

**T.C.  
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI AĞIR METAL İYONLARININ NANOFLOWERLAR İLE FİLTASYON  
ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif Aybike BERBEROĞLU**

**HAZİRAN - 2022**

**T.C.  
KIRKLARELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI AĞIR METAL İYONLARININ NANOFLOWERLAR İLE FİLTASYON  
ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif Aybike BERBEROĞLU**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN  
Eş Danışman: Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM**

**Haziran – 2022**

**“BAZI AĞIR METAL İYONLARININ NANOFLOWERLAR İLE FİLTASYON ÇALIŞMALARI”** adlı tez çalışması **Elif Aybike BERBEROĞLU** tarafından hazırlanmış olup aşağıdaki jüri tarafından **OY BİRLİĞİ** ile Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Cemile ÖZCAN**  
Kırklareli Üniversitesi

.....

**Eş Danışmanı:**

**Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM**  
Kırklareli Üniversitesi

.....

**Jüri Üyeleri:**

**Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR**  
Kırklareli Üniversitesi

.....

**Prof. Dr. Yasemin BAKIRCIOĞLU KURTULUŞ**  
Trakya Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 20/06/2022

.....  
**Doç. Dr. Mustafa ARSLAN**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

## ETİK BEYAN

Kırlareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez ve Proje Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum bilgileri, verileri ve dokümanları, değişik sonuç verebilecek şekilde araştırma araç gereçleri kullanmadan, işlem veya kayıt sonuçlarını değiştirmeden akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza  
Elif Aybike BERBEROĞLU  
20/06/2022

## ÖZET

# BAZI AĞIR METAL İYONLARININ NANOFLOWERLAR İLE FİLTREASYON ÇALIŞMALARI

Elif Aybike BERBEROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM

Haziran 2022, 59 sayfa

Bu çalışmada; ağır metal iyonlarının nanoflowerlar tarafınca absorplanma miktarlarının tayini yapılmıştır. Bu tayin yapılırken; hidrotermal yöntem ile kobalt(II/III) oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) ve nikel oksit ( $\text{NiO}$ ) nanoflowerları (NF) laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. NF'ler için adsorpsiyon koşullarından elüent türü, pH, örnek hacmi, süre gibi parametreler optimize edilerek ( $\text{Cr}^{6+}$ ), kurşun ( $\text{Pb}^{2+}$ ), nikel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) ve kadmiyum ( $\text{Cd}^{2+}$ ) için analitik geri kazanım etkinlikleri araştırılmıştır. Metal iyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) ile analiz edilmiştir. Tekrarlanabilirlik sonuçlarında elementlerin geri kazanımı % 88'den daha yüksek bulunmuştur. Eser düzeyde bulunan  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  metallerinin analizinde NF ile yapılan katı faz ekstraksiyonu yöntemlerin doğruluğunu kanıtlamak için, standart referans madde analizleri yapılmıştır. Relatif standart sapma değerleri % 10'dan düşük bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Cobalt Oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), Çinko Oksit ( $\text{ZnO}$ ), Nikel Oksit ( $\text{NiO}$ ), nanoflower, Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

## ABSTRACT

# FILTRATION STUDIES OF SOME HEAVY METAL IONS WITH NANOFLOWERS

Elif Aybike BERBEROĞLU

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Co-supervisor: Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM

June 2022, 59 pages

In this study; the absorption of heavy metal ions by nanoflowers was determined. While making this appointment; cobalt(II/III) oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) and nickel oxide ( $\text{NiO}$ ) nanoflowers (NF) were synthesized by hydrothermal method under laboratory conditions. Analytical recovery activities of ( $\text{Cr}^{6+}$ ), lead ( $\text{Pb}^{2+}$ ), nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) and cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) were investigated by optimizing the adsorption conditions for NFs such as eluent type, pH, sample volume, time. Metal ions were analyzed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). In the repeatability results, the recovery of the elements was found to be higher than 88%. Standard reference material analyzes were performed to prove the accuracy of the solid phase extraction methods performed with NF in the analysis of trace levels of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  metals. Relative standard deviation values were found to be less than 10 %.

**Keywords:** Cobalt Oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), Zinc Oxide ( $\text{ZnO}$ ), Nickel Oxide ( $\text{NiO}$ ), nanoflowers, Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

## TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden alıőmamın her aşamasında yararlandığım, maddi manevi her yönden yardımlarını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Do. Dr. Cemile ÖZCAN'a ve Eş Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM'e çok teşekkür ederim. Deneylerimde yardımcı olan arkadaőım Őeyma KORKMAZ'a teşekkür ederim. Hayatımın her anında, maddi manevi her açıdan yardımlarını esirgemeyen biricik aileme ve sevgili eőim Arő. Gör. Mete BERBEROĞLU'na çok teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>İV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>VI</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>Vİİ</b>
<b>ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....</b>	<b>İX</b>
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....</b>	<b>X</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>Xİİ</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1. Nano Teknoloji Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.2 Ağır Metaller .....	4
2.2.1. Ağır metallerin kullanım alanları.....	4
2.2.2. Ağır metallerin insana ve çevreye etkileri .....	5
2.2.3. Ağır metallerin giderim yöntemleri .....	8
2.3. Adsorbsiyon.....	9
2.3.1. Adsorpsiyon türleri .....	10
2.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler .....	11
2.4. Metal Oksitler .....	12
2.4.1. Kobalt (II/III) oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) .....	14
2.4.2. Çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ).....	15
2.4.3. Nikel oksit ( $\text{NiO}$ ) .....	15
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) .....	16
2.5.1. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler.....	16
<b>3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....</b>	<b>19</b>
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler .....	19
3.2. Metal standartlarının hazırlanması .....	20
3.3. $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoflower Sentezi .....	22
3.4. $\text{ZnO}$ Nanoflower Sentezi .....	23
3.5. $\text{NiO}$ Nanoflower Sentezi .....	24
3.6. Adsorbsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu .....	24

3.6.1. Elüent türü ve derişimi.....	24
3.6.2. pH değeri.....	27
3.6.3. Adsorban madde miktarı .....	30
3.6.4. Örnek çözelti hacmi .....	33
3.6.5. Adsorblama süresi.....	36
3.6.6. Tekrarlanabilirlik .....	40
3.7. Gerçek Örnekler NF Zenginleştirmesinin Uygulanması .....	40
<b>4 BULGULAR VE TARTIşMA .....</b>	<b>41</b>
4.1. Nanoflower Yapıların Mikroskopik Karakterizasyonu .....	41
4.2. Nanoflowerın Gerçek Örnekler Uygulanması .....	45
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>49</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>53</b>
<b>ÖZGEÇMİş .....</b>	<b>59</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Ağır metal giderimindeki yöntemlerin avantaj ve dezavantajları .....	8
Çizelge 2.2. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/mL) .....	17
Çizelge 3.1. FAAS için cihaz parametreleri .....	19
Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasallar ve markaları .....	20
Çizelge 3.3. Nanoflower ve metal iyonlarına ait optimum koşullar.....	39
Çizelge 3.4. Kullanılan adsorbanlar için % tekrarlanabilirlik sonuçları (N=6).....	40
Çizelge 4.1. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N=3) .....	46
Çizelge 4.2. SRM örneklerine optimum şartların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar	46

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Ağır metal kaynakları ve doğaya dağılımları .....	5
Şekil 2.2. Hidrotermal yöntemde kullanılan otoklav ve teflon kap .....	14
Şekil 3.1. Ni <sup>2+</sup> kalibrasyon grafiği .....	21
Şekil 3.2. Pb <sup>2+</sup> kalibrasyon grafiği .....	21
Şekil 3.3. Cr <sup>6+</sup> kalibrasyon grafiği .....	22
Şekil 3.4. Cd <sup>2+</sup> kalibrasyon grafiği .....	22
Şekil 3.5. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF sentezinin şematik gösterimi .....	23
Şekil 3.6. ZnO NF sentezinin şematik gösterimi .....	23
Şekil 3.7. NiO NF sentezinin şematik gösterimi .....	24
Şekil 3.8. ZnO NF için Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> 'nin elüent türü taraması .....	25
Şekil 3.9. ZnO NF için Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> 'nin elüent türü taraması .....	25
Şekil 3.10. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> 'nin elüent türü taraması .....	26
Şekil 3.11. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> 'nin elüent türü taraması .....	26
Şekil 3.12. NiO NF için elüent türü taraması .....	27
Şekil 3.13. ZnO NF için Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> 'nin pH taraması .....	28
Şekil 3.14. ZnO NF için Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> 'nin pH taraması .....	28
Şekil 3.15. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> 'nin pH taraması .....	29
Şekil 3.16. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> 'nin pH taraması .....	29
Şekil 3.17. NiO NF için pH taraması .....	30
Şekil 3.18. Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> geri kazanımında ZnO NF için miktar taraması .....	31
Şekil 3.19. Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> geri kazanımında ZnO NF için miktar taraması .....	31
Şekil 3.20. Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> geri kazanımında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için miktar taraması .....	32
Şekil 3.21. Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> geri kazanımında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için miktar taraması .....	32
Şekil 3.22. NiO NF için miktar taraması .....	33
Şekil 3.23. Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> geri kazanımında ZnO NF için çözelti hacmi taraması .....	34
Şekil 3.24. Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> geri kazanımında ZnO NF için çözelti hacmi taraması .....	34
Şekil 3.25. Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> geri kazanımında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için çözelti hacmi taraması .....	35
Şekil 3.26. Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> geri kazanımında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için çözelti hacmi taraması .....	35
Şekil 3.27. NiO NF için çözelti hacmi taraması .....	36
Şekil 3.28. Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> geri kazanımında ZnO NF için süre taraması .....	37

Şekil 3.29. Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> geri kazanımında ZnO NF için süre taraması .....	37
Şekil 3.30. Pb <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> geri kazanımında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için süre taraması.....	38
Şekil 3.31. Cr <sup>6+</sup> ve Cd <sup>2+</sup> geri kazanımında Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF için süre taraması .....	38
Şekil 3.32. NiO NF için çözelti süre taraması .....	39
Şekil 4.1. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO ve ZnO NF yapılarına ait FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 4.2. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO Ve ZnO NF yapılarına ait XRD deseni .....	42
Şekil 4.3. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF yapısına ait FESEM görüntüsü ve büyütülmüş FESEM görüntüsü .....	43
Şekil 4.4. NiO NF yapısına ait FESEM görüntüsü ve büyütülmüş FESEM görüntüsü .	43
Şekil 4.5. ZnO NF yapısına ait FESEM görüntüsü ve büyütülmüş FESEM görüntüsü.	44
Şekil 4.6. Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NF yapısına ait EDS spektrumu .....	44
Şekil 4.7. NiO NF yapısına ait EDS spektrumu .....	45
Şekil 4.8. ZnO NF yapısına ait EDS spektrumu.....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

°C

mL

µL

ppm

### Açıklamalar

Santigrat Derece

Mililitre

Mikrolitre

Milyonda bir (mikro)

### Kısaltmalar

AAS

EDX

FESEM

FT-IR

NF

NP

SRM

XRD

### Açıklamalar

Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi

Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi

Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Nanoflower

Nanoparçacık

Sertifikalı Referans Madde

X-Işını Difraktometresi

## 1. GİRİŞ

Sanayileşme ve teknolojik gelişmeler nedeniyle, sudaki ağır metal kirliliği son 50 yılda oldukça artmıştır. Ağır metallerin ana kaynakları arasında madencilik, pil imalatı, elektro kaplama, tekstil ve deri endüstrileri bulunmaktadır. Kurşun, cıva, kadmiyum, krom, çinko ve bakır gibi ağır metal iyonları, toksisite ve gıdalardaki birikim nedeniyle çevre ve halk sağlığında zararlı etkilere sahiptirler. Çevresel sürdürülebilirlik için, bu metallerin doğal su kaynaklarına karışmalarından önce, konsantrasyonlarını sınırlamak için ağır metallerle ilgili çevresel düzenlemeler yapılmıştır. Bununla birlikte, bazı gelişmekte olan ülkelerde, hızlı sanayileşme ve ağır metal salınımının kontrolsüzlüğünün birleşimi, çok kritik bir çevre sorunu yaratmıştır. Şu anda dünya çapında bir milyardan fazla insanın temiz su sıkıntısı yaşadığı bildirilmiştir. Bu nedenle, kirleticileri sudan uzaklaştırıp sularımızı güvence altına alabilmek için etkili bir çözüm yolu bulunmalıdır [1].

Atık sulardan ağır metal kirliliğini gidermek için çeşitli geleneksel stratejiler kullanılmıştır ve bu stratejiler temel olarak iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, kimyasal çökeltme, biyolojik yöntemler, adsorpsiyon ve membran filtrasyonunu içermektedir. Bununla birlikte, düşük verimlilik, yüksek maliyet ve hassas çalışma ortamının eksiklikleri nedeniyle bazı yöntemlerin uygulama alanı sınırlıdır. Bilinen bu teknolojiler arasında adsorpsiyon, basit ve etkili bir su arıtma tekniğidir [1].

Doğadan esinlenen çeşitli şekiller arasında, çiçeğe benzer morfolojiye sahip yapılar, çoğunlukla küresel parçacıklara kıyasla daha geniş yüzey alanı nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Bu da yüzey bazlı etkileşimlerin verimliliğini arttırmıştır. Yapay olarak hazırlanan çiçeğe benzer yapıların boyutu ve şekli, yüzey etkinliğinin yapısal stabilitesini ve verimliliğini manipüle etmek için ayarlanabilir. Basitleştirilmiş hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesi ve basit inorganik tuzlar, organik bileşikler ve yapı blokları olarak uygun inorganik ve organik malzemelerin hibrit bileşimleri ile mevcut yapı yelpazesi nedeniyle son zamanlarda bu yapılara ilgi artmıştır. Genel olarak, çiçeğe benzer mikro yapılar, uygun koşullar altında daha küçük alt birim mikro yapıların hiyerarşik olarak kendiliğinden bir araya gelmesi yoluyla meydana gelebilen birkaç yapaktan oluşur.

Genellikle bu tür üst yapıların oluşumu, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler veya van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu etkileşim kuvvetleri, sıcaklık, çözücü özellikleri ve çekirdeklenme ayarlanarak kontrol edilebilir.

Nanoflower yapıların bazı avantajları şunlardır;

- Yük transferi dahil olmak üzere yüzey bazlı işlemlerde kinetiği kolaylaştıran yüzey adsorpsiyonunu geliştirmek için yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları,
- Üç boyutlu yapıları sayesinde, yüzey iyileştirmeli Raman spektroskopisi (SERS) gibi yüzeye duyarlı analitik yöntemlerde duyarlılığı arttırmaları,
- Basit, uygun maliyetli ve toksik olmayan yeşil sentetik prosedürler dahil çeşitli hazırlama yöntemlerine sahip olmaları.
- Enzim kullanılarak nanoflower sentezlenmekte ve biyo uyumlu maddeler elde edilmekte,
- Yüzey kimyası ve morfolojisi kombinasyonlarıyla, süperhidrofobiklik gibi fonksiyonel yüzey özellikleri sağlayabilmeleridir [2].

Liu ve diğerleri nanosheetlere ve oluşumlarına ait sınıflandırmanın, nano yaprak, ultra ince nano yaprak, çiçeğe benzer yapılar, sandviç benzeri nano yaprak, oluklu nano yapraklardan oluştuğunu bildirmişlerdir. Bu morfolojiler arasında, nanoflower ve benzeri yapılar çok ilginç bulunmuştur. Çünkü büyük iç gözeneklere, geniş yüzey alanlarına ve tek bir nano yaprak boyunca kısa difüzyon mesafeleri gibi özel avantajlara sahip oldukları düşünülmektedir. Tipik çiçek benzeri bir yapı, küçük çiçeklerin morfolojisine benzemek için hiyerarşik bir konfigürasyonda üst üste yığılmış bir dizi nano yapraktan oluşur [3].

Bu tez çalışması kapsamında; hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve NiO nanoflower yapıları kullanılarak, gerçek örneklerdeki eser miktarda bulunan bazı metal iyonları zenginleştirilerek AAS'de analiz edilmişlerdir. Elüent türü ve derişimi, örnek çözeltinin pH'ı, adsorban (nanoflowerlar) miktarı, çözelti hacmi, ekstraksiyon süresi, optimize edilmiştir. Zenginleştirme işlemi basamaklarına tabi tutulduktan sonra AAS'de okunan metal iyonlarının geri kazanım değerlerinden faydalanarak yüzdesel reaksiyon verimleri hesaplanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Nano Teknoloji Hakkında Genel Bilgiler

Yunan dilinde “nannos” kelimesi “cüce” anlamına gelmektedir. Nanometre (nm), metrenin 1 milyarda biridir. Boyutun daha iyi idrak edilebilmesi için bir saç teli çapının yaklaşık 100 bin nm olduğu örneği verilebilir [4].

Amerikan Ulusal Nano Teknoloji İnisyatifi'nin yapmış olduğu tanıma göre; nano teknoloji, moleküler düzeyde ve temel olarak yeni moleküler düzenlemelerle kapsamlı yapılar oluşturmaktır. Amerika Öngörü Enstitüsü ise nano teknolojiyi; yeni malzemeler, faydalı ve eşsiz özelliklere sahip cihazlar üretmek için nano boyutta, yapısı kontrol edilebilen, gelişmekte olan bir teknoloji olduğunu belirtmişler. Nano teknolojinin literatür tanımı ise; nano ölçekte şekil ve ebatları kontrol edilen malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarım, karakterizasyon, üretim ve uygulamalarını kapsamaktadır [5].

Modern nano teknolojide Richard Feynman'ın önemli bir yeri vardır. Richard Feynman, 29 Aralık 1959 yılında Caltech'te Amerikan Fizik Cemiyetinin toplantısında "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşması ile; nano boyutta özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ile atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabileceğinin mümkün olabileceğini ve bu sayede birçok yeni keşiflerin yapılabileceğini dile getirerek nano teknoloji kelimesini kullanmaksızın bu teknolojinin fikir babalığı rolünü üstlenmiştir. Feynman'ın konuşmasından yaklaşık 15 yıl sonra, Norio Taniguchi tarafından 1974 yılında, nanometrik hassasiyete sahip yarı iletken yapıları oluşturma süreçlerini tanımlamak için nano teknoloji terimi ilk defa kullanılmıştır [6].

Nano teknoloji nano malzemelerden oluşan bir bilim dalıdır. Nano malzemeler ise nano kristal, nanopartikül, nanotüp, nanotel, nanoçubuk, nano ince film, nanoflower gibi pek çok farklı yapıdan oluşabilirler. Bu tez kapsamında nanoflowerlar üzerinde çalışılmıştır. Metal nanoflowerlar; geniş yüzey alanına ve küçük ölçekli, benzersiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmaları sayesinde elektronik, fotonik ve biyomedikal gibi farklı pek çok alanda kullanılmaktadırlar [7].

Yirmi birinci yüzyılda başlayan nano teknolojik ürünlerin gelişimi bilimsel ve endüstriyel devrimi başlatmış ve sağlıktan gıdaya, tarımdan tekstile, bilişim, iletişim, ulaşım, savunma sanayiden uzay teknolojilerine kadar birçok alanda hayatımıza girmeye devam etmektedir. Nano teknoloji ile kendini oluşturan ve yenileyen sistemler, hızlı çalışan bilgisayarlar, kendini vücuda adapte eden giysiler, ekonomik uzay incelemeleri, tıpta hastalıklı dokuyu bulup yok eden robotlar, moleküler gıda sentezleri, savaş donanımları, çevre şartlarını iyileştirme vb. birçok alanda fonksiyonu artırılmış ürünler üretilmektedir [8].

## **2.2 Ağır Metaller**

Ağır metaller; periyodik tabloda atom numaraları 92 ile 222 arasında olan, 5 g/cm<sup>3</sup>'den yüksek yoğunluğa sahip olan metallerdir. Kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere atmıştan fazla metal bu grupta yer almaktadır. Bu metaller, genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşikler olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar [9].

### **2.2.1. Ağır metallerin kullanım alanları**

Ağır metaller, birçok farklı endüstrilerde geniş yelpazede kullanım alanına sahiptirler. Bazı kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir [10];

- Alaşım Üretiminde,
- Seramik Üretiminde,
- Metal Kaplamacılıkta,
- Pil Üretiminde,
- Fotoğrafçılık Endüstrisinde,
- Boya Endüstrisinde,
- Kurşun Üretim Proseslerinde,
- Ağır Endüstriyel Faaliyetlerde,
- Katalizörlerde.

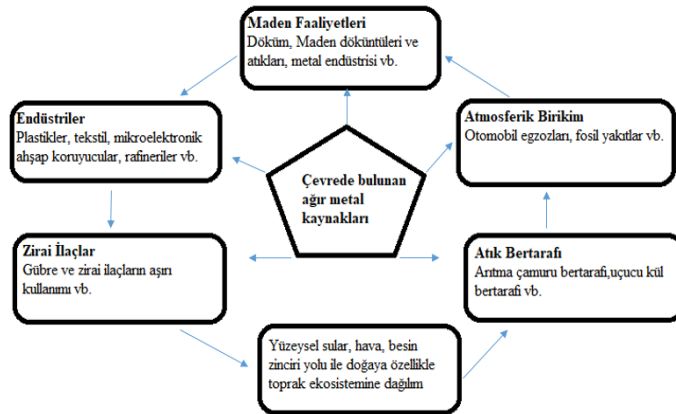
## 2.2.2. Ağır metallerin insana ve çevreye etkileri

Yer kabuğunun doğal bileşeni olan ağır metaller, koloidal, tanecikli ve çözünmüş olarak yüzey sularında bulunurlar. Koloidal ve parçacıklı metal, hümik asitler, organokiller ve organik madde ile kaplanmış oksitler için yüksek bir afinite sergileyen hidroksitler, oksitler, silikatlar, sülfidler veya kil, silika ve organik maddeye adsorbe edilmiş olarak bulunabilir. Çözünen konsantrasyonlar genellikle düşük olmasına rağmen, çözünen formlar genellikle iyonlardır veya birleşmiş organometalik şelatlar veya komplekslerdir [11].

Göllerin, nehirlerin, körfezlerin, okyanuslar bunların sedimentlerinin ve en önemlisi içme sularımızın kirlenmesinin önemli sebepleri; ağır metaller, metal bileşikleri ve çeşitli minerallerdir. Minerallerin kaynağı, bu yapıların içinde hali hazırda mevcut olmaları veya insan faaliyetleri sonucunda üretilip bir şekilde bu yerlere taşınmaları olarak gösterilebilir [12].

Ağır metaller sularla taşınarak deniz canlılarına, toprağa ve oradan da insanlara ulaşabilmektedirler. Canlı sağlığı için ağır metaller, özellikle belli bir seviyenin üzerine çıktığında tehlike arz etmektedirler [13].

Ağır metaller endüstriyel atık sularının içme sularımıza karışmasıyla ekolojik çevremizde oldukça etkin olurlar. Ağır metallerin yaşamsal olanlarının, belirli bir konsantrasyonda, biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için düzenli olarak besin yoluyla alınmaları gerekmektedir. Örneğin Cu, hayvanlarda ve insanlarda, kırmızı kan hücrelerinin, birçok oksidasyon ve redüksiyon sürecinin vazgeçilmez parçasıdır. Ağır metallerden zorunlu olmayanlarının ise çok düşük konsantrasyonda dahi alınmalarında canlı sağlığında büyük problemlere neden olabileceği de bilinmelidir [14]. Ağır metal kaynaklarının doğa ile etkileşimi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Ağır metal kaynakları ve doğaya dağılımları [15]

### *Kurşun (Pb) metal*

Kurşun (Pb) periyodik tabloda 4A grubunda yer almaktadır. Pb'nin en fazla karşılaşılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve oksitlenmiş ürünleri seruzit (PbCO<sub>3</sub>) ve anglezit (PbSO<sub>4</sub>)'tir [16].

Pb, günümüzden yaklaşık 4000-5000 yıl öncesinde eski medeniyetlerde, gümüş üretilirken tesadüfen yan ürün olarak keşfedilmiştir. Zamanla üretimi ve kullanımı artarak insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme zarar veren ilk metal olma özelliğine sahip olmuştur. Ayrıca, Pb toksik olarak atmosfere metal veya bileşik halinde yayıldığından çevre kirliliği yaratan en önemli ağır metallere biridir [17].

1920'lerde motorlu araçlarda, kurşun bileşiği olan kurşun tetra etilin benzine eklenmesi ve bu benzinin yanması sonucu, ekolojik çevreye Pb'nin yayılımı önemli miktarda arttırmıştır. Günümüzde ise kurşunsuz benzin bileşiminde az miktarda da olsa kurşun olduğu için atmosfere yayılan kurşun miktarı azalmış olsa da hala devam etmektedir. Ayrıca, birçok birincil metal üretim aşamasında ve boyalardan çevreye salınan Pb miktarı da göz ardı edilebilecek boyutta değildir [18].

### *Krom (Cr) metal*

Çevre kirliliğine sebep olan ağır metallere biri de kromdur. Bu metalin bütün tuzları renklendirici oldukları için, adı Yunan dilinde renk anlamına gelen 'chrome' dan gelmektedir. Krom 1797 yılında Fransız kimyager Vauquelin tarafından Sibirya'da bulunan bir maden rezervinde belirlendi, ancak 1854 yılında Bunsen tarafından elde edildi. Krom metal; yüksek sıcaklıklara çok dayanıklı olup 1765°C'de erir. Çok sert özellikli metal olmasının yanı sıra aşınmaz olup ortamdaki oksijen ile oksitlenmediği bilinmektedir [19].

Dünyada krom cevheri olan demir (3) kromitin, büyük bir bölümü Güney Afrika'da olmak üzere Rusya ve Filipinler'de bulunmaktadır. Ülkemizde ise zengin krom yatakları; Elazığ, Muğla, Bursa, Eskişehir, Erzurum, Erzincan ve Antakya şehirlerimizde vardır [20].

Krom doğal sulara +3 değerlidir ve pH 4'den küçük olduğu zaman kararlı hale dönüşür. pH 4'den daha yüksek değerler üzerinde Cr<sup>3+</sup> iyonlarının çözünürlüğü azalmaya başlamakta ve pH 5,5'tan sonra çökeltme görülmektedir. Çok yükseltgen bir madde olan +6 değerlikli krom ancak sanayi atık suları ile suya karışabilir. Cr<sup>6+</sup>, Cr<sup>3+</sup>'ya göre yaklaşık yüz kat daha fazla toksik özellik gösterir [21].

### *Nikel (Ni) metal*

Ni periyodik tablonun VIII B grubunda bulunan, gümüş renkli, sert bir geçiş metalidir. Yer kabuğunun ağırlıkça %2'sini oluşturmaktadır. Doğada nadiren element şeklinde bulunur. Toprakta millerit, nikolit, garnierit, pentlandit ve pirotit cevherleri halinde çıkarılabilir [22].

Ni, 1751'de İsveç'te Axel Fredrik Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. 19. yüzyılda bakır ve nikel alaşımından para basılıyorken saf maden halinin kullanılması 19. yüzyılın sonuna denk gelmektedir. Dünya nikel üretiminin yaklaşık olarak yarısı Kanada'da gerçekleştirilir. Türkiye'de bulunan nikel yatakları işletmeye elverişli zenginlikte değildir [23].

Ni, saf veya düşük alaşımlı olması sayesinde kimyasal etkenlere karşı dirençli ve parlak olması nedeniyle de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Elektrolitik kaplamalarda, metal örgülerin ve özgün alaşımların yapılmasında kullanılmaktadır [24].

### *Kadmiyum (Cd) metal*

Kadmiyum, doğada 0 ve +2 değerlikli olan saf halinde oldukça nadir bulunan bir metaldir. Farkında olmadan kadmiyumla kirlenmiş; hava solunarak, sular içilerek ve besinler yenilerek kadmiyum vücuda alınabilir. Vücutta çok uzun süre kalabildikleri için düşük miktarda alınmasıyla bile yıllar içinde böbrek hastalıklarına, kusma ishal ve hatta akciğer hasarına bağlı olarak ölüme neden olabilir [25].

### 2.2.3. Ağır metallerin giderim yöntemleri

Ağır metal giderimi için birçok ekonomik ve etkili yöntem kullanılmaktadır. Günümüzde ise hala yeni arıtım teknikleri geliştirilmektedir. Atık sulardan ağır metal gideriminde kullanılan genel yöntemler: kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, fitoremediasyon, flotasyon, nötralizasyon olarak çeşitlendirilebilir [26]. Kullanılan bu yöntemlerden bazılarının avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Ağır metal giderimindeki yöntemlerin avantaj ve dezavantajları [14]

Metot	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Proses basit ve ekipman ucuzdur	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma, ekstra arıtım gerektiren çamur oluşumu ve artan maliyet
Elektrokimyasal Yöntemler	Metalin geri kazanımı mümkündür	Pahalı ve sadece yüksek konsantrasyonlarda etkindir
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme	İnaktivasyondur	Ortam hassasiyeti vardır
İyon Değişimi	Saf atık metalin geri kazanımı ve etkin arıtım sağlanır	Partiküllere hassas olup reçineleri pahalıdır
Buharlaştırma	Saf atık elde edilir	Fazla enerji gereksinimi, pahalı olması ve atık çamur oluşumu vardır
Ters Osmos	Saf atık elde edilir	Yüksek basınç altında, membran boyutunun fazla olması ve pahalı olmasıdır
Adsorpsiyon	Aktif karbon kullanılabilir	Tüm metaller için uygulanamaması

#### *Koagülasyon-flokülasyon*

Atık su içindeki çözünür haldeki ağır metallerin, çözünmeyen metal hidroksitler haline dönüştürülüp ardından çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Prensip olarak, koagülasyon işlemi bir koagülant ekleyerek kolloidal parçacıkları kararsızlaştırır ve çöktürme ile sonuçlanır. Asidik ve bazik karakterdeki atık suların nötralizasyon işlemi ile uygun pH değerine ayarlanmasının ardından çöktürme işlemi için sırasıyla aşağıdaki uygulamalar gerçekleştirilir:

- *Koagülasyon*; koagülantların eklenmesiyle atık sudaki partiküllerin floklar oluşturmaya hazır hale gelme işlemidir.

➤ *Flokülasyon*; atık suyun içindeki partiküllerin, büyüyüp birbirleriyle birleşmesiyle, yumaklar oluşturarak, kolayca çökebilecek flokların meydana gelmesi işlemidir [27].

#### *Fitoremediasyon*

Genetik olarak ayarlanmış ve özellikle seçilmiş bitkilerin yardımıyla, ağır metallerin topraktan uzaklaştırılmasında kullanılan etkili bir ıslah yöntemidir. Bu ıslah yöntemi diğer metotlarla birlikte bir tamamlama evresi olarak da kullanılabilir [28].

#### *Nötralizasyon*

Asiditesi ve alkalinitesi yüksek olan endüstriyel atık suların, alıcı ortama veya biyolojik ortamlara verilmeden önce nötrleştirilmesi gerekmektedir. Asitli atık suların nötralizasyonunda genellikle kireç kullanılırken, bazik nitelikli atık suların nötrleştirilmesi amacıyla sülfürik asit gibi güçlü asitler kullanılmaktadır [29].

#### *Kimyasal çöktürme*

Ağır metallerin kireç veya kalsiyum hidroksit gibi uygun bir çöktürücü kullanılarak, uygun bir pH'da metal hidroksitler halinde çöktürülmesi işlemidir. Kireç veya kalsiyum hidroksit kullanımı metal giderim maliyetleri için çok ucuz olmaktadır. Ancak çöktürme sonrasında oluşan, ağır metal içeren çamurun bertarafı sistemin önemli bir dezavantajıdır [30].

#### *İyon değişimi*

Ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvetler yardımıyla, iyon değiştirici reçinelerin iyonlarıyla yer değiştirmesi işlemidir [31].

Tüm bu yöntemlerin avantajlarının yanında dezavantajları daha dikkat çekmektedir. Adsorpsiyon yönteminde ise; kullanılan adsorbanın ucuz ve bol miktarlarda bulunabilmesi, hızlı sonuç vermesi, tekrarlanabilirliği, çok düşük derişimlerde kolay uygulanabilirliği, kullanılan adsorbanın geri kazanımı bu yöntemin en önemli avantajlarıdır. Bu işlem, suda ve havada kirliliği en aza indirebilmek adına küresel bir önem taşımaktadır [32].

### **2.3. Adsorbsiyon**

Adsorpsiyon, ilk kez kalsine edilmiş odun kömürün üzerine gazların tutunmasının fark edilmesiyle ortaya çıkmıştır. Atık sularda bulunan, diğer yöntemler ile arıtımı güç olan kimyasal maddelerin gözenekli katı madde yüzeyine kimyasal veya fiziksel bağlarla tutunma işlemine adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyonun tersi olan yani tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına ise desorpsiyon denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon birbirinden farklı olaylardır. Absorpsiyon, katının veya sıvının içine yayılma şeklinde gerçekleşir. Sorpsiyon ise, adsorpsiyon ile absorpsiyonun aynı anda gerçekleşmesine denir [33].

Adsorpsiyonda, tutunma işleminin gerçekleştiği yüzeye adsorplayıcı ya da adsorban, yüzeyde tutunan maddeye ise adsorplanan ya da adsorbat denir. İyi bir adsorban, birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalıdır. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon türleri tanımlanmaktadır [34].

### **2.3.1. Adsorpsiyon türleri**

#### *Fiziksel adsorpsiyon*

Adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasında, zayıf van der Waals kuvvetlerinin ve fiziksel etkileşimlerin etkili olduğu adsorpsiyondur. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorplanan moleküller hareketli olduğu için desorpsiyon gerçekleşebilir [35].

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı, adsorplanan gaz veya buharın yoğunlaşma ısısına çok yakındır ve genellikle bu ısı ortalama 5 kcal/mol'dur. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık yükseldikçe azalır [36].

#### *Kimyasal adsorpsiyon*

Adsorplanan taneciklerin, adsorplayıcı yüzey tarafından kimyasal bağ ile tutunmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olabilir, yüksek sıcaklıklarda bile meydana gelebilir ve tersinmezdir. Sıcaklığın çok yükselmesinde fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönebilir [36].

#### *İyonik adsorpsiyon*

İyonik adsorpsiyon, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorplayıcı yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleriyle oluşan adsorpsiyon türüdür. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir [37].

### 2.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

#### *Yüzey alanı*

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasında yüzey alanı önemli bir yer tutmaktadır. İyi bir yüzey alanı; geniş olmalı, belirli gözenek dağılımına ve parçacıklı bir yapıya sahip olmalıdır [38].

#### *Adsorplanan madde ve çözücü özellikleri*

Çözünmüş madde, çözücü sistemine ne kadar güçlü bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüzeye o kadar az tutunur. Hidrofilik yapılarından dolayı, inorganik bileşikler genellikle az adsorplanırken, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Ayrıca, çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızı orantılıdır [38].

#### *Karıştırma süresi*

Adsorpsiyona etkisi olan bir diğer parametre ise karıştırma süresidir. Adsorban ile adsorplanan etkileşim süresinin artmasıyla, adsorpsiyonun dengeye ulaşana kadar arttığı bilinmektedir [39].

#### *Sıcaklık*

Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik olduğundan dolayı sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır. Ancak reaksiyonun endotermik olduğu durumlarda adsorpsiyon, sıcaklığın artması ile artış gösterir [39].

#### *pH*

Adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri de pH etkisidir. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak, adsorplayıcı yüzeye hidronyum ya da hidroksit iyonları tutunarak çözeltideki diğer iyonların tutunmasını engeller. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Asidik pH'larda negatif yüklü iyonlar yüzeye daha iyi tutunur. Bazik pH'larda ise bunun tam tersi pozitif yüklü iyonlar yüzeye daha iyi tutunur. Organik asitler düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar bazik pH'larda daha iyi adsorbe olurlar [40].

## 2.4. Metal Oksitler

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Kömürler, killer, zeolitler adsorplama gücü yüksek olan doğal adsorplayıcı katılara örnek verilebilir. Aktif kömürler, makroporöz reçineler, moleküler elekler (yapay zeolit), silika jeller, metal oksitler Adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcı katılara örnek verilebilir [41]. Metal oksitler; kimya, fizik ve malzeme bilimi gibi birçok alanında çok önemli hale gelmişlerdir. Metaller çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabildikleri için farklı geometrik yapılara sahiptirler. Metal oksitler, nano boyuta getirildiğinde yapısal özellikleri, yani kafes yapısı ve hücre parametreleri etkilenir. Külçe halindeki oksitlerin, kristalografik yapıları sağlamdır. Nano yapılar, mekaniksel ve yapısal kararlılık gösterebilmesi için düşük yüzey enerjisine sahip olmalıdırlar. Külçe yapıdaki düşük kararlılıktaki faz, nano yapılarda kararlı hale gelebilmektedir. Bu olgular  $TiO_2$ ,  $VO_x$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MoO_x$  metal oksitlerde tespit edilmiştir. Metal oksidin nano boyuta getirilmesinde, elektronik özellikleri ve optik özellikleri de etkilenir. Bir nano yapıların büyüklüğü, de Broglie dalga boyundan daha küçük olduğunda elektronlar hapsolurlar ve elektron enerji seviyelerinin ayrılmasına sebep olurlar. Uyarım seviyelerinde ve optiksel bant aralığında kuantum etkisinden dolayı enerji kayması meydana gelir. Optiksel ve elektronik özellikler elektron seviyelerinin enerjilerine bağlı olduğu için partikül boyutu değiştirilerek farklı özellikler kazandırılabilir [42].

Nano yapıların sentezi için kullanılan yöntemler metal oksit nanoflower sentezinde de kullanılmaktadır. En çok kullanılan metal oksit sentez yöntemleri şunlardır:

- Sol-jel metodu
- Kimyasal buhar biriktirme metod (CVD)
- Elektrokimyasal sentez
- Hidrotermal sentez

Bu tez çalışması kapsamında kullanılacak olan metal oksit nanoflower yapılarımız hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir.

### *Hidrotermal yöntem*

Kapalı sistemde sulu çözelti içerisindeki maddelerin yüksek basınç (>1 atm) ve yüksek sıcaklıkta (>100 °C) kristallendirilmesidir [43].

Hidrotermal kelimesinde 'hidro' su basıncı ve 'termal' ise yüksek sıcaklık anlamına gelmektedir. Mükemmel kristal yapılara sahip Metal oksit nano malzemelerin üretiminde, hidrotermal yöntem önemli bir yere sahiptir. Hidrotermal yöntemde H<sub>2</sub>O, katalizör veya bazen de katı faz bileşeni olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu sentez yönteminde kullanılan başlangıç maddesinin olabildiğince saf ve homojen olması gerekmektedir. Sentez sıcaklığı ile nanoflower boyutu ve kullanılan başlangıç maddesiyle ise nanoflowerların şekli kontrol edilebilmektedir [44].

Hidrotermal koşullar altında kristalimsi büyümenin ana aşamaları şöyle özetlenebilir;

- Reaktifler hidrotermal ortamda çözülerek, çözeltiye iyonlar veya moleküler gruplar şeklinde geçerler,
- İyonlar veya moleküllerin, ısıtıcının üst ve alt kısımları arasındaki sıcaklık farkı ile ayrılır (iyonlar veya moleküler gruplar, tohum kristalinin büyüdüğü düşük sıcaklıktaki bölgeye taşınırlar),
- İyonlar veya moleküler grupların, büyüme ara yüzünde adsorbe edilmesi, ayrıştırılması ve desorplanması,
- Adsorbe edilen maddelerin ara yüzeyde hareket etmesi,
- Çözünmüş maddenin kristalleşmesi.

Hidrotermal koşullar, kristallerin kristal morfolojisi ve büyüme koşullarıyla yakından ilgilidir. Kapalı bir sistem olması sebebiyle deney üzerinde görsel kontrol eksikliği ve güçlüğü yöntemin dezavantajıdır. Şekil 2.2'de kapalı sistem olan otoklav gösterilmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi; sıcaklık, ısıtma süresi, tepkenlerin mol oranı, çözünürlükleri, toplam hacim, pH gibi koşullara oldukça duyarlıdır [45].

Bu yöntemin bazı genel avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Enerji tasarrufunun sağlanması,
- Yüksek saflıkta ürün elde edilmesi,
- Basit deney düzeneği, farklı özellikte fazların ve kararlı yeni malzemelerin sentezini mümkün kılması,
- Homojen çöktürme yapılması,
- Düşük maliyetli olması,
- Tek adımda üretim sağlanması,

➤ Elde edilen taneciklerin nano boyuta sahip olmalarıdır [46].



Şekil 2.2. Hidrotermal yöntemde kullanılan otoklav ve teflon kap [43]

#### 2.4.1. Kobalt (II/III) oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

$\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel yapıya sahip bir antiferromanyetik 3 boyutlu geçiş metal oksididir. Geçtiğimiz on yılda, nano çubuklar, nano levhalar olmak üzere farklı yapı ve morfolojilere sahip  $\text{Co}_3\text{O}_4$  malzemelerini sentezlemek için ayrıca etkili yöntemler tasarlamak ve geliştirmek için çok fazla çaba gösterilmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflowerların optik, manyetik, alan emisyonu ve elektrokimyasal özellikler gibi benzersiz fiziksel özellikler göstereceği bildirilmiştir. Bildirilen bu özellikler,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tabanlı yüksek performanslı nano cihazların üretimi için büyük önem taşıdığını gösteriyor. Bu nedenle,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano malzemelerin fiziksel özelliklerinin araştırılması ve potansiyel uygulamasının geliştirilmesi önem kazanmıştır [47].

Ortama periyodik cetvelin 3. grubunda yer alan bir madde eklendiğinde; ısı, ışık ve manyetik etki altında bir miktar valans elektronu serbest hale geçerek kovalent bağ kuran, yani geçici olarak iletkenlik özelliği kazanan atom veya bileşiklere p tipi yarı iletken denir. Kovalent bağ kurma sırasında, örneğin silisyum atomu içerisine, üç valans elektronlu bor atomundan belli bir oranda eklenmesi ile yeni bir kristal yapı oluşur ve silisyumun bir elektronu ortak bağ oluşturamaz. Borda oluşan bir elektron eksikliğine boşluk veya oyuk denir. Bu elektron eksikliğinde p tipi maddeye bir gerilim kaynağı bağlandığında, kaynağın negatif kutbundaki elektronlar p tipi maddedeki oyukları doldurarak kaynağın pozitif kutbuna doğru ilerler. Bu durumda yapıya pozitif madde özelliği kazandırır.

$\text{Co}_3\text{O}_4$ , p tipi yarı iletken malzemelerden biridir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , gaz sensörleri, lityum iyon piller, heterojen kataliz, süper kapasitör cihazları ve daha pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [48].

### 2.4.2. Çinko oksit (ZnO)

ZnO, bant aralığı 3,32 eV ve bağlama enerjisi 60 MeV olan n tipi bir yarı iletkenidir. Nanotüpler, nanorod, nanoflower gibi farklı nano yapılarla ilginç fotokatalitik davranış gösterirler. ZnO nano yapıları, sensör optoelektronik, şeffaf elektronik cihazlarda kullanılmaktadırlar [49].

Günümüzde, metal oksit nano yapıların kullanıldığı adsorpsiyon işlemindeki ilerleme ve yenilikler, onu yeni nesil su arıtma teknolojisi haline getirmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile sulu ortamdan ağır metallerin uzaklaştırılmasında a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gibi metal oksitlerin uygulandığı bildirilmiştir. Metal oksit bu yapıların, sulu sistemdeki metal iyonları için geniş yüzey alanı, küçük boyut, kimyasal ve termal stabilite, yüzey hidroksil grupları, iyon değişim alanları, yüksek adsorpsiyon ve rejenerasyon verimliliği sunar. ZnO nanoflowerlar, çevre dostu doğası ve yüzey özelliklerinden dolayı fotokatalist, gaz sensörü, güneş pili, antimikrobiyal ajan ve adsorban olarak kullanılan metal oksitlerden biridir [50].

Bu kadar çok sayıda uygulamada kullanılmasının sebebi, düşük maliyetli üretim, yüksek sıcaklık ve radyasyon direnci, antibakteriyel özellikler ve mükemmel elektromekanik bağlantı özellikleridir. Bu nedenle, ZnO çok işlevli bir malzeme olarak adlandırılır ve birçok yöntem kullanılarak sentezlenebilir. Farklı yöntemler ve teknikler ile, farklı fiziksel özelliklere sahip, çok sayıda ZnO formu üretilebilir. Her yapı farklı uygulamalarda kullanılabilir.

ZnO nano yapıları, nanoçubuklar, nanoyapraklar, nanosarmallar, nanoteller gibi basitten karmaşık formlara kadar değişen birçok morfoloji ile büyütülebilir. Her bir ZnO nano yapı türünün kendi sentez yöntemleri, özellikleri ve uygulamaları vardır. ZnO nanoflowers, antibakteriyel özellikleri ve kanser hücreleriyle savaşma kabiliyeti nedeniyle tıp alanında ki çalışmalarda yoğun bir şekilde incelenmektedir [51].

### 2.4.3. Nikel oksit (NiO)

Geçiş metal oksitler arasında, NiO, ~ 3.6 eV geniş bant aralığı ve kübik kaya tuzu benzeri kristal yapıya sahip önemli bir yarı iletkenidir. NiO, son zamanlarda gaz sensörleri, yakıt hücresi elektrotları, güneş pilleri, kataliz, manyetik malzemeler ve benzeri çeşitli alanlardaki uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [52].

Bir geçiş metal oksidi olarak NiO, toksik değildir, bol miktarda bulunur ve uygun maliyetlidir.

Fiziksel ve kimyasal stabiliteye ve farklı elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. Enerji depolama cihazları, sensörler, katalizörler, optoelektronik cihazlar, dirençli rastgele erişimli bellek (RRAM) cihazları dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır [53].

Son zamanlarda, atık sudaki organik kirleticilerin arıtılması için gözenekli NiO sentezine yönelik çalışmalara önem verilmiştir. NiO ayrıca bir fotokatalitik adsorban olarak ve diğer metal oksitlerin dahil edilmesiyle organik/inorganik kirleticilerin atık sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [54].

## **2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)**

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, 1960'lerden itibaren analitik yöntem olarak geliştirilmiştir. Atomik emisyon spektroskopisi (AES) ve AAS'nin bir tamamlayıcısı olarak birçok analiz için yeni olanaklar sağlamıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışın enerjisinin temel halde bulunan serbest haldeki atomlar tarafından absorplanmasını inceler. Her atomun kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır. Absorplanan ışık miktarı ölçülerek, numunedeki elementin konsantrasyonu tayin edilir. Atomik absorpsiyon spektrometreleri (AAS), analitik kimya laboratuvarlarında çok önemli bir yere sahiptirler [55].

AAS temel olarak; ışın kaynağı, absorpsiyon hücresi, monokromatör, dedektör ve elektronik devrelerden oluşmaktadır.

### **2.5.1. AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler**

Atomik absorpsiyon spektrometreleri 60'dan fazla metal veya yarı metalin kantitatif tayini için duyarlı bir araçtır.

#### *Duyarlılık*

Duyarlılık yani hassasiyet; bir cihaz veya yöntemin, analit konsantrasyonundaki çok küçük farkları dahi ayırt edebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür [56].

#### *Kesinlik*

Kesinlik, analiz sonucu verilerin tekrarlanabilirliğinin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında, uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinlik, standart sapma veya varyasyon katsayısı ile ifade edilir [57].

### *Doğruluk*

Alınan sonuçların gerçek veya gerçek kabul edilen değere yakınlığının olma özelliğidir. Gerçek değer, genellikle tam olarak bilinmediği için, sonucun doğruluğu da tam olarak tayin edilemez. Mutlak doğru değer bilinmediği için analiz sonuçlarının doğruluğu; farklı laboratuvarlarda, değişik yöntemler kullanılarak analizi yapılmış, uluslararası sertifikalı standartlarla veya tekrarlanabilirliği yüksek, bilinen yöntemler ile karşılaştırılarak daha güvenilir olmasını sağlar [58].

### *Gözlenebilme sınırı (LOD)*

Analitik bir yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırıyla belirlenir. Çizelge 2.2’de bazı elementlerin farklı türdeki atomik yöntemlerde ki gözlenebilme sınırları verilmiştir. Birçok element için, alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektrometrenin gözlenebilme sınırı yaklaşık 1-20 ng/mL aralığında bulunur [59].

Çizelge 2.2. Bazı elementlerin gözlenebilme sınırları (ng/mL) [59]

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Mg	0,1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

### *Tayinsınırı (LOQ)*

Tayin sınırı, kabul edilebilir kesinlik ve doğruluk seviyesinde, numunede elde edilen en düşük tayin miktarıdır. Safsızlıkların, bozunan ürünlerin ve numune içerisinde bulunan düşük konsantrasyonlu bileşiklerin belirlenebilmesinde LOQ kullanılmaktadır. LOQ, LOD’ın en az üç katı alındığında bulunabilir [56].



### 3. MATERYAL ve DENEYSEL YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Deney analizlerinde, Agilent Technologies marka, 240FS AA model FAAS cihazı kullanılmıştır. Analizi yapılan elementler için FAAS'deki cihaz parametreleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. FAAS için cihaz parametreleri

	Pb <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Dalga Boyu, nm	283,3	357,9	326,1	352,5
Yarık genişliği, nm	0,5	0,2	0,5	0,2
Lamba akımı, mA	10,0	7,0	4,0	4,0
Nitröz oksit akış hızı, L/dk	-	10,00	-	-
Hava akış hızı, L/dk	13,50	-	13,50	13,50
Asetilen Akış hızı, L/dk	2,00	6,80	2,00	2,00

Çalışmada, ekstraksiyon işlemi için ISOLAB marka ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyon cihazı, gerçek numuneler asit ile muamele edildikten sonra asidin uçurulması amacıyla Jeio Tech marka, Bs21 model çalkalamalı su banyosu cihazı, katı ve sıvı fazı birbirinden ayırmak için Hettich-Zentrifugen marka, Universal 320-R model santrifüj cihazı, kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan saf su Elga marka, Universal Purelab Option-Q model ultra saf su cihazı ile elde edilmiştir. Sentezlenen NF'leri kalsine etmek için Şekil 3.6'da gösterilen Protherm marka kül fırını, kurutulmasında Termal marka etüv, çözeltilerin homojenleştirilmesi için Wisemix marka, Vm-10 model vortex cihazı kullanılmıştır.

Çalışmadaki tartımlar Radwag marka, As 60/220 R2- 0.00001/0.0001 gr model analitik terazi ile ve çözeltilerin pH'ları da İmolab marka, 7310 model pH metre yardımı ile ayarlanmıştır.

Bunların yanı sıra, farklı marka ve ölçülerde manyetik karıştırıcı, damlalık, piset, beher, mezür, falkon, porselen kroze vs. gibi malzemeler kullanılmıştır.

Çizelge 3.2'de bu çalışma boyunca kullanılan kimyasal malzemelerin ve markalarının isimlerine yer verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasallar ve markaları

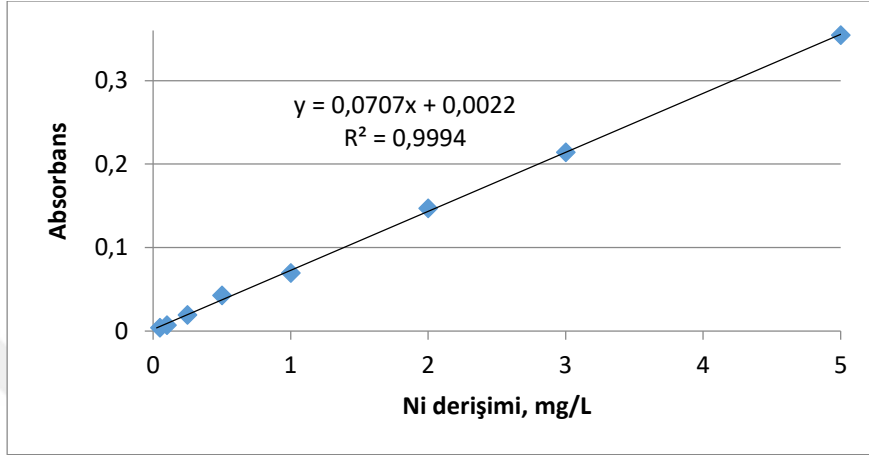
Kimyasal Adı	Marka Adı
Standartlar 1000 ppm Certipure	MERCK
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	SİGMA- ALDRICH
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SİGMA- ALDRICH
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	MERCK
NaOH	PANREAC QUIMICA SA (PRS)
Ni(Cl) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	SİGMA- ALDRICH
Nitrik Asit %65 EMSURE	MERCK
HCl %37 EMSURE	MERCK
Hidrojen Peroksit %35 EMSURE	MERCK
Apple leaves 1515	MERCK
Trace elements in spinach leaves 1570a	NIST NIST
Sea water Nass-6	NRC-CNRC
Ni 1000 ppm Standart Solüsyonu	MERCK
Pb 1000 ppm Standart Solüsyonu	MERCK
Cd 1000 ppm Standart Solüsyonu	MERCK
Cr 1000 ppm Standart Solüsyonu	MERCK

### 3.2. Metal standartlarının hazırlanması

Nicel analizde kullanılan kalibrasyon grafiklerini elde etmek için bilinen derişimlerde stok ve seyreltik çözeltiler hazırlanmıştır. Her bir metal için standart çözeltiler hazırlanıp ve FAAS ile Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının içerikleri analiz edilmiştir. Merck marka 1000 ppm Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> metal standartlarının her birinden sırasıyla; 50 ppm'lik ara stok çözeltisi hazırlanmıştır.

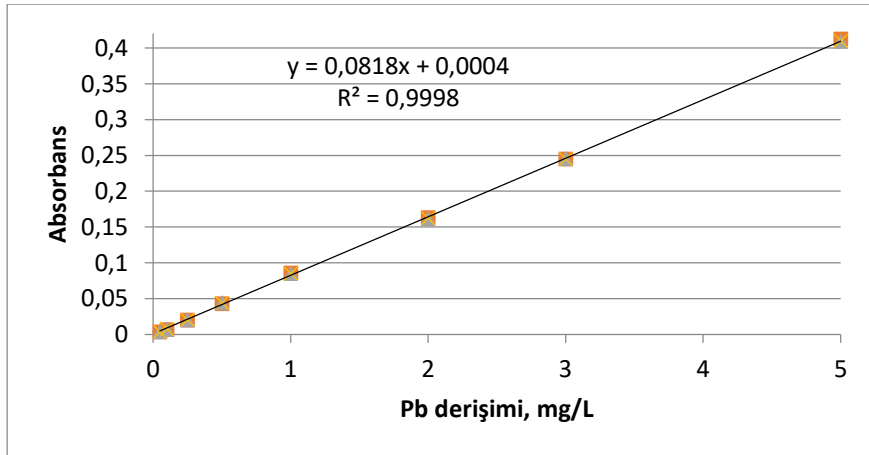
Ardından bu ara stok çözeltilerinden sırasıyla; 0,01-0,025-0,05-0,100-0,250- 0,500-1-3 ve 5 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır. FAAS'de analiz edilmiştir.

0,01; 0,025; 0,05; 0,100; 0,250; 0,500; 1; 3 ve 5 ppm'lik Ni<sup>2+</sup> metali standart çözeltilerine karşı, absorbans derişim değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



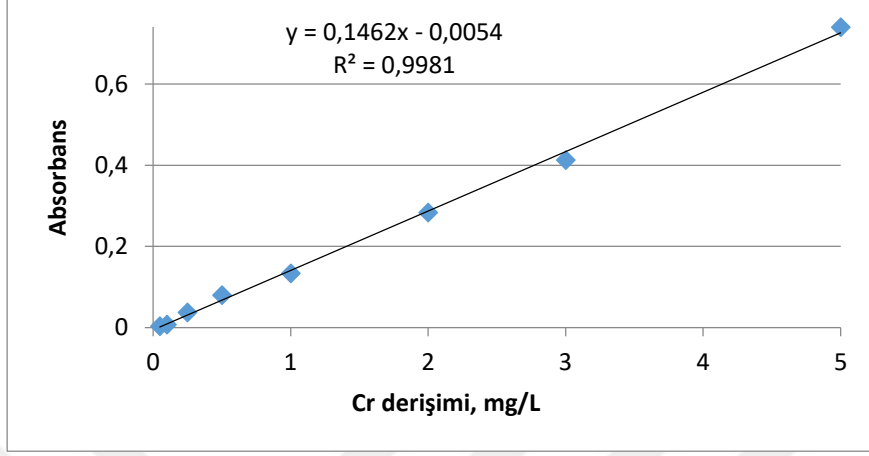
Şekil 3.1. Ni<sup>2+</sup> kalibrasyon grafiği

0,01; 0,025; 0,05; 0,100; 0,250; 0,500; 1; 3 ve 5 ppm'lik Pb<sup>2+</sup> metali standart çözeltilerine karşı, absorbans derişim değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



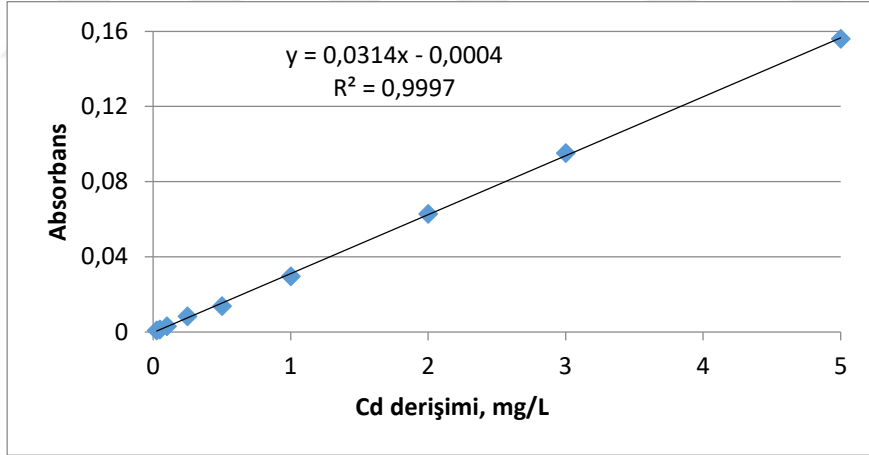
Şekil 3.2. Pb<sup>2+</sup> kalibrasyon grafiği

0,01; 0,025; 0,05; 0,100; 0,250; 0,500; 1; 3 ve 5 ppm'lik  $\text{Cr}^{6+}$  metali standart çözeltilerine karşı, absorbans derişim değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3.  $\text{Cr}^{6+}$  kalibrasyon grafiği

0,01- 0,025- 0,05- 0,100- 0,250- 0,500- 1- 3 ve 5 ppm'lik  $\text{Cd}^{2+}$  metali standart çözeltilerine karşı, absorbans derişim değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.4'te verilmiştir.



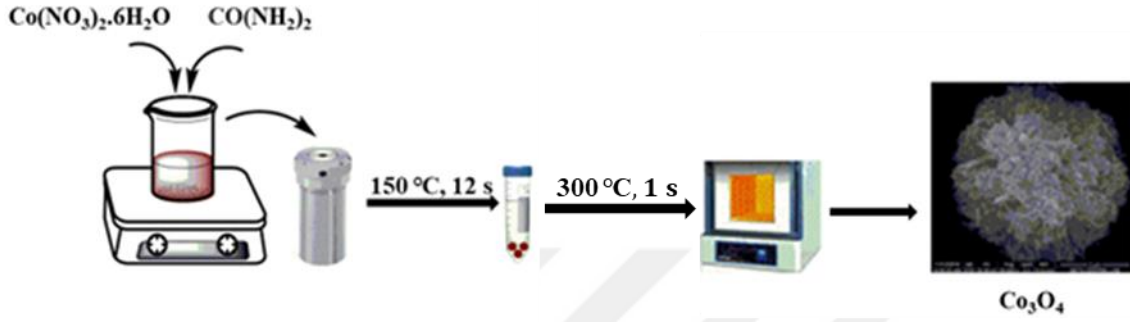
Şekil 3.4.  $\text{Cd}^{2+}$  kalibrasyon grafiği

### 3.3. $\text{Co}_3\text{O}_4$ Nanoflower Sentezi

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower yapıları, laboratuvar şartlarında hidrotermal üretim yöntemi ile sentezlenmiştir. 9,7 g kobalt nitrat heksahidrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve 0,5 g üre  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 1 saat boyunca kuvvetli karıştırma altında deiyonize su (35 mL) içerisinde çözdürülmüştür. Bu çözelti, teflon otoklav içine aktarılıp, kapatıldı ve  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat tutulmuştur.

Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlenmiştir. Katı faz deiyonize su ve etanol ile birkaç kez yıkanıp 80 °C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır.

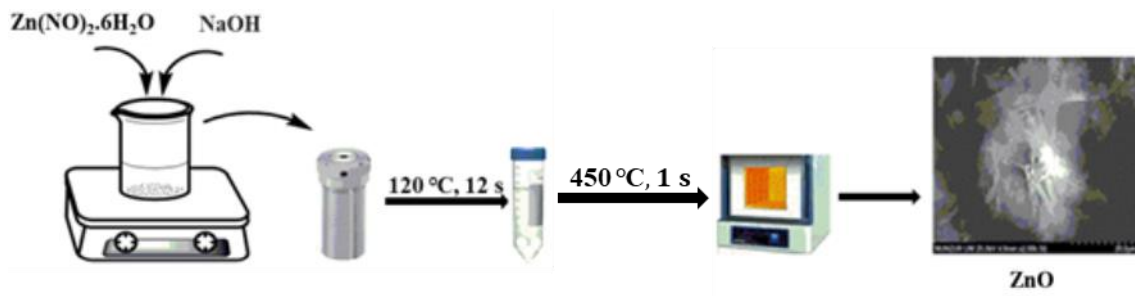
Elde edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kül fırınında 140 °C'den 300 °C'ye ulaşana kadar 2 °C/1 dk artırılarak ve 300 °C'de 1 saat kalsine edilmiştir [60]. Şekil 3.5'te  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower sentezinin şematik gösterimi deney basamaklarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF sentezinin şematik gösterimi

### 3.4. ZnO Nanoflower Sentezi

ZnO nanoflower, hidrotermal üretim yöntemi ile laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir. Etilen glikol:etanol:su (7:7:10; h:h:h) karışımına 0,52 g  $\text{Zn}(\text{NO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklenip manyetik karıştırıcıda çözdürülmüştür. 0,8 g NaOH yavaşça eklenip 1 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım 100 mL kapasiteli teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava aktarılmıştır. etüvde 120 °C'de 12 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlenmiştir. Katı faz deiyonize su ve etanol ile birkaç kez yıkanıp 80 °C'de 24 saat etüvde kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen ZnO kül fırınında 140 °C'den 450 °C'ye ulaşana kadar 2 °C/1 dk artırılarak ve 450 °C'de 1 saat kalsine edilmiştir [61]. Şekil 3.6'da ZnO nanoflower sentezinin deney basamaklarının şematik gösterimi verilmiştir.

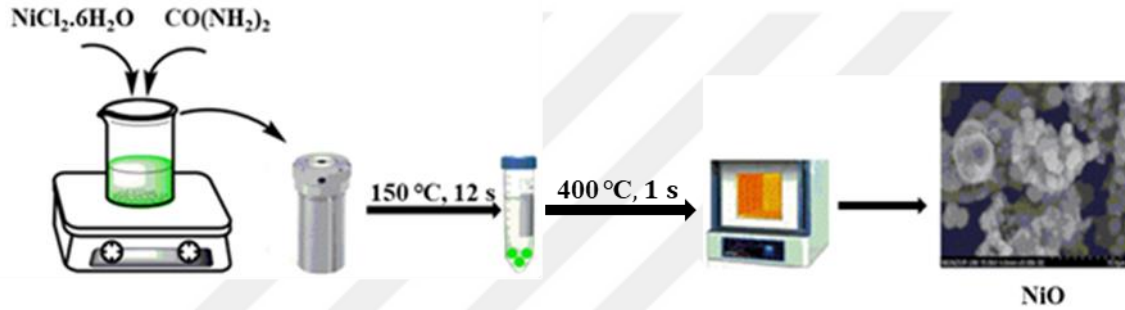


Şekil 3.6. ZnO NF sentezinin şematik gösterimi

### 3.5. NiO Nanoflower Sentezi

NiO nanoflower, hidrotermal yöntem ile laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. 0,5 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 0,250 g üre  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , deiyonize su-etanol (10:30 mL) içerisinde 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda çözdürülmüştür. Elde edilen çözelti teflon astarlı çelik otoklava alınıp  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat etüvde bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlenmiştir.

Katı faz deiyonize su ve etanol ile birkaç kez yıkanıp  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kuruyan NiO nanoflower, kül fırınında  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşana kadar  $2\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ dk}$  arttırılarak ve  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat kalsine edilmiştir [60]. Şekil 3.7'de NiO nanoflower sentezinin deney basamaklarının şematik gösterimi verilmiştir.



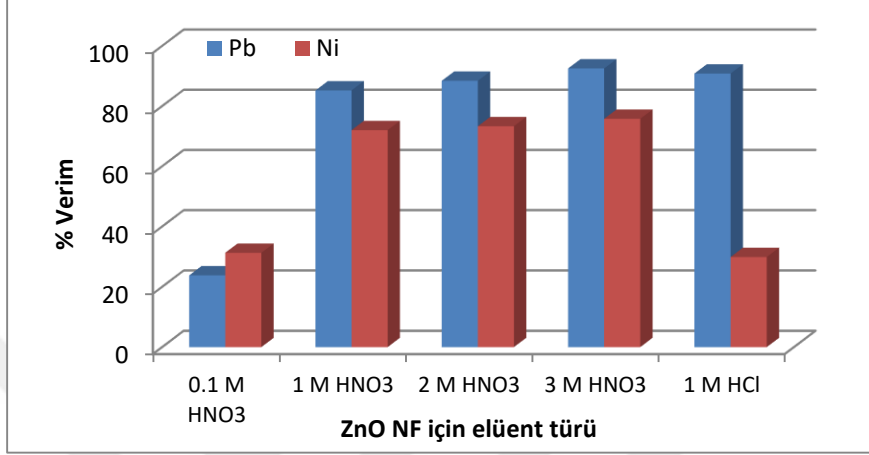
Şekil 3.7. NiO NF sentezinin şematik gösterimi

### 3.6. Adsorbsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu

#### 3.6.1. Elüent türü ve derişimi

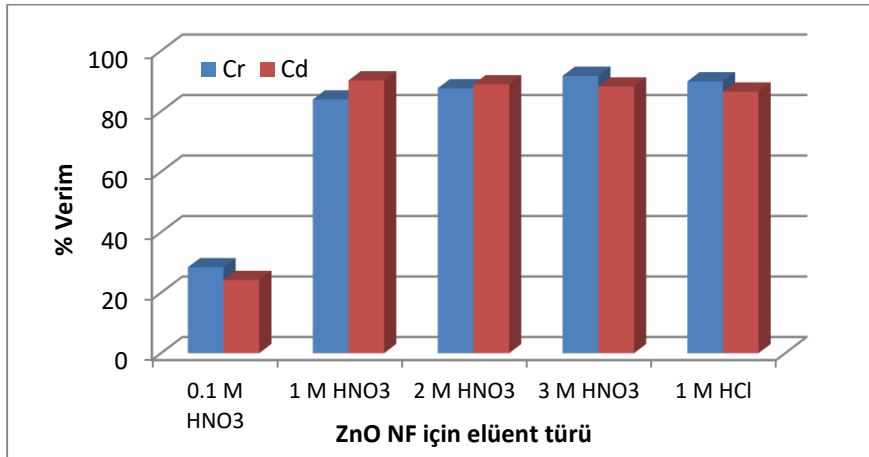
50 mL'lik 4 falcon içinde; 50 mg seçilen nanoflower, 10 mL deiyonize su, 0,25 mL (50 ppm) seçilen metal iyonu çözeltisi ve 1 mL, pH:6 tamponundan eklenmiştir. 0.01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı 6'ya ayarlanmıştır. Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlanmıştır. Ardından numuneler 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklanmıştır. Katı faza ise sırasıyla ayrı ayrı 0,1; 1; 2; 3 M'lık  $\text{HNO}_3$  asit çözeltilerinden ve 1 M'lık HCl asit çözeltisinden 5 mL eklenmiştir. Numuneler önce 10 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş ardından 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Katı ve sıvı fazı birbirinden ayırıp ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi FAAS'de analiz edilmiştir. Bu deney basamakları sırasıyla ayrı ayrı ZnO, NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower yapılarında  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonu çözeltileri için gerçekleştirilmiştir.

Elüent türü optimizasyon basamağında; ZnO nanoflower kullanılarak  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metal iyonları için 0,1; 1; 2; 3 M'lık  $HNO_3$  ve 1 M'lık  $HCl$  asit çözeltilerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 92,5 verim ile 3 M  $HNO_3$  ve  $Ni^{2+}$  için % 75,76 verim ile 3 M  $HNO_3$  elüent türlerinde gözlemlenmiştir.



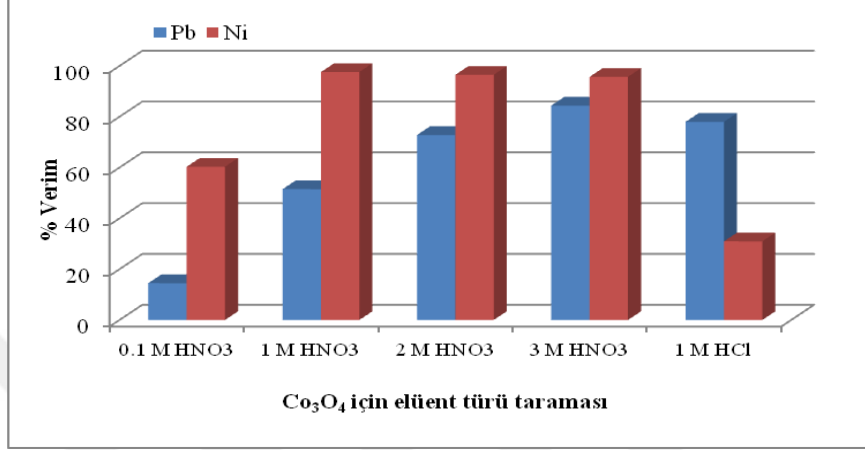
Şekil 3.8. ZnO NF için  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$ 'nin elüent türü taraması

Elüent türü optimizasyon basamağında; ZnO nanoflower kullanılarak  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 0,1; 1; 2; 3 M'lık  $HNO_3$  ve 1 M'lık  $HCl$  asit çözeltilerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Grafikte;  $Cr^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 91,7 verim ile 3 M  $HNO_3$  ve  $Cd^{2+}$  için % 90,2 verim ile 1 M  $HNO_3$  elüent türlerinde gözlemlenmiştir.



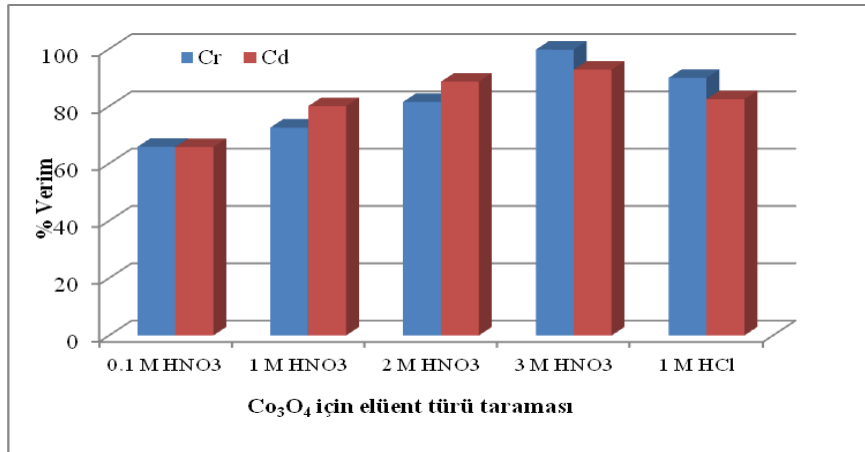
Şekil 3.9. ZnO NF için  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$ 'nin elüent türü taraması

Elüent türü optimizasyon basamağında;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonları için 0,1; 1; 2; 3 M'lık  $\text{HNO}_3$  ve 1 M'lık  $\text{HCl}$  asit çözeltilerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir. Grafikte;  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 84,4 verim ile 3 M  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  için % 97,6 verim ile 1 M  $\text{HNO}_3$  elüent türlerinde gözlemlenmiştir.



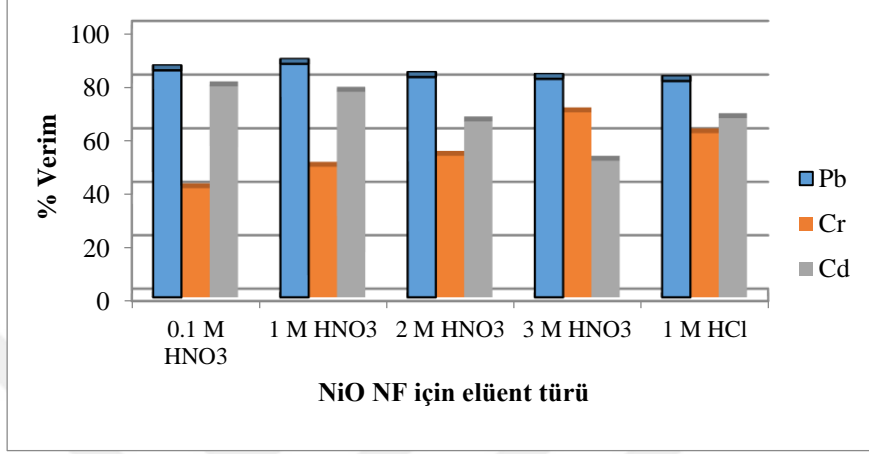
Şekil 3.10.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$ 'nin elüent türü taraması

Elüent türü optimizasyon basamağında;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonları için 0,1; 1; 2; 3 M'lık  $\text{HNO}_3$  ve 1 M'lık  $\text{HCl}$  asit çözeltilerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.11'de verilmiştir. Grafikte;  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 99,7 verim ile 3 M  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 92,8 verim ile 3 M  $\text{HNO}_3$  elüent türlerinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.11.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$ 'nin elüent türü taraması

Elüent türü optimizasyon basamağında; NiO nanoflower kullanılarak  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 0,1; 1; 2; 3 M'lık  $HNO_3$  ve 1 M'lık HCl asit çözeltilerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.12'de verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 87,2 verim ile 1 M  $HNO_3$ ,  $Cr^{6+}$  için % 69,2 verim ile 3 M  $HNO_3$  ve  $Cd^{2+}$  için % 78,8 verim ile 0.1 M  $HNO_3$  elüent türlerinde gözlemlenmiştir.

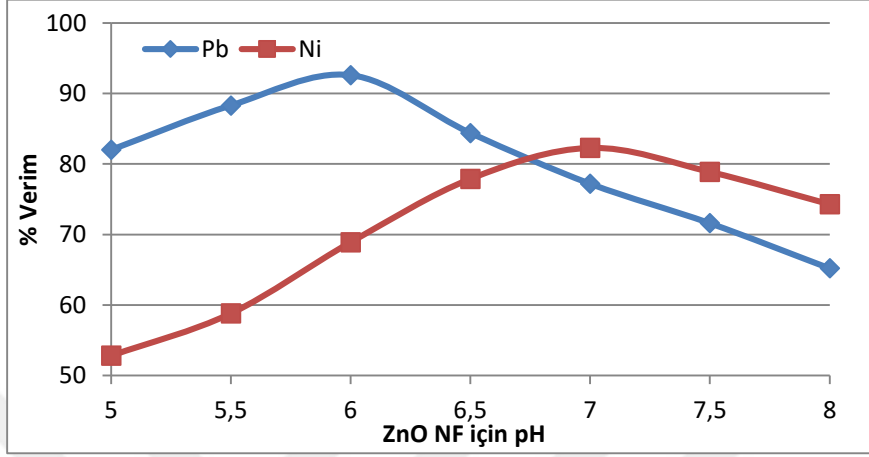


Şekil 3.12. NiO NF için elüent türü taraması

### 3.6.2. pH değeri

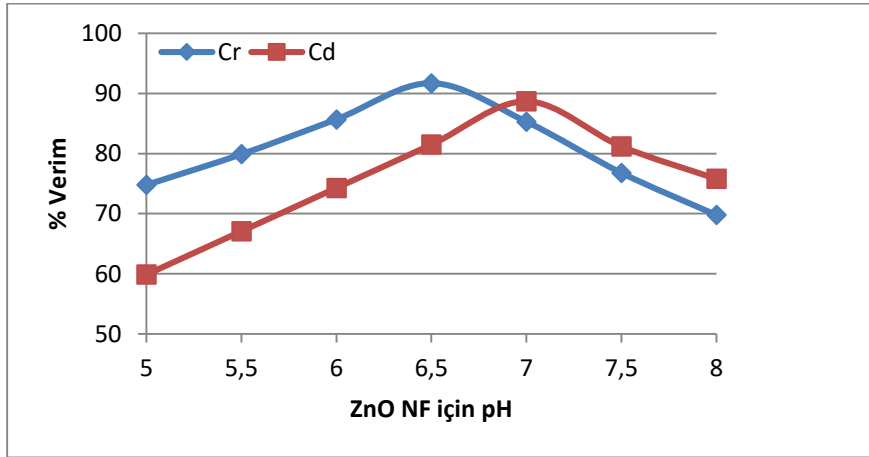
50 mL'lik 5 falcon içinde; 50 mg nanoflower, 10 mL deiyonize su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve sırasıyla ayrı ayrı 1 mL, pH:5; pH:5,5; pH:6; pH:6,5; pH:7; pH:7,5 ve pH:8 tampon çözeltilerinden eklenmiştir. 0,01M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı eklenen tamponların pH'ına ayarlanmıştır. Toplam hacim deiyonize suyla 25 mL'ye tamamlanmıştır. 10 dk ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dk santrifüjlenmiştir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzöntü başka bir falconda analiz için saklanmıştır. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklenmiştir. Numuneler sırasıyla 10 dakika ultrasonik banyoda tutulup 9000 rpm'de 10 dakika süresince santrifüjlenmiştir. Katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldıktan sonra ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi FAAS' de analiz edilmiştir. Bu deney basamakları sırasıyla ZnO, NiO,  $Co_3O_4$  nanoflower yapılarında  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonları için gerçekleştirilmiştir.

pH optimizasyon basamağında; ZnO nanoflower kullanılarak  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metal iyonları için 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.13'de verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 92,6 verim ile pH 6 ve  $Ni^{2+}$  için % 82,3 verim ile pH 7'de gözlemlenmiştir.



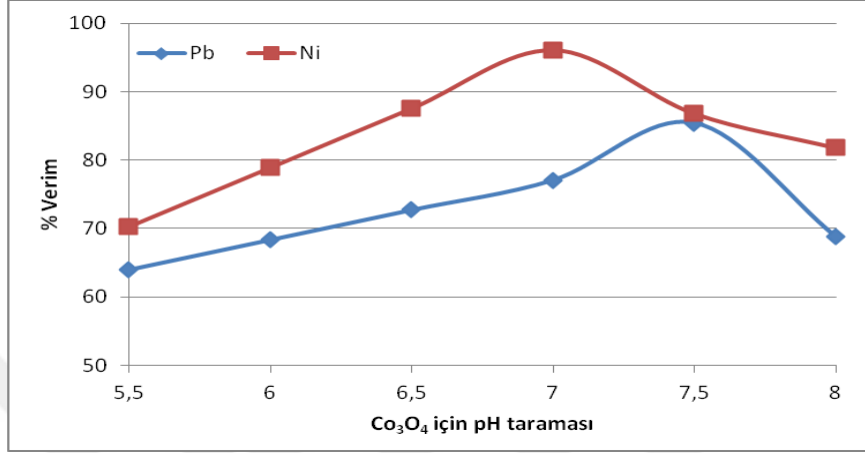
Şekil 3.13. ZnO NF için  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  nin pH taraması

pH optimizasyon basamağında; ZnO nanoflower kullanılarak  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.14'te verilmiştir. Grafikte;  $Cr^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 91,7 verim ile pH 6,5 ve  $Cd^{2+}$  için % 88,7 verim ile pH 7'de gözlemlenmiştir.



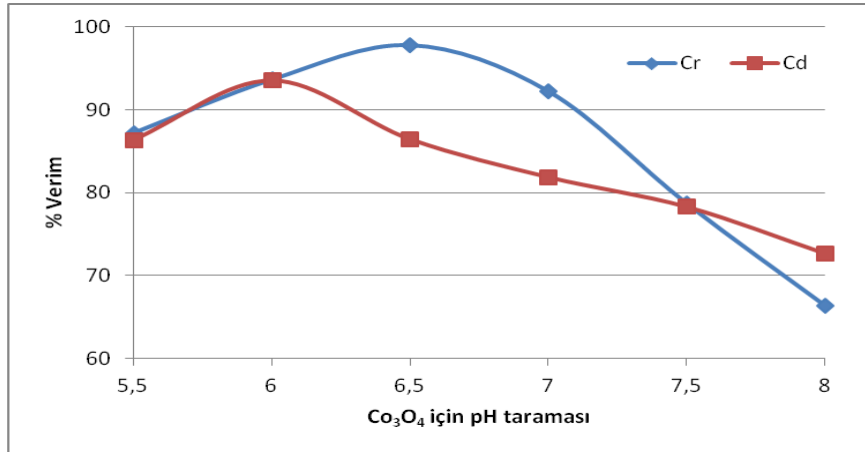
Şekil 3.14. ZnO NF için  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  nin pH taraması

pH optimizasyon basamağında;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonları için pH 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.15'te verilmiştir. Grafikte;  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 85,43 verim ile pH 7,5 ve  $\text{Ni}^{2+}$  için % 96,12 verim ile pH 7'de gözlemlenmiştir.



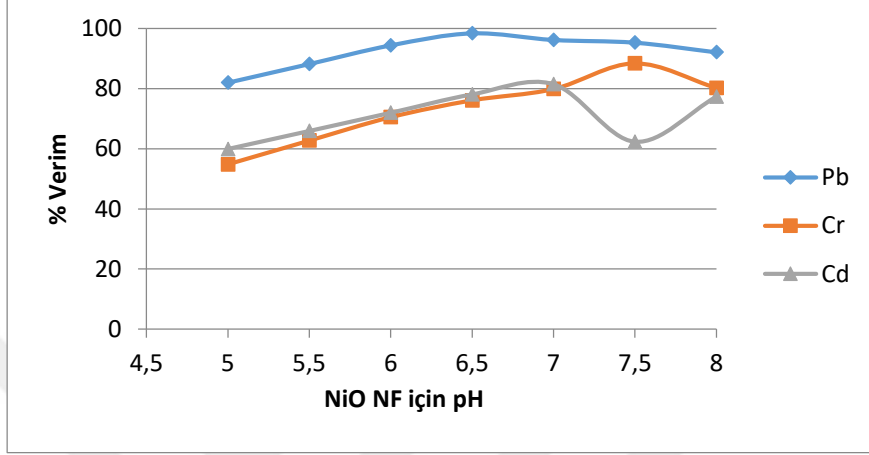
Şekil 3.15.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  nin pH taraması

pH optimizasyon basamağında;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF kullanılarak  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonları için pH 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.16'da verilmiştir. Grafikte;  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 97,8 verim ile pH 6,5'ta ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 93,6 verim ile pH 6'da gözlemlenmiştir.



Şekil 3.16.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  nin pH taraması

pH optimizasyon basamağında; NiO NF kullanılarak  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonları için, pH 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8 değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.17’de verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 98,4 verim ile pH 6,5,  $Cr^{6+}$  için % 88,4 verim ile pH 7,5 ve  $Cd^{2+}$  için % 81,5 verim ile pH 7’de bulunmuştur.

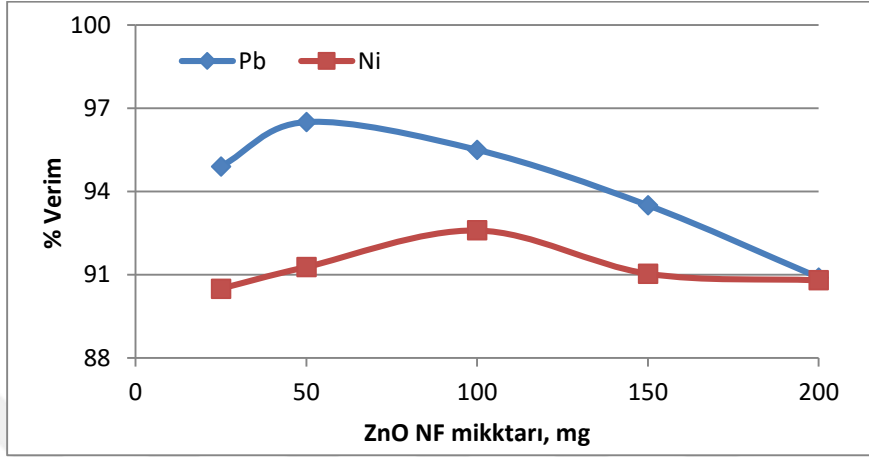


Şekil 3.17. NiO NF için pH taraması

### 3.6.3. Adsorban madde miktarı

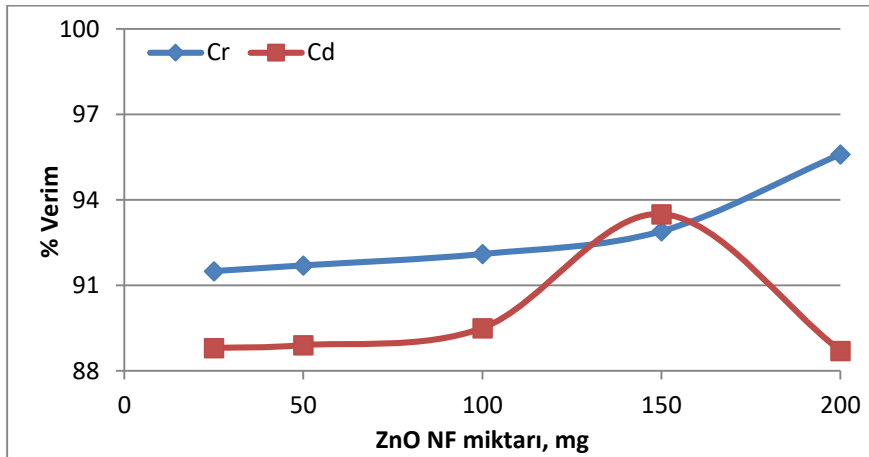
50 mL’ lik 4 falcon içinde; sırasıyla ayrı ayrı 50-100-150-200 mg nanoflower, 10 mL ultra saf su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve 1 mL, ve optimum pH değerine sahip tampondan eklenmiştir. 0,01M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH’ı optimum pH’a ayarlanmıştır. Toplam hacim deiyonize suyla 25 mL’ye tamamlanmıştır. 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzöntü başka bir falconda analiz için saklanmıştır. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklenmiştir. Numuneler sırasıyla 10 dakika ultrasonik banyoda tutulup 9000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldıktan sonra ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi FAAS’de analiz edilmiştir. Bu deney basamakları sırasıyla ZnO, NiO,  $Co_3O_4$  nanoflower yapılarında  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonu çözeltileri için gerçekleştirilmiştir.

Adsorban madde miktarı optimizasyon basamağında; 50, 100, 150 ve 200 mg ZnO nanoflower değerlerine karşı,  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.18’de verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 96,5 verim ile 50 mg ve  $Ni^{2+}$  için % 92,6 verim ile 100 mg ZnO’te gözlemlenmiştir.



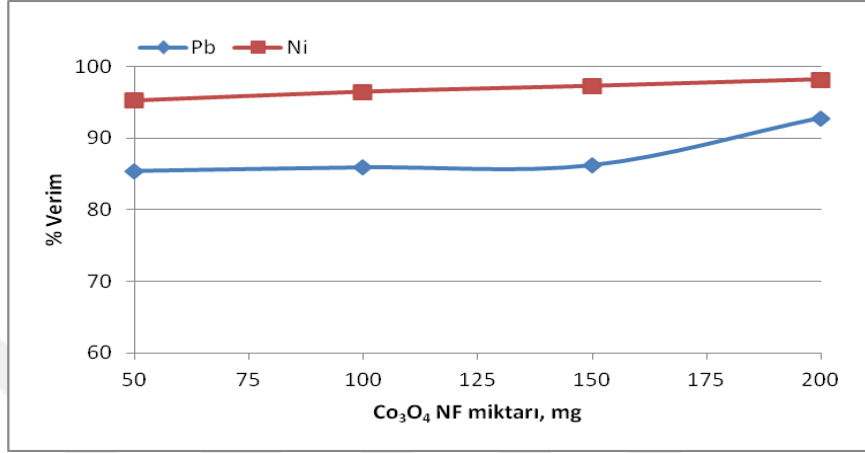
Şekil 3.18.  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  geri kazanımında ZnO NF için miktar taraması

Adsorban madde miktarı optimizasyon basamağında; 50, 100, 150 ve 200 mg ZnO nanoflower değerlerine karşı,  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.19’da verilmiştir. Grafikte;  $Cr^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 95,6 verim ile 200 mg ve  $Cd^{2+}$  için % 93,5 verim ile 150 mg ZnO’te gözlemlenmiştir.



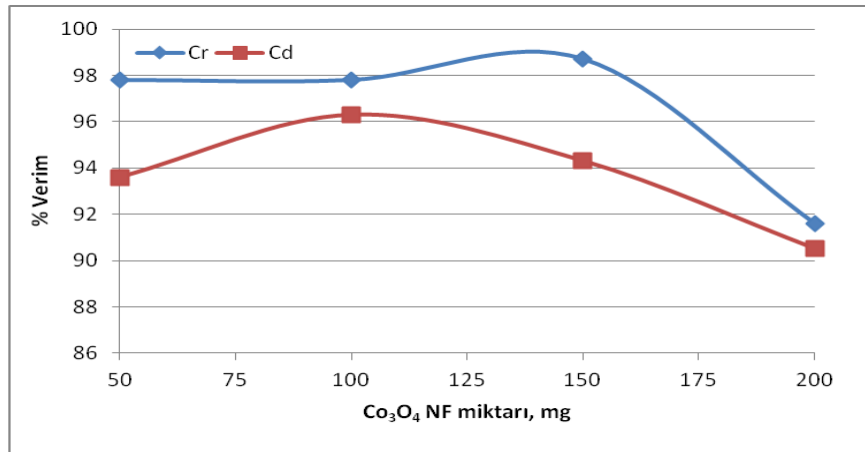
Şekil 3.19.  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  geri kazanımında ZnO NF için miktar taraması

Adsorban madde miktarı optimizasyon basamağında; 50, 100, 150 ve 200 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower değerlerine karşı,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonları için geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.20’de verilmiştir. Grafikte;  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 92,8 verim ile 200 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  için % 98,2 verim ile 200 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ’te gözlemlenmiştir.



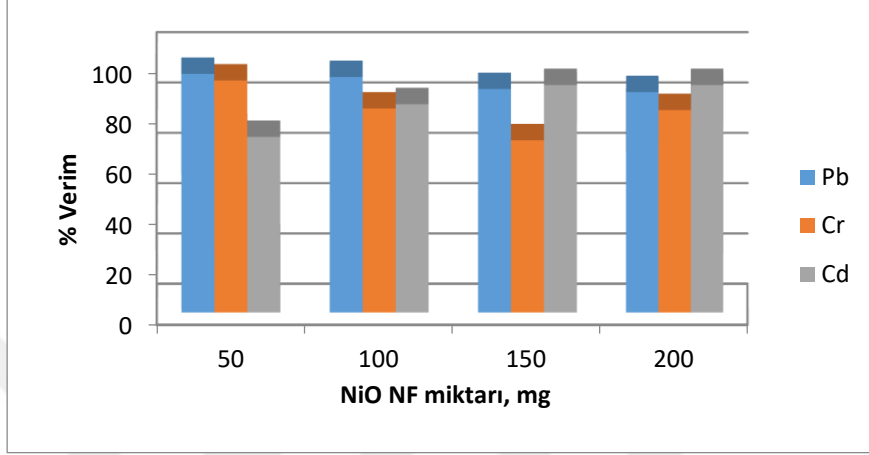
Şekil 3.20.  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  geri kazanımında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için miktar taraması

Adsorban madde miktarı optimizasyon basamağında; 50, 100, 150 ve 200 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower değerlerine karşı  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonları için geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3,21’de verilmiştir. Grafikte;  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 98,7 verim ile 150 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 96,3 verim ile 100 mg  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ’te gözlemlenmiştir.



Şekil 3.21.  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  geri kazanımında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için miktar taraması

Adsorban madde miktarı optimizasyon basamağında; 50, 100, 150 ve 200 mg NiO NF değerlerine karşı,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.22’de verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 94,8 verim ile 50 mg adsorbanda,  $Cr^{6+}$  için % 92,2 verim ile 50 mg,  $Cd^{2+}$  için % 90,4 verim ile 150 mg olarak belirlenmiştir.

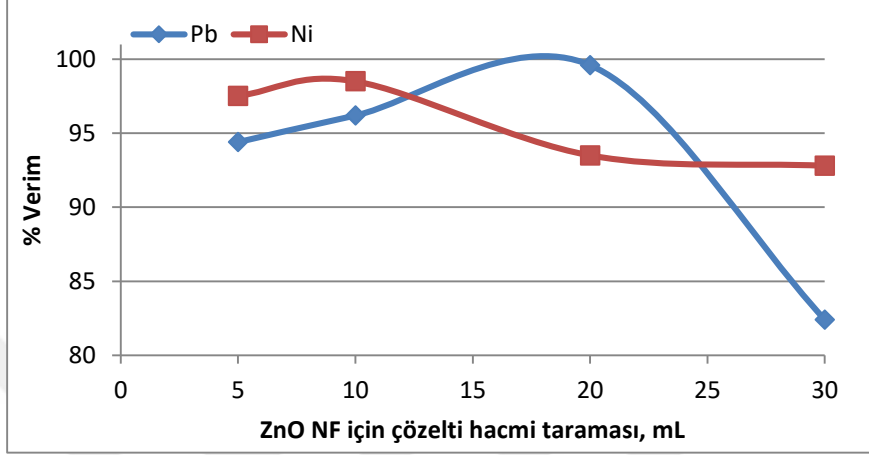


Şekil 3.22. NiO NF için miktar taraması

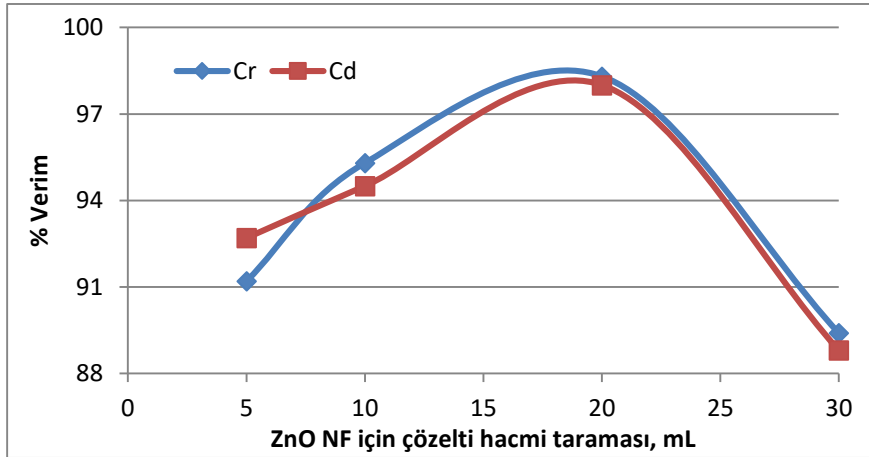
#### 3.6.4. Örnek çözelti hacmi

50 mL’lik 4 falcon içinde; optimum madde miktarı kadar nanoflower, 5, 10, 20 ve 30 mL deiyonize su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve 1 mL optimum pH tamponundan eklenmiştir. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH’ı optimum pH’a ayarlanmıştır. 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzöntü başka bir falconda analiz için saklanmıştır. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklenmiştir. Numuneler sırasıyla 10 dakika ultrasonik banyoda tutulup 9000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldıktan sonra ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi FAAS’de analiz edilmiştir. Bu deney basamakları sırasıyla ZnO, NiO,  $Co_3O_4$  nanoflower yapılarında  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonu çözeltileri için gerçekleştirilmiştir.

Çözelti hacmi optimizasyon basamağında; ZnO nanoflower kullanılarak  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.23'te verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 99,6 verim ile 20 mL ve  $Ni^{2+}$  için % 98,5 verim ile 10 mL çözelti hacminde gözlemlenmiştir.

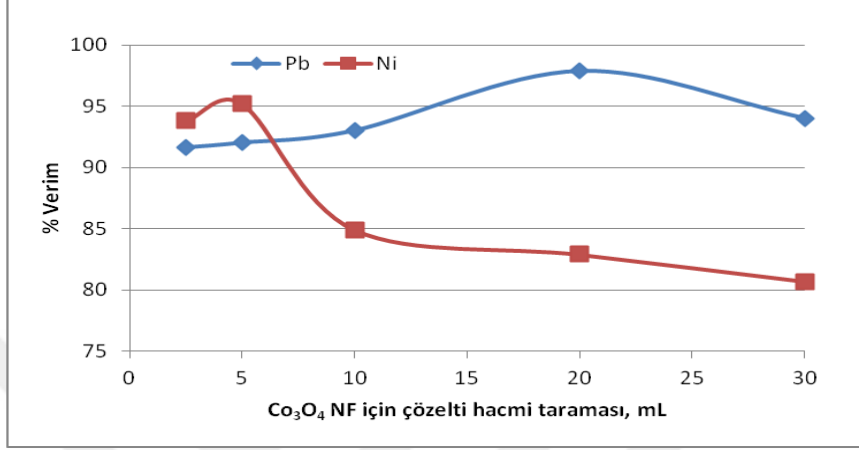


Şekil 3.23.  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  geri kazanımında ZnO NF için çözelti hacmi taraması  
Çözelti hacmi optimizasyon basamağında; ZnO nanoflower kullanılarak  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.24'te verilmiştir. Grafikte;  $Cr^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 98,3 verim ile 20 mL ve  $Cd^{2+}$  için % 98 verim ile 20 mL çözelti hacminde gözlemlenmiştir.

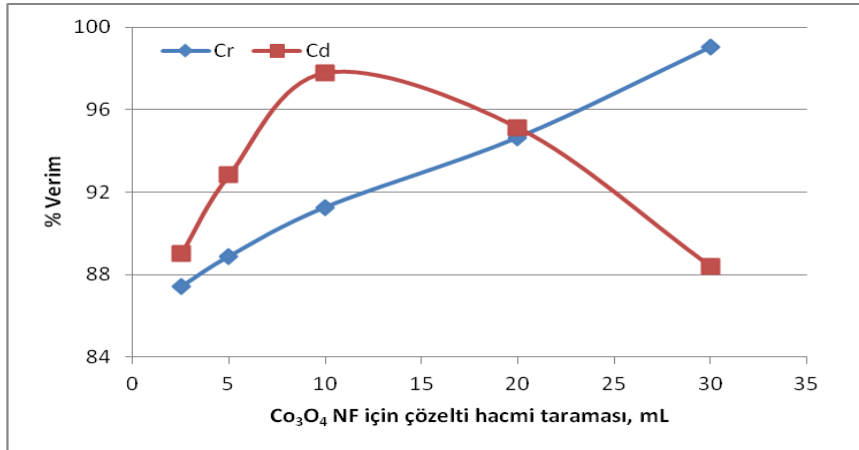


Şekil 3.24.  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  geri kazanımında ZnO NF için çözelti hacmi taraması

Çözelti hacmi optimizasyon basamağında;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.25'te verilmiştir. Grafikte;  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 97,86 verim ile 20 mL ve  $\text{Ni}^{2+}$  için % 95,2 verim ile 5 mL çözelti hacminde gözlemlenmiştir.

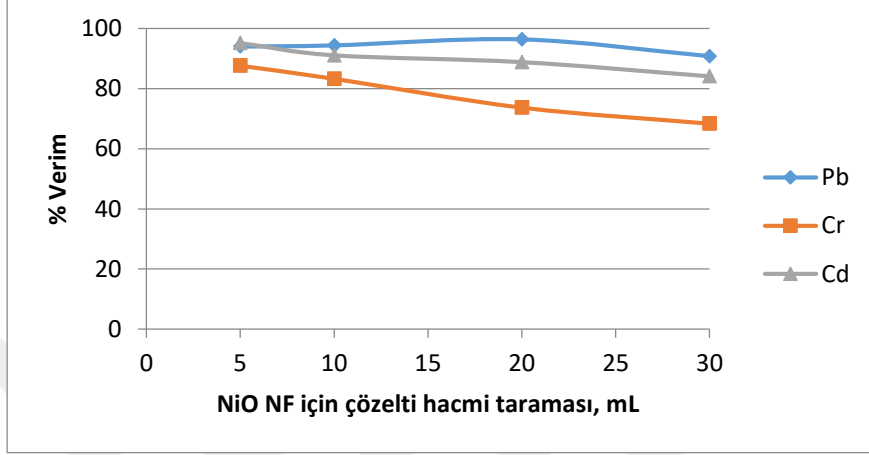


Şekil 3.25.  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  geri kazanımında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için çözelti hacmi taraması  
 Çözelti hacmi optimizasyon basamağında;  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.26'da verilmiştir. Grafikte;  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 99,03 verim ile 30 mL ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 97,8 verim ile 10 mL çözelti hacminde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.26.  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  geri kazanımında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için çözelti hacmi taraması

Çözelti hacmi optimizasyon basamağında; NiO nanoflower kullanılarak  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.27’de verilmiştir. Sonuçta,  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 96,4 verim ile 20 mL,  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  için 5 mL çözelti hacminde sırasıyla % 87,7 ve % 95,2 verim elde edilmiştir.

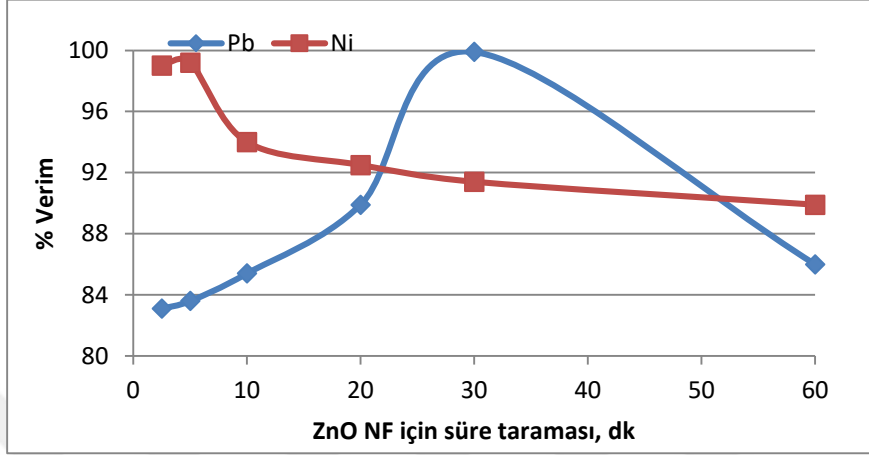


Şekil 3.27. NiO NF için çözelti hacmi taraması

### 3.6.5. Adsorblama süresi

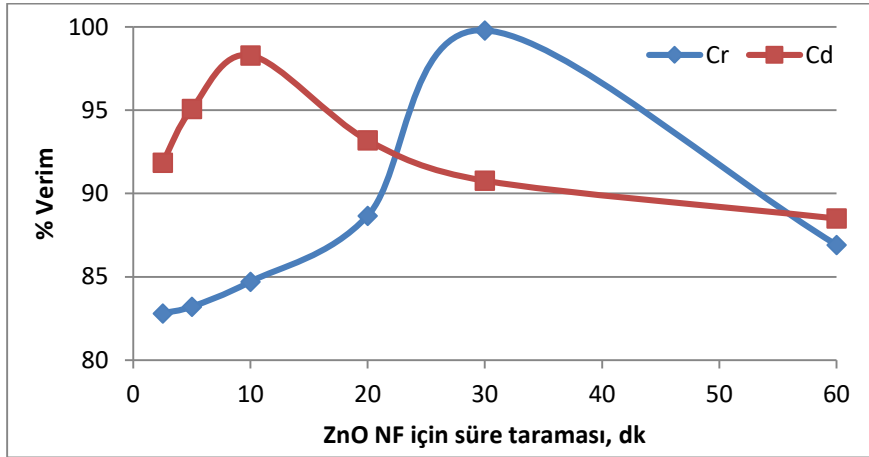
50 mL’lik 4 falcon içinde; optimum madde miktarı kadar nanoflower, optimum miktarda deiyonize su, 0.25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve 1 mL optimum pH tamponundan eklenmiştir. 0,01M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH’ı optimum pH’a ayarlanmıştır. Sırasıyla ayrı ayrı 5, 10, 20, 30, 60 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmişlerdir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzöntü başka bir falconda analiz için saklanmıştır. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklenmiştir. Numuneler sırasıyla 10 dakika ultrasonik banyoda tutulup 9000 rpm’de 10 dakika santrifüjlendi. Katı ve sıvı faz birbirinden ayrıldıktan sonra ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi FAAS’de analiz edilmiştir. Bu deney basamakları sırasıyla ZnO, NiO,  $Co_3O_4$  nanoflower yapılarında  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonu çözeltileri için gerçekleştirilmiştir.

ZnO nanoflower kullanılarak;  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20, 30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.28’de verilmiştir. Grafikte;  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 99,9 verim ile 30 dk ve  $Ni^{2+}$  için % 99,2 verim ile 5 dk adsorblama süresinde gözlemlenmiştir.



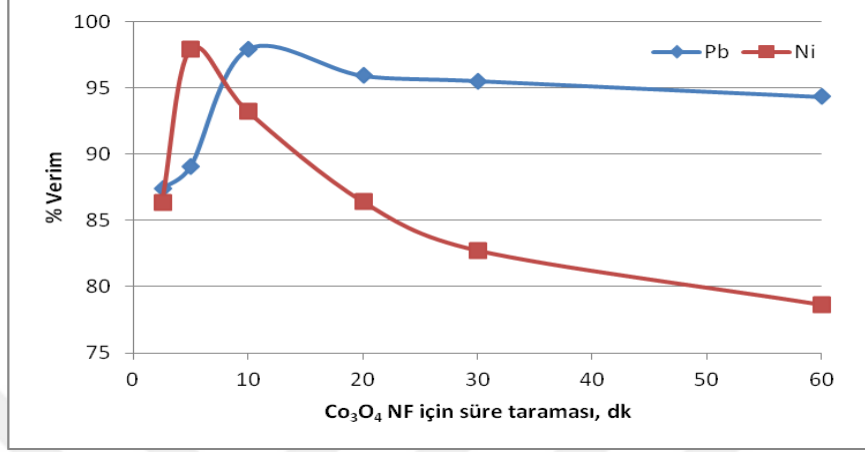
Şekil 3.28.  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  geri kazanımında ZnO NF için süre taraması

ZnO nanoflower kullanılarak;  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20, 30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.29’da verilmiştir. Grafikte;  $Cr^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 99,8 verim ile 30 dk ve  $Cd^{2+}$  için % 98,3 verim ile 10 dk adsorblama süresinde gözlemlenmiştir.



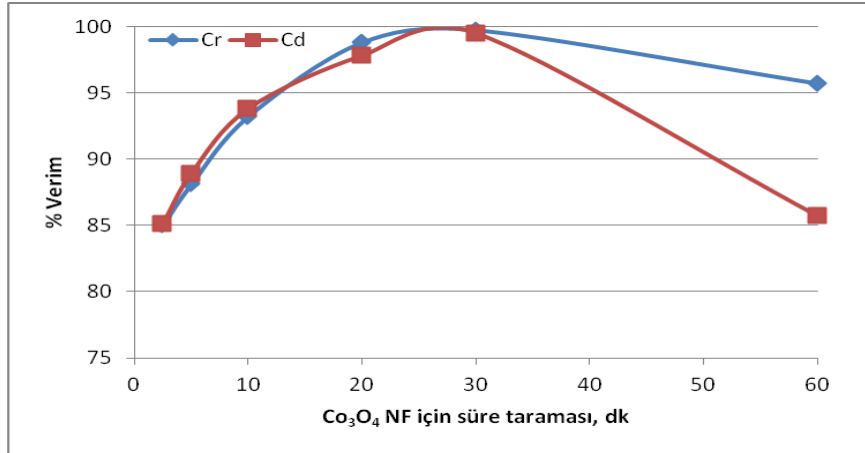
Şekil 3.29.  $Cr^{6+}$  ve  $Cd^{2+}$  geri kazanımında ZnO NF için süre taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak;  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20, 30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.30'da verilmiştir. Grafikte;  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 97,9 verim ile 10 dk ve  $\text{Ni}^{2+}$  için % 97,9 verim ile 5 dk adsorplama süresinde gözlemlenmiştir.



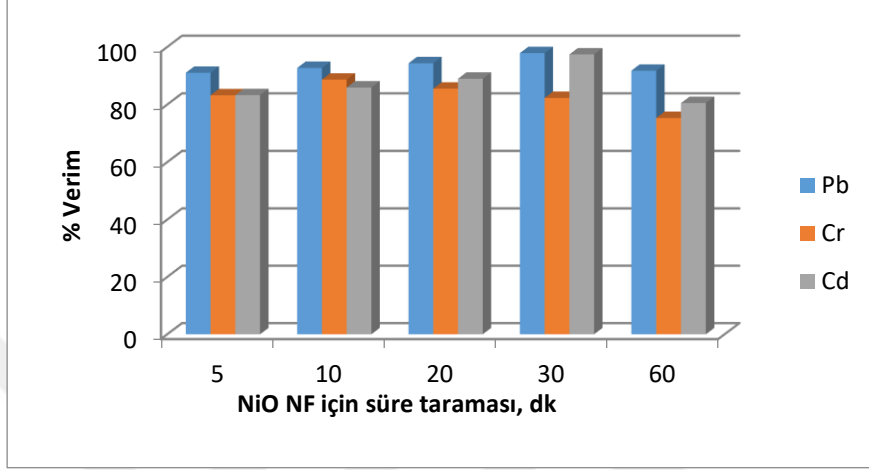
Şekil 3.30.  $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  geri kazanımında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için süre taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower kullanılarak;  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20, 30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.31'de verilmiştir. Grafikte;  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 99,7 verim ile 30 dk ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 99,5 verim ile 30 dk adsorblama süresinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.31.  $\text{Cr}^{6+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  geri kazanımında  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF için süre taraması

NiO nanoflower kullanılarak;  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  metal iyonları için 5, 10, 20, 30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 3.32’de verilmiştir.  $Pb^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 97,8 verim ile 30 dk,  $Cr^{6+}$  için % 88,6 verim ile 10 dk ve  $Cd^{2+}$  için % 97,4 verim ile 30 dk adsorblama süresinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.32. NiO NF için çözelti süre taraması

Deneyde kullanılan NF’lerin optimum elüent türleri, pH değerleri, adsorban madde miktarları, çözelti hacimleri ve ekstraksiyon süreleri Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Nanoflower ve metal iyonlarına ait optimum koşullar

Nanoflower	Metal iyonu	Elüent türü, M	pH değeri	Adsorban madde miktarı, mg	Çözelti hacmi miktarı, mL	Süre, dk
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoflower	Pb <sup>2+</sup>	3 M HNO <sub>3</sub>	7,5	200	20	10
	Cr <sup>6+</sup>	3 M HNO <sub>3</sub>	6,5	150	30	60
	Cd <sup>2+</sup>	3 M HNO <sub>3</sub>	6	100	10	30
	Ni <sup>2+</sup>	1 M HNO <sub>3</sub>	7	200	5	5
ZnO Nanoflower	Pb <sup>2+</sup>	3M HNO <sub>3</sub>	6	50	20	30
	Cr <sup>6+</sup>	3M HNO <sub>3</sub>	6,5	200	20	30
	Cd <sup>2+</sup>	1M HNO <sub>3</sub>	7	150	20	10
	Ni <sup>2+</sup>	3M HNO <sub>3</sub>	7	100	10	5
NiO Nanoflower	Pb <sup>2+</sup>	1 M HNO <sub>3</sub>	6,5	50	20	30
	Cr <sup>6+</sup>	3M HNO <sub>3</sub>	7,5	50	5	10
	Cd <sup>2+</sup>	0.1 M HNO <sub>3</sub>	7	150	5	30

### 3.6.6. Tekrarlanabilirlik

Süre optimizasyonu basamağında en son kalan katı faz, deiyonize su ile bir kaç kez yıkanmıştır. Tüm optimum şartlar 6 kez tekrarlanıp süzüntüler FAAS’de analiz edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kullanılan adsorbanlar için % tekrarlanabilirlik sonuçları (N=6)

Analit	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO
Pb <sup>2+</sup>	97,9	97,2
Cr <sup>6+</sup>	99,7	88,5
Ni <sup>2+</sup>	98,3	-
Cd <sup>2+</sup>	99,5	98,9

### 3.7. Gerçek Örnekler NF Zenginleştirmesinin Uygulanması

NRC-CNRC sertifikalı deniz suyu, NIST sertifikalı ıspanak ve elma yaprağı standart referans madde (SRM) (analit ilave edilmiş su) kullanılarak yöntemin doğruluğu standart ekleme metodu ile yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir. Numuneler analize hazırlanırken öncelikle katı örneklerden 0.5 g alınıp üzerine 5 mL HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2:1, h/h) eklenip çalkalayıcı su banyosunda 50 °C’de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Numuneler 20 dk 9000 rpm’de santrifüjlenip sıvı faz 80 °C’de tam kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. 4,5 mL standart deniz suyu ve 0,5 mL HNO<sub>3</sub> çözeltisi çalkalayıcı su banyosunda 50 °C’de kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır.

## 4 BULGULAR VE TARTIŞMA

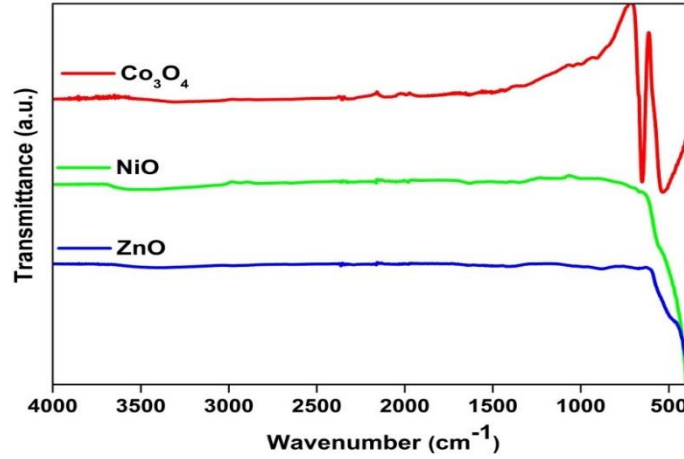
### 4.1. Nanoflower Yapıların Mikroskobik Karakterizasyonu

Şekil 4.1’de, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO ve ZnO NF’lerin FT-IR spektrumlarını göstermektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ’ün FT-IR spektrumu incelendiğinde, 665 ve 575  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen iki güçlü ana bant  $\nu(\text{Co-O})$  gerilme titreşimi,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel oksit oluşumunu doğrulamaktadır. 3400  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenen geniş bant, adsorbe edilmiş su moleküllerinin hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimine aittir [60].

NiO nanoflowera ait FT-IR spektrumu incelendiğinde, 430-490  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki geniş emilim bandı  $\nu(\text{Ni-O})$  gerilme titreşimine aittir [62].

ZnO nanoflowerın FT-IR spektrumu, daha düşük frekans bölgelerinde yaklaşık 479  $\text{cm}^{-1}$ , Zn-O’nun titreşimine atfedilebilen güçlü titreşim bantları gösterdi.  $\sim 3480 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen absorpsiyonun, adsorbe edilen  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin -OH gruplarının simetrik titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir [63].

Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO ve ZnO yapılarının x-ışını kırınım deseni Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



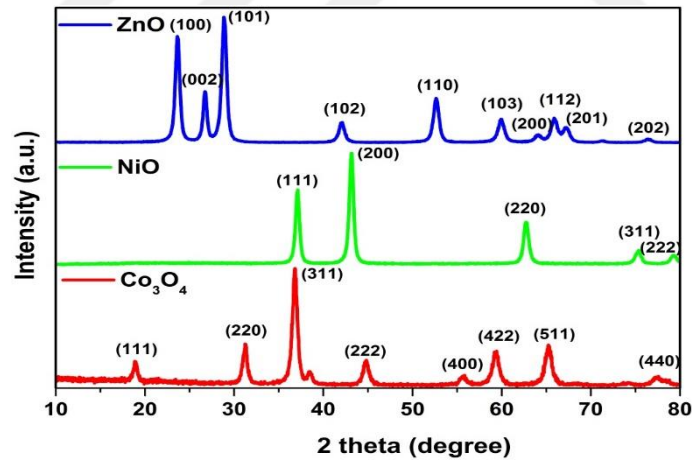
Şekil 4.1.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO ve ZnO NF yapılarına ait FT-IR spektrumu

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower yapılarının XRD desenleri, Şekil 4.2’de kırmızı çizgiler ile çizilmiştir. Numunenin kırınım deseni incelendiğinde, farklı açılarında birden fazla pik olduğu görülmektedir.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  yapılarının XRD deseni incelendiğinde, (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) yüzey merkezli kübik faz düzeylerine dayanarak  $2\theta$  değerleri sırasıyla  $19,0^\circ$ ,  $31,3^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $55,6^\circ$ ,  $59,4^\circ$ ,  $65,2^\circ$ ,  $77,3^\circ$  olarak belirlenmiştir [60].

Bütün bu gözlenen kırınım pikleri, nanoflowerın yüzey merkezli kübik yapıda olduğunu göstermektedir. Keskin tepeler, numunenin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  fazının saf ve iyi bir kristallenmeye sahip olduğunu göstermektedir. Bu düzende başka fazlardan tepe görülmemektedir. NiO ürünlerinin kristal fazı, Şekil 4.2’de yeşil çizgilerle gösterilmiştir. NiO nanoflower yapısının kırınım tepeleri  $37,14^\circ$ ,  $43,18^\circ$ ,  $62,72^\circ$ ,  $75,38^\circ$ ,  $79,3^\circ$ ’da gözlenmiştir. XRD deseninden, (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2)’nin kristalografik düzlemlerine karşılık gelen NiO numunesinin beş ana zirvesi, NiO standart spektrumuna iyi bir şekilde endekslenebilir. Ayrıca XRD deseninde herhangi bir safsızlık piki gözükmemektedir. Bu sonuçlar NiO nanoflower kristalinitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [64].

ZnO nanoflower XRD desenleri, Şekil 4.2’de mavi çizgilerle çizilmiştir. Şekilde kırınım zirveleri  $31,8^\circ$ ,  $34,5^\circ$ ,  $36,3^\circ$ ,  $47,8^\circ$ ,  $56,7^\circ$ ,  $63,0^\circ$ ,  $66,7^\circ$ ,  $68,1^\circ$  ve  $69,2^\circ$ ’de gözlemlendi. XRD deseninden, (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1) oluşumu wurtzite ZnO kristal yapısı ile ilişkilendirilebilir [65-66].

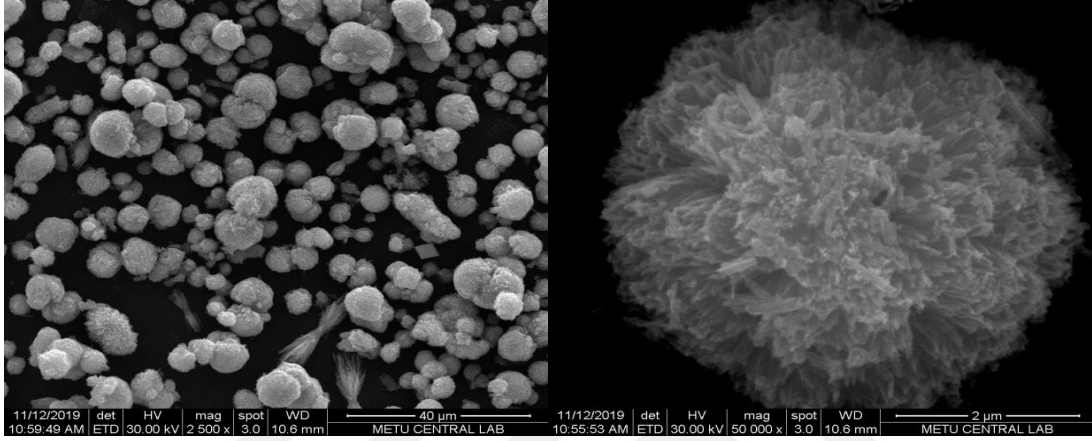


Şekil 4.2.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO Ve ZnO NF yapılarına ait XRD deseni

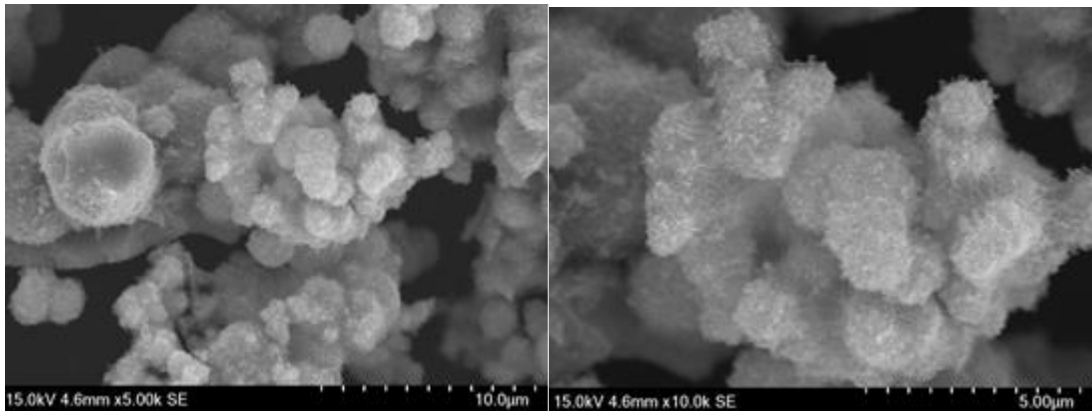
Hazırlanan örneklerin morfolojisi ve mikro yapısı, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) ile analiz edildi. Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5’de, hazırlanan çiçek benzeri  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO ve ZnO nanoflower yapılarının düşük ve yüksek büyütülmüş FESEM görüntülerini göstermektedir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mikro yapıları, Şekil 4.3’de gösterilmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  mikro yapılar, yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  çapında karahindiba çiçeğine benzer kürelerden oluşan üç boyutlu nano yapıya sahiptir ve merkezde halka olarak toplanmış çok sayıda nanotelden oluşurlar. Nano yapıların içinden dışarıya yönlendirildiğinde sivri uçlu yapıların özel bir şekilde oluştuğu fark edilmiştir.

Böyle bir oryantasyonun, nanoflower yapılarının yüzey alanı- hacim oranını arttırdığı ve bunun da yapıya gelişmiş katalitik ve elektronik özellikler kazandırdığı varsayılmıştır [60].

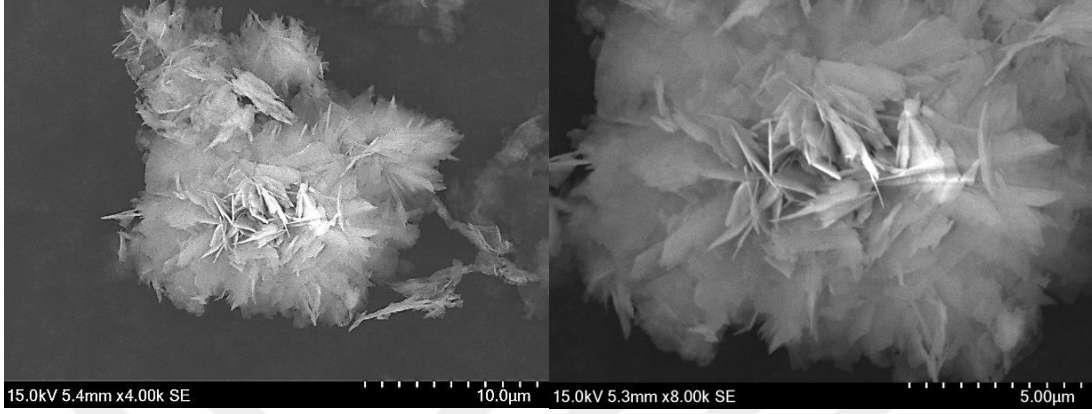


Şekil 4.3.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NF yapısına ait FESEM görüntüsü ve büyütülmüş FESEM görüntüsü NiO nanoflower, Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Nano akışkanların nanoliflerden oluştuğu görüntülerden görülebilmektedir. Nanoliflerin kalınlığının 50 nm'den az olduğu ve liflerin uzunluğunun 800 nanometreden az olduğu bulunmuştur. Fiberler, nanoakışkanların top benzeri yapıların oluştuğu birikmiş nanoliflerden oluştuğu için rastgele bir şekilde toplanırlar. Nanolifler herhangi bir yön olmaksızın rastgele biriktiğinden, lifler arasındaki boşlukların tespit edilebildiği yerlerde nano akışkanların gözenekliliğinin arttığı bulunmuştur.

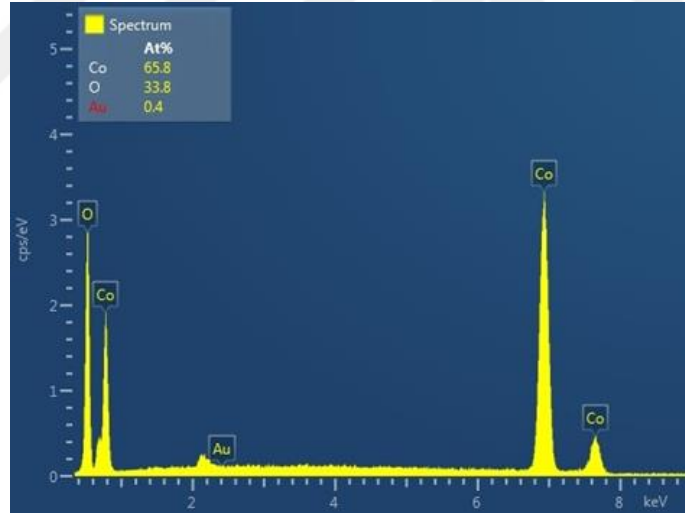


Şekil 4.4. NiO NF yapısına ait FESEM görüntüsü ve büyütülmüş FESEM görüntüsü

ZnO nanoflowera ait FESEM görüntüsü Şekil 4.5'te sunulmuştur. ZnO'in nano çanak ve nano yapraklarının (nanosheets), iyi paketlenmiş ve kendi kendine organize olan gül benzeri çiçeklere dönüştüğü görülmüştür. Çiçek benzeri ZnO yapıların ortalama çapı yaklaşık 2.5-5 µm olarak bulunmuştur.

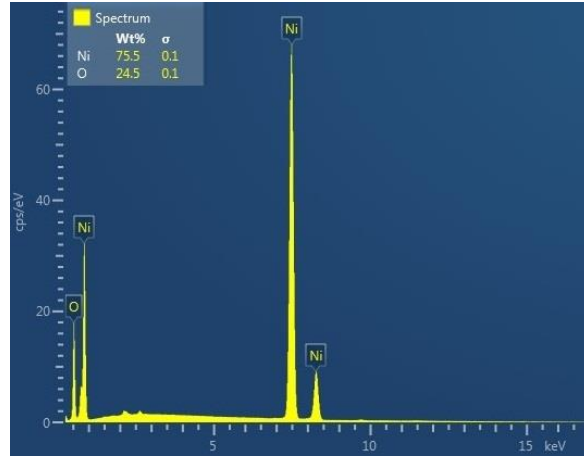


Şekil 4.5. ZnO NF yapısına ait FESEM görüntüsü ve büyütülmüş FESEM görüntüsü  
Şekil 4.6, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower yapısına ait olan, Co ve O zirveleri saf bir şekilde yapının oluştuğunu göstermektedir.



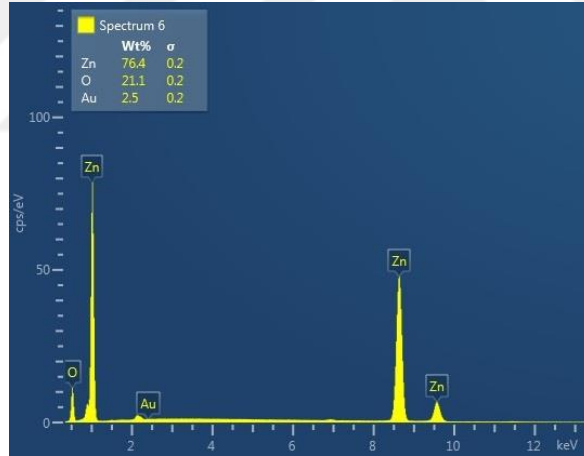
Şekil 4.6. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NF yapısına ait EDS spektrumu

Şekil 4.7’de NiO nanoflower yapısına ait EDS sonuçları sunulmuştur. EDS’de temiz Ni ve O zirveleri belirlenmiştir.



Şekil 4.7. NiO NF yapısına ait EDS spektrumu

Şekil 4.8, Zn ve O piklerinin görüldüğü ZnO nanoflower yapısına ait EDS spektrumunu göstermektedir. EDS sonuçları, ZnO nanoflower yapısının saf olduğunu ve yapılarında başka herhangi bir element içermediğini doğrulamıştır.



Şekil 4.8. ZnO NF yapısına ait EDS spektrumu

$\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO ve ZnO nanoflower yapısının çok noktalı BET analizi yapılmıştır. En yüksek yüzey alanı  $70.72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olan NiO nanoflower yapısından elde edilmiştir.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve ZnO yapılarının yüzey alanları sırasıyla  $50.73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ve  $12.09 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [60,67,68].

#### 4.2. Nanoflowerın Gerçek Örneklerle Uygulanması

NF’lerin kullanılabilirliğinin Tüm ZnO nanoflower deneylerinde; elüent eklendikten sonra katı maddenin tamamı çözündüğü için tekrarlanabilirlik yapılamamıştır.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve NiO nanoflowera ait % tekrarlanabilirlik sonuçları (Bkz. Çizelge 3.4.) verilmiştir.

Metodun güvenilirliği için standart referans maddeler (SRM) ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sertifikalı referans madde analiz sonuçları (N=3)

		Pb <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Deniz Suyu (NASS-6)	Sertifikalı değer (µg/L )	0,006 ± 0,002	0,118 ± 0,008	0,301 ± 0,025	0,0311 ± 0,0019
	Bulunan, µg/mL	0,005 ± 0,002	0,116 ± 0,008	0,298 ± 0,025	0,0301 ± 0,0019
	Geri kazanım, %	83,3 ± 3,6	98,3 ± 0,9	99,0 ± 4,2	96,8 ± 0,5
	Sertifikalı değer (mg/kg)	0,2	-	2,142	2,876
Ispanak Yaprağı (NIST-SRM 1570a)	Bulunan, µg/mL	0,198 ± 0,02	-	2,12 ± 0,19	2,85 ± 0,09
	Geri kazanım, %	99,0 ± 1,2	-	99,0 ± 1,9	99,1 ± 0,2
	Sertifikalı değer (mg/kg)	0,470	0,3	0,936	0,0132
Elma Yaprağı (NIST-SRM- 1515)	Bulunan, µg/mL	0,468 ± 4,2	0,289 ± 0,03	0,928 ± 0,032	0,0129 ± 0,009
	Geri kazanım, %	99,6 ± 1,2	96,3 ± 2,5	99,1 ± 3,6	97,7 ± 1,6

NF ile metaller için elde edilen optimum koşullar SRM örneklerine uygulanarak elde edilen berrak çözeltiler FAAS’de analiz edilmiştir ve sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. SRM örneklerine optimum şartların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar (N=3)

	Analit	Deniz Suyu	Ispanak	Elma Yaprağı
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pb <sup>2+</sup> , µg/mL	2,35	19,3	23,9
	Cr <sup>6+</sup> , µg/mL	0,411	2,89	1,84
	Ni <sup>2+</sup> , µg/mL	4,67	8,61	7,51
	Cd <sup>2+</sup> , µg/mL	1,54	15,8	16,3
ZnO	Pb <sup>2+</sup> , µg/mL	2,48	23,8	22,1
	Cr <sup>6+</sup> , µg/mL	4,28	11,4	26,4
	Ni <sup>2+</sup> , µg/mL	1,63	48,2	3,75
	Cd <sup>2+</sup> , µg/mL	0,876	15,7	15,3
NiO	Pb <sup>2+</sup> , µg/mL	2,40	18,4	13,1
	Cr <sup>6+</sup> , µg/mL	3,47	1,31	0,76
	Cd <sup>2+</sup> , µg/mL	1,45	7,83	10,96

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NF için sırasıyla deniz suyunda, ıspanak yaprağında ve elma yaprağında yaklaşık 392 (Pb<sup>2+</sup>), 3,54 (Cr<sup>6+</sup>), 15,5 (Ni<sup>2+</sup>), 49,5 (Cd<sup>2+</sup>); 96,5 (Pb<sup>2+</sup>), 4,02 (Ni<sup>2+</sup>), 5,5 (Cd<sup>2+</sup>) ve 50,9 (Pb<sup>2+</sup>), 6,1 (Cr<sup>6+</sup>), 123 (Cd<sup>2+</sup>) kat olarak geri kazanım sağlanmıştır.

ZnO NF için sırasıyla deniz suyunda, ıspanak yaprağında ve elma yaprağında 410 (Pb<sup>2+</sup>), 36,3 (Cr<sup>6+</sup>), 5,41 (Ni<sup>2+</sup>), 28,2 (Cd<sup>2+</sup>); 119 (Pb<sup>2+</sup>), 22,5 (Ni<sup>2+</sup>), 5,46 (Cd<sup>2+</sup>) ve 47,0 (Pb<sup>2+</sup>), 88 (Cr<sup>6+</sup>), 1159 (Cd<sup>2+</sup>) kat geri kazanım gerçekleştirilmiştir.

NiO NF için sırasıyla deniz suyunda, ıspanak yaprağında ve elma yaprağında yaklaşık 400 (Pb<sup>2+</sup>), 29,4 (Cr<sup>6+</sup>), 46,6 (Cd<sup>2+</sup>); 92 (Pb<sup>2+</sup>), 2,72 (Cd<sup>2+</sup>) ve 27,9 (Pb<sup>2+</sup>), 2,5 (Cr<sup>6+</sup>), 830 (Cd<sup>2+</sup>) kat olarak geri kazanım sağlanmıştır.





## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş ZnO, NiO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower yapıları kullanılarak, Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> metal iyonu çözeltilerinin adsorpsiyon işleminden sonra geri kazanım oranları araştırılmıştır

Laboratuvar ortamında sentezlenen nanoflower yapılarının karakterizasyonu için FT-IR, XRD, FESEM, EDS ve BET analizlerinden yararlanılmıştır. Bu analizler sonucunda sentezlenmiş olan nanoflower yapıların saf olup yapısında başka bir element içermedikleri, yüzey merkezli kübik ve çiçek benzeri yapılara sahip oldukları gözlemlenmiştir. Yüzey alanlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Çalışılan nanoflowerlar ile Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının geri kazanımı için en uygun elüent türü ve derişimini belirlemek amacıyla, 0,1; 1; 3 M'lık HNO<sub>3</sub> ve 1 M'lık HCl asit çözeltileri kullanılmıştır. ZnO nanoflower yapısıyla çalışıldığında; Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanımın % 92,5 verim ile 3M HNO<sub>3</sub>'de, Cr<sup>6+</sup> için % 91,7 verim ile 3M HNO<sub>3</sub>'de, Ni<sup>2+</sup> için % 75,76 verim ile 3M HNO<sub>3</sub>'de ve Cd<sup>2+</sup> için % 90,2 verim ile 1M HNO<sub>3</sub> elüent türlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower yapısı ile çalışıldığında; Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanımın % 84,4 verim ile 3M HNO<sub>3</sub>'de, Cr<sup>6+</sup> için % 99,75 verim ile 3M HNO<sub>3</sub>'de, Ni<sup>2+</sup> için % 97,6 verim ile 1M HNO<sub>3</sub>'de ve Cd<sup>2+</sup> için % 92,8 verim ile 3M HNO<sub>3</sub> elüent türlerinde olduğu gözlemlenmiştir. NiO nanoflower ile yapılan çalışmada ise Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanım % 87,2 verim ile 1M HNO<sub>3</sub>, Cr<sup>6+</sup> için % 69,2 verim ile 3M HNO<sub>3</sub> ve Cd<sup>2+</sup> için % 78,8 verim ile 0.1M HNO<sub>3</sub> elüent türlerinde gözlemlenmiştir.

ZnO, NiO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower yapıları kullanılarak Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının geri kazanımı için en uygun pH aralığını belirlemek amacıyla, pH 2,0 ve pH 8 aralığında farklı pH değerleri kullanılmıştır. ZnO nanoflower ile çalışıldığında Pb<sup>2+</sup> metal iyonu için en iyi geri kazanımın % 92,6 verim ile pH 6'da, Cr<sup>6+</sup> için % 91,7 verim ile pH 6,5'ta, Ni<sup>2+</sup> için % 82,3 verim ile pH 7'de ve Cd<sup>2+</sup> için % 88,7 verim ile pH 7'de olduğu gözlemlenmiştir.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower ile çalışıldığında Pb<sup>2+</sup> metal iyonu için en iyi geri kazanım % 85,43 verim ile pH 7,5'ta, Cr<sup>6+</sup> için % 97,87 verim ile pH 6,5'ta, Ni<sup>2+</sup> için % 96,12 verim ile pH 7'de ve Cd<sup>2+</sup> için % 93,6 verim ile pH 6'da olduğu gözlemlenmiştir. NiO nanoflower ile çalışıldığında; Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanım % 98,4 verim ile pH 6,5, Cr<sup>6+</sup> için % 88,4 verim ile pH 7,5 ve Cd<sup>2+</sup> için % 81,5 verim ile pH 7'de bulunmuştur.

Optimum madde miktarını Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının geri kazanımında belirlemek amacıyla 50, 100, 150 ve 200 mg nanoflower kullanılmıştır. ZnO nanoflower ile çalışıldığında; Pb<sup>2+</sup> metal iyonu için en iyi geri kazanım % 96,5 verim ile 50 mg, Cr<sup>6+</sup> için % 95,6 verim ile 200 mg, Ni<sup>2+</sup> için % 92,6 verim ile 100 mg ve Cd<sup>2+</sup> için % 93,5 verim ile 150 mg ZnO nanoflower ile elde edildiği gözlemlenmiştir. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower ile çalışıldığında; Pb<sup>2+</sup> metal iyonu için en iyi geri kazanım % 92,8 verim ile 200 mg, Cr<sup>6+</sup> için % 98,7 verim ile 150 mg, Ni<sup>2+</sup> için % 98,2 verim ile 200 mg ve Cd<sup>2+</sup> için % 96,3 verim ile 100 mg Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower ile elde edildiği gözlemlenmiştir. NiO nanoflower miktarı ile çalışıldığında ise Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanım % 94,8 verim ile 50 mg adsorbanda, Cr<sup>6+</sup> için % 92,2 verim ile 50 mg, Cd<sup>2+</sup> için % 90,4 verim ile 150 mg olarak belirlenmiştir.

ZnO, NiO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower ile Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının geri kazanımı için en uygun çözelti hacmini belirlemek amacıyla 5, 10, 20 ve 30 mL deiyonize su kullanılmıştır. ZnO nanoflower ile çalışıldığında Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanımın % 99,6 verim ile 20 mL'de, Cr<sup>6+</sup> için % 98,3 verim ile 20 mL'de, Ni<sup>2+</sup> için % 98,5 verim ile 10 mL'de ve Cd<sup>2+</sup> için % 98 verim ile 20 mL çözelti hacminde gözlemlenmiştir. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflower yapısıyla çalışıldığında Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanımın % 97,86 verim ile 20 mL'de, Cr<sup>6+</sup> için % 99,03 verim ile 30 mL'de, Ni<sup>2+</sup> için % 95,2 verim ile 5 mL'de ve Cd<sup>2+</sup> için % 97,8 verim ile 10 mL çözelti hacminde gözlemlenmiştir. NiO nanoflower yapısında ise Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanım % 96,4 verim ile 20 mL, Cr<sup>6+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> için 5 mL çözelti hacminde sırasıyla % 87,7 ve % 95,2 verim elde edilmiştir.

Son olarak, ZnO, NiO ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflowerları ile Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cd<sup>2+</sup> metal iyonlarının geri kazanımı için en uygun etkileşim süresini belirlemek amacıyla 5, 10, 20, 30 ve 60 dk. sürelerde çalışılmıştır. ZnO nanoflower yapısıyla çalışıldığında Pb<sup>2+</sup> metal iyonunda en iyi geri kazanımın % 99,9 verim ile 30 dk'da, Cr<sup>6+</sup> için % 99,8 verim ile 30 dk'da, Ni<sup>2+</sup> için % 99,2 verim ile 5 dk'da ve Cd<sup>2+</sup> için % 98,3 verim ile 10 dk adsorblama süresinde gözlemlenmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflower yapısıyla çalışıldığında  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanımın % 97,9 verim ile 10 dk'da,  $\text{Cr}^{6+}$  için % 99,7 verim ile 30 dk'da,  $\text{Ni}^{2+}$  için % 97,9 verim ile 5 dk'da ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 99,5 verim ile 30 dk adsorblama süresinde gözlemlenmiştir. NiO nanoflower yapısında ise  $\text{Pb}^{2+}$  metal iyonunda en iyi geri kazanım % 97,8 verim ile 30 dk,  $\text{Cr}^{6+}$  için % 88,6 verim ile 10 dk ve  $\text{Cd}^{2+}$  için % 97,4 verim ile 30 dk adsorblama süresinde olduğu belirlenmiştir.

ZnO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve NiO NF'ler ile yapılan su örneklerinde  $\text{Pb}^{2+}$ 'da yaklaşık 400 kat geri kazanım,  $\text{Cr}^{6+}$ 'da yaklaşık 35 kat,  $\text{Cd}^{2+}$ 'da yaklaşık 50 kat ve  $\text{Ni}^{2+}$ 'da yaklaşık 15 kat geri kazanım sağlanmıştır. Ayrıca bitkilerde ise  $\text{Pb}^{2+}$ 'da yaklaşık 100 kat geri kazanım,  $\text{Cr}^{6+}$ 'da yaklaşık 30 kat,  $\text{Cd}^{2+}$ 'da yaklaşık 300 kat ve  $\text{Ni}^{2+}$ 'da yaklaşık 10 kat geri kazanım sağlanmıştır.





## KAYNAKLAR

- [1] **Gao, H., Xiu, M. Q., Wang, M. Y., Zhan, B. Y., Deng, X., Xu, Y., Liu, G.** (2019). Systematic Investigation On The Adsorption Performance And Mechanism Of Mno<sub>2</sub>/TA Nanoflowers For Cu (II) Removal From Aqueous Solution. *Chemistryselect*, 4(11), 3247-3258.
- [2] **Bhosale, S. V., Al Kobaisi, M., Jadhav, R. W., Jones, L. A.** (2021). Flower-Like Superstructures: Structural Features, Applications And Future Perspectives. *The Chemical Record*, 21(2), 257-283.
- [3] **Tao, T., Chen, Y., Chen, Y., Fox, D. S., Zhang, H., Zhou, M., Glushenkov, A. M.** (2017). Two-Dimensional Metal Oxide Nanoflower-Like Architectures: A General Growth Method And Their Applications In Energy Storage And As Model Materials For Nanofabrication. *Chempluschem*, 82(2), 295-302.
- [4] **Ercan, İ. Ç.** (2019). Demir Oksit Nanoparçacıklarının Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [5] **Ateş, H.** (2015). Nano Parçacıklar Ve Nano Teller. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım Ve Teknoloji, 3(1), 437-442.
- [6] **Ersöz, M., Işıtan, A., Balaban, M.** (2018). Nanoteknoloji 1: Nanoteknolojinin Temelleri.
- [7] **Kütük, N., Çetinkaya, S.** (2019). Yeşil Sentez ile Nanomalzeme Üretiminin İncelenmesi Ve Kullanım Alanları.
- [8] **Aktürk, C.** (2013). Zno Nano Sistemlerinin Sentezlenmesi Ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (Epr) Spektroskopisi İle İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] **Aközcan, S.** (2009). Didim Ve İzmir Körfezi Sediment, Deniz Suyu Ve Farklı Deniz Organizmalarında Bazı Radyonüklid Ve Ağır Metal Düzeylerinin İzlenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [10] **Duman, O.** (2012). DOĞAL NANO KİLLER İLE ATIKSULARDAN Zn<sup>+2</sup> VE Pb<sup>+2</sup> AĞIR METALLERİNİN GİDERİLMESİ, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [11] **Güzel, M.** (2019). POMZA DESTEKLİ DEMİR NANO KOMPOZİT İLE SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİ, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- [12] **Yıldırım, B.** (2013). Tekirdağ İli Sahillerinde Avlanan Su Ürünlerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

- [13] **YAŞAR, S., ÜSTEK, M. A., BENGÜ, A. Ş., Leyla, M. İ. S.** (2016). Mardin Bölgesi İçme Sularında Ağır Metal Düzeylerinin Araştırılması. Cumhuriyet Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1(2), 63-71.
- [14] **Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., Aras, S.** (2012). Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon Ve Fitoremediasyon Yöntemleri Ve Uygulamaları. Türk Hijyen Ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69(4), 235-53.
- [15] **Çelebi, H., Gülden, G. Ö. K.** (2018). Topraklarda Otoyol Ve Trafik Kaynaklı Ağır Metal Kirliliğinin Değerlendirilmesi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(6), 1169-1178.
- [16] **Keloğlu, B., Öztürk, Ş.** (2017). Atık Sulardan İzole Edilen Pseudomonas Spp.'Lar İle Kurşun (II) Ve Nikel (II) Ağır Metallerinin Giderimi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.
- [17] **Şahin, T.** (2011). Ağır Metallerin Tiyokarbohidrazon İle Spektrofotometrik Tayini, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Gövercin, İ.** (2010). İzmir İli'nde Sütlerde Bazı Ağır Metal (Kurşun, Kadmiyum, Arsenik, Civa, Bakır, Çinko) Düzeylerinin Belirlenmesi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir.
- [19] **Demir, D.** (2012). Yeni Bir Adsorban Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- [20] **Aysan, H.** (2014). Doğal Mineral (Şabazit) Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemi İle Sudan Krom (VI) Ve Nikel Giderimi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [21] **Uysal, T.** (2012). Su İçerisindeki Ağır Metal İyonlarının Kuluncak (Malatya) Vermikülitleri Üzerine Adsorpsiyonu, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [22] **Yıldız, S.** (2019). Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Sentezlenen Nanoparçacıklar İle Sulardan Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- [23] **Kızıl, N., Soylak, M.** (2010) Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Bazı Metallerin Tayinleri Öncesi Birlikte Çöktürme İle Zenginleştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [24] **Höl, A.** (2011). Bazı Metal Ve Organometalik Bileşiklerin Kromatografik Ve Spektroskopik Tayinleri, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.
- [25] **Altun, T.** (2009). Düşük Maliyetli Bazı Doğal Adsorbanlar Kullanılarak Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [26] **Başak, A.** (2017). Alüminyum Mamül Üretim Prosesi Atıksuyunda İyon Değiştirme Prosesi İle Ağır Metal Giderimi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [27] **Özcan, A. C.** (2019). Doğal Maddelerle Atıksulardan Ağır Metal Giderimi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.

- [28] **Aybar, M., Bilgin, A., Sağlam, B.** (2015). Fitoremediasyon Yöntemi İle Topraktaki Ağır Metallerin Giderimi. *Doğal Afetler Ve Çevre Dergisi*, 1(1-2), 59-65.
- [29] **Kolat, F. E.** (2008). Ağır Metal İçeren Atık Suların Çöktürme Yöntemi İle Arıtımı, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [30] **Boysan, F.** (2008). Poliüre-Poliamin Reçinesi Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [31] **Doğan, N.** (2005). Ağır Metal Gideriminde Tarımsal Atık Kullanımı, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [32] **Özcan, A. S.** (2010). Doğal Bentonitin Karakterizasyonu Ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Yeteneği. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(2), 85-97.
- [33] **Karadağ, A.** (2008). Endüstriyel Atık Sulardan Nazı Metal İyonlarının Biyoadsorbent Kullanarak Giderimi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [34] **Öztürk, M.** (2014). Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [35] **Kayman, E.** (2009). Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu Ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Adsorpsiyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] **Varlıklöz, H.** (2018). Adsorpsiyon Denge Ve Kinetik Çalışmalarında Adsorbent Olarak Kayısı Çekirdeğinin Kullanılabilirliği, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [37] **Şenyuva, E. A.** (2013). Nanogözenekli Kompozitler İle Sudan Krom (VI) İyonunun Uzaklaştırılması, TOBB Ekonomi Ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [38] **Yıldız, A.** (2014). Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğuna Boyar Madde Adsorpsiyonu, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- [39] **Sayın, M.** (2015). Poladyum (II) İyonunun 1, 3, 5-Triazin Pentaetilenhekzamin Polimeri İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [40] **SALGIN, L.** (2009). Fe (III) İyonlarının Poli (2, 5-Dihidro-2, 5-Dimetoksifuran) Üzerine Adsorpsiyonu, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [41] **Metin, N.** (2010). Akrilik Asitli Poliester Reçinesi Üzerine Sulu Çözeltilerden U (VI) İyonlarının Adsorpsiyonu, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] **Kamacı, Y.** (2019). Etkili Yanma Yöntemiyle Metal Oksit Nanopartiküllerin Sentezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.

- [43] **Soğuksu, A. K.** (2019). Hidrotermal Yöntemle Nano Yapılı Metal Oksit Parçacıkların Üretimi, Fotokatalitik Ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [44] **Sarıbel, M.** (2017). Sno Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [45] **Akcal, K.** (2020). Çözelti Plazma Sistemiyle Vanadyum Bileşiklerinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [46] **Duyar, N.** (2015). Hidrotermal Yöntemle ZnO Üretimi Ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [47] **Zhao, Y., Xu, X., Zhao, Y., Zhou, H., Li, J., & Jin, H.** (2016). Synthesis And Their Physicochemical Behaviors Of Flower-Like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microspheres. *Journal Of Alloys And Compounds*, 654, 523-528.
- [48] **Kumar, M., Bhatt, V., Yun, J. H.** (2020). Hierarchical 3D Micro Flower-Like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Structures For NO<sub>2</sub> Detection At Room Temperature. *Physics Letters A*, 384(19), 126477.
- [49] **Sahu, K., Kar, A. K.** (2019). Morphological, Optical, Photocatalytic And Electrochemical Properties Of Hydrothermally Grown ZnO Nanoflowers With Variation In Hydrothermal Temperature. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 104, 104648.
- [50] **Kataria, N., & Garg, V. K.** (2018). Optimization Of Pb (II) And Cd (II) Adsorption Onto ZnO Nanoflowers Using Central Composite Design: Isotherms And Kinetics Modelling. *Journal Of Molecular Liquids*, 271, 228-239.
- [51] **Kaur, J., Singh, H., & Singh, A.** (2020). Fabrication And Investigation Of Zinc Oxide Nanoflowers-Based Piezoelectric Nanogenerator. *IET Circuits, Devices & Systems*, 14(4), 477-483.
- [52] **Kumari, L., Li, W. Z., Vannoy, C. H., Leblanc, R. M., & Wang, D. Z.** (2009). Vertically Aligned And Interconnected Nickel Oxide Nanowalls Fabricated By Hydrothermal Route. *Crystal Research And Technology: Journal Of Experimental And Industrial Crystallography*, 44(5), 495-499.
- [53] **Liu, Y., Gao, C., Li, Q., & Pang, H.** (2019). Nickel Oxide/Graphene Composites: Synthesis And Applications. *Chemistry—A European Journal*, 25(9), 2141-2160.
- [54] **Munkaila, S., Bentley, J., Schimmel, K., Ahamad, T., Alshehri, S. M., & Bastakoti, B. P.** (2021). Polymer Directed Synthesis Of NiO Nanoflowers To Remove Pollutant From Wastewater. *Journal Of Molecular Liquids*, 324, 114676.
- [55] **Çamuroğlu, E., & Baytak, S.** (2014). Mucor Pusillus (Mantar) İmmobilize Edilmiş Amberlit XAD-4 Üzerinde Cd (II), Cu (II) Ve Pb (II) İyonlarının Zenginleştirilmesi Ve Alevli Aas İle Tayini, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

- [56] **Özmen, E.** (2019). İyon Baskılanmış Katı Faz Kullanılarak Bazı Metallerin Zenginleştirilme Şartlarının Belirlenmesi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [57] **Aksoy, Ö.** (2011). Trabzon Ve Yöresinde Üretilen/Tüketilen Peynirlerde Bazı Elementlerin Atomik Absorpsiyon Ve Atomik Emisyon Spektrometri İle Tayini, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [58] **Topalak, Z.** (2012). Katı Faz Ekstraksiyonu İle Metal Önderiştirilmesi, Erciyes Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [59] **KAYA, G.** (2007). AAS'de Bazı Metallerin Duyarlılığının Arttırılmasında STAT'ın Kullanılması Ve Biyomonitör Bitkilerin Belirlenmesinde Uygulanması, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [60] **Yetim, N. K., Aslan, N., Sarıoğlu, A., Sarı, N., & Koç, M. M.** (2020). Structural, Electrochemical And Optical Properties Of Hydrothermally Synthesized Transition Metal Oxide (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, CuO) Nanoflowers. *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 31(15), 12238-12248.
- [61] **Song, Y., Chen, F., Zhang, Y., Zhang, S., Liu, F., Sun, P., ... & Lu, G.** (2019). Fabrication Of Highly Sensitive And Selective Room-Temperature Nitrogen Dioxide Sensors Based On The ZnO Nanoflowers. *Sensors And Actuators B: Chemical*, 287, 191-198.
- [62] **Sheena, P. A., Priyanka, K. P., Sabu, B., & Varghese, T.** (2014). Effect Of Calcination Temperature On The Structural And Optical Properties Of Nickel Oxide Nanoparticles. *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*, 5(3).
- [63] **El-Shafai, N., El-Khouly, M. E., El-Kemary, M., Ramadan, M., Eldesoukey, I., & Masoud, M.** (2019). Graphene Oxide Decorated With Zinc Oxide Nanoflower, Silver And Titanium Dioxide Nanoparticles: Fabrication, Characterization, DNA Interaction, And Antibacterial Activity. *RSC Advances*, 9(7), 3704-3714.
- [64] **Qurashi, A., Zhang, Z., Asif, M., Yamazaki, T.** (2015). Template-Less Surfactant-Free Hydrothermal Synthesis NiO Nanoflowers And Their Photoelectrochemical Hydrogen Production. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 40(45), 15801-15805.
- [65] **Zak, A. K., Razali, R., Abd Majid, W. H., & Darroudi, M.** (2011). Synthesis And Characterization Of A Narrow Size Distribution Of Zinc Oxide Nanoparticles. *International Journal Of Nanomedicine*, 6, 1399.
- [66] **Sin, J. C., Tan, S. Q., Quek, J. A., Lam, S. M., & Mohamed, A. R.** (2018). Facile Fabrication Of Hierarchical Porous ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites With Enhanced Magnetic, Photocatalytic And Antibacterial Properties. *Materials Letters*, 228, 207-211.
- [67] **M.Y. Ge, L.Y. Han, U. Wiedwald, X.B. Xu, C. Wang, K. Kuepper, P. Ziemann, J.Z. Jiang.** (2010). *Nanotechnology* 21, 5
- [68] **Bai, G., Dai, H., Deng, J., Liu, Y., & Ji, K.** (2012). Porous NiO Nanoflowers And Nanourchins: Highly Active Catalysts For Toluene Combustion. *Catalysis Communications*, 27, 148-153.