderimi ve yok edilmesi için yüksek reaktif manyetiteli (Fe_3O_4) sabit nano parçacıklı Fe^0 nanokompozitlerin kullanımını açıklamaktadır. Nanokompozitlerin içindeki yüksek Fe_3O_4 oranının yükselmesi Cr(VI) giderimi oranını arttırabilmektedir. Manyetit olmadığında, Cr(VI)'un azalma oranı 60 dakikalık reaksiyonun sonunda sadece %51.4 iken, 3 g 1-l ölçüsündeki Fe_3O_4 kitle yüklemesiyle, Cr(VI) azaltma oranı 60 dakikanın sonunda yaklaşık %100'dü. Cr(VI) giderimi için optimal $Fe_3O_4:Fe^0$ oranı 40:1 olarak bulunmuştur. Aksi durumda ise, çözeltinin pH değerleri Cr(VI)'un giderim oranlarını büyük ölçüde etkilemiş, baz ortamına göre, asidik veya

nötral ortamlarda reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşmiştir. Fe_3O_4 nanopartikülleri stabil olan Fe^0 nanokompozitlerin Cr(VI) giderimindeki yüksek verimliliğinin, Fe^0 nanopartiküllerinin manyetit yüzeyine yapışarak nano- Fe^0 birikimini engellemesinin doğrudan bir sonucu olduğu savunulmaktadır. Dahası, giderim süreci boyunca elektron transferi büyük olasılıkla, manyetit oktahedral alanlarda bulunan Fe^0 nanopartikülleri sayesinde gerçekleşmektedir ki bunlar çok işlevli redoks merkezleridir, çünkü hem Fe(III) hem de Fe(II) içerebilirler. Bu durum Cr(VI) giderimini daha da fazla sağlayacaktır. Cr(VI) giderimi nano- Fe^0 oksidasyonu ile bağlantılıdır. Nano- Fe^0 partikülleri manyetit oktahedral alanlarında bulunur. Manyetit oktahedral alanlarında bulunan Fe(II) ve Fe(III) iyonları, nano- Fe^0 oksidasyonunun ürünleridir. Bu nedenle, Cr(VI) giderimi ya nano- Fe^0 (direkt redüksiyon) ya da Fe(II) türleri (dolaylı redüksiyon) kanalıyla gerçekleştirilmektedir.

Hu ve arkadaşları (2005), atıksudan Cr(VI) giderimi ve geri kazanımı için, nano tanecik adsorpsiyonu ve manyetik ayırmayı birleştiren bir yöntem geliştirmiştir. Var olan sol-jel yöntemi geliştirilerek maghemit nano tanecikleri üretilmiştir. Dengeye 15 dakika içinde ulaşılmış ve bu başlangıç Cr derişiminden bağımsız olmuştur. En yüksek adsorpsiyon pH 2,5'da gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymuşlardır. Yaygın olarak bir arada bulunan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- ve Cl^- gibi iyonların rekabeti önemsenmeyecek derecede az olmuştur. Bu da sudaki Cr(VI) 'ya karşı seciciliğini göstermiştir. Maghemit nano tanecikleri altı adsorpsiyon-desorpsiyon cevrimi boyunca başarılı şekilde kullanılmıştır. Çözeltideki ve tanecik yüzeyindeki krom içeriği analiz edilerek adsorpsiyon sırasında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesinin gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Cr yüklü maghemit tanecikleri, Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra farklı pH'larda XRD, XPS ve Raman spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Regenerasyon çalışmaları artarda altı adsorpsiyon-desorpsiyon prosesinden geçen maghemit nanopartiküllerin hala orijinal metal giderim kapasitesini sürdürdüğünü doğrulamıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Nanoteknoloji

Nano Yunanca'da "cüce" demektir. Bu önek milyarda biri belirtmek için kullanılır. Nanometre metrenin milyarda biri ya da milimetrenin milyonda biri anlamıyla kullanılır. Genel olarak nanopartikül (NP) 1 nm ve 100 nm arasındaki büyüklükler için kullanılır. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} m) karşılık gelmektedirler. İnsan saç teli çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği rahatça anlaşılmaktadır.

Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji, elektronik, malzeme, uzay, endüstri ve mekanik gibi birçok alanda kullanılan disiplinler arası bir bilimdir. Nanopartikül teknolojisiyle ilgili ilk çalışmalar 19. yy'da başlamıştır. Faraday monodispers altın kolloid hazırlayan ilk bilim adamı olmuştur. Son 20 yılda, özellikler 1-20 nm arası çalışmalar hız kazanarak, disiplinler arası alanda fark yaratmıştır (O'Brien, 2001).

Büyük parçacıklardan nano boyutlara inildikçe fiziksel ve kimyasal özellikler değişir. Düşük alan/hacim oranının bir sonucu olarak, erime noktası ve dielektrik sabiti gibi yeni fiziksel özellikler ortaya çıkar (Parham, 2009). Bu fiziksel, optik, elektronik ve mekanik özelliklerin değişimi "boyut etkisi" olarak adlandırılır (Hosokawa, 2007). Optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır (Qian, 2004). Normalde kırılğan bir malzeme olan seramik, tanecik büyüklüğü nanometre değerine indirildiğinde kolaylıkla deforma olup şekillendirilebilmektedir. 1 nm büyüklüğündeki altın tanesi kırmızı renk göstermektedir. Nano malzemelerle katkılanırılan kompozit malzemeler daha yüksek performans göstermektedirler.

Bazı durumlarda da küçük boyutlardaki ve partiküller geniş yüzey alanlarından da dolayı agregasyona uğrayarak kolaylıkla çökmeleri ve bu, nanopartiküllerin en büyük dezavantajlarındanır.

Yapıldıkları malzemeye göre nanopartiküller üç ana gruba ayrılırlar: metalik, yarı iletken ve polimerik. Manyetik nanopartiküller metalik nanopartikülden elde edilirler ve mıknatısa karşı duyarlıdırlar (Wen-Tso, 2006).

Günümüzde nanoteknolojinin amaçları;

- Nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı,
- Nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemler geliştirilmesi,
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar
- Daha az malzeme ve enerji kullanımı olarak ifade edilir.

2.1.1 Nanomateryal

Nanomateryal, 100 nanometrenin altında en az bir boyut içeren materyallerdir. Çizelge 2.1’de nanomateryal çeşitleri boyutlarına göre sınıflandırılmıştır.

Çizelge 2.1: Nanomateryal çeşitleri

Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1-10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1-100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0.5-10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm ² -µ ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1-1000 nm	Yarıiletkenler

(Koch, 2002)

Boyutlarının önemine göre, kendi kütle materyalleri ile kıyaslanan değişik fiziko-kimyasal özellikler gösterirler. Optik deneylerde içerik değişimi, materyal

dayanıklılığında, renginde (altın koloitlerin koyu kırmızı gibi görünmesi), termal tutumlarda, iletkenlikte, katalitik aktivitede ve çözünürlükte değişimlere sebep olabilir.

2.1.1.1 Manyetik nanopartiküller

Bir sıvı içersinde süperparamanyetik dispersiyonlar oluşturan manyetik partiküller 1'den 100 nm boyuna kadar değişen boyutlarda metal ve metal oksitlerden oluşmaktadır. Bu metal ve metal oksitler Ni, Co, Fe, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃'den oluşmaktadır.

Hosokawa ve arkadaşlarına (2007) göre manyetizma ve manyetik malzemelerin sınıflandırılması Çizelge 2.2'deki gibidir.

Çizelge 2.2: Manyetizma çeşitleri

Dayanıksız manyetizma	Antiferromanyetizma	Ferromanyetizma
Diamanyetizma	Antiferromanyetizma	Parasitik ferromanyetizma
Paramanyetizma	Herimanyetizma	Ferrimanyetizma
Süper-manyetizma	Metamanyetizma	Ferromanyetizma

Metalik malzemelerin manyetizmaları;

- (1) Geçiş metalleri (I) Fe, Co, Ni Ferromanyetizması
- (2) Geçiş metalleri (II) Cr, Mn, Fe Antiferromanyetizması
- (3) Geçiş metalleri (III) Diğer paramanyetizmalar
- (4) Nadir toprak metalleri Ferromanyetizma veya Antiferromanyetizma
- (5) Geçiş metalleri Paramanyetizması veya Antiferromanyetizması

Temel olarak diamanyetizma bir dış manyetik kuvvet altında elektronların orbital hareketleridir. Bu, diğer manyetizma çeşitlerine göre çok zayıftır.

Paramanyetizma, özellikle 3d ve 4f orbitallerindeki eşleşmemiş elektronların yol açtığı manyetizma çeşididir. Elektronların orbitaldeki hareketi maddeye manyetik özellik kazandırır.

Bazı atomlar, dış elektron katmanlarının tam olarak dolu olmayışı nedeniyle, çiftlenmemiş elektronlara ve bunun doğal bir sonucu olarak da sıfırdan farklı net bir momente sahiptirler. Bu tür maddelerin bir manyetik alana getirilmesi halinde, madde atomları üzerine manyetik momentleri alan doğrultusunu almaya zorlayacak biçimde bir kuvvet etkir. Termik hareketler bu tür yöneltici kuvvetlere karşı koyarlar. Yine de manyetik alan etkisiyle manyetik momentleri kısmi yönelmeler gösteren bu tür maddelere paramanyetik maddeler denir (Köçkar, 2008).

Paramanyetik maddelerde net manyetik moment sıfırdır. Dış manyetik alana maruz bırakıldıklarında manyetik alan kaldırıldığında kalıcı manyetizasyon göstermezler.

Ferromanyetizma, manyetik alan altında madde üzerinde oluşan manyetizmadır. Fe, Ni, Co ve alaşımlarında görülür.

Süperparamanyetizma; parçacık boyutu tek bir domain haline gelene kadar küçüldüğünde ve sıcak bloklama sıcaklığının üstüneyse parçacık süperparamanyetik hale gelir. Eğer parçacık yeterince küçükse ve sıcaklık yeterince yüksekse termal enerji anizotropi enerjisinin üstesinden gelir ve momentleri rastgele yönlendirir (Köçkar, 2008).

2.1.1.2 Demir oksitler

Demir oksitler farklı manyetik özellikler ile değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ferrimanyetizma gösteren bu ilginç materyaller $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ (M=Co, Mn, Ni veya Cu) gibi demir oksitlerdir. Ferrimanyetik demir oksitler geçiş metalleri gibi ferromanyetik metallere daha küçük bir manyetik cevap özelliği gösterirler. Fakat demir oksitler oksidasyona daha az duyarlı ve bu nedenle kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar. Çizelge 2.3’de demir oksit türevleri ve manyetik özellikleri özetlenmiştir.

Manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en genel ve en çok araştırılan demir oksitlerdir. Manyetit ve maghemit aynı fiziksel özelliklere ve kristal yapısına sahiptir. Her ikisi de ferrimanyetik özellik gösterir. Fakat maghemit daha düşük doyumluk mıknatıslığına sahiptir. Bunların manyetik cevapları alt örgü etkileşimleri nedeniyle değişmektedir. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sadece Fe^{3+} iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedral düzenlenmiştir. Manyetit ise ($\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$), 1:2 molar oranında Fe^{3+} ve

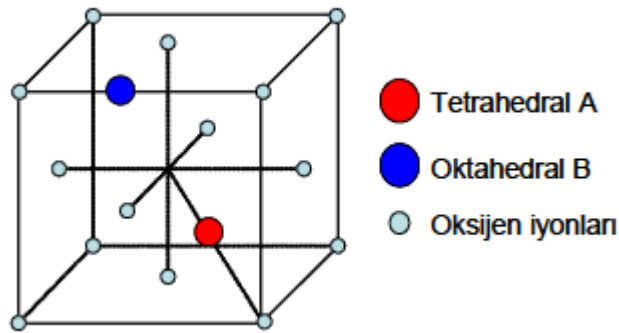
Fe^{2+} iyonlarından oluşmaktadır. Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe^{2+} iyonlarının hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir.

Çizelge 2.3: Demir oksihidroksit ve demir oksit türleri

Mineral	Formül	Manyetik Özellik
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Antiferromanyetik
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	Antiferromanyetik
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Antiferromanyetik
Feroksait	$\delta\text{-FeOOH}$	Ferrimanyetik
Ferrihidrit	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Antiferromanyetik
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Zayıf ferrimanyetik
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ferrimanyetik
Manyetit	Fe_3O_4	Ferrimanyetik

2.1.1.3 Manyetit kristal yapısı ve manyetik özellikleri

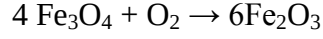
Manyetit (Fe_3O_4), oksijen iyonlarının her üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile bir ters spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre, 32 O^{2-} anyonu 16 Fe^{3+} katyonu ve 8 Fe^{2+} katyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır. Manyetitin kimyasal formülü Fe_3O_4 , fakat $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ olarak tanımlanmaktadır. Ters spinel yapı Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral, geri kalan Fe^{3+} iyonları ve Fe^{2+} iyonlarının hepsi oktahedral olarak düzenlenmiştir (Brabers, 1995).



Şekil 2.1: Manyetitin ters spinel kristal yapısı

Manyetit elektron konfigürasyonu, net manyetik momentler veren eşlenmemiş 3d elektronlarını içermektedir. Tetrahedral düzenlenmiş Fe^{3+} iyonlarının spinleri ve oktahedral düzenlenmiş Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının spinleri ters paralel ve eşit olmayan bir büyüklüktedir.

Manyetit havada kolayca maghemite oksitlenir. Maghemit sadece az manyetik özelliğe sahip ferrimanyetiktir. Fakat 300°C’den büyük sıcaklıklarda manyetit hematite oksitlenir.



Hematit antiferromanyetiktir, bu nedenle bu dönüşüm bazı uygulamalarda göz önünde bulundurulabilir.

Manyetit nanopartiküllerin kullanımı ve özellikleri dikkate alındığında bu partiküllerin yüzey özellikleri ve kimyası büyük önem taşımaktadır. Manyetitin sudaki dispersiyonu ne pozitif ne de negatiftir, çözeltinin pH’ına bağlıdır.

Manyetitin izoelektrik noktası 6.8’dir. Manyetit nanopartiküllerin elektrostatik çift tabaka oluşturulması, sterik stabilizasyonu veya izoelektrik noktasının sitrat yada silika kaplanarak modifiye edilmesiyle stabilizasyonu sağlanmaktadır. Demir oksit nanopartiküllerin kararlı hale getirilmesi, kararlı bir manyetik kolloidal sıvı oluşturulması için çok önemlidir (Udo Schwertmann, 2000).

2.1.1.4 Çekirdek-kabuk yapısı

Demir nano taneciğin kabuk yapısı, çevresel uygulamalarda önemli rol oynamaktadır (Liu, 2005). Çekirdek-kabuk yapısındaki nano taneciklerin, tepkimeye girmesini sağlayan etkenin Fe⁰ çekirdeğin yükseltgenmesi olduğu kabul edilir (Liu, 2005).

Aşırı ince boyutu ve yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle, sıfır-değerli demir nano tanecikleri havada kolayca oksitlenirler. Oksitlenme, büyük ölçüde tanecik büyüklüğüne bağlı olduğundan, aşırı ince tanecik kullanan pek çok araştırmacı, demir nano tanecikleri paslanmaktan korumak için tanecikleri sabit soy metal, metal oksit, organik malzeme veya polimer kullanmışlardır (Li, 2006). Dietrich ve arkadaşları (2012) nanopartiküllere eklenebilecek stabilize ediciler olarak; monomerik stabilize ediciler (karboksilat, fosfat, sülfat); polimerler (dekstran, PEG, sitozan), inorganik malzemeleri (silika) sıralamıştır.

Çevre koşullarından dolayı nano taneciklerin kümelenmesi kaçınılmazdır. Kümelenmenin sonuçlarından biri özgül yüzey alanındaki büyük değişimdir. Kümelenmiş taneciklerin özgül yüzey alanı, dağılmış taneciklerin ölçülen özgül yüzey alanından oldukça farklıdır. Bu etken, tanecik yüzeyindeki reaktif yüzey alanının ve reaktif bölgelerinin belirlenmesinde özellikle önemlidir. Ayrıca nano-

demir taneciklerin kümelenmesi, onların toprak gibi gözenekli ortamlardaki akışını engellemektedir. Bunun sonucu olarak da aktarımlarında kirlenen yüzey miktarı azalır.

2.1.1.5 Özgül yüzey alanı

“Tanecik boyutu”, “çekirdek-kabuk yapısı” ve “bileşim” gibi nano taneciğin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen bir diğer önemli unsur “ölgül yüzey alanı”dır. Bazı araştırmacıların yaptıkları BET ölçümleri, nano taneciklerin geniş ölgül yüzey alanına sahip olduğunu ispatlamıştır. Son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki nano demir tanecikler, kirleticilerle çok yüksek hızda tepkimeye girebilmektedir. Bu sayede, belirli tür kirleticileri indirgemedede oldukça etkindirler.

Nano boyutlu metal taneciklerin ölgül yüzey alanları oldukça geniştir. Nano boyutlu metal taneciklerin yüzey alanlarıyla, geleneksel olarak elde edilen mikro boyutlu metal taneciklerinkini kıyaslamış ve nano boyutlularının 1–2 derece daha geniş olduğunu tespit edilmiştir (Li, 2006). Nano boyutlu demir taneciklerin kirleticilerle tepkimesinin çok hızlı olabilmesinin bir sebebi de artan yüzey alanıyla birlikte, tepkimenin olacağı bölgenin de artmasıdır (Zhang, 2003).

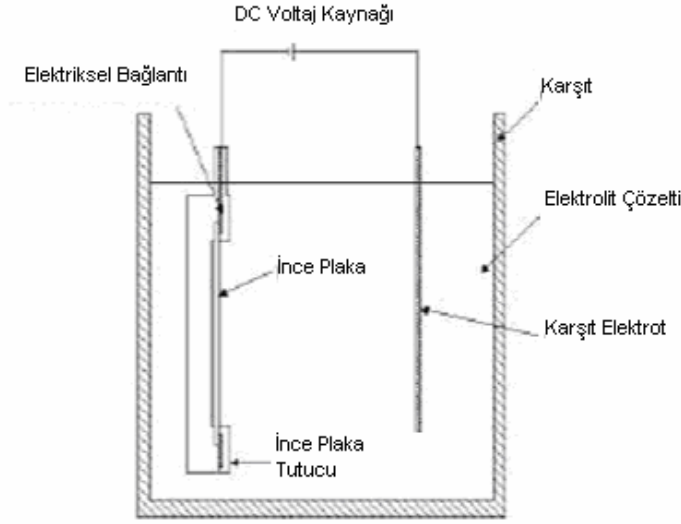
Ayrıca, geniş yüzey alanları sayesinde nano boyutlu demir tanecikler, makro boyutta üretilmiş tanecikler gibi düşünülebilir (Klabunde, 1996). Reaktif yüzey alanlarının yüksek yoğunluğu ve yüzey bölgelerinin kendi reaktifliği, nano boyutta demir taneciklerinin tepkimeye aşırı yatkın olmalarının olası diğer sebepleridir (Li, 2006).

2.2 Nanopartikül Sentez Yöntemleri

2.2.1 Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturmak için kullanılan bir metottur. Bu metot son on yıldan beri genellikle periyodik cetvelin IIIV ve II-VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır (Şişman, 2007). Ayrıca toz haldeki metalik nanopartiküllerin sentezinde kullanılan bir metottur. Bu metot Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metot elementel haldeki metalin, okside olmasını ve çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir.

Proseste bulunan tetra alkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesini önler. Reetz'in ilk denemesinde Pd nano metali, 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde 4:1 oranında asetonitril-THF karışımında 0,1 mA/cm² akım ve 1,0 V'ta elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda monodispers 4–8 nm boyutuna sahip partiküller toplanır ve kurutulur (Reetz, 1994). Bir malzemenin elektrot olarak bağlanıp elektrik akımı oluşturması Şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2: Elektrokimyasal sentez oluşumu

Bu metot temelde bir kaplama prosesidir. Korozyona dayanıklılık, dekoratif uygulama ve fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi amacı ile uygulanır. Çok düşük kaplama hızları ve kalınlıkları kontrol edilebilir. Kompleks kimyasallarla kaplama yapılabilir. En fazla kullanıldığı alan yarıiletken üretimidir.

Elektrokimyasal sentezin birçok avantajı vardır:

- Sentezin maliyeti düşüktür.
- İşlem düşük sıcaklıkta ve açık hava basıncında yapılabilir.
- Değişken uygulamalara yöneliktir. Örneğin, porozitesi düşük malzeme ve kaplamalar üretilebilir.
- Üretim hızı istenildiği ölçüde ayarlanabilir.

2.2.2 Ters misel/mikroemülsiyon metodu

Bu yöntemde; özel ekipmanlara, yüksek sıcaklık ve basınca gerek duyulmamakta, proseste hem tek reaksiyon hem de birden fazla reaksiyon kolaylıkla

gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca proseste elde edilen taneciklerin şekli, büyüklüğü ve kristal yapısı deneysel parametreler ile rahatlıkla kontrol altında tutulabilmektedir (Agostiano, 2000).

Mikro emülsiyon sistemlerde; organik faz ortamında, organik faz/su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşan nano boyutta su küreleri bulunur. Söz konusu küreler [yüzey aktif maddesi]/[su] oranına göre farklılaşır. Bu oran 15'in altında olduğu durumlarda ters misel, üstünde olduğu durumlarda ise mikro emülsiyon sistem olarak tarif edilen sistemler oluşur. Nano boyutta su küreleri, moleküler bazda heterojen olmalarına karşın termodinamik açıdan kararlı yapıdadırlar. Su küreleri nano yapıda taneciklerin üretilebilmesi için gerekli olan mikro reaktörlerdir. Su kürelerinin büyüklüğü ise oluşacak taneciklerin boyutunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir (Sato, 1995).

Mikro emülsiyon yöntemi ile elde edilen nano yapıdaki ürünün morfolojik özellikleri;

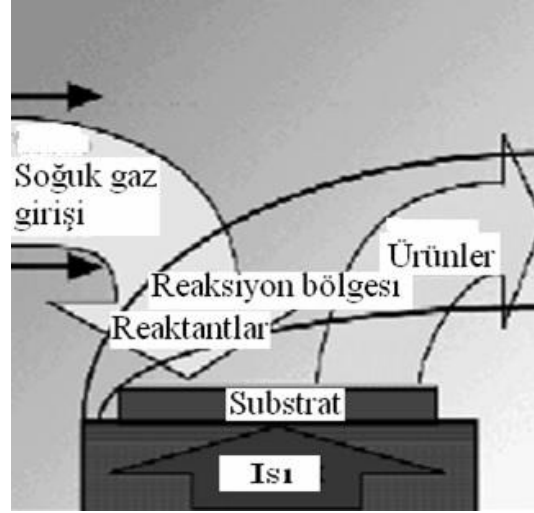
- a) Malzemenin yapısına (kristal, kompozit veya saf) ve derişimine,
- b) Yüzey aktif maddesinin türüne (Polietilen glikol, Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Sodyum diisostilsülfaksinat (AOT), vb.),
- c) Organik fazın türüne (i-oktan, n-hekzan vb.),
- d) Su / Organik faz molar oranına,
- e) İkinci organik fazın türüne (Hidrojen peroksit, NaBH_4 , bütanol vb.)
- f) tepkime süresine, bağlıdır (Srikanth, 2001).

2.2.3 Hidrotermal sentez

Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilir. Örneğin; 250°C'de MgSO_4 ya da $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın varlığında hidrotermal muamele maruz bırakılmış $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 'tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0.3 ve 1.3 mikron arası uzunluğa ve 0.1–0.2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur (Li, 1989).

2.2.4 Metal buhar sentezi

Bir kaynaktan transfer edilen malzemenin kimyasal kompozisyonunun kontrol altına alınarak bir substrat üzerinde biriktirilmesidir.



Şekil 2.3: Elektrokimyasal sentez oluşumu

Metal Buhar Biriktirmenin Özellikleri;

- a) Buhar biriktirme temelde bir kaplama prosesidir.
- b) Kaplama hızı değiştirilebilir. Kaplama hızı ayarlanabilir.
- c) Herhangi bir yüzeyin kimyasal yapısını değiştirmek için kullanılabilir.
- d) Her türlü malzeme kaplanabilir.
- e) Yarıiletken üretiminde yaygın olarak kullanılabilir.

Metal Buhar Depozisyonu, Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD) ve Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.4.1 Fiziksel buhar depozisyonu (PVD)

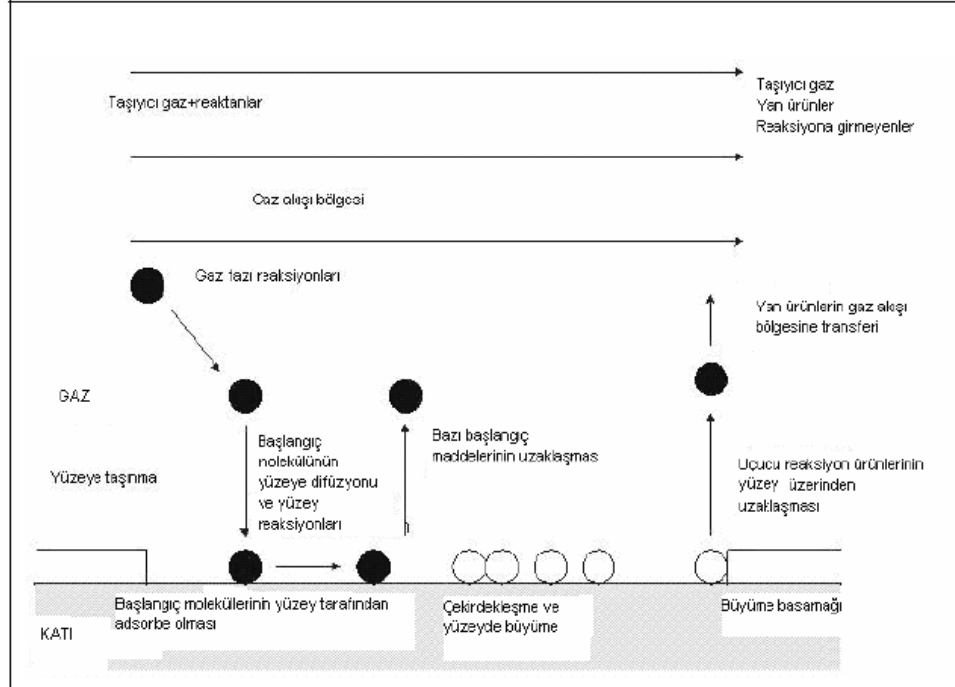
PVD; çekirdeklenme, çökeltme ve biriktirme olarak üç kısımda incelenir. Çekirdeklenme basamağında nano boyuttaki metal parçacıklar substrat üzerine yerleşir (substrat ve kaynak materyal tüp içine yerleştirilen alümina veya kuartz tüp içinde yer alırlar). Daha sonra tüp fırın merkezinden elde edilen kaynak materyal buharı taşıyıcı gaz vasıtası ile tüp fırın içinde merkeze göre daha düşük sıcaklıktaki bölgeye yerleştirilmiş olan substrat üzerine biriktirilerek metalce yoğun bir ortam oluşturulur. Bu ötektik alaşım doyuma ulaştığında çökeltme aşaması başlamış olur.

Kaynak materyal, sıvı-katı ara yüzeyine doğru çökelir. Sıvı yüzeyde metal için yapışma katsayısı yüksek olduğundan birikme bu yüzey üzerinden sağlanır.

2.2.4.2 Kimyasal buhar depozisyonu (CVD)

CVD nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. CVD bir kimyasal reaksiyon prosesidir. Bir veya birden fazla gazın sıcak bir altlık üzerinde ayrıştırılmasıyla kararlı bir katı ürün oluşturulur. Kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür:

- Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine taşınması
- Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılımı
- Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi
- Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı
- Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi.



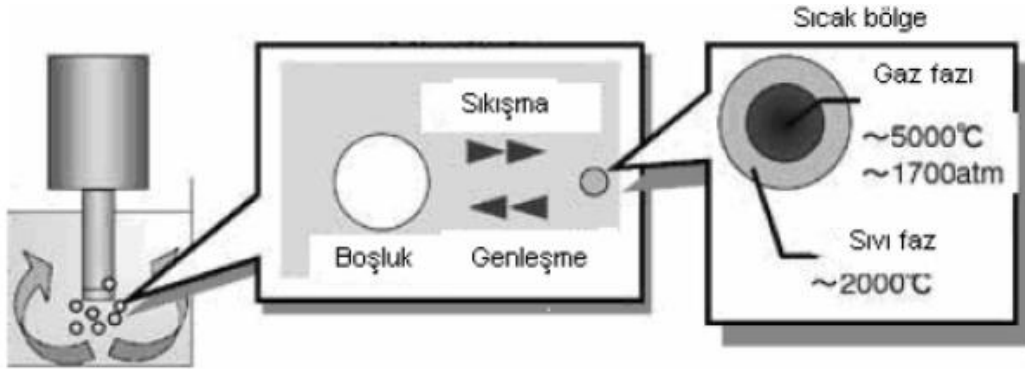
Şekil 2.4: Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi

İnce film oluşturma açısından CVD, PVD den çok daha karmaşık bir metottur. CVD, çok saf, yoğun ve ince taneli kaplamaların oldukça hızlı biriktirme hızlarında

yapılmasına imkan veren bir yöntemdir. Özellikle plazma desteği ile kompleks şekilli parçaların kaplanması ve üretilmesine imkan verir. CVD, metalik, seramik ve yarıiletken kaplamaların üretiminin çok yaygın yapıldığı bir tekniktir.

2.2.5 Sonokimyasal depozisyon

Yüksek enerjili sonokimyasal reaksiyonlarda; moleküler birleşme olmaksızın bir sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik etki ile topaklar şeklinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nanoyapılar meydana gelmektedir. Sıvı içerisinde oluşan 5000°C sıcaklık ve 1700 atm'lik basınca sahip akustik bir boşluk 109 K/sn soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğurken boşluğu saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000°C sıcaklığına sahip olmaktadır. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nanoyapılı birikimi meydana gelir. Şekil 2.5’de sonokimyasal depozisyonun aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.5: Sonokimyasal depozisyon

Sıcak bölgede gaz fazına geçen numune genişler ve sonikasyon bölümüne gönderilir. Bu bölümde genişleyen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekillenir. Düşük buhar basınçlı çözücülerde, genellikle uçucu kaynaklar (başlangıç kimyasalı) verimi optimize etmek için kullanılır. Katalitik uygulamalar için nano yapılı parçacıklar, uçucu organometalik başlangıç maddeleri kullanarak sonokimyasal olarak sentezlenir. Sonokimyasal depozisyon tipik olarak 3 saatlik zamanda değişik sıcaklıklarda inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir.

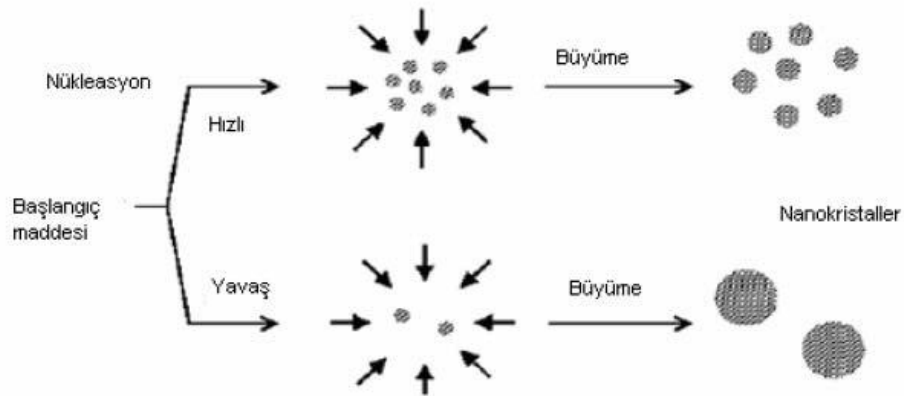
2.2.6 Kimyasal indirgenme

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (NH_3 , NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenmeye ve

oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye dahil edilmesi ile reaksiyon olur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir.

Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi neticesinde kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökeltme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökeltme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökeler.

Çekirdeklenmenin homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olduğu önceki kısımlarda ifade edilmişti. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşıma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir.



Şekil 2.6: Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi

Kısaca özetlemek gerekirse, reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur. Parçacığın kristallenmesi ise reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık

morfolojisini; aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, geri kristallenme ve işlenme süresi gibi parametreler etkiler (Nozik, 1998).

2.3 Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1 Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta meydana gelen bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



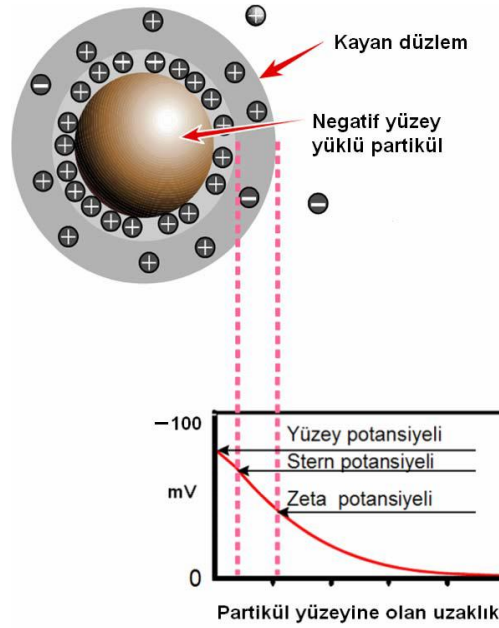
M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup (10^{-8} - 10^{-9} s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur.

2.3.2 Zeta potansiyeli analizi

Zeta potansiyeli, bir süspansiyondaki parçacıklardan herhangi biri tarafından sergilenen fiziksel bir özelliktir. Süspansiyon ve emülsiyonların formüllerini optimize etmekte kullanılabilir ve uzun süreli kararlılığın tahmininde de yardımcı olur.

Bir partikül yüzeyinde net yükün oluşturulması çevredeki temas bölgesindeki iyonların dağılımını etkiler ve yüzeye yakın olan zıt iyonların (partiküle zıt yükte olan iyonlar) konsantrasyonun artmasına sebep olur. Bu nedenle, her partikülün çevresinde bir “elektriksel çiftli katman” mevcuttur.

Her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektrikselsel çiftli katman bulunmaktadır. Bu kısımlar; iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç katman (Stern katman) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölgedir. Bu difüze bölge içinde, her partikülün tek bir varlık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınırdaki potansiyel “zeta potansiyeli”dir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Zeta potansiyeli

Kolloid çevresindeki çift tabakanın kalınlığı elektriksel çekim kuvvetleri ve difüzyona bağlı olarak değişir. Zıt yüklü iyonların derişimi taneciğe yakın yerlerde yüksektir, tanecikten uzaklaştıkça çekim kuvvetinin azalmasında dolayı zıt yüklü iyonların derişimi azalır, aynı yüklü iyonlara da rastlanır.

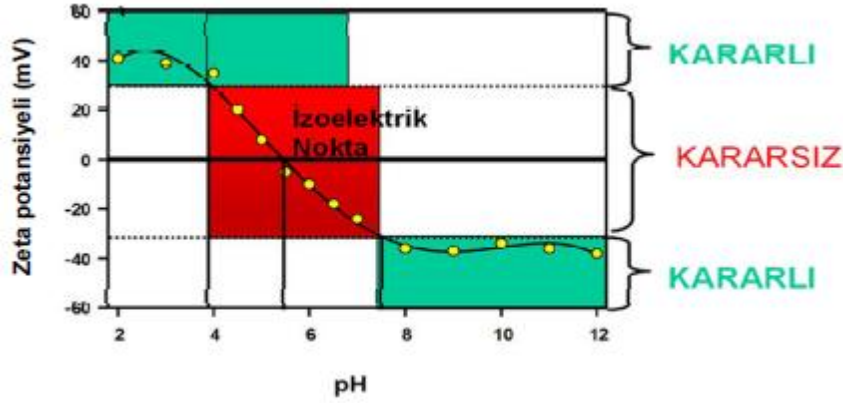
Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların bir araya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların bir araya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür.

Bir süspansiyon içinde negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül var olduğu düşünülürse bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yüklenme eğilimine gösterirler. Eğer bu süspansiyona asit ilave edilirse, bir süre sonra yükün nötralize olacağı bir noktaya ulaşılacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur.

Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük ya da eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta

(İEN) denir ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır (Şekil 2.8).

Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayrıma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir.



Şekil 2.8: İzoelektrik nokta

2.3.3 XRD analizi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı X-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık X ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir. XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit X-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak X-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit X-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybindan dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından

doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanır.

2.3.4 Yüzey alanı (BET) analizi

Granül veya toz halindeki katıların yüzey alanlarının bulunması adsorpsiyon açısından önem taşıdığı kadar, heterojen katalizör ve diğer bakımdan da önem taşımaktadır. Brunauer, Emmett ve Teller (BET), bu gibi cisimlerin yüzey alanlarının gaz adsorpsiyonu ile bulunabileceğini ortaya koymuşlardır.

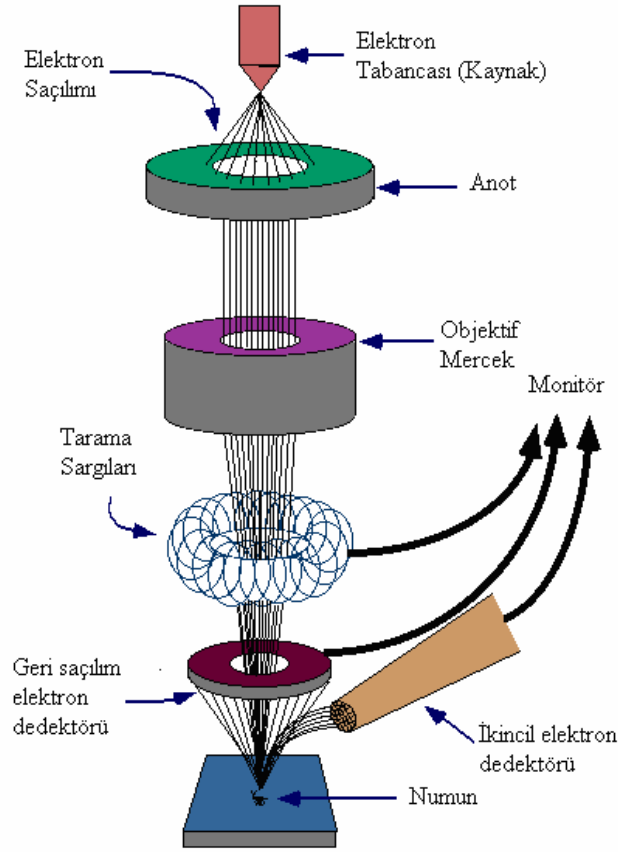
Analiz prosedürüne göre, cihazda U şeklinde cam tüp içine konan numune, önce fırında bekletilerek ve cam tüpten He gazı geçirilerek gaz giderimi işlemine tabi tutulmaktadır. Sonra numune dolu cam tüp 77 K'deki sıvı azot içersine daldırılmakta ve tüpler içersine azot gazı beslenmektedir. Bu sırada numunenin adsorbladığı azot gazı yoğunlaşarak yüzeyde kalmaktadır. Tüpe giren ve çıkan azot gazı basınç farkından yararlanarak numunelerin yüzey alanları hesaplanmaktadır. Tespit edilen yüzey alanı, genellikle m^2/g şeklinde verilmektedir.

Analiz öncesi 24 saat kurutulup nemi giderilen numunenin önce gözenekleri içersinde mevcut tüm gazların giderilmesi için 70°C'de belirli bir süre gaz giderme (degasing) işlemine tabi tutulur. Daha sonra numunede çok noktalı yüzey alanı (Multi-point BET surface area) tayini yapılır.

2.3.5 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü elde edilirken, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır ve bu elektron demeti numune yüzeyinde taratılır. Elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkiler, uygun algılayıcılarda toplanıp sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılır. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.



Şekil 2.9: SEM' in şematik yapısı

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

2.3.6 Infrared spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı $12800-10\text{ cm}^{-1}$ veya dalga boyu $0.77-1000\text{ mm}$ aralığındaki ışını kapsar. Analitik uygulamalarda en çok

kullanılan bölge, orta IR ışının bir bölümü olan $4000-670\text{ cm}^{-1}$ veya 2.5-15 mm aralığındaki kısımdır.

Titreşim spektrumları, titreşen enerji düzeylerinin değişmesiyle oluşurlar. İnfrared bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinin değişmesi gerekir.

Cihazın çalışma prensibi; kaynaktan çıkan ışının yarısı örnekten, diğer yarısı referanstan geçer. Monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrılıp dedektör üzerine düşer, böylece elektrik sinyaline çevrilir.

2.4 Ağır Metallerin Çevrede Bulunuşu ve Zararları

Doğal dolanım mekanizmalarına giren ağır metaller, insan eliyle veya doğal kaynaklardan çevreye katılırlar. Maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atıksuları, ağır metal kirliliği içeren başlıca endüstrilerdir. Ekosisteme dahil olan toksik ağır metaller:

- Metal işletmeciliği: Maden işlemlerinden çevreye rüzgarla yayılan (Cd, Hg, Pb, As); metallerin eritilmesinden (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se); demir ve çelik endüstrisinden (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd),
- Endüstri: Plastikler (Co, Cr, Cd, Hg); tekstil (Zn, Al, Ti, Sn); ev aletleri yapımından (Cu, Ni, Cd, Zn, Sb); ağaç işletmeciliği (Cu, Cr, As); rafineri (Pb, Ni, Cr),
- Havadaki Partikül ve Dumanlar: Şehir, fabrika vs. (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V); Metal işletmeciliği (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn); Taşıtlardan (No, Pb, V, Cd); Fosil yakıtlardan (As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd),
- Tarım: Gübreler (As, Cd, Mn, U, V, Zn); Hayvansal gübreler (As, Cu, Mn, Zn); kireçler (As, Pb); pestisidler (Cu, Mn, Zn); sulama (Cd, Pb, Zn); Metal aşınması (Fe, Pb, Zn),
- Atıklar: Lağım (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn); kazma ve delmeler (As, Cd, Fe, Pb); küllerden (Cu, Pb) kaynaklanmaktadır.

Ağır metallerden bazıları canlı yaşamı için mutlak gerekliliği varken bazılarının hiçbir gerekliliği yoktur. Bununla beraber her iki grupta bulunan metaller yüksek konsantrasyonlarda toksik etkiye sahiptir (Benjamin, 2002). Ağır metal kirliliği

içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Banat, 2003). Eser miktarda bile sakıncalı olabilen en önemli sınıfı, ağır metal olarak anılan Cu, Cr, Pb, Ag, Mn, Hg, Zn, As, Cd gibi elementler oluşturmaktadır.

Her ülke, su kalitesi konusunda farklı parametreleri kullanmakta ve toksik metallere farklı sınır değerler koymak için standartlar hazırlamışlardır. WHO, EPA, TSE gibi ulusal ve uluslararası kurumlar bu standartları oluşturan kurumlardandır. Ülkemizde TS 266 olarak bilinen standartta, içme sularına ait kimyasal özellikler içinde izin verilen maksimum ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir.

Çizelge 2.4: DSİ'nin belirlediği sınıf 1 ve sınıf 2 su sınır değerleri

Parametre	Sınıf 1 ve sınıf 2 Tip 1 sınır değerleri	Sınıf 2 ve Tip 1 (şebeke suyu) sınır değerleri
EC, $\mu\text{S}/\text{cm}$	650	2500
Na, $\mu\text{g}/\text{L}$	100	200
Cl, $\mu\text{g}/\text{L}$	30	250
SO ₄ , $\mu\text{g}/\text{L}$	25	250
NH ₄ , $\mu\text{g}/\text{L}$	0,050	0,5
NO ₂ , $\mu\text{g}/\text{L}$	0,10	0,5
NO ₃ , $\mu\text{g}/\text{L}$	25	50
Kurşun, $\mu\text{g}/\text{L}$	10	10
Krom, $\mu\text{g}/\text{L}$	50	50
Mangan, $\mu\text{g}/\text{L}$	20	50
Demir, $\mu\text{g}/\text{L}$	50	200
Kadmiyum, $\mu\text{g}/\text{L}$	5	5
Alüminyum, $\mu\text{g}/\text{L}$	200	200
Bor, $\mu\text{g}/\text{L}$	1000	1000
Civa, $\mu\text{g}/\text{L}$	1	1
Nikel, $\mu\text{g}/\text{L}$	20	20
Bakır, $\mu\text{g}/\text{L}$	100	2000
Antimon, $\mu\text{g}/\text{L}$	5	5
Arsenik, $\mu\text{g}/\text{L}$	10	10

2.4.1 Manyetik nanopartiküllerin çevresel uygulamaları

Nano boyutlu demir esaslı malzemeler, geniş özgül yüzey alanına ve daha fazla reaktif yüzey bölgelerine sahip oldukları için mikro taneciklere nazaran çok daha yüksek tepkime hızına sahiptir (Zhang, 2003). Nano demir tanecikler kümелendikleri için onları askıda kararlı halde tutmak zordur. Pek çok çalışma manyetik nanopartiküllerin; yeraltı suyunun, toprağın ve havanın temizlenmesinde, hem deney ortamında, hem de uygulama bölgesinde oldukça etkin bir malzeme olduğunu göstermiştir. Ayrıca manyetik nanopartiküllerin, klorlu organikler, ağır metaller ve inorganikler gibi çeşitli çevresel kirleticilerle oldukça etkin şekilde tepkimeye girdiği belirlenmiştir (Li, 2006).

2.4.2 Hümik asitlerin metal iyonlarıyla etkileşimi

Hümik maddelerin, sudaki geçiş metallerini de kapsayacak şekilde metal iyonlarına karşı bir şelatlaştırma aracı olarak davrandığı bilinmektedir. Sulu çözelti ortamında metal iyonlarını tutabilmeleri, tutulan iyonların düşük pH'larda bırakılabilmesi, hem değerli metallerin geri kazanımı, hem de rejenere edilebilme özellikleri hümik asitleri önemli kılmaktadır (Seki, 1995).

Ağır metallerle oldukça iyi kompleks yapabilme özelliğine sahip olan hümik asitler sulu ortamlarda çözündüklerinden, belli işlemlerle çözünmez bir hale getirilmesinin çok gerekli olduğu üzerine tartışmalar yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda; hümik asit üzerinde iki tip asidik grup bulunduğu ve çözünürsüzleştirme işleminin asidik grupların metalle olan kompleksleşme sabitini hemen hemen hiç etkilemediği belirtilmiştir. Hümik asitlerin, aromatik karboksil grupları ve fenolik hidroksil grupları gibi asidik grupların kondenzasyonu ile çözünürsüzleştirilebileceği bildirilmiştir (Seki, 1995).

Hümik maddelerin karmaşık yapılarına ve farklı tarzlardaki metal tutmalarına karşın bu maddeler, eser miktardaki metal-hümik madde reaksiyonuyla ilgili doğru bir kavramsal bilginin elde edilmesine bağlı olarak ekotoksikolojinin gelişmesine, doğal sulu ortamlarda eser miktarlardaki metallerin hareketliliğine ve yenilenmesine yardım edebilir.

2.4.3 İmmobilizasyon

İstenen fizikokimyasal işlemi gerçekleştirebilmeye elverişli fonksiyonel gruplara sahip bir maddenin, bazı fiziksel özellikler açısından kendisinden daha üstün katı bir destek maddesine, uygun bir yöntem ile tutturulmasıdır.

2.4.3.1 Fiziksel adsorpsiyon ile immobilizasyon

İstenilen bileşik katı destek maddesinin yüzeyine zayıf Van der Waals etkileşimleri ile bağlanır. Zayıf etkileşimler nedeniyle, bu bileşiğin çözünürlüğü kısmen azaltılabilir

2.4.3.2 Kimyasal reaksiyonlar ile immobilizasyon

İmmobilizasyon yapılacak bileşiklerin fonksiyonel grupları ile katı destek maddesindeki fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirilir ve sonuçta katı destek maddesi ile materyal arasında kimyasal bir bağ oluşur. Etkileşimlerin kuvvetli olması nedeniyle, materyalin çözünürlüğü önemli oranda düşürülebilir.

Toprak ve sudaki ağır metaller, belirli konsantrasyon seviyelerinden sonra canlılar üzerinde olumsuz etkiler bırakır. Bu iyonları tayin edebilmek için iyonların değiştirilmesi gereklidir. Ağır metal iyonlarının iyon değişimi, kompleks oluşumu ve adsorpsiyon mekanizmaları ile tutabilme özelliğine sahip immobilize hümik asitlerin kullanılması ile metal iyonlarının geri kazanılması, uzaklaştırılması ve zenginleştirilmesi gibi işlemler yürütülebilir.

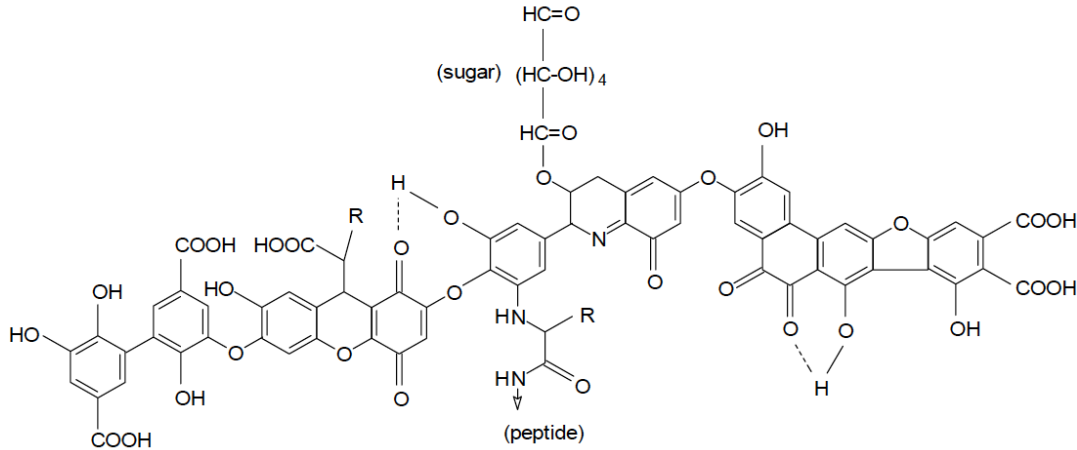
3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Cihazlar

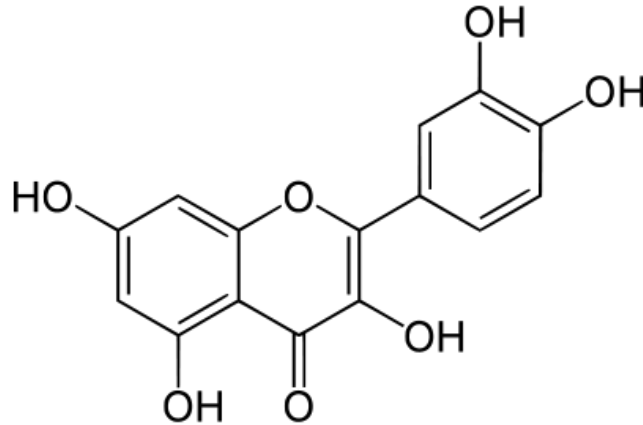
Kullanılan Cihaz	Markası
Hassas terazi	Gec avery
Manyetik karıştırıcı	VWR Hotplate
Ultrasonik banyo	Bandelin Sonorex
Ultra saf su cihazı	Millipore Direct Q-UV 3
Çalkalayıcı	Edmund Bühler 7400 Tubingen
pH metre	Knick
Etüv	Heraus
UV-VIS spektrometresi	Varian Cary 100 Bio
Floresans spektrometresi	Cary Eclipse
Tanecik boyutu analiz cihazı	Malvern Mastersizer 2000
Zeta potansiyel analizörü	Malvern Zetasizer 2000
IR spektrometresi	Perkin Elmer Spektrum 65 FT-IR Spectrometre
XRD cihazı	Panalytical X`Pert Pro
Atomik absorpsiyon spektrometresi	Varian AA280FS Atomic Absorbtion Spectrometer

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda Merck Demir (III) klorür heksahidrat (98% saflık), Sigma Aldrich Amonyum demir (II) sülfat heksahidrat, Sigma Aldrich Hüyük asit sodyum tuzu, Sigma Aldrich Kuersetin, Merck Amonyak (25%), Merck Hidroklorik asit, Merck Sodyum hidroksit, Merck etil alkol, Merck AAS metal standartları, ultra saf su kullanılmıştır.



şekil 3.1: Hüyük asidin kimyasal yapısı



şekil 3.2: Kuersetinin kimyasal yapısı

3.3 Çözeltilerin Hazırlanması

1000 ppm hüyük asit çözeltisi; 0.25 g hüyük asit sodyum tuzu tartılarak 250 ml deiyonize suda çözölür.

1×10^{-2} M kuersetin çözeltisi; 0.75 g kuersetin tartılarak 250 ml %100'lük etanolde çözölür.

% 1 (w/v) SDS çözeltisi; 1 g SDS tartılır, 100 g deiyonize suda çözülür.

Yeşil çay ekstraktı; 2.5 g yeşil çay tartılır, 75 ml deiyonize suda 10 dk. demlenir. Ardından adi süzgeç kağıdından süzülerek deneyde kullanılmaya hazır hale getirilir.

0.1 M NaOH çözeltisi; 1 g NaOH tartılır ve 250 ml saf suda çözülür.

0.01 M HCl çözeltisi; %37'lik HCl'den 0.2 ml alınarak 250 ml'ye saf su ile seyreltilir.

3.4 Manyetik Nanopartiküllerin Sentezi

A serisi partiküllerinin sentezi için $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ın stokiyometrik karışımları (molar oran 1.5:1) 90°C 'de 45 dakika ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Bu amaçla, 9.15 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 6.3 g $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartıldı ve 150 ml'ye deiyonize suyla tamamlandı. Karıştırma işleminden sonra çözelti 25'er ml'lik parçalara bölünerek her birine farklı miktarlarda %25'lik amonyak çözeltisi aniden eklenerek siyah çökelti elde edildi.

Ardından A serisi partikülleri için Çizelge 3.1'deki şu işlemler izlendi. A1 ve A5 partiküllerine 50 ml 1000 ppm hümik asit sodyum tuzu çözeltisi, A2 partikülüne 10 ml yeşil çay ekstraktı A3 ve A6 partiküllerine farklı oranlarda yüzey aktif madde olarak SDS çözeltisi, A4 partikülüne ise 50 ml 1×10^{-2} M kuersetin çözeltisi eklenerek siyah bir bulamaç elde edildi. Daha sonra her bir bulamaç reaksiyonu 90°C 'de 1 saat daha devam ettikten sonra oluşan hümik asit ve kuersetin kaplı demir partiküller ultrasonik banyoda yarım saat tutuldu. Ardından bu bulamaç mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek elde edilen partiküller deiyonize suyla 2 kez yıkandı. Ardından kuruması için etüvde 12 saat 50°C 'de bekletildi ve son olarak da havanda öğütülerek toz haline getirildi. Miknatis tarafından çekip çekilmediği kontrol edildi.

Kullanılan kimyasallar, miktarları ve işlemler B serisi için Çizelge 3.2, E serisi için Çizelge 3.3 ve N serisi için Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.1: A serisinin sentez prosedürü

Numune adı	Başlangıç çözeltisi	Kaplama
A1	25 ml.	5 ml NH ₃ +50 ml HA
A2	25 ml.	10 ml yeşil çay+5 ml NH ₃
A3	25 ml.	5 ml NH ₃ +25 ml SDS
A4	25 ml.	5 ml NH ₃ +50 ml QR
A5	25 ml.	10 ml NH ₃ +50 ml HA
A6	25 ml.	5 ml NH ₃ +35 ml SDS

Çizelge 3.2: B serisinin sentez prosedürü

Numune adı	Başlangıç çözeltisi	Kaplama
B1	25 ml.	25 ml HA+25 ml QR+5 ml NH ₃
B2	25 ml.	50 ml HA+50 ml QR+5 ml NH ₃
B3	25 ml.	5 ml NH ₃ +25 ml HA+25 ml QR
B4	25 ml.	5 ml NH ₃ +25 ml QR+25 ml HA
B5	25 ml.	5 ml NH ₃

Çizelge 3.3: E serisinin sentez prosedürü

Numune adı	Başlangıç çözeltisi	Kaplama
E6	50 ml	5 ml NH ₃ +5 ml QR+25 ml HA
E7	50 ml	5 ml NH ₃ +10 ml QR+25 ml HA
E8	50 ml	5 ml NH ₃ +25 ml QR+25 ml HA
E9	50 ml	5 ml NH ₃ +50 ml QR+25 ml HA
E10	50 ml	5 ml NH ₃ +100 ml QR+25 ml HA

Çizelge 3.4: N serisinin sentez prosedürü

Numune adı	Başlangıç çözeltisi	Kaplama
N3	50 ml	10 ml NH ₃
N4	50 ml	5 ml NH ₃ +50 ml HA
N5	50 ml	50 ml HA+75 ml QR+10 ml NH ₃

3.4.1 Sentezlenen partiküllerin optimizasyon çalışmaları

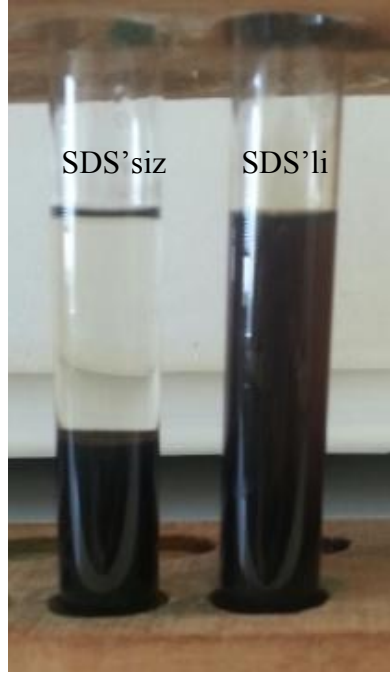
Nanopartikül sentezinde kullanılan hümik asit ve kuersetin miktarları değiştirilerek optimizasyon yapıldı. Eklenecek hümik asit miktarının optimizasyonu için kuersetin miktarı sabit tutularak gittikçe artan miktarlarda hümik asit ilave edilmiştir. Ortamda serbest kalan hümik asit miktarı nanopartiküllerin süzülmesinden sonra çözeltinin spektrumu alınarak takip edilmiştir.

Kuersetin optimizasyonu için de hümik asit miktarı sabit tutulup kuersetin miktarları değiştirilmiş ve bağlanmayan kuersetin floresans tekniği ile izlenmiştir. Bunun için farklı miktarlarda kuersetin eklenen nanopartikül çözeltisi mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek süzüntüler analiz edilmiştir. Önce kuersetin çözeltisinin floresans spektrumu çizilmiştir. Daha sonra örnek çözeltilerinin spektrumları çizilmiştir.

Ayrıca yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisi kullanılarak partiküllerin stabiliteleri araştırıldı (Bölüm 4.1.7’de açıklanmıştır).



Şekil 3.3: Partiküllerin mıknatısla etkileşimi



Şekil 3.4: Partiküllere SDS etkisi

3.5 Sentezlenen Partiküllerin Karakterizasyon Çalışmaları

3.5.1 UV-VIS spektroskopisi

Partiküller sentezlendikten sonra mavi bantlı süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek süzüntüdeki HA ve QR miktarları analiz edilir. Önce HA ve QR standardı, ardından da süzüntüler kuartz küvete konularak spektrum alınır.

3.5.2 Floresans spektroskopisi

Kuersetinin floresans özelliği olduğu bilinmektedir. Bunun yanında metal iyonlarıyla yüksek kompleks yapma eğilimi sayesinde sentezlenen nanopartikülde çekirdeği saran ilk kabuk olarak kullanılması düşünülmüştür (Cornard, 2002).

Floresans cihazında “Prescan” özelliği kullanılarak aynı anda hem uyarılma hem de emisyon dalga boyları tespit edilir. Bunun için önce cihazda standart QR'nin spektrumu alınır. Ardından sırasıyla süzüntülerin spektrumları taratılarak standart QR spektrumuyla karşılaştırılır.

3.5.3 IR spektroskopisi

Deneyisel çalışmalarda sentezlenen ve ardından toz haline getirilen numunelerin analizinde Perkin Elmer Spektrum 65 FT-IR spektrometre kullanılmış ve numunenin

4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların absorbanş değerleri belirlenmiş ve bundan yola çıkarak yapı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Infrared (IR) spektroskopisi yönteminde infrared ışınları moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorplanır. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır.

3.5.4 Zeta potansiyel analizi

Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Zetasizer 2000 marka zeta sizer da gerçekleştirilmiştir. Örnekler enjektör yardımıyla zetasizer cihazına enjekte edilmiş ve bir örnek için 3 kez zeta potansiyeli ölçülüp ortalaması alınmıştır. Ölçüm sırasında hücre arasına 5-10 mL saf su ile yıkanmıştır. pH değişimiyle zeta potansiyeli değerlerinin değişimi tespit edilmiştir.

3.5.5 Tanecik boyutu analizi

Tanecik boyutu, Malvern tanecik boyutu analizörüyle yapılmıştır. Cihazın haznesine saf su konulduktan sonra içerisine sentezlenen partiküller eklenir. Analiz için gereken miktar cihaz tarafından belirlenir ve %15 değerini geçmesi gerekir. Analiz öncesi 5 dakika ultrasonik dalgalara maruz bırakılarak partiküllerin su içinde eşit olarak dağılması sağlanır. Cihaza dispersant olan su ve analit olan manyetitin kırılma indisi değerleri girilerek üç okumanın ortalaması alınır. Analizler arası cihaz haznesi boşaltılır, saf suyla yıkanır ve yeniden saf suyla doldurularak analize devam edilir.



Şekil 3.5: Malvern tanecik boyutu cihazı

3.5.6 XRD analizi

Üretilen numunelerin nitel yapı analizinde Panalytical X'Pert Pro markalı XRD cihazı kullanılmıştır. Numune 0° - 90° 2θ açısı arasındaki konumlarda analiz edilmiştir. Elde edilen veriler mevcut yazılım programı kullanılarak grafik hale dönüştürülmüş ve değerlendirilmiştir.



Şekil 3.6: XRD cihazı

3.5.7 SEM-EDX analizi

SEM-EDX analizleri FEI-Quanta FEG 250 marka cihazda yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiştir. Bunun için toz formundaki numuneye iletkenliği sağlamak amacıyla önce altın kaplama yapılmıştır, ardından taramalı elektron mikroskopuyla 1.000x-300.000x büyütme ve 50 μ m-200 nm çözünürlük aralığında görüntüler alınmıştır.

EDX analizleri ise numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanılarak bu alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar % elementel oranı olarak grafiğe yansıtılmıştır.

3.6 Ağır metal adsorbsiyon deneyleri

Ağır metal adsorbsiyonu için bazı metaller kullanılarak atomik adsorbsiyon spektrometresinde yapıldı. 1000 mg l⁻¹ lik standart metal çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak bir seri 1, 2, 3 ve 4 ppm Cu; 1.5, 3, 4.5 ve 6 ppm Ni çözeltisi hazırlandı. Bunlara, sentezlenmiş olan demir nanopartiküllerinden eklenerek

çalkalayıcıda bir süre çalkalandı. Bulamaç haline gelen çözelti içinden nanopartiküller mıknatıs yardımıyla ayrıldı. Ardından süzme de yapılarak berrak çözelti elde edildi. Son metal konsantrasyonunu belirlemek amacıyla çözeltiler atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edildi.



Şekil 3.7: Ağır metal gideriminin gösterimi

İlk ve son konsantrasyonlardan yararlanarak % giderim aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\% \text{Adsorbsiyon} = (C_i - C_f / C_f) \times 100 \quad (3.1)$$

3.6.1 Optimizasyon

Deney sırasında pH, nanopartikül miktarı, temas (çalkalama) süresi gibi parametreler değiştirilerek en verimli adsorbsiyon koşulları araştırılmıştır.

Metal çözeltisinin pH'ı, 0.01 M HCl ve 0.1 M NaOH ile 3, 5, 7 ve 9'a ayarlanır. Nanopartikül miktarı 10 mg ve çalkalama süresi 10 dakika iken optimum pH değeri tespit edilmiştir. Daha sonra bu pH değerinde nanopartikül miktarının etkisi araştırılmıştır. Bunun için metal çözeltisine 5, 10, 15, 20 ve 25 mg. nanopartikül eklenerek ve 10 dakika çalkalanarak analizler yapılmıştır. Bunun sonucunda optimum nanopartikül miktarı belirlenmiş olur. En son olarak da optimum pH ve nanopartikül miktarları kullanılarak farklı çalkalama süreleri olarak 5, 10, 20, 25 ve 30 dakika denenmiştir.

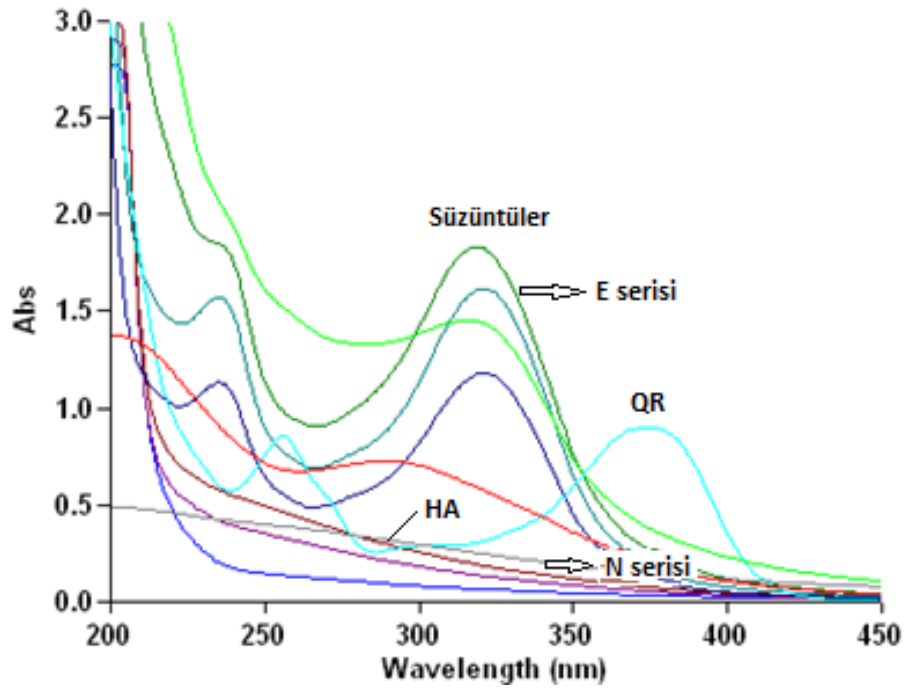
4. SONUÇLAR

Önce sentezlenen partiküllerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır ardından en uygun partikül belirlenerek metal giderim deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.1 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

4.1.1 UV-VIS spektroskopisi

Önce QR ve HA standartları daha sonra E ve N partikül serilerinin süzöntüleri UV-VIS spektrometresinde analiz edilerek spektrum alınmıştır.



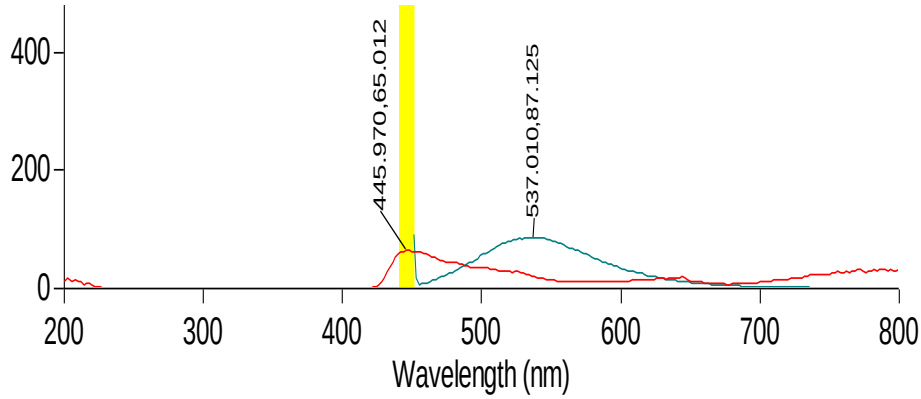
Şekil 4.1: E ve N serisi süzöntülerin UV-VIS spektrumu

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere süzöntü spektrumları QR ve HA standart spektrumlarından farklı çıkmıştır. Bundan dolayı E ve N partikül serilerinin süzöntülerinde QR ve HA kalıntısı kalmayıp tamamının partiküle tutunduğu varsayılmıştır.

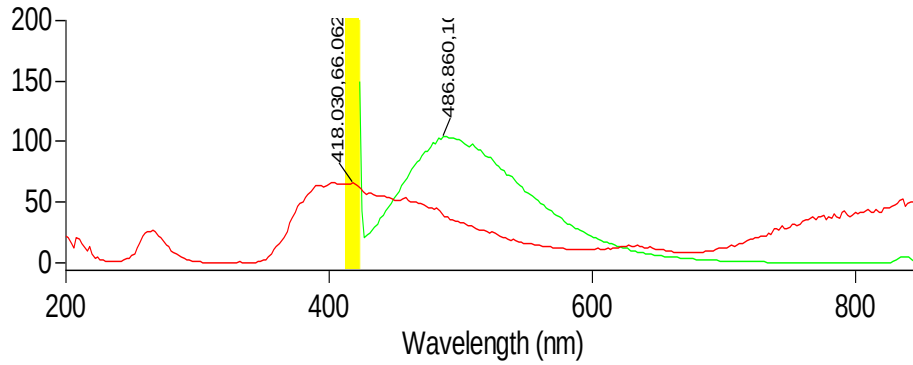
Bu veriler, süzöntüde HA ve QR bulunmadığını gösterdiği için, floresans spektroskopisiyle de bakılması uygun görülmüştür.

4.1.2 Floresans spektroskopisi

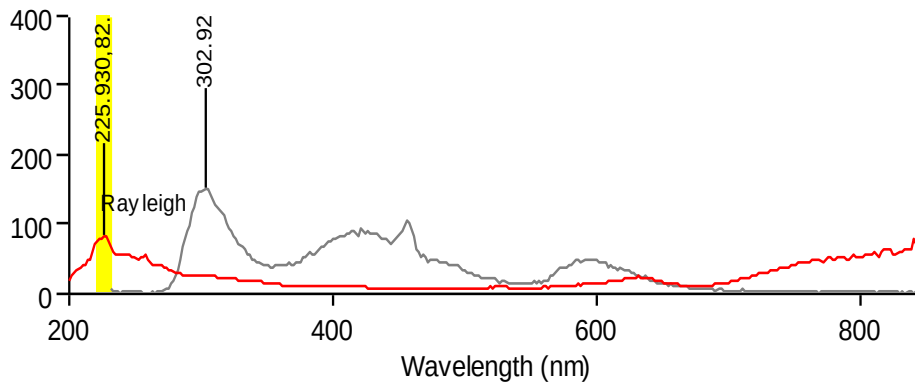
Cary Eclipse floresans spektrometresinde numunelerin süzüntüleri 200-800 nm arasında taratılarak uyarılma ve emisyon dalga boyları tespit edilmiştir. Tüm analizlerin sonucu standart kuersetinin uyarılma ve emisyon dalga boylarıyla karşılaştırılarak süzüntüde QR kalıp kalmadığı, böylelikle partiküle tutunan maksimum QR miktarı saptanmıştır.



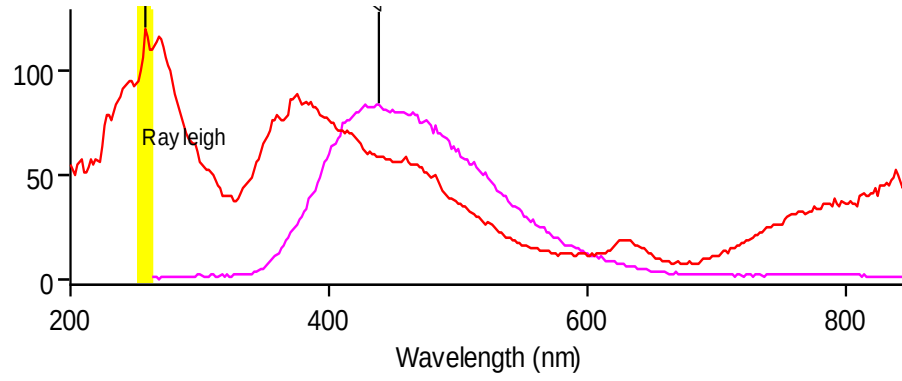
Şekil 4.2: 1×10^{-2} M QR standartının floresans spektrumu



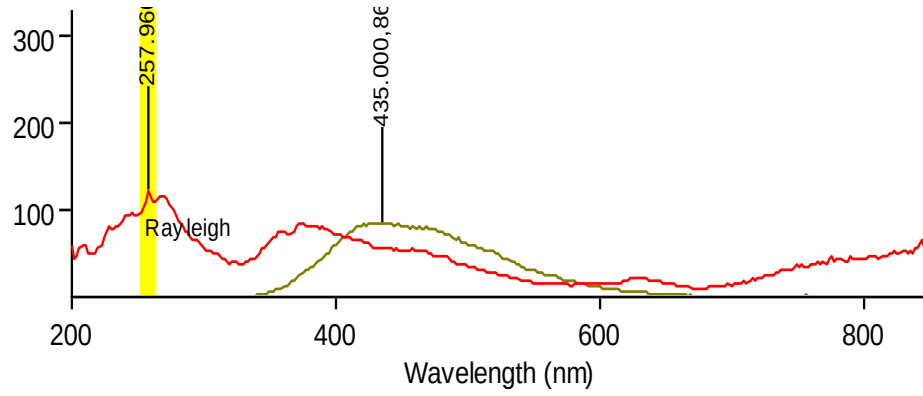
Şekil 4.3: 5 ml 1×10^{-2} M QR içeren E6 partikülünün floresans spektrumu



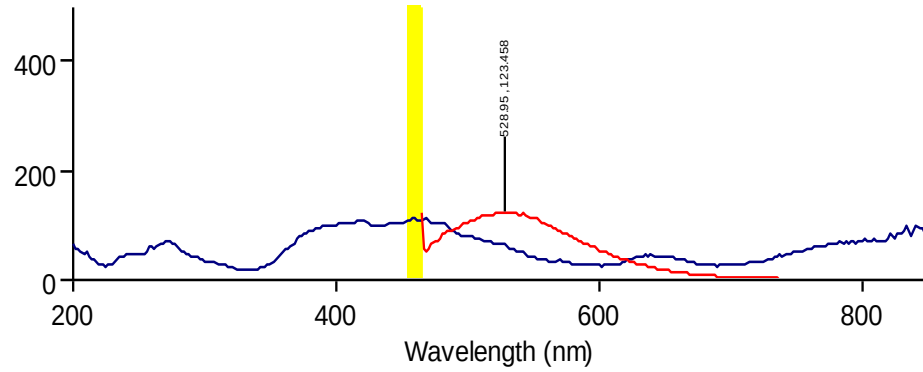
Şekil 4.4: 10 ml 1×10^{-2} M QR içeren E7 partikülünün floresans spektrumu



Şekil 4.5: 25 ml 1×10^{-2} M QR içeren E8 partikülünün floresans spektrumu



Şekil 4.6: 50 ml 1×10^{-2} M QR içeren E9 partikülünün floresans spektrumu



Şekil 4.7: 100 ml 1×10^{-2} M QR içeren E10 partikülünün floresans spektrumu

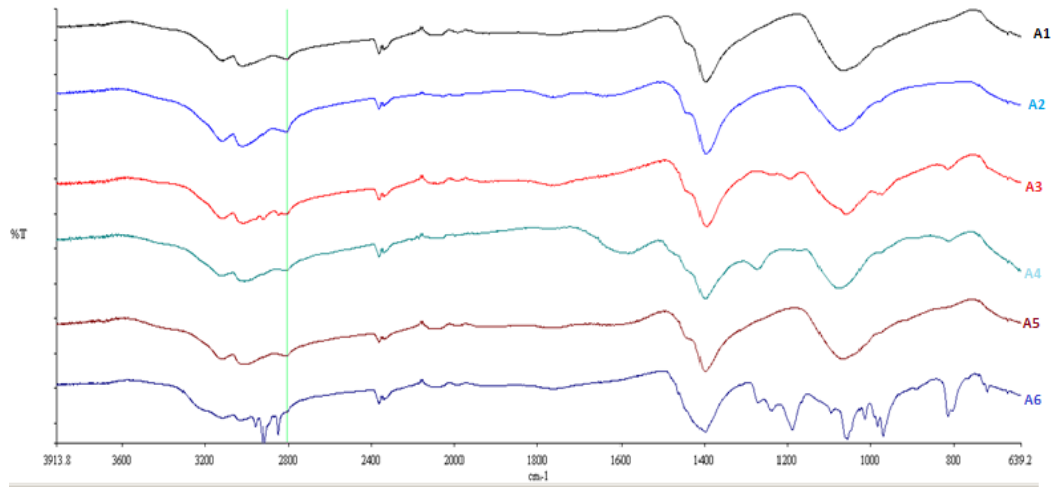
Çizelge 4.1: E serisi süzöntülerinin uyarılma ve emisyon dalga boyları

Numune adı	Uyarılma dalga boyu(nm)	Emisyon dalga boyu (nm)
QR standardı	445	537
E6	418	486
E7	225	302
E8	257	438
E9	257	435
E10	460	528

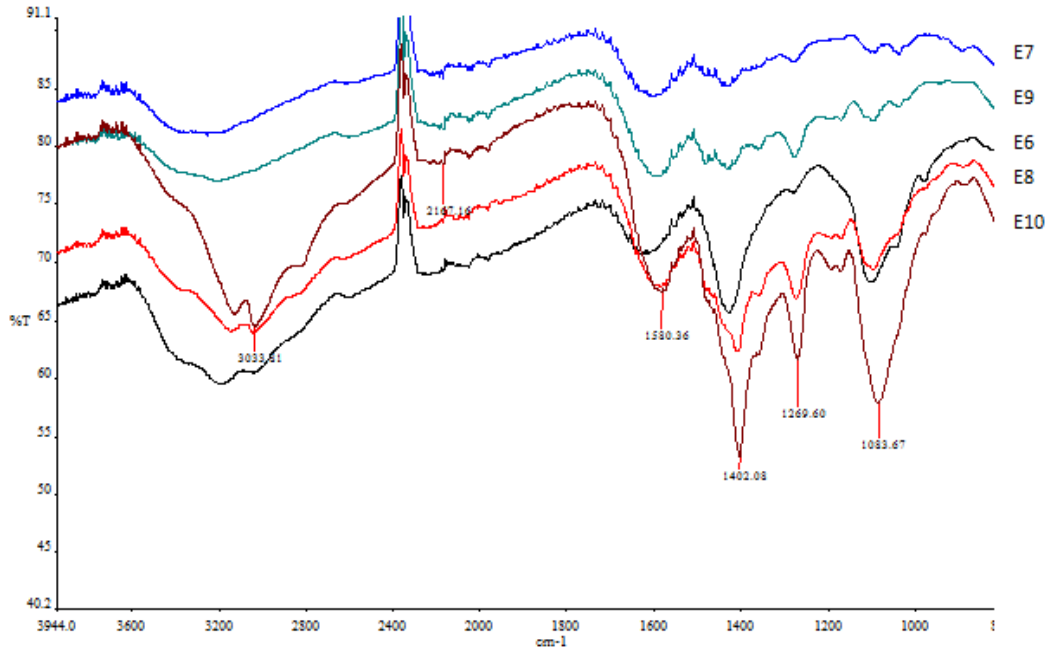
Buna göre sentez aşamasında eklenen artan QR miktarları, standart QR floresans spektrumuyla karşılaştırılarak optimum QR miktarı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1'e göre, E6, E7, E8, E9 numuneleri QR'den farklı uyarılma ve emisyon pikleri vermiştir. Bu yüzden bu süzöntülerde kesin olarak QR kalıntısı yok denebilir. Fakat 100 ml 1×10^{-2} M QR eklenmiş numune olan E10'da standart QR'e benzer uyarılma ve emisyon pikleri vermiştir. Buna göre son numune süzöntüsünde QR kalmış olabilir. Böylece 50 ml 1×10^{-2} M QR, partiküle eklenecek optimum miktar olarak saptanmıştır.

4.1.3 IR spektroskopisi



Şekil 4.8: A serisi IR spektrumu



Şekil 4.9: E Serisi IR Spektrumu

Çalışma kapsamında üretilmiş tüm numunelerin IR analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. IR spektrumları incelendiğinde numunelerde benzer yapıların olduğu görülmektedir. Bu durum benzer dalga sayılarında gözlemlenen piklerden anlaşılmaktadır.

A serisinde yaklaşık 2900 cm^{-1} dalga sayısı etrafında görülen küçük pikler C-H gerilimini gösterirken, 2925 cm^{-1} 'deki geniş spektrumlu ve çoklu piklerin metil ve metilen gruplarının titreşiminden kaynaklanabileceğini göstermiştir. 2350 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır.

E serisinin içerikleri birebir aynı olup HA miktarları sabit, QR miktarları değiştirilmiştir. Bu yüzden IR spektrumunda fazla bir değişiklik görülmemektedir. 3200 cm^{-1} civarında görülen pikler fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır.

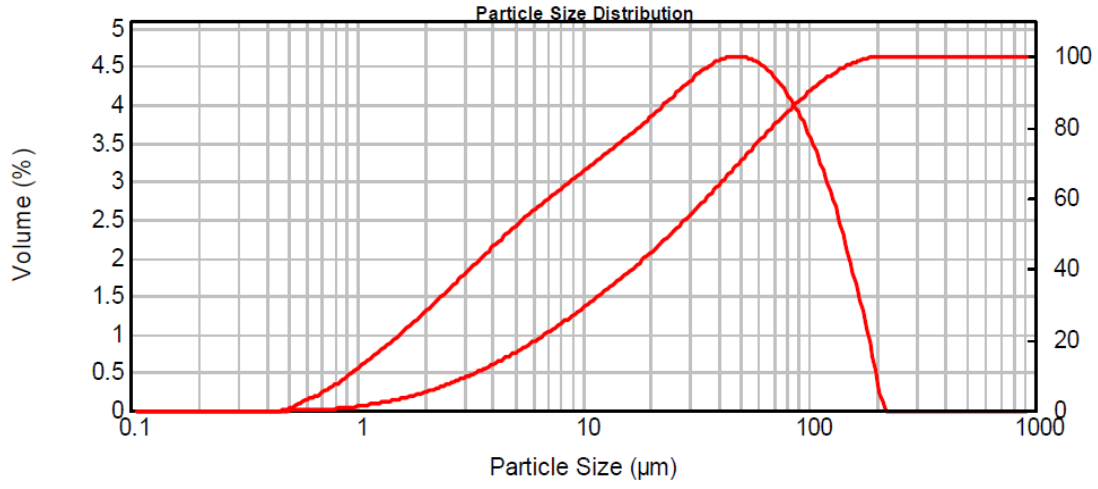
Her iki yöne doğru yaygın olan bu büyük pik karboksilik asitlerin ($2500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) ve numunede fazla kalan alkol ($3200\text{-}3640\text{ cm}^{-1}$) varlığının da göstergesi olabilir. Ayrıca yapıya bağlı nemin de bu dalga sayılar etrafında geçirgenliği etkileyebileceği düşünülmektedir.

E serisi numunelerinde görülen 1600 cm^{-1} bölgesindeki bant aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilimlerinin bu bölgede absorpsiyon yaptığını bildirmiştir.

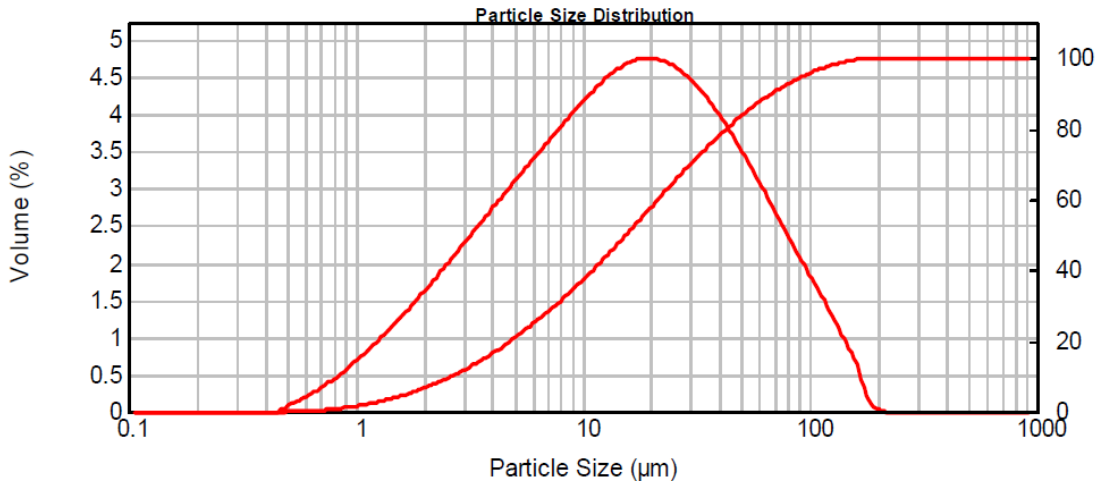
$1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki küçük pikler ise alkoller ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilimlerini işaret eder.

4.1.4 Tanecik boyutu analizi

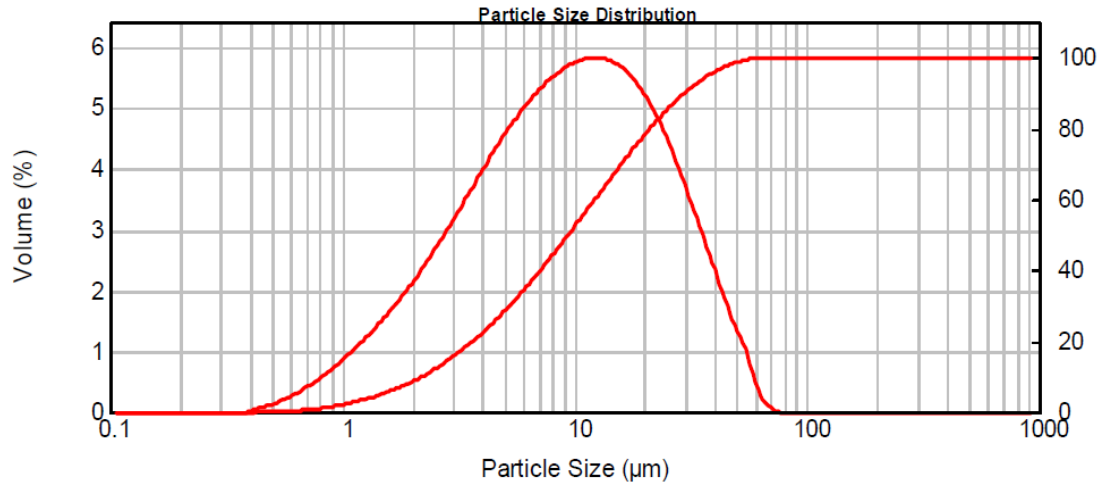
Malvern tanecik boyutu analiz cihazında yapılan analizlere göre bulunan maksimum tanecik boyutları, boyut dağılımları ve yüzey alanları aşağıdaki gibidir.



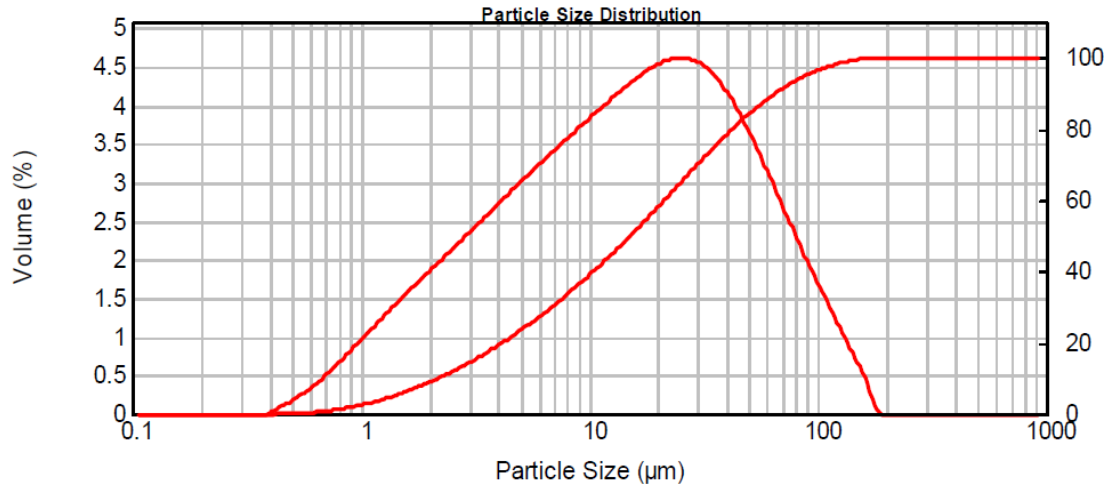
Şekil 4.10: A1 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



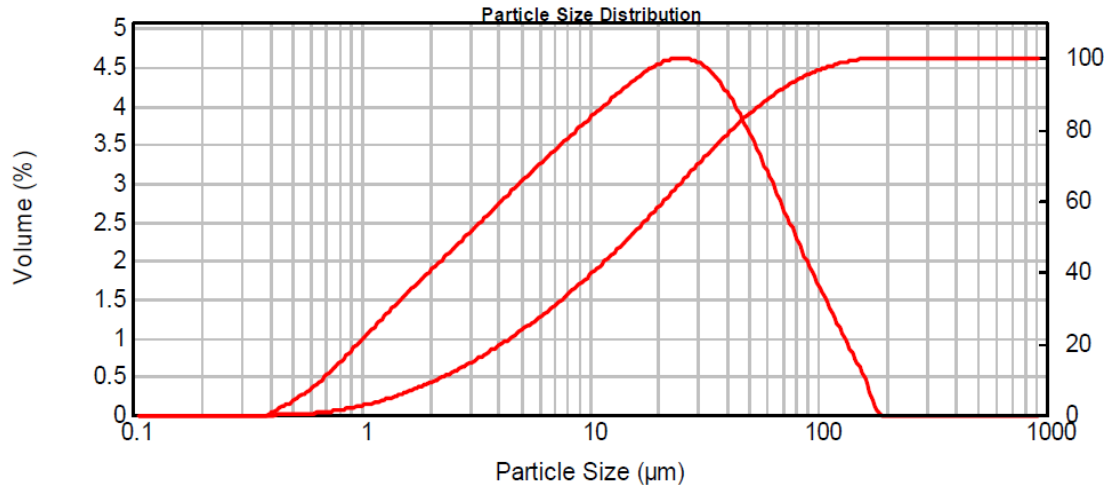
Şekil 4.11: A2 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



Şekil 4.12: A3 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



Şekil 4.13: A4 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



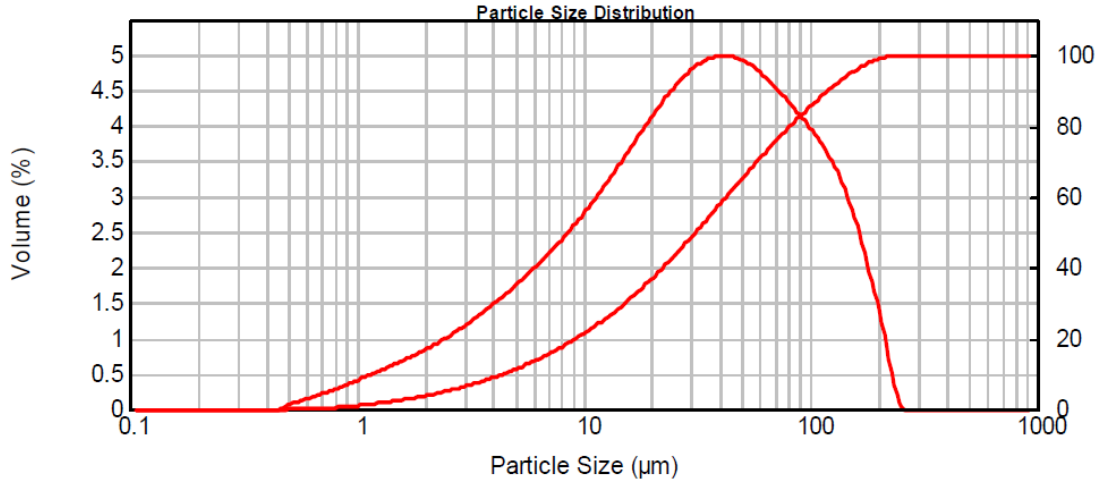
Şekil 4.14: A5 partikülünün tanecik boyutu dağılımı

Çizelge 4.2: A serisinin ortalama partikül çapları ve yüzey alanları

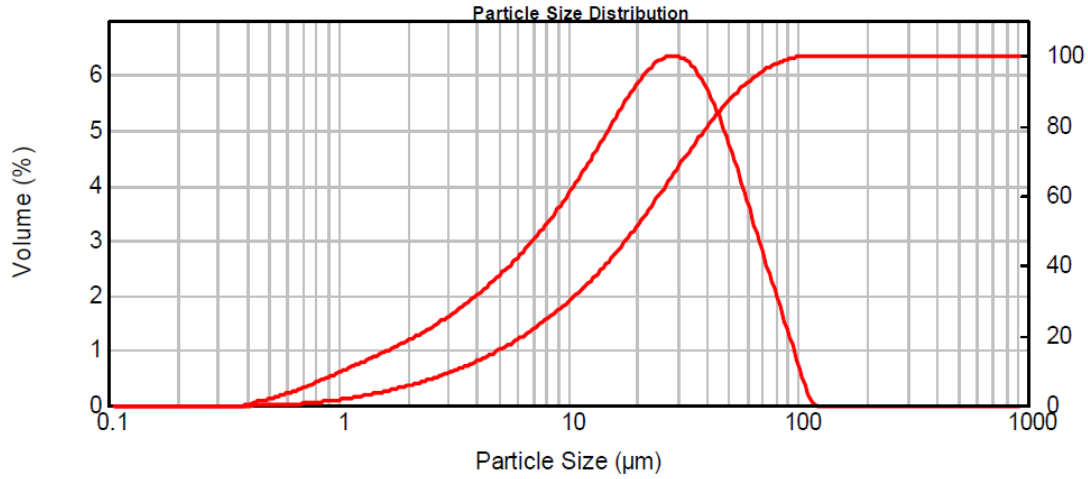
Numune adı	Ortalama partikül çapı (μm)	Yüzey alanı (m ² /g)
A1	24.704	0.709
A2	15.505	0.892
A3	9.374	1.17
A4	15.092	1.03
A5	20.468	0.778

A serisinde en küçük A3 partikülü olmakla beraber manyetit çekirdek üzerine SDS muamelesi yapılmış olandır. Bunun en küçük çıkmasının sebebi, hem kaplama

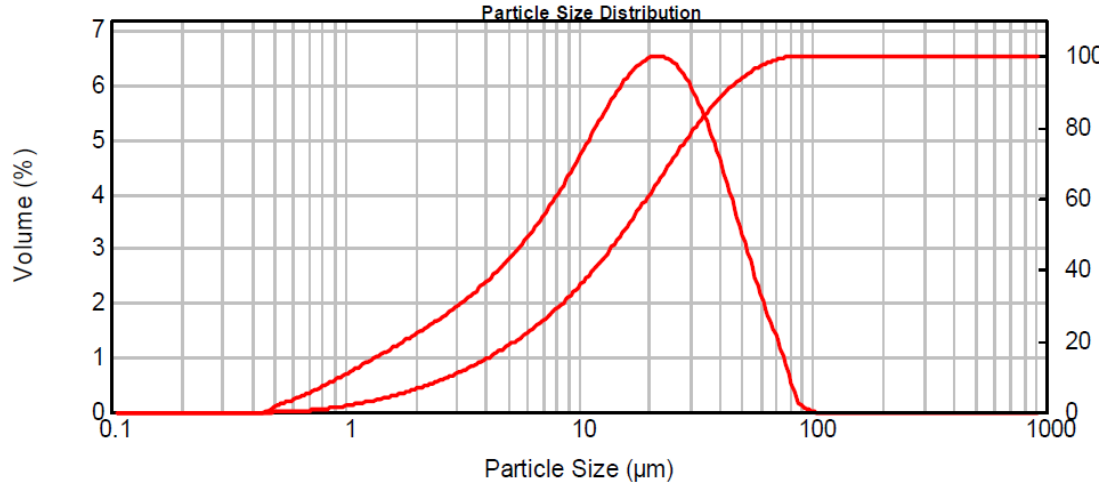
olmaması hem de ortamdaki SDS yardımıyla yüzeyin net elektrik yükünün değişerek partiküllerin birbirini iterek agregasyonunu engellemesidir. Ardından A4 ve A2 örnekleri gelmektedir. Bunlar da yeşil çay ve QR'li olanlardır. Yeşil çay, antioksidan olarak kullanılmıştı. O halde ticari olarak kullanılan ve doğal örnekten ekstrakte edilen antioksidanın partiküle aynı etkiyi yaparak partikül çaplarını birbirine yakın hale getirmiştir. A1 ve A5 partikülleri seri içinde en büyük olan partiküllerdir. Bu, HA etkisinden kaynaklanmaktadır.



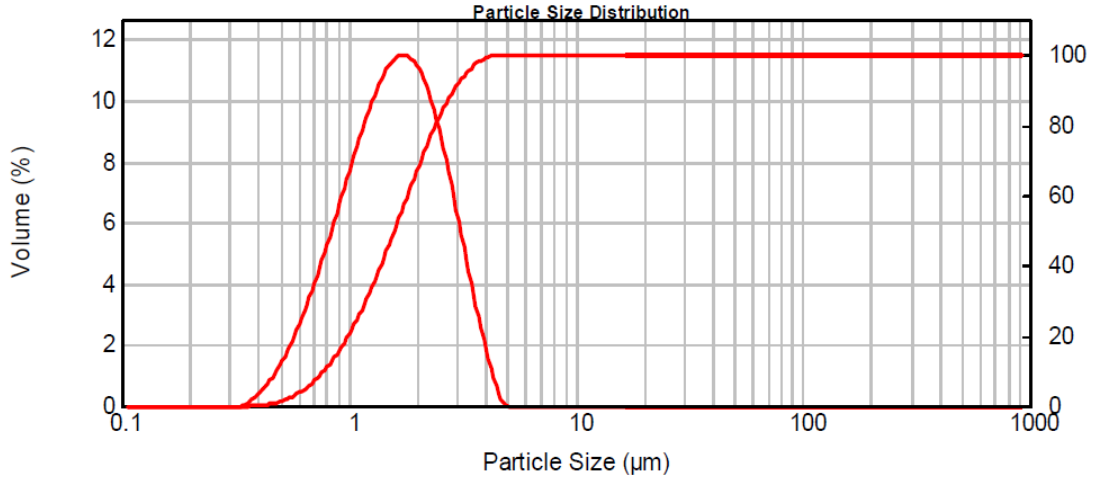
Şekil 4.15: B1 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



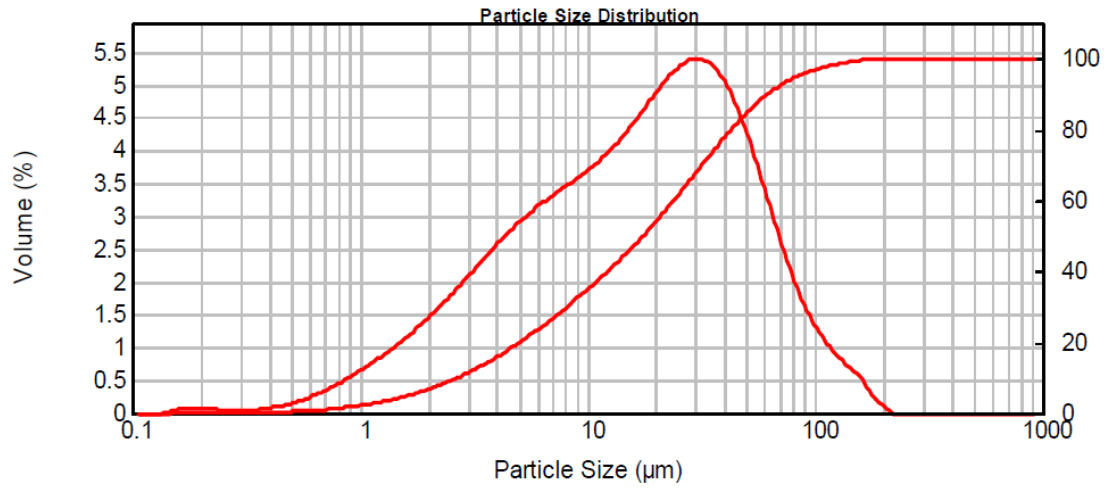
Şekil 4.16: B2 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



Şekil 4.17: B3 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



Şekil 4.18: B4 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



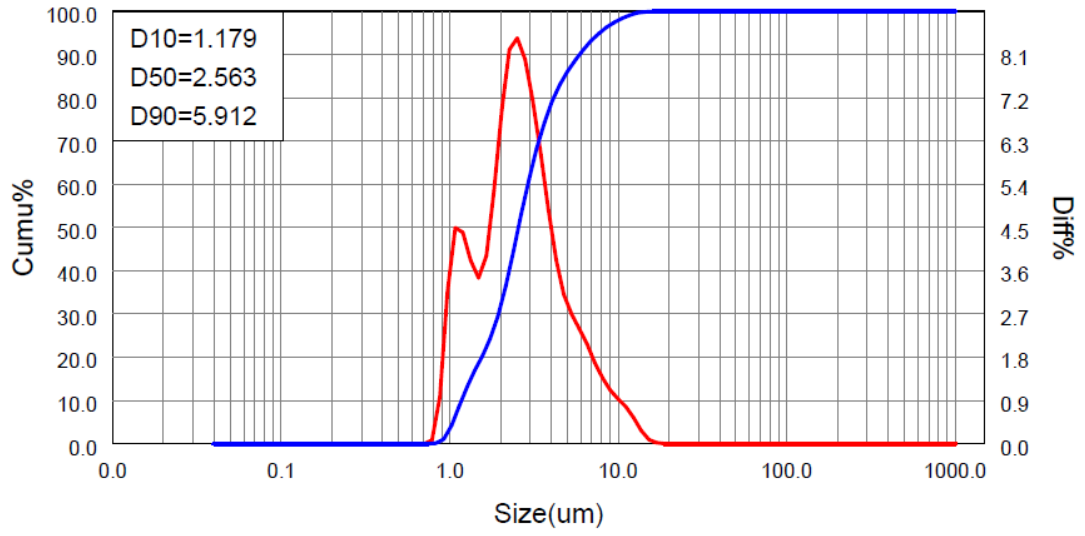
Şekil 4.19: B5 partikülünün tanecik boyutu dağılımı

Çizelge 4.3: B serisinin ortalama partikül çapları ve yüzey alanları

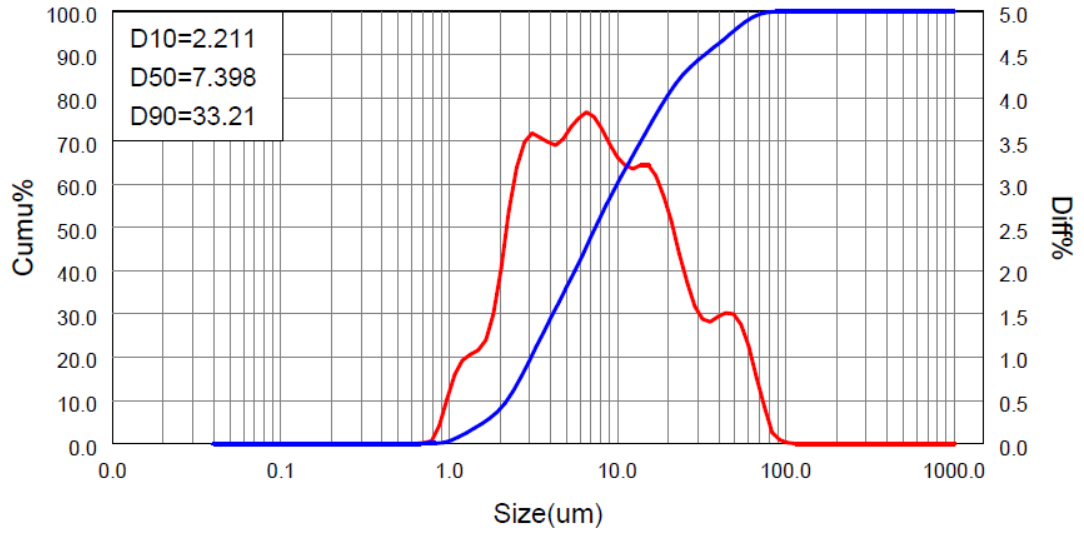
Numune adı	Ortalama partikül çapı (µm)	Yüzey alanı (m ² /g)
B1	31.205	0.568
B2	20.361	0.824
B3	28.019	0.733
B4	1.592	4.42
B5	17.528	0.973

B serisinde en küçük partikül B4 numunesidir. Bunda manyetit amonyakla çöktürölüp üzerine daha önce belirlenmiş optimum miktarlar olan 50 ml 1×10^{-2} M QR ve 50 ml 1000 ppm HA kaplanmıştır. Ardından üzerinde kaplama olmayan B5 partikülü gelir. Ardından gelen B2’de önce HA ve QR kaplaması yapılarak daha sonra amonyakla çöktürme yapılmıştır. Bunun göreceli olarak küçük olmasının sebeplerinden biri optimum HA ve QR konsantrasyonları iki katına çıkarılması olabilir. Ardından B3 numunesi gelir ki, bu da önce çöktürme daha sonra kaplama optimum miktarlarda yapılan numunedir. Analiz sonucu en büyük partikül çapına sahip olan numune B1 olarak tespit edilmiştir. Bu da optimum miktarlarda HA ve QR ile kaplanmış fakat en son aşamada çöktürölmüş partikülü temsil etmektedir.

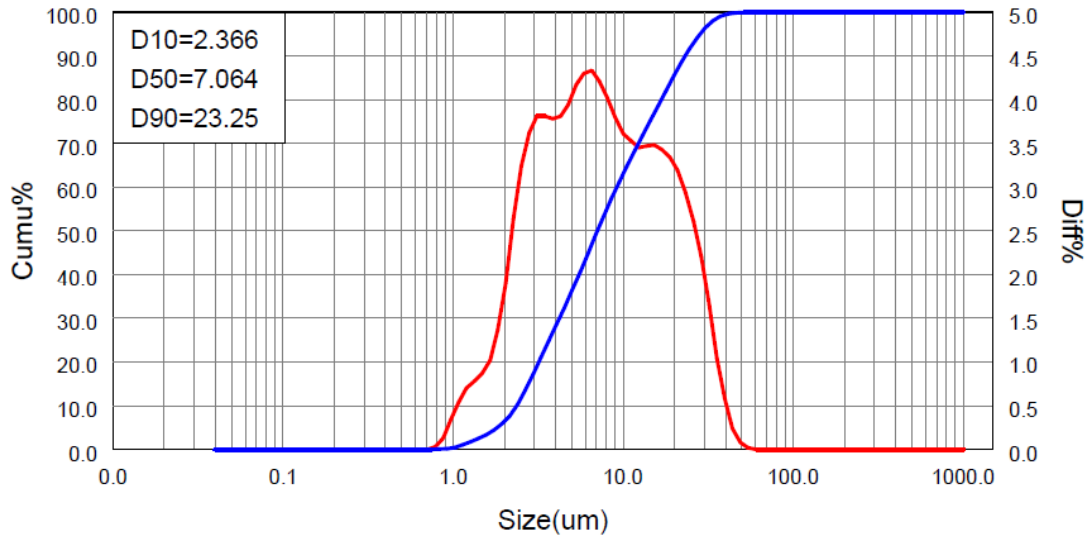
Bu analizin sonucuna göre saptanan optimum koşullarda yapılan sentez sonucu önce çöktürme ardından da QR/HA kaplaması partikülü küçölten bir etmendir. Partikül HA/QR kaplandıktan sonra çöktüröldüğünde ise daha büyük partiküller elde edilmiştir.



Şekil 4.20: N3 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



Şekil 4.21: N4 partikülünün tanecik boyutu dağılımı



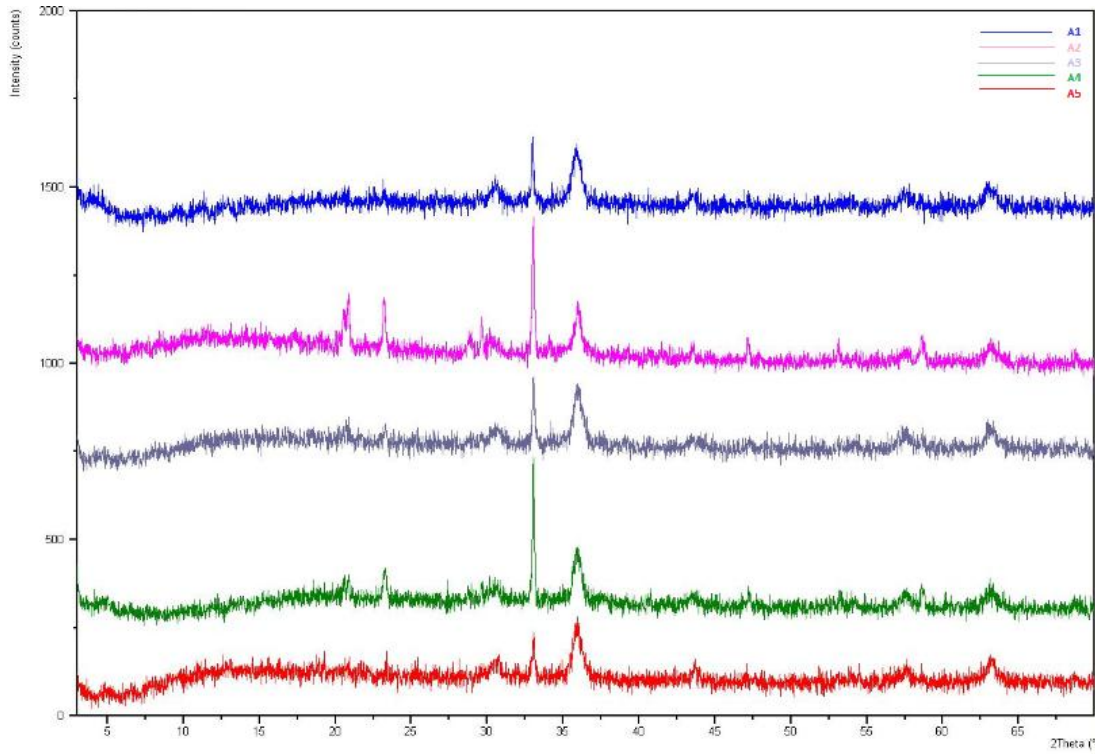
Şekil 4.22: N5 partikülünün tanecik boyutu dağılımı

Çizelge 4.4: N serisinin ortalama partikül çapları ve yüzey alanları

Numune adı	Ortalama partikül çapı (μm)	Yüzey alanı (m ² /g)
N3	2.563	0.993
N4	7.398	0.449
N5	7.064	0.441

N serisinde önce manyetit partiküller sentezlenmiş ardından HA ve QR kaplamalarının sırası değiştirilmiştir. Kaplamasız manyetit 2.563 μm, önceden çöktürülmüş manyetit partikül üzerine HA/QR kaplama 7.398 μm, HA/QR kaplamadan sonra çöktürülen manyetitlerin maksimum çapları 7.064 μm'dir. Kaplama arttıkça partikül çapı büyümekte ve yüzey alanı da küçülmektedir.

4.1.5 XRD analizi

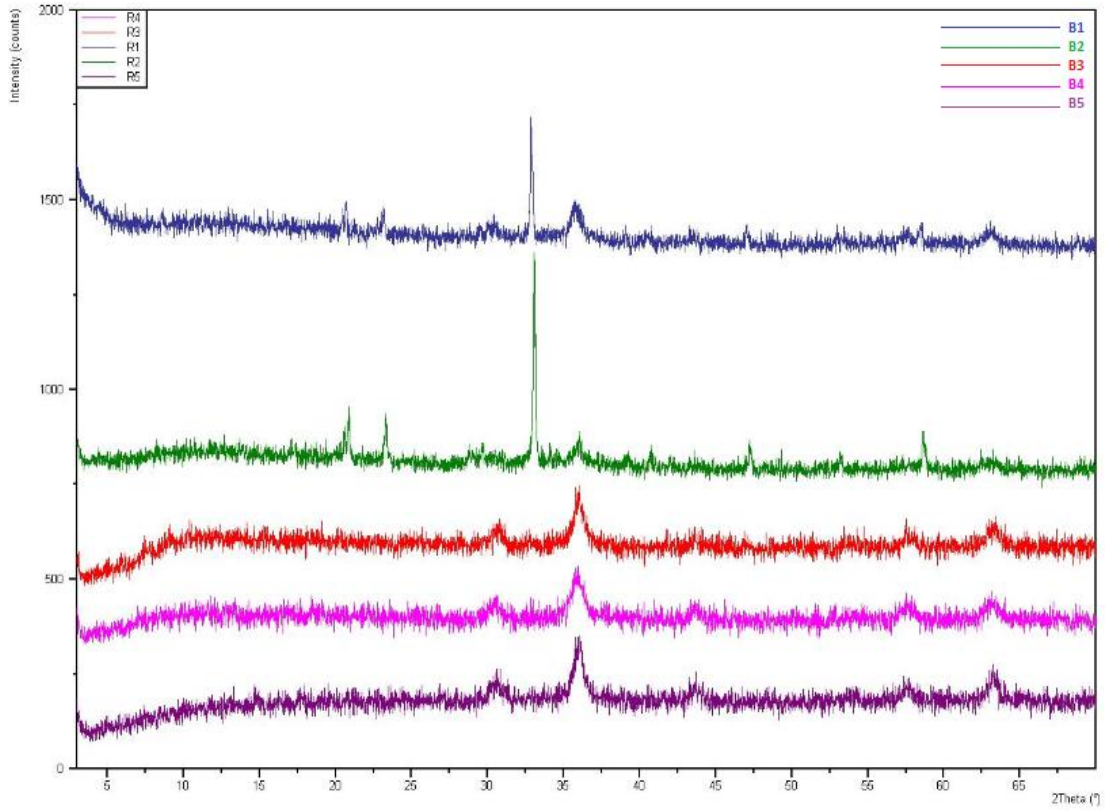


Şekil 4.23: A Serisi XRD analizi

A serisinin XRD analizine bakıldığında, cihazın kütüphanesiyle pikler eşleştirildiğinde ortadaki ana pikin “manyetit” olduğu belirlenmiştir. Tüm ölçümlere

bakıldığında spesifik manyetit pikinin olduğu, fakat bunun yanında yeni pikler de oluştuğu ve bazı piklerde azalmalar yada kayıplar yaşandığı tespit edilmiştir.

A1 ve A5 HA kaplı demir oksit partiküldür. A1’de derişik amonyakla çöktürme yapılırken, A5’de 1/5 oranında seyreltik amonyak kullanılmıştır. Derişik amonyak daha homojen yapılar oluşturduğundan ve kristal yapısından dolayı keskin olan pik daha belirgindir. Yine aynı şekilde A2, A3 VE A5 numunelerinde çöktürme derişik amonyakla sağlandığından keskin pikler belirgindir.



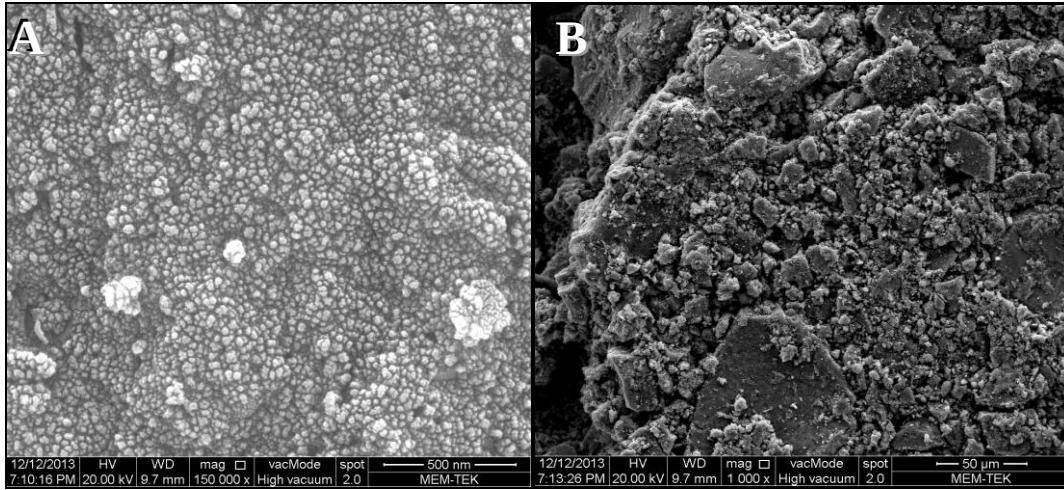
Şekil 4.24: B serisi XRD analizi

B5 herhangi bir kaplaması olmayan demir oksit partikülüdür. B3 ve B4 numunelerinde demir oksitler önce amonyakla çöktürülerek partiküller oluşturulup ardından HA ve QR kaplanmıştır. Pikler B5’e benzer çıkmıştır. Buna göre kaplamanın gerçekleşmediği yorumu çıkarılabilir. B1 ve B2’ye bakıldığında ise yeni aykırı sivri bir pikin çıktığı görülmekte, bunların ise HA ve QR kaplanmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Manyetitin spesifik pikinde görülen azalma, kaplamadan ve numunelerde fazla kalan tuzdan olabileceğini bu yüzden manyetit pikinin gömülü olduğunu gösterir. B1 ve B2 pikleri arasındaki yükseklik farkı ise kullanılan HA ve QR konsantrasyonunun iki katına çıkarılmasından ve kristalleşmenin artmasından kaynaklanır.

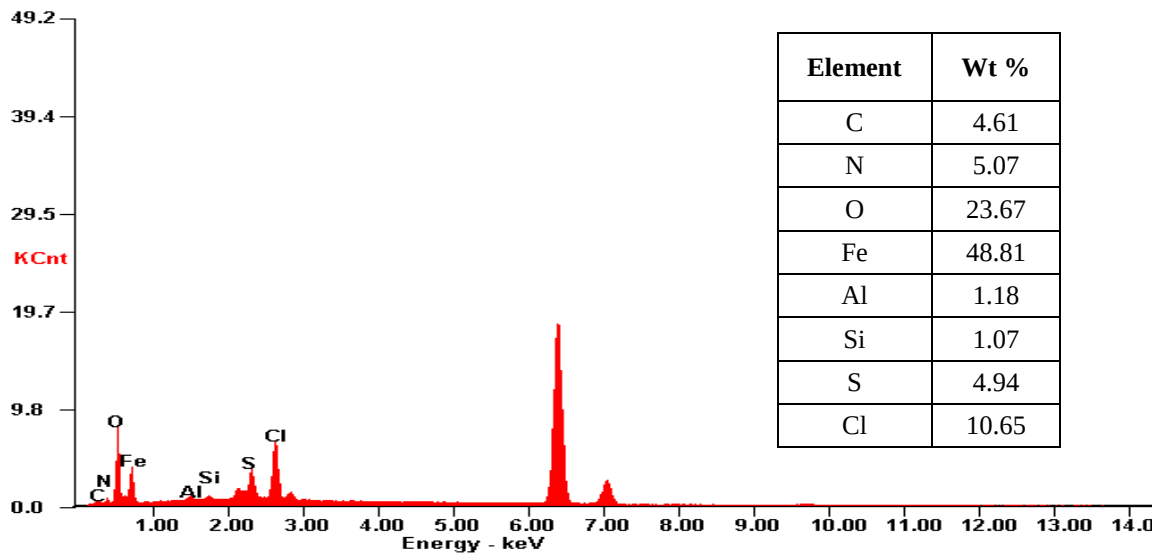
Numuneler yüksek miktarda demir kristaller içerdiğinden pikler gürültülü çıkmıştır. Bu yanıltıcı sonuçlar doğurabilir, görülmesi gereken pikler baskılanmış olabilir.

4.1.6 SEM-EDX analizi

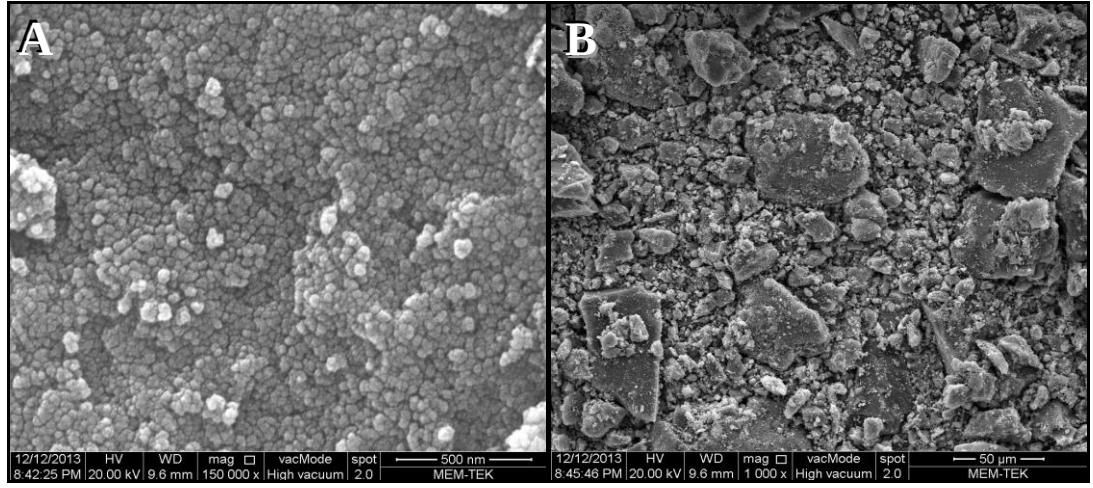
Numuneler iletkenliği sağlamak için altınla kaplanmıştır. Kaplama malzemesi olarak altın kullanılmasının amacı yüksek iletkenlik ve oksitlenmeme özelliği olmasıdır. 1.000x ve 300.000x olarak farklı büyütme oranlarıyla ve 200 nm-50 µm arası alınan SEM görüntüleri arasında en net görüntü 500 nm çözünürlük ve 150.000 kat büyütme olan görüntüde elde edilmiştir. Aşağıda, partiküllerin 500 nm’de ve 50 µm’deki görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerine göre yüzey morfolojisi, tanecik şekli ve tanecik boyutu; EDX’e göre de elementel analiz hakkında bilgiler edinilmiştir.



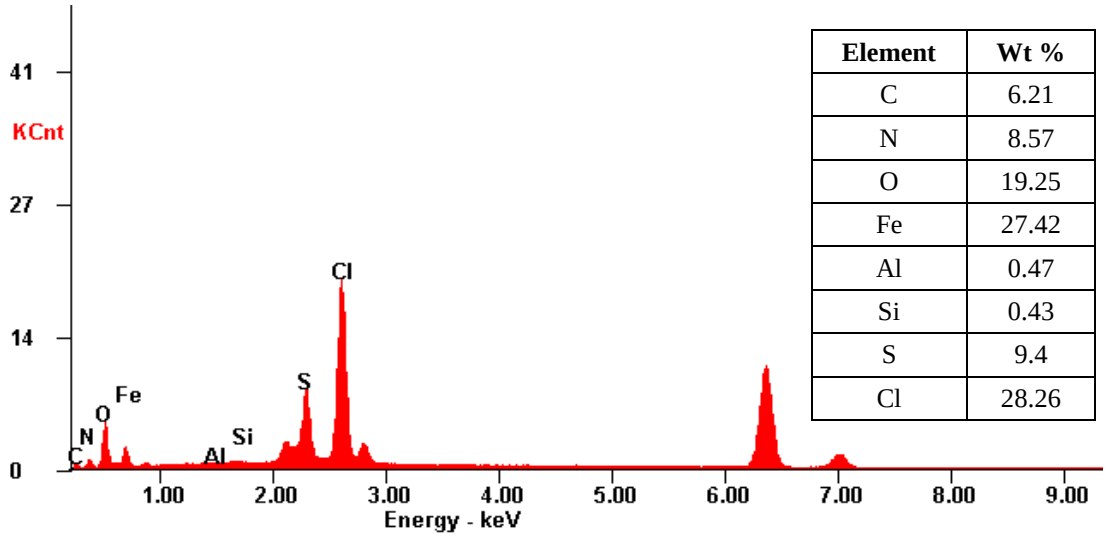
Şekil 4.25: A1 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



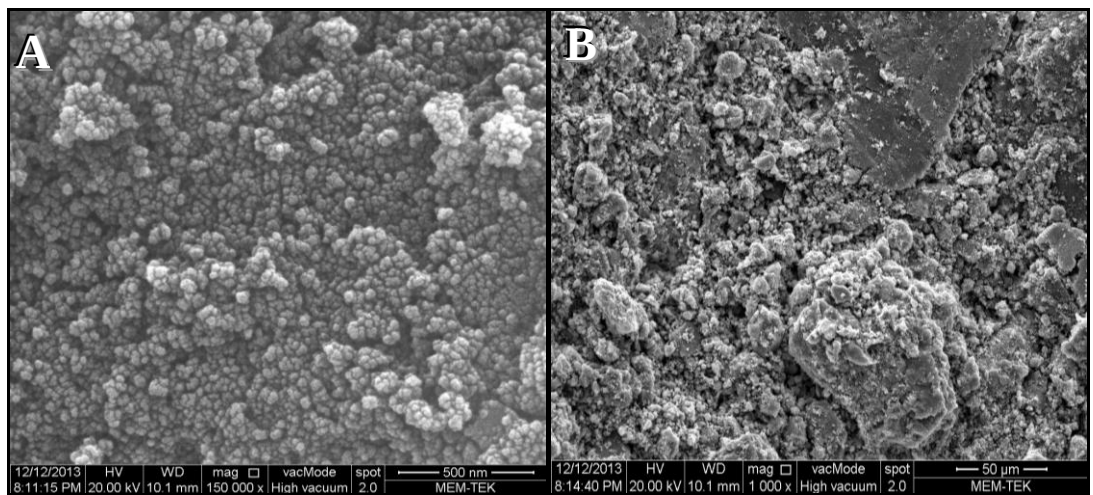
Şekil 4.26: A1 partikülünün EDX analiz sonucu



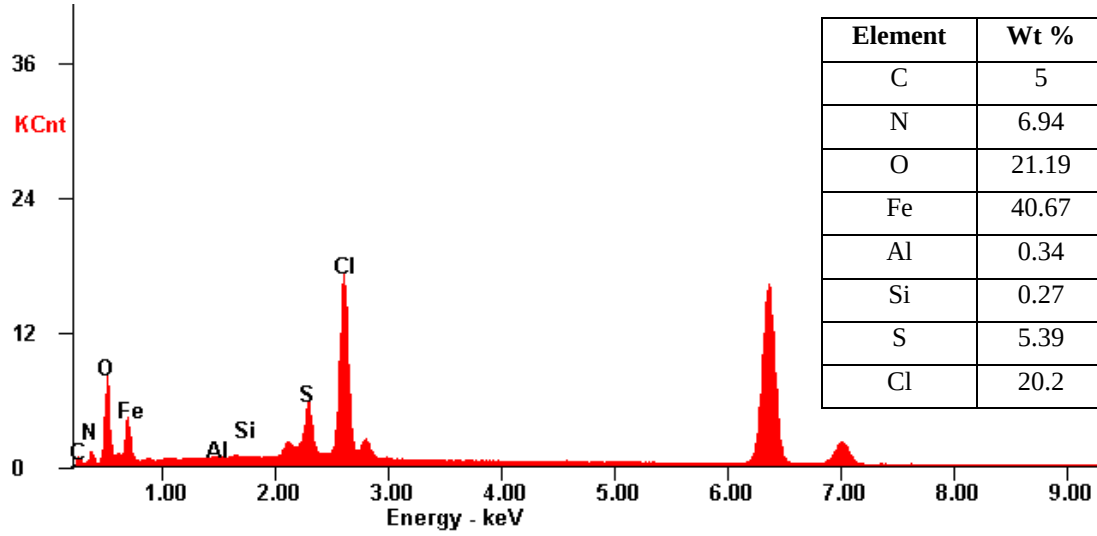
Şekil 4.27: A2 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



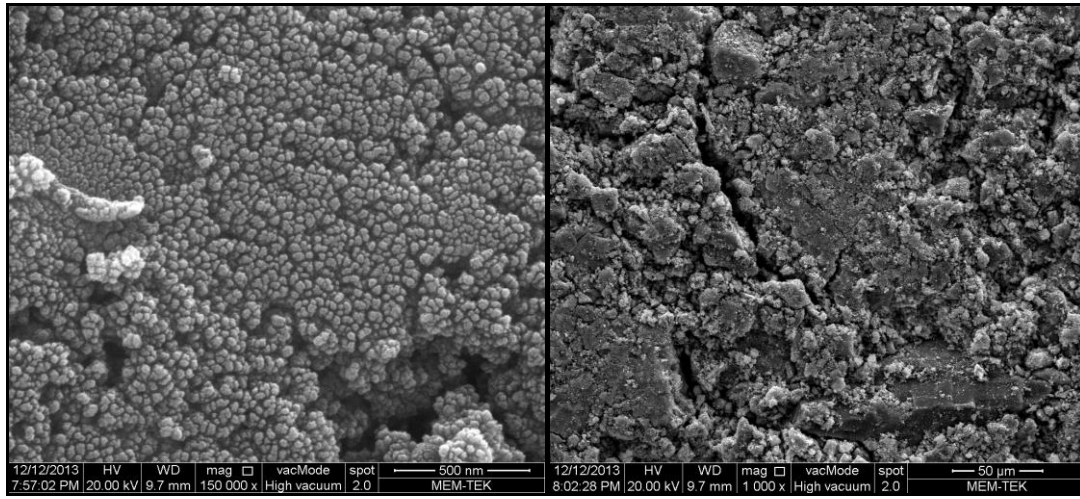
Şekil 4.28: A2 partikülünün EDX analiz sonucu



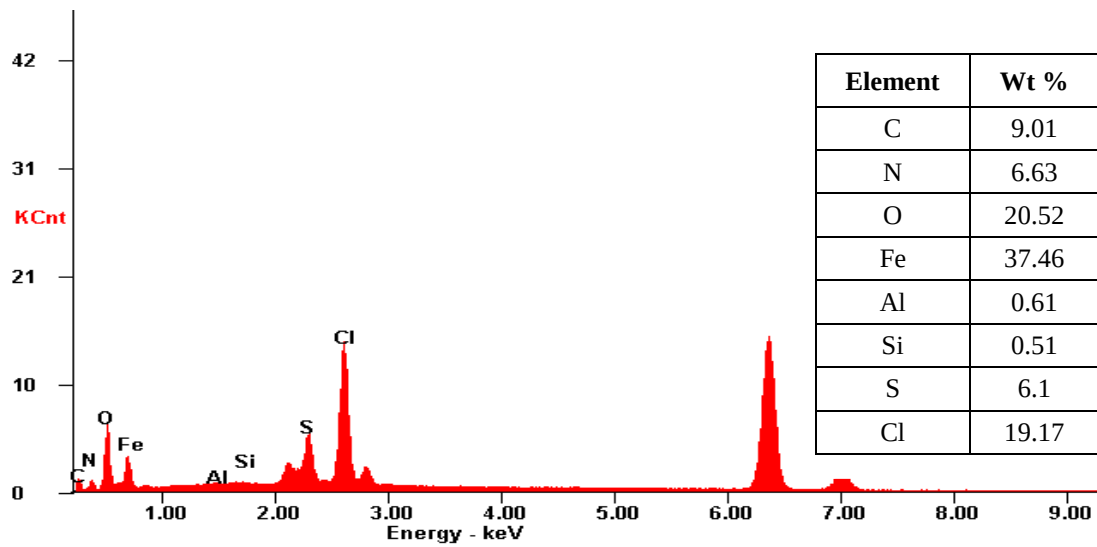
Şekil 4.29: A3 partikülünün A)150.000 kat B)1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



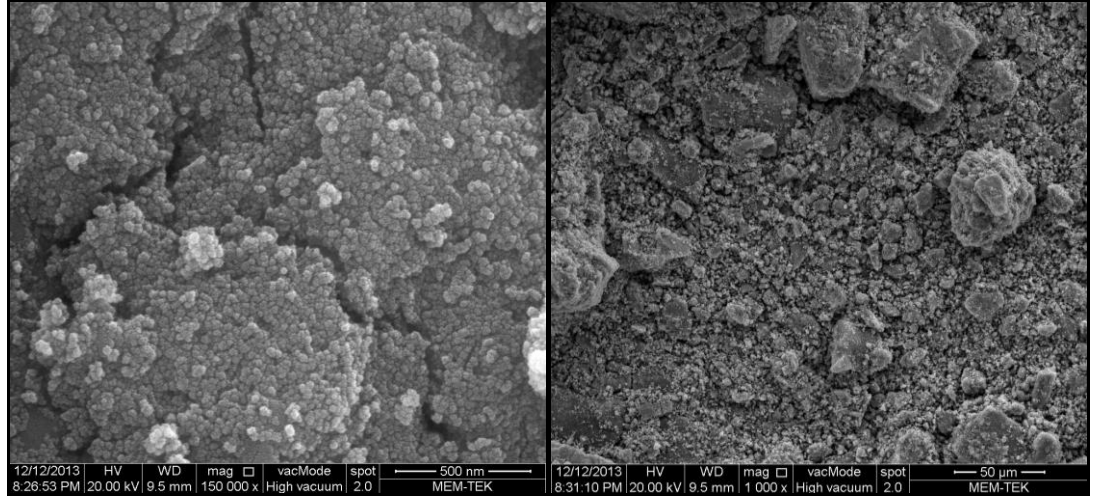
Şekil 4.30: A3 partikülünün EDX analiz sonucu



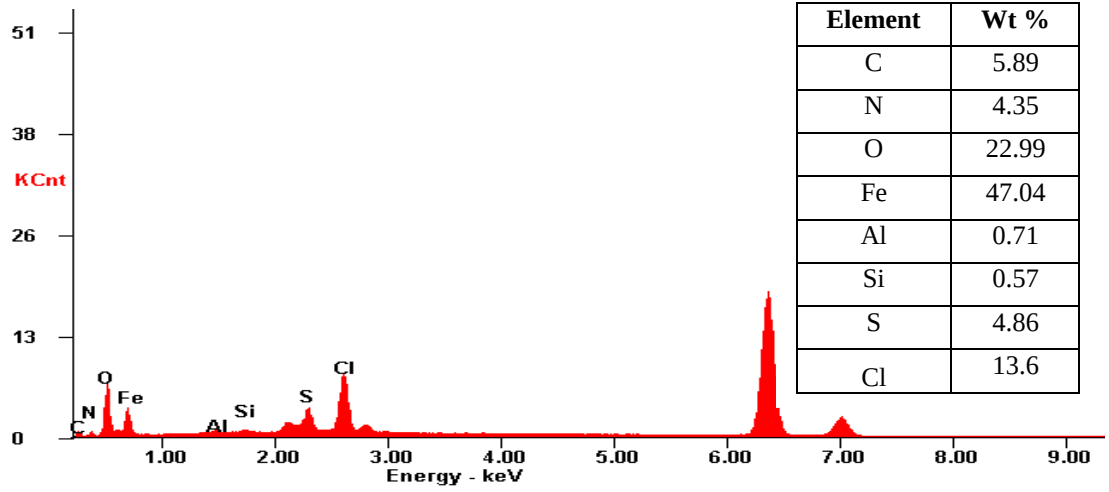
Şekil 4.31: A4 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.32: A4 partikülünün EDX analiz sonucu



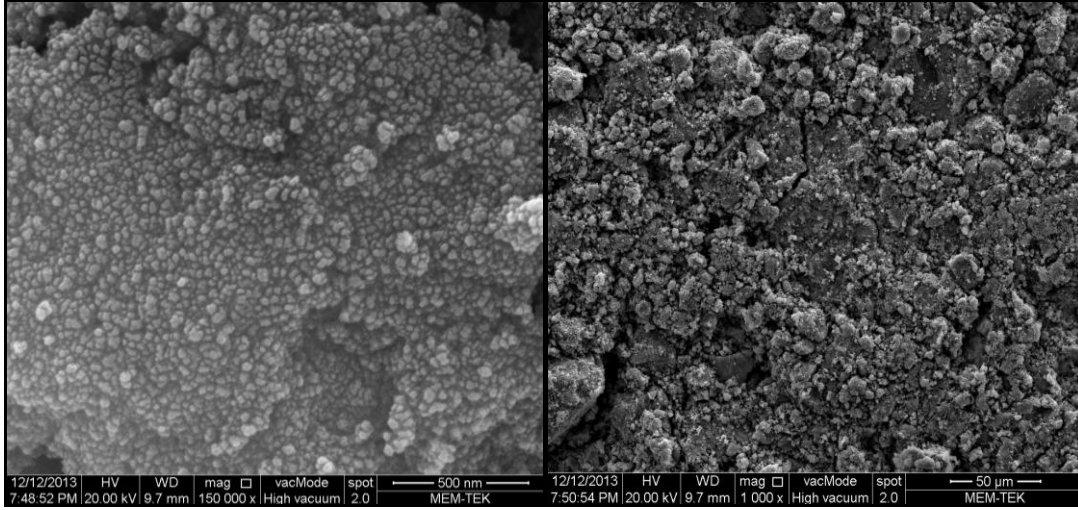
Şekil 4.33: A5 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



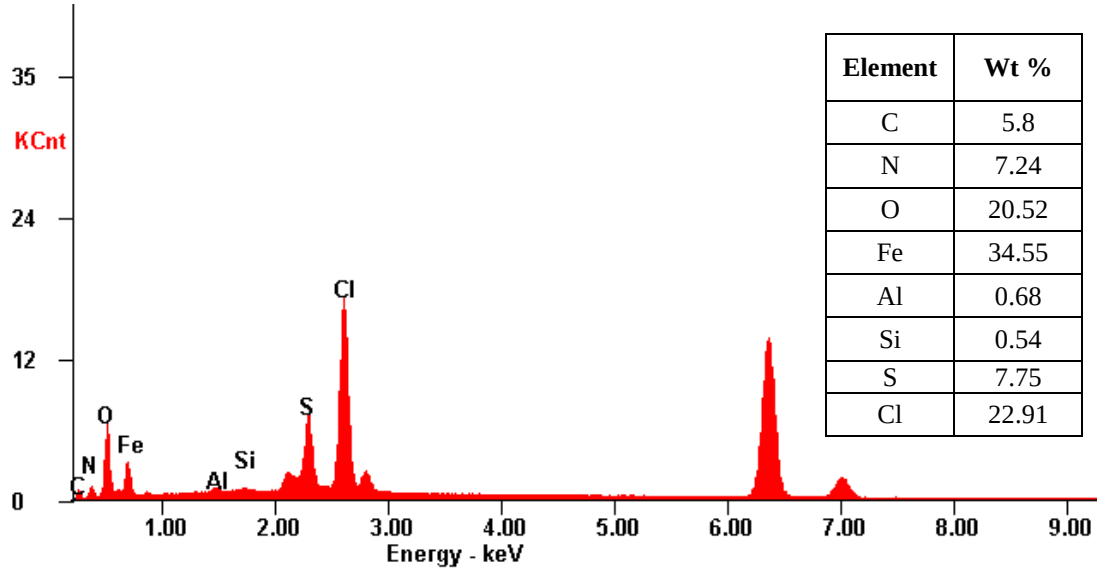
Şekil 4.34: A5 partikülünün EDX analiz sonucu

A serisinin SEM analizleri incelendiğinde partiküllerin 30 nm civarında olduğu görülmektedir. A1, A2 ve A4 homojen bir dağılım gösterirken A3 ve A5 partiküllerinde kümelenmeler ve topaklanmalar gözükmemektedir. Bundan dolayı partikül çapları büyümekte ve 60 nm'ya ulaşan partiküller göze çarpmaktadır.

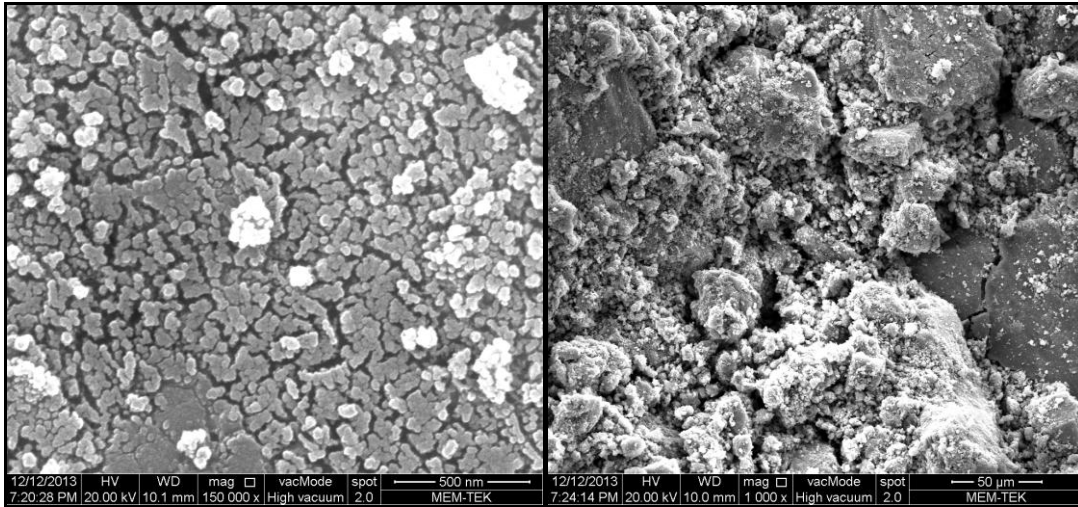
Partiküllerin EDX analizleri incelendiğinde % ağırlıkça oranı en yüksek olan Fe bulunmuş olup; bunun kaynağı da Fe_3O_4 'tür. A3 partikülünde HA yada QR kaplaması olmadığı için Fe oranı yüksek çıkmıştır. Al ve Si eser miktarda bulunup safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. %15 oranında bulunana Cl ise başlangıçta ortamda bulunup reaksiyona girmemiş olan $FeCl_3$ 'den kaynaklandığı farzedilmektedir. Sonuçlarda görülen N hümk asitten, C ve O ise hümk asit ve kuersetinden gelmektedir.



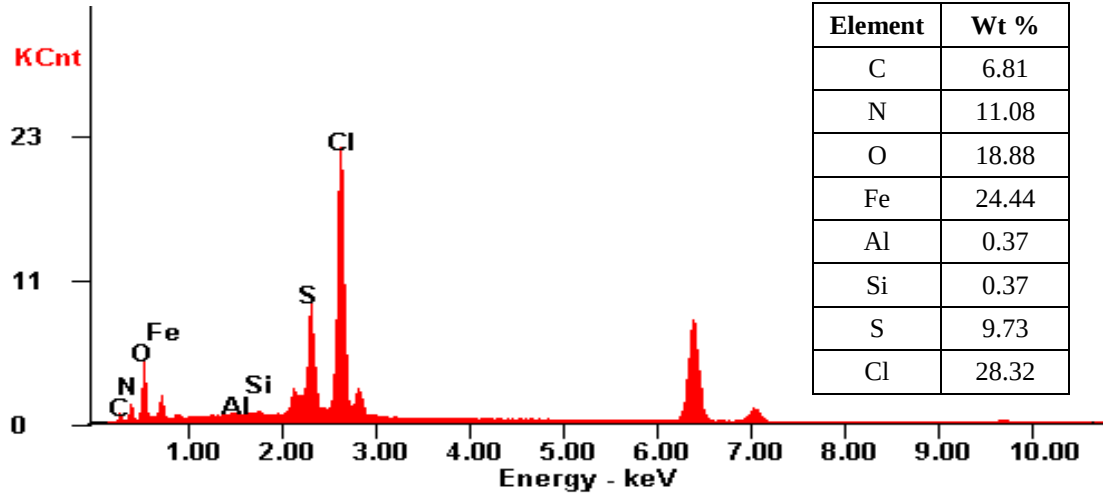
Şekil 4.35: B1 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



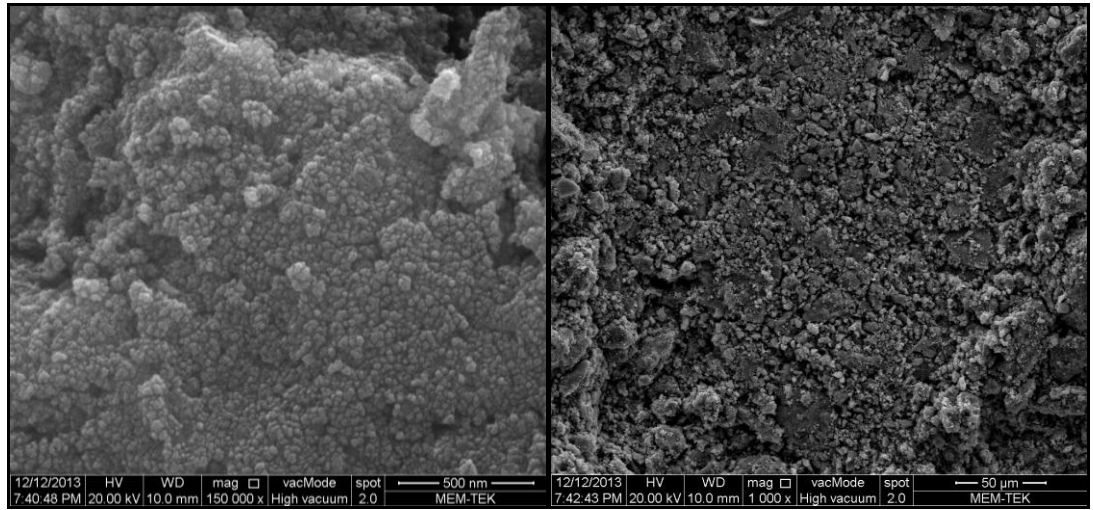
Şekil 4.36: B1 partikülünün EDX analiz sonucu



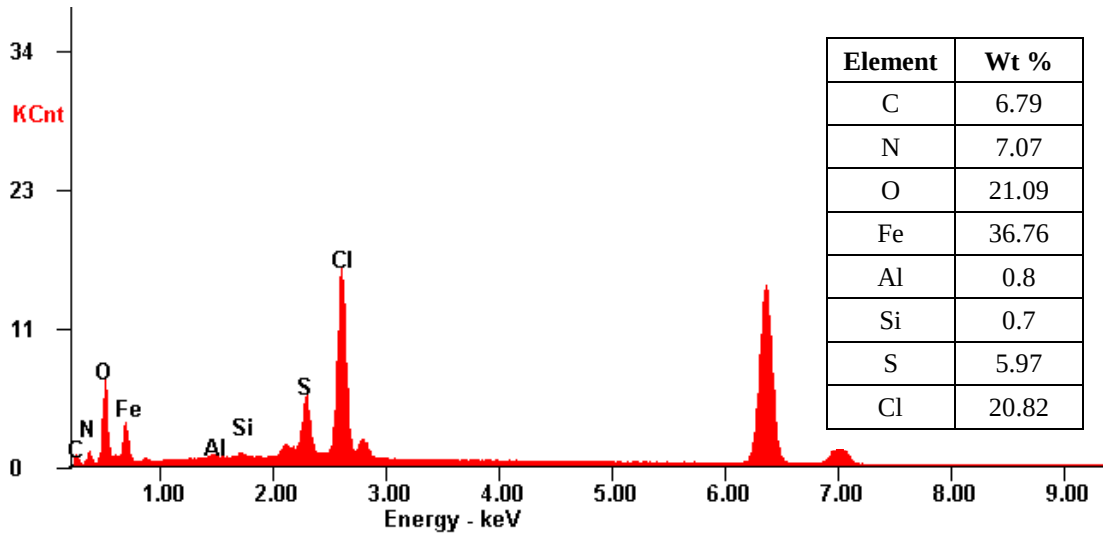
Şekil 4.37: B2 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



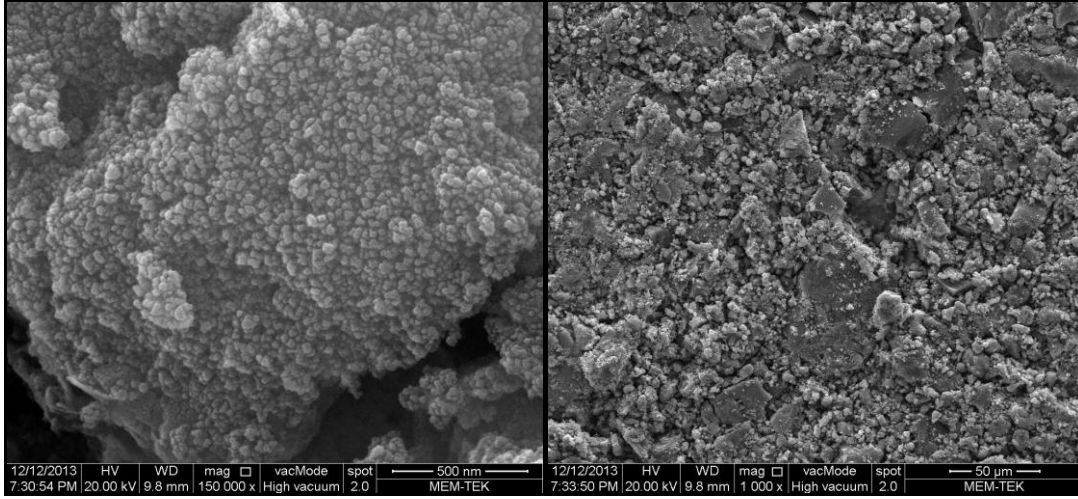
Şekil 4.38: B2 partikülünün EDX analiz sonucu



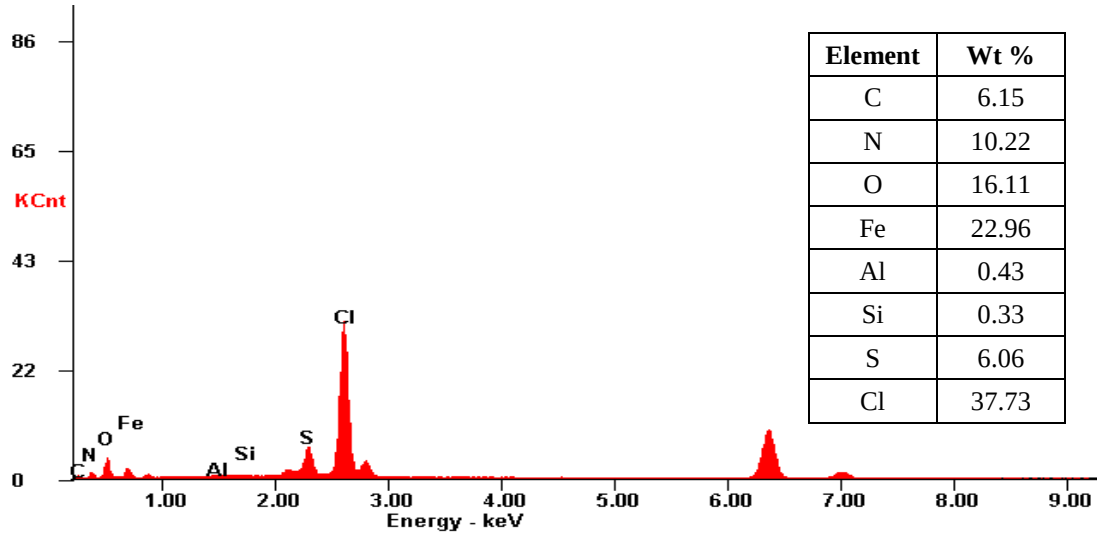
Şekil 4.39: B3 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.40: B3 partikülünün EDX analiz sonucu



Şekil 4.41: B4 partikülünün A)150.000 kat B)1.000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.42: B4 partikülünün EDX analiz sonucu

SEM analizi sonuçlarına göre 150.000 kat büyütme oranıyla 500 nm çözünürlükteki görüntü daha net ve ayrıntılı görülmüştür. Görüntülerde bazı yerler koyu bazı yerler ise daha açık ve parlak görülmektedir. Bu bölgeler kaplamanın olduğu tanecikleri gösterir. Sonuçta, tüm partiküllerin nano boyutlarda ve küresel olduğu, ayrıca sık istiflendiği tespit edilmiştir. B serisinin en büyük ve homojen dağılmayan nanopartikülü B2 olarak tespit edilmiştir. Bu partikülde, kaplama malzemesi olan hümik asit ve kuersetinin miktarları en fazladır. Ayrıca bu partikülde kümelenme oldukça fazladır. B3 ve B4 partiküllerine bakıldığında, önce partiküller çöktürülüp ardından kaplama yapıldığı için diğer partiküllere nazaran daha küçük kürecikler oluşmuştur, bunun sebebi önce hümik asitle ardından kuersetinle kaplanmasıdır.

EDX analizine göre ise Fe manyetitten, Cl ortamda fazla kalan başlangıç maddesi olan FeCl_3 'ten, N hümik asitten, C ve O ise hümik asit ve kuersetinden gelmektedir. Numunelerde az miktarda Al, Si ve S elementleri safsızlık olarak bulunmaktadır.

4.1.7 Zeta potansiyel analizi

A ve B serisi numunelerinin Malvern Zetasizer 2000 zeta potansiyeli analizöründeki analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.5'te farklı miktarlarda hümik asit, kuersetin yada sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren nanopartiküllerin viskozite ve zeta potansiyeli değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.5: A serisi viskozite ve zeta potansiyeli ölçümleri

Numune	Viskozite (mPa.s)	Zeta Potansiyel (mV)	Error (zeta pot) +/-
A1	1,2	-32,6	3,4
A2	1,5	-8,5	2,8
A3	1,43	-43,5	6,9
A4	2,9	-2,6	0,6
A5	1,2	-30,1	2,4
A6	1,2	-42,5	2,7

Numunelerin akış özelliklerine bakıldığında Newtoniyen akış göstermektedir. Bu parçacıkların birbirleri ile etkileşmemesinden kaynaklıdır. +30 -30 arasındaki değerler zeta potansiyeli için kararsız bölgeyi oluşturur. Bu değerlerin dışına çıkıldığında parçacıklar birbirini daha da iteceğinden süspansiyon içinde askıda kalma yani kararlılık sağlanır.

Çizelge 4.5'e göre hümik asit içermeyip sadece kuersetinle kaplı olan A2 ve A4 partiküllerinin zeta potansiyeli sıfıra yakın olduğundan birleşerek çökme eğilimi gözlemlenmektedir. Bunun dışında A3 ve A6 partikülleri ise de negatif değerleri yüksek olduğundan kararlılığını korur. A3 ve A6 partikülleri yüzey aktif madde olan SDS içerdiğinden bu, yüzeyleri kaplayarak tanecik arası etkileşimleri engellemiştir.

Çizelge 4.6'da farklı miktarlarda hümik asit ve kuersetin içeren ve çöktürme sıraları farklı olan B serisi zeta potansiyel değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.6: B serisi zeta potansiyelleri

Numune adı	Zeta potansiyeli (mV)
B1	-5,0
B2	-6,1
B3	-12,9
B4	-13,7
B5	+6,9

B serisi zeta potansiyel değerleri A serisiyle karşılaştırıldığında daha kararsız gözükmemektedir. Bunlar tanecik boyutuyla tutarlı sonuçlar vermektedir. Sıfıra en yakın zeta potansiyel değeri olan B1 numunesinin tanecik boyutu da diğerlerine göre daha büyük ölçülmüştü.

Parçacıkların yüzey yükü benzer, fakat partikül çapı değiştikçe kümelenme azalmakta ve zeta potansiyel değeri de değişmektedir.

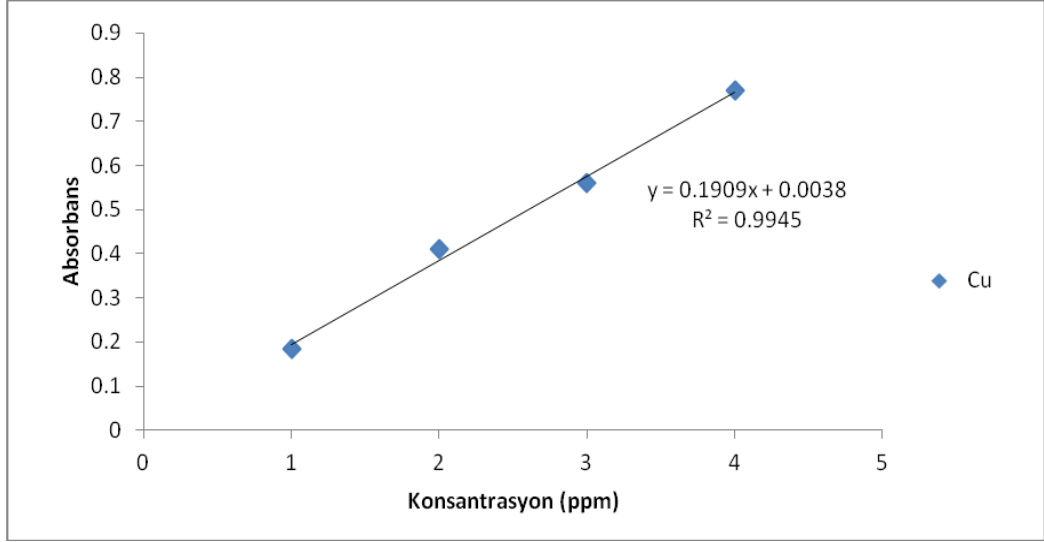
B serisinde yalnızca HA ve QR kaplaması taneciğın bulamaç içindeki kararlılığı açısından yeterli olmamaktadır. Buna ek olarak yüzey aktif maddelerle kaplanması bu kararlılığı sağlayacaktır.

Tüm bu karakterizasyon çalışmalarına göre en stabil ve göreceli olarak en küçük partikül çapına sahip Fe₃O₄/QR/HA (B4) partikülü seçilerek ağır metal giderim çalışmalarında kullanılmıştır.

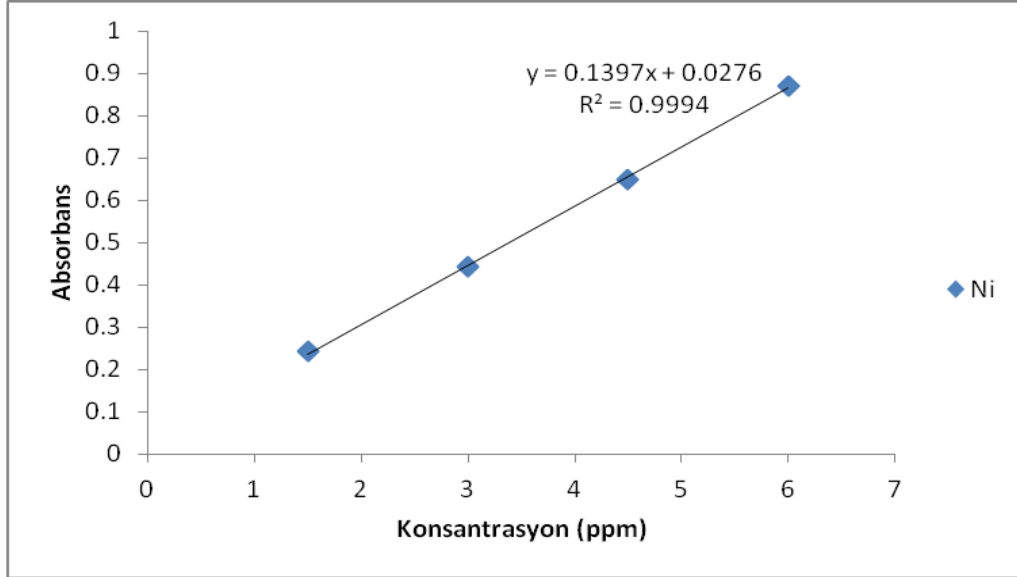
4.1.8 Ağır metal giderimi

Ağır metal giderim çalışmaları için Cu ve Ni metal çözeltileriyle kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. Bunun için “Varian AA280FS Fast Sequential Atomic Absorbtion Spectrometer” cihazı kullanılarak Fast Sequential modunda her iki metal için de aynı anda çoklu analiz yapılmıştır.

Bakır için 324.8 nm’de, Nikel için 232 nm’de çalışılmıştır. Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’te Cu ve Ni için yapılan kalibrasyon çalışmaları görülmektedir.



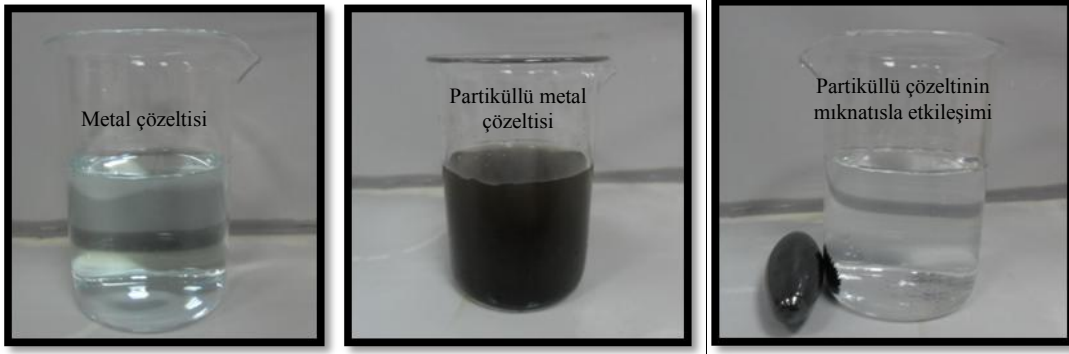
Şekil 4.43: Cu kalibrasyon grafiği



Şekil 4.44: Ni kalibrasyon grafiği

Ardından kalibrasyon aralığına giren uygun bir başlangıç konsantrasyonları Cu için 2mg/L, Ni için 3 mg/L'lik çözelti seçilerek ve bazı parametreler değiştirilerek her bir metal için Fe₃O₄/QR/HA partikülüyle adsorbsiyon çalışmaları yapılmıştır ve bunun sonucu olarak optimum adsorbsiyon koşulları saptanmıştır.

Şekil 4.45'te sentezlenen partiküllerin metal çözeltisine eklenmesi ve ardından mıknatısla etkileşimi görülmektedir. Metal çözeltisindeki rengin kaybindan metallerin gözle görülür şekilde nanopartiküllere tutunduğu görülmektedir.



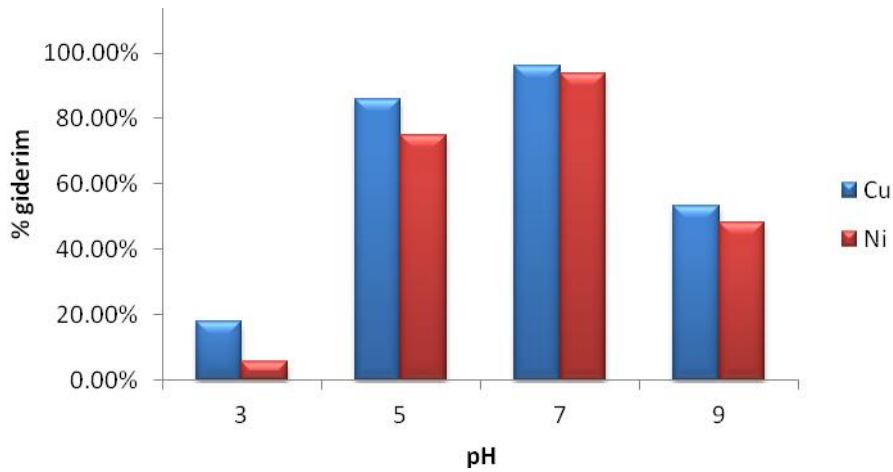
Şekil 4.45: Adsorbsiyon yöntemiyle partikül yardımıyla metal giderimi

4.1.8.1 pH

Metal çözeltisinin, partiküle adsorbsiyonu ortamın pH'ına göre farklılık gösterir. Bunun için pH 3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0'da Cu için 2 ppm'lik, Ni için 3 ppm'lik çözeltiler kullanılarak, partikül miktarı 10 mg ve çalkalama süresi 400 dk⁻¹'de 10 dakika sabit tutularak adsorbsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorbsiyon öncesi ve sonrası konsantrasyonlar kullanılarak ve aşağıdaki denklemden yararlanılarak % giderim hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = (C_i - C_f / C_f) \times 100 \quad (4.1)$$

Formülde C_i ilk konsantrasyonu, C_f ise son konsantrasyonu temsil eder.

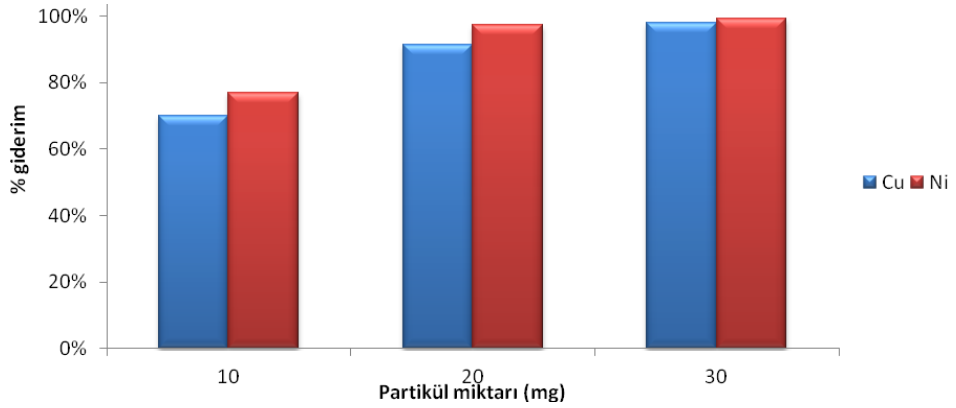


Şekil 4.46: Farklı pH'larda Cu ve Ni % giderimi

Buna göre adsorbsiyon verimi pH 7.0'de Cu için % 96.25, Ni için %93.8 olduğundan optimum pH 7.0 seçilmiştir. Diğer parametre çalışmaları pH, 7.0'da sabit tutularak yapılmıştır.

4.1.8.2 Nanopartikül miktarı

Metal çözelti konsantrasyonu, çözelti miktarı, pH ve çalkalama süresi sabit tutularak eklenecek nanopartikül miktarının adsorbsiyona etkisini araştırmak için bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.47’de 10, 20 ve 30 mg nanopartikül kullanılarak yapılan adsorbsiyon çalışmasının sonuçları yer almaktadır.

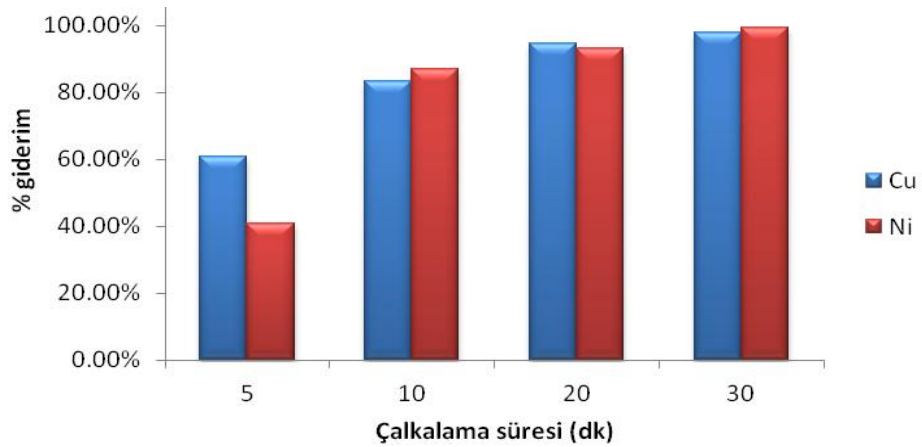


Şekil 4.47: Farklı partikül miktarlarıyla yapılan Cu ve Ni % giderimi

Buna göre hem Cu, hem de Ni için kullanılan 30 mg nanopartikül miktarı, % 98 ve % 99.3 giderim sağlamıştır. Bundan dolayı pH 7.0 iken, kullanılacak nanopartikül miktarı 30 mg olarak seçilmiştir.

4.1.8.3 Temas (çalkalama) süresi

Metal çözelti konsantrasyonu, çözelti miktarı, pH (7.0) ve nanopartikül miktarı (10 mg) sabit tutularak çalkalama süreleri 5, 10, 20 ve 30 dk olarak değiştirilerek, bunun adsorbsiyona etkisinin araştırıldığı çalışmanın sonuçları Şekil 4.48’deki gibidir.



Şekil 4.48: Farklı çalkalama süreleriyle yapılan Cu ve Ni % giderimi

Buna göre 5 dakika çalkalama süresinin hem Cu hem de Ni için çok düşük adsorbsiyon verimi gerçekleştirdiği fakat 10 dakikadan sonra verimin arttığı ve 30 dakikada en yüksek verim elde edildiği görülmüştür.

30 dakika çalkalamadan sonra % metal giderimi Cu için %98, Ni için %99.5 bulunmuştur.

5. TARTIŞMA VE YORUM

Bu çalışmanın amacı demir oksit esaslı manyetik partiküller sentezleyerek bunları atıksuların metallere temizlenmesinde kullanmaktır.

Bu amaçla Fe₃O₄/QR/HA partiküller sentezlenmiştir. Bunun için kaplama sıraları, kaplanacak çözelti konsantrasyonları, zaman ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilmiştir. Bu partiküllerin oluşumu ortak çöktürme metoduyla gerçekleştirilmiştir. Bu metot iki aşamadan oluşmaktadır. İlki Fe(II) ve Fe(III) tuzlarının suda çözülmesi ve ardından amonyakla çöktürülerek bir bulamaç elde edilmesidir. Böylelikle çekirdek/kabuk yapısının çekirdek kısmı oluşmuş olur. Kabuğu oluşturmak için kuersetin etil alkolde çözülerek ilk kaplama olarak bulamaca eklenir, ardından hümitik asit sodyum tuzu suda çözülerek eklenir. Bir süre daha ısı işlem devam ettikten sonra oluşan partiküller süzülür, saf suyla birkaç kez yıkanır ve ardından etüvde kurutulur.

Karakterizasyon çalışmaları UV-VIS spektroskopisi, Floresans spektroskopisi, IR, Tanecik Boyutu, XRD, SEM-EDX, Zeta Potansiyeli gibi analizlerle yapılmıştır. UV-VIS ve Floresans spektroskopisi analizlerine göre 50 ml demir çözeltisine eklenecek optimum kuersetin miktarının 50 ml 1x10⁻² M olduğu tespit edilmiştir.

Tanecik boyutu analizlerine göre kaplama arttıkça tanecik boyutunun arttığı tespit edilmiştir. Fakat sentez aşamasında sonra kurutulan ve dövülerek toz haline getirilen taneciklerde kümelenme olduğundan nanometrik boyuta inilemeyip, en küçüğü 1.59 µm, bu boyuttaki yüzey alanı 4.42 m²/g ölçülmüştür.

Zeta potansiyeli ölçümlerinde numunelerin akış özelliklerine bakıldığında numuneler Newtoniyen akış göstermektedir. Hümitik asit içermeyip sadece kuersetinle kaplı olanların zeta potansiyelleri sıfıra yakın olduğundan birleşerek çökme eğilimi gözlemlenmektedir. Hümitik asitle kaplı olanlar göreceli olarak daha kararlı, yüzey aktif madde (SDS) ile kaplı olanların en kararlı olduğu görülmüştür. Buna göre çekirdeğe istenen kaplamalar yapıldıktan sonra SDS ile muamele taneciğin

süspansiyon içindeki askıdaki ömrünü arttıracaktır. Böylelikle kümelenme olmayarak tanecik boyutu korunacaktır.

XRD analizlerine göre partiküllerin tamamının Fe_3O_4 yapısında olduğu gözlemlenmiştir. Kaplamalar arasındaki farklar, piklerin farklılığından açıkça görülmektedir. Kaplama arttıkça partikül çapı büyümekte ve yüzey alanı da küçülmektedir. Bu adsorbsiyon işlemleri için olumsuz bir durum gibi gözükse de, çekirdekteki demirin oksitlenmemesi, taneciklerin boyutlarını korumaları ve stabil kalmaları için zorunlu bir işlemdir.

Yapılan SEM analizlerine göre yüzey morfolojisinin düzgün, taneciklerin küresel ve homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Nanometrik boyutlara inildiği açıkça görülmektedir. Aynı numunenin SEM, tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizlerinin farklı çıkmasının sebebi kümelenmiş olan partiküllerin tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizlerinde dağıtılamayıp bir arada ölçülüyor olması fakat SEM’de çok yakın görüntüler alındığından kümelerin arasındaki boşluklar dahi ayrıntılı şekilde görülmektedir. Bu yüzden taneciklerin yüksek çözünürlüklü ayrıntılı görüntülerinden partiküllerin ortalama çapının 20 nm civarı olduğu görülmektedir.

Karakterizasyon çalışmaları ardından optimum sentez koşulları ve parçacık içeriği belirlendikten sonra metal adsorbsiyonu işlemine geçilmiştir. Kullanılacak partikül olarak tanecik boyutu en küçük, yüzey alanı en büyük olan $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{QR}/\text{HA}$ partikülü seçilmiştir Adsorbsiyon işlemi için bakır ve nikel metalleri kullanılarak bir seri çözelti hazırlanmıştır. Bunlar ilk konsantrasyonların belirlenmesi ve kalibrasyon doğrularının çizilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edilmiştir. Ardından sentezlenmiş olan partiküllerden eklenerek adsorbsiyon gerçekleştirilmiştir. Bunun için; pH, nanopartikül miktarı, çalkalama süresi gibi parametreler değiştirilerek optimum adsorbsiyon koşulları belirlenmiştir. Son olarak da bu koşullarda bakır ve nikel çözeltilerinin partiküllere adsorbe edilmesinin ardından, çözeltiden mıknatıs yardımıyla ayrılarak son konsantrasyon analiz edilmiş ve ilk ve son konsantrasyondan yararlanarak % giderim hesaplanmıştır.

Buna göre $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{QR}/\text{HA}$ partikülüyle pH 7.0, 30 mg nanopartikül miktarı ve 30 dakika çalkalama süresi optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullar uygulandığında % metal giderimi; Cu için %98, Ni için %99.5 bulunmuştur.

Gelecekte yapılacak çalışmalarda, tanecik boyutunda daha da k boyutlara inmek amaçlanabilir. Yüzey alanı da genişleyeceğinden daha verimli bir metal giderimi gerçekleşebilir. Buna göre çok daha az miktarlarda partikülle daha fazla su temizlemek hedeflenmelidir. Adsorbsiyondan sonra desorbsiyon için de prosesler geliştirilerek malzemenin tekrar tekrar kullanılabilmesi olanaklı kılınabilir. Bu, hem çevresel hem de ekonomik açıdan katkı sağlar.

Manyetit nanopartiküller farklı antioksidanlarla çalışılıp doğal atıksulara uygulanabilir. Kuersetinin antibakteriyel özelliğinden yararlanılarak hem metallerden hem de bakterilerden arındırılmış daha sağlıklı sular elde edilerek çevre kirliliği nlenmiř olur ve insan sağlığı korunur.

KAYNAKLAR

- Agostiano, A., Curri, M., Della, M., Manna, L., Vasanelli, L., ve Catalano, M.** (2000). Synthesis and structural characterisation of CdS nanoparticles prepared in a four-components "water-in-oil" microemulsion. *Micron*, **31**, 253-258.
- Alexandre, G., Barbara, S., ve Jose, A.** (2004). Attachment of Two Distinct Humic Acids Onto a Silica Gel Surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **242**, 137-143.
- Banat, F., Al-Asheh, S., ve Al-Rousan, D.** (2003). Beneficial Reuse of Chicken Feathers of Heavy Metals from Wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **11**, 321-326.
- Bayramoğlu, G., Yavuz, E., Senkal, B. F., ve Arica, M.** (2009). Glycidyl methacrylate grafted on P(VBC) beads by SI-ATRP technique: Modified with hydrazine as a salt resistance ligand for adsorption of invertase. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **345**, 127-134.
- Benjamin, M.** (2002). *Water Chemistry*. McGraw-Hill Companies.
- Brabers, V.** (1995). *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 8. Elsevier Science.
- Cezikova, J., Kozler, J., Madronova, L., Novak, J., ve Janos, P.** (2001). Humic acid from coals of the North-Bohemian coal field II. Metal-binding capacity under static conditions. *Reactive & Functional Polymers*, **47**, 111-118.
- Chen, C. Y., Chiang, C. L., ve Huang, P. C.** (2006). Adsorptions of heavy metal ions by a magnetic chelating resin containing hydroxy and iminodiacetate groups. *Separation and Purification Technology*, **50**, 15-21.
- Cornard, J., ve Merlin, J.** (2002). Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III). *Journal of Inorganic Biochemistry*, **92**, 19-27.
- Dietrich S., Chandra, S., Georgi, C., Thomas, S., Makarov, D., Schulze, S., Hietschold, M., Albrecht, M., Bahadur, D., and Lang H.** (2012). Design, characterization and magnetic properties of Fe₃O₄-nanoparticle arrays coated with PEGylated-dendrimers. *Materials Chemistry and Physics*, **132**, 292-299.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., ve Yokoyama, T.** (2007). *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier.

- Hu, J., Chen, G., ve Lo, I.** (2005). Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, **39**, 4528-4536.
- Kislenko, N. V., ve Oliinyk, P. L.** (2003). Binding of Copper(II), Cobalt(II), and Nickel(II), Cations with Humic Acids and Their Sodium Salts in Aqueous Media. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **76**, 1962-1964.
- Koch, C., ve Carl, C.** (2002). Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications. New York: Noyes Publications.
- Köçkar, H.** (2008). Süperparamanyetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu. Balıkesir.
- Li, C., Yamai, I., Murase, Y., Kato, E.** (1989). Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1479–1480.
- Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Leeuwen, J. V., Wang, J., Wang, W., Song, Y. ve Zhang, P.** (2006). Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**, 405–431.
- Liu, J., Zhao, Z., ve Binjiang, G.** (2008). Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6949–6954.
- Liu, W. T.** (2006). Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications. *Journal of Bioscience and Engineering*, **102**, 1-7.
- Liu, Y. M.** (2005). TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1338-1345.
- Nozik, A. M.** (1998). Colloidal quantum dots III-V semiconductors. *MRS Bull* , **23**, 24-30.
- O'Brien, P. P.** (2001). Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chem. Mater.*, **13**, 3843-3858. , 13, 3843-3858.
- Parham, H. R.** (2009). Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta* , **80**, 664–669.
- Qian, L. H.** (2004). Application of Nanotechnology for High Performance Textiles. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Textiles* , **4**, 1-7.
- Reetz, M. T.** (1994). Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401-7402.
- Sato, H. H.** (1995). Mechanism of formation of composite CdS-ZnS ultrafine particles. *Ind. Eng. Chem. Res* , **34**, 2493-2498.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M.,** (2000). Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. Weinheim: Wiley-WCH.
- Seki, H. S.** (1995). Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid. *Journal of Colloid and Interface Science* , **17**, 490-494.

- Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., ve Zuon, L.** (2009). Preparation and Application of Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Wastewater Purification. *Separation and Purification Technology*, **68**, 312-319.
- Signoretti, S., Del Bianco, L., Pasquini, L., Matteucci, G., Beeli, C., Bonetti, E.** (2003). Electron Holography of Gas-Phase Condensed Fe Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **262**, 142-145.
- Srikanth, E., Carpenter E.E., Spinu, L., Wiggins, W.L., O'Connor, C.J.** (2001). Dynamic transverse susceptibility in Au-Fe-Au nanoparticles. *Materials Science and Engineering*, **304**, 901-904.
- Şişman, İ. A., Alanyalıoğlu, M. and Demir, Ü.** (2007). *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2670-2674.
- WU, Y., Zhang, J., Tong, Y., ve Xu, X.** (2009). Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-stabilized Fe⁰ Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **172**, 1640-1645.
- Yuan, P., Liu, D., Fan, M., Yang, D., Zhu, D., Ge, F., et al.** (2010). Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite upported/unsupported magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 614-621.
- Zhang, W.** (2003). Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 323-332.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Semanur SARIBUĞA

Doğum Yeri ve Tarihi: 09.11.1988/ İSTANBUL

Adres: Bakırköy/İST

E-Posta: semanursaribuga@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü

Tezden Türetilen Sunumlar

Sarıbuğa, S., Olgun A.Ö., Öztürk, B.D., 14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, 25-28 Haziran 2013, Barselona, İSPANYA (Poster sunumu)

Sarıbuğa, S., Olgun A.Ö., Öztürk, B.D., 44th IUPAC World Chemistry Congress, 11-16 Ağustos, 2013, İstanbul (Poster sunumu)

Sarıbuğa, S., Olgun A.Ö., Öztürk, B.D., Kimyevi Maddeler ve Mamuller Sektöründe 3. Arge Proje Pazarı, 2 Kasım 2013, İstanbul

Sarıbuğa, S., Olgun A.Ö., Öztürk, B.D., Türkiye İhracatçılar Meclisi İnovasyon Haftası, 28-30 Kasım 2013, İstanbul