

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

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ MAGNETİK FİLTRASYON İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma KORKMAZ

HAZİRAN - 2022

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

**BAZI AĞIR METAL İYONLARININ MAGNETİK FİLTRASYON İLE
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma KORKMAZ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Mümin Mehmet KOÇ

Haziran – 2022

“BAZI AĞIR METAL İYONLARININ MAGNETİK FİLTRASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması **Şeyma KORKMAZ** 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. Mümin Mehmet KOÇ
Kırklareli Üniversitesi

.....

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU
Trakya Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM
Kırklareli Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 20/06/2022

Doç. Dr. Mustafa ARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Kırkırelı 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
Şeyma KORKMAZ
20/06/2022

ÖZET

BAZI AĞIR METAL İYONLARININ MAGNETİK FİLTRASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Şeyma KORKMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Mümin Mehmet KOÇ

Haziran 2022, 61 sayfa

Bu çalışmada manyetik özellik kazandırılmış Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$) ve ZnO ($\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$) nanoçiçekleri hidrotermal olarak sentezleme tekniği ile çoğaltmak ve bu nanoçiçeklerin gerçek örneklerdeki ağır metal (Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+}) iyonlarının gideriminde kullanılmasını araştırmaktır. Çalışmada $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin, morfolojik analizi ve kimyasal bileşimini karakterize etmek için X ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) yöntemleri kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında ağır metallerin analizleri için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Metallerin giderimi için adsorpsiyon işlemlerinde gerekli olan optimum koşullar (elüent derişimi ve türü, çözeltinin pH'ı, adsorbanın madde miktarı, çözelti hacmi ve ultrasonik banyoda tutma süre gibi) belirlendi. Sonuç olarak, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerin yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve atık gideriminde verimli bir adsorban malzeme olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanoçiçek, Adsorpsiyon, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS), Katı faz ekstraksiyonu

ABSTRACT

ENRICHMENT OF SOME HEAVY METAL IONS USING MAGNETIC FILTRATION TECHNIQUE

Şeyma KORKMAZ

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Co-supervisor: Doç. Dr. Mümin Mehmet KOÇ

June 2022, 61 pages

This study includes the research of the reproduction of magnetic nanoçiceks (Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$) and ZnO ($\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$)) by hydrothermal synthesis technique, as well as the use of them in the removal of heavy metal ions (Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{+2}) in real samples. In this study, X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) methods were used to characterize the morphological analysis and chemical composition of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiceks. For the analysis of heavy metals in adsorption studies was used by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The optimum conditions (such as eluent concentration and type, pH of solution, amount of adsorbent, solution volume and holding time) required for the adsorption processes for the removal of metals were determined. As a result, it is predicted that $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiceks have high adsorption capacity and can be used as an efficient adsorbent material in waste removal.

Keywords: Nanoçicek, Adsorption, Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Solid phase extraction

TEŞEKKÜR

Danışmanım olarak tez konumu belirleyen, laboratuvarın tüm imkanlarını kullanmama imkan veren ve gerçekleştirdiğim deneyler sırasında bana yardımcı olan, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam Doç. Dr. Cemile ÖZCAN'a, Doç. Dr. Mümin Mehmet KOÇ'a, Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM'e, gösterdiği sabır ve eğitim sürem boyunca bana kattığı tüm değerler için çok teşekkür ederim.

Ayrıca Doç. Dr. Fatih SEMERCİ'ye, Elif Aybike BERBEROĞLU'na destekleri için, çalışmam sırasında bana her zaman manevi olarak destek olan ve her türlü bilgisini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım ve burada adını sayamadığım pek çok arkadaşıma teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Nanoteknoloji Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1. Manyetik nanopartiküller	4
2.1.2. Demir oksitler	5
2.1.3. Manyetit (Fe ₃ O ₄) nanokristalleri	5
2.2. Ağır Metaller	5
2.2.1. Ağır metallerin kullanım alanları	6
2.2.2. Ağır metallerin insana ve çevreye etkileri	7
2.3. Çalışması Yapılan Eser Elementler ve Önemleri	8
2.3.1. Kurşun (Pb) metali.....	8
2.3.2. Krom (Cr) metali	9
2.3.3. Kadmiyum (Cd) metali	9
2.3.4. Ağır metallerin giderim yöntemleri	9
2.4. Metal Oksitler	11
2.4.1. Kobalt oksit.....	11
2.4.2. Çinko oksit.....	11
2.4.3. Hidrotermal yöntem	12
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)	13
2.5.1. Çalışma için kullanılar AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler	14
3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....	17
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler	17
3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı.....	18

3.3. Metal Standartlarının Hazırlanması.....	19
3.4. Kobalt (II, III) Oksit (Co_3O_4) Nanoçiçek Yapısının Sentezi	22
3.5. Manyetik Özellik Kazandırılmış Kobalt (II, III) Oksit ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$) Sentezi.....	23
3.6. Çinko Oksit (ZnO) Nanoçiçeklerin Sentezi.....	23
3.7. Manyetik Özellik Kazandırılmış Çinko Oksit ($\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$) Sentezi.....	24
3.8. Adsorbsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu	25
3.8.1. Elüent miktarı taraması	25
3.8.2. pH taraması	25
3.8.3. Nanoçiçek miktarı taraması	25
3.8.4. Örnek çözelti hacmi taraması	26
3.8.5. Adsorplama süresi	26
3.8.6. Tekrarlanabilirlik.....	26
3.8.7. Gerçek numunelerde ağır metal analizi	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Nanoçiçek Yapıların Yapısal Karakterizasyonu.....	29
4.1.1. Manyetik nanoçiçeklerin XRD özellikleri	29
4.1.2. Manyetik nanoçiçeklerinin SEM görüntüleri ve EDX analizi	30
4.1.3. VSM analizi	33
4.2. Nanoçiçeklerle Adsorpsiyon Çalışmaları Bulguları	34
4.2.1. Elüsyon türü taraması.....	34
4.2.2. pH taraması	38
4.2.3. Nanoçiçek miktarı	41
4.2.4. Numune hacmi taraması.....	44
4.2.5. Süre taraması.....	47
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ	61

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1 Nanomateryal Çeşitleri.....	4
Çizelge 2.2 Bazı ağır metallerin ekolojik olarak sınıflandırılması	6
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar	17
Çizelge 3.2 Analizi yapılan elementler için cihaz parametreleri.....	20
Çizelge 4.1 Nanoçiçek ile zenginleştirmede optimum koşullar	50
Çizelge 4.2 Adsorbanların % tekrarlanabilirlik sonuçları (N=6)	50
Çizelge 4.3 SRM örneklerine optimum koşulların uygulanması ile elde edilen sonuçlar (N=3).....	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1 “Nano” (<100 nm) ve “mikro” (>100 nm) boyut ölçeklerine düşen maddelerin grafiksel gösterimi	3
Şekil 2.2 α -Fe ₂ O ₃ (hematit), Fe ₃ O ₄ (manyetit), γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit) örgüsü	5
Şekil 2.3 Hidrotermal yöntemde kullanılan teflon kap ve otoklav	13
Şekil 2.4 Atomik absorpsiyon spektrometresi şematik gösterimi	14
Şekil 3.1 Pb kalibrasyon grafiği	21
Şekil 3.2 Cr kalibrasyon grafiği	21
Şekil 3.3 Cd kalibrasyon grafiği	22
Şekil 3.4 Co ₃ O ₄ nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi	22
Şekil 3.5 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi	23
Şekil 3.6 ZnO nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi	24
Şekil 3.7 ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi	24
Şekil 4.1 ZnO, Co ₃ O ₄ nanoçiçeklerinin (a), Fe ₃ O ₄ , ZnO@Fe ₃ O ₄ ve Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçeklerinin (b) XRD desenleri	30
Şekil 4.2 SEM görüntüsü Co ₃ O ₄ (a), Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ (b)	30
Şekil 4.3 SEM nanoçiçek, ZnO(e), ZnO@Fe ₃ O ₄ (f), Fe ₃ O ₄ (g) ve Fe ₃ O ₄ (h)	31
Şekil 4.4 EDX kullanılarak Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ , nanoçiçeklerinin elementel haritalanması	31
Şekil 4.5 EDX kullanılarak ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçeklerinin elementel haritalanması	32
Şekil 4.6 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçeklerinin EDX sonuçları	32
Şekil 4.7 ZnO@Fe ₃ O ₄ (c) nanoçiçeklerinin EDX sonuçları	33
Şekil 4.8 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ , ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçeklerinin histerezis döngüleri	34
Şekil 4.9 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Pb Metali Elüent Türü Taraması	35
Şekil 4.10 ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Pb metali için elüsyon türü taraması	35
Şekil 4.11 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Cr metali elüent türü taraması	36
Şekil 4.12 ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Cr metali elüent türü taraması	36
Şekil 4.13 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Cd metali elüent türü taraması	37
Şekil 4.14 ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Cd metali elüent türü taraması	37
Şekil 4.15 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Pb metali pH taraması	38
Şekil 4.16 ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Pb metali için pH taraması	38
Şekil 4.17 Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Cr metali pH taraması	39
Şekil 4.18 ZnO@Fe ₃ O ₄ nanoçiçek Cr metali için pH taraması	39

Şekil 4.19 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali pH taraması	40
Şekil 4.20 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali pH taraması	40
Şekil 4.21 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali miktarı taraması	41
Şekil 4.22 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali için miktarı taraması	41
Şekil 4.23 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali için miktarı taraması	42
Şekil 4.24 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali miktarı taraması	42
Şekil 4.25 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali nanoçiçek miktarı taraması	43
Şekil 4.26 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali için nanoçiçek miktarı taraması	43
Şekil 4.27 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali numune hacmi taraması	44
Şekil 4.28 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Pb metali için numune hacmi taraması	44
Şekil 4.29 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali numune hacmi taraması	45
Şekil 4.30 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali numune hacmi taraması	45
Şekil 4.31 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali numune hacmi taraması	46
Şekil 4.32 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali için numune hacmi taraması	46
Şekil 4.33 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali ekstraksiyon süresi taraması	47
Şekil 4.34 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali için ekstraksiyon süresi taraması	47
Şekil 4.35 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali ekstraksiyon süresi taraması	48
Şekil 4.36 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali için ekstraksiyon süresi taraması	48
Şekil 4.37 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali ekstraksiyon süresi taraması	49
Şekil 4.38 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali için ekstraksiyon süresi taraması	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

eV

Açıklamalar

Elektronvolt

µg

Mikrogram

ng

Nanogram

Kısaltmalar

BSS

Açıklamalar

Bağıl standart sapma

LOQ

En düşük tespit edilecek minimum konsantrasyon

LOD

En düşük tespit limiti

SPION

Süperparamanyetik Demir Oksit Nanopartiküller

1. GİRİŞ

Çoğu endüstriyel faaliyetler büyük miktarda su gerektirmektedir. Bu tür faaliyetler sonucunda da fazla miktarda atık su üretilmektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular yüksek miktarda ağır metal içerebilir [1]. Endüstriyel atık sularda bulunan ağır metaller (Hg, Cd, Pb, As, Cr vb.) ekolojik çevre ve canlı organizmalar için zararlı olduğunu göstermiştir [2,3]. Ağır metaller canlı organizmalarda birikimi ve DNA, RNA, proteinler ve enzimler gibi biyomoleküller ile etkileşime girme eğilimindedir [4,5]. Bu nedenle ağır metal moleküllerine maruz kalma kanserler, kalp krizleri, solunum ve damar hastalıkları, bağışıklık sistemi baskılanması ve işlev bozuklukları, doğum kusurları gibi farklı sağlık sorunlarına neden olmaktadır [6]. Ayrıca ağır metal içeren suları, hayvanlar ve insanlar dolaylı olarak alabilecekleri gibi bitkiler tarafından absorbe edilmiş şekilde de alabilir. Böyle bir durum, kişilerin ağır metal alımını artırarak ağır metal bağlantılı hastalıkları da tetikler.

Ağır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması, ağır metallerin zararlı etkilerini azaltmak için çok önemlidir. Ağır metal iyonlarının yan etkileri de ağır metallerin tarım, sağlık, deniz yaşamı ve dolayısıyla ekonomi üzerindeki etkisi nedeniyle ülkeler üzerinde büyük etkilere neden olabilmektedir [7,8]. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu, dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu ve kimyasal çöktürme gibi atık sulardan ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için farklı materyaller ve yöntemler önerilmiştir [9-11]. Bu noktada ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için nano malzemelerin kullanılması bir alternatif olabilir.

Nano boyuttaki malzemeler, üstün özellikleri nedeniyle farklı alanlardan bilim insanlarını ve araştırmacıları büyülemektedir. Bu kadar küçük boyutlu bir rejimdeki malzemeler, elektriksel, optik, optoelektronik, katalitik ve manyetik özelliklerini etkileyen yüksek bir yüzey alanı/hacim oranına sahiptir [12-15]. Bu tür özelliklerin, malzemenin boyutu, bileşimi veya şekli değiştirilerek ayarlanabileceği gösterilmiştir.

Nano malzemeler, ilaç dağıtımı, optoelektronik, manyetik cihazlar, güneş enerjisi hasat cihazları, sensör uygulamaları, katalitik uygulamalar, multi-model görüntüleme ve teranostik uygulamalar, atık su arıtma uygulamaları gibi farklı uygulamalarda kullanılmaktadır[16-19].

Nanoşeritler, nanoçubuklar, nanoçiçekler, nanoküreler, nanotüpler, nanoküpler vb. gibi çeşitli şekillerde nano malzemeler daha önce literatürde bildirilmiştir [20-22]. Bununla birlikte, bu nanokatalitlerin reaksiyon karışımından ayrılması önemli bir konudur. Bu sorunu çözmek için, birçok araştırmacı metallere manyetik malzemelerle birleştiren nanokompozitlerin hazırlanması üzerinde çalışmaktadır. Manyetik malzemelerin süper-paramanyetik yapısı olarak, nanokompozit, harici bir mıknatıs kullanılarak reaksiyon karışımından ayrılabilir, böylece katalizör filtrasyonunun gerekliliğini ortadan kaldırır, katalizör kaybını önler ve katalizörü maliyet etkin hale getirir.

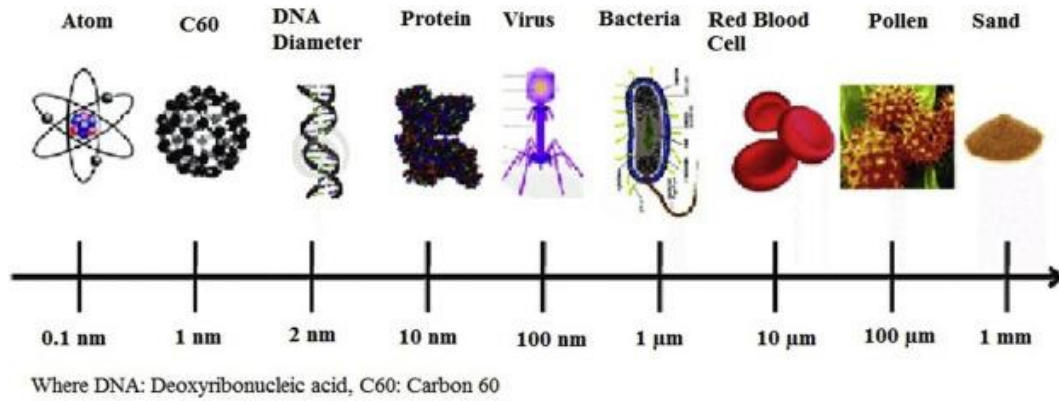
Son zamanlarda, katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin kullanıldığı yerlerde ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için nanomalzemelerin potansiyelini gösteren pek çok çalışma rapor edilmiştir [23-26]. Analitlerin eser miktarlarda zenginleştirilmesi ve ekstraksiyonu için katı faz ekstraksiyonu kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip nanomalzemeler, çevresel numunelerde analitlerin ekstraksiyonu ve zenginleştirilmesinde kullanılabilir.

Bu çalışmada manyetik özellik kazandırılmış $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekleri Hasanoğlu Özkan ve arkadaşları tarafından önerildiği şekilde hidrotermal sentez tekniği kullanılarak elde edildi [27]. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerin su ve bitki örneklerindeki Cr^{6+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının giderimi incelenerek yeni bir ayırma-zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Literatür verileri incelendiğinde, manyetik nanoçiçeklerin ağır metal gideriminde kullanımı ile ilgili çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışmada hem ayrıntılı karakterizasyon analizleri hem de tarafımızdan nanoçiçeklerin hidrotermal yöntemle sentezlenmesi ve ağır metal giderimi için kullanılması ile literatüre büyük katkı sağlanacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanoteknoloji Hakkında Genel Bilgiler

Nanoteknoloji, “1-100 nm arasında nanometre düzeyinde morfoloji ve boyut varyasyonunu yönlendirerek düzeneklerin, araçların ve sistemlerin sentezi, tasarımı, karakterize edilmesi ve kullanılması” olarak tanımlanmaktadır [28]. Nanometre ölçeği, bir metrenin milyarda biri (10^{-9})’dir. Nanobilim ve nanoteknolojiler, maddenin atomik, moleküler veya makromoleküler seviyelerde işleyişi ile ilgili önemli ölçüdeki farklılıklar bunların gelişmesine ve araştırmalarda yenilikçi uygulamaların oluşmasına katkıda bulunurlar (Şekil 2.1) [29]. Elde edilen nano malzemelerin biyolojik, kimyasal ve fiziksel özellikleri, temel olarak farklıdır. Nano ölçekte üretimi yapılan malzemelerin özelliklerin araştırılması, daha verimli performans gösterebilecek ürünlerle değiştirilmiş yapılar ve/veya yeni malzemeler üretmek için kullanılabilir daha yeni araçlar gibi değiştirilmiş özelliklere olanaklar sağlar [30]. Nano ve mikro boyut ölçeklerine düşen maddelerin örneklerine Şekil 2.1 yer verilmiştir.



Şekil 2.1 “Nano” (<100 nm) ve “mikro” (>100 nm) boyut ölçeklerine düşen maddelerin grafiksel gösterimi [31].

Nanoteknoloji (NT), 100 nm’nin boyuta sahip malzemelerin nano seviyede sentezlenmesi, değiştirilmesi ve manipüle edilmesini kapsamaktadır.

NT uygulamaları, konvansiyonel malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini sağlarken, nanometreye indirgenen malzemelerin boyutlarının elektrik, optik ve mekanik özelliklere sahip yeni malzemeler oluşması sağlarlar (Çizelge 2.1). Nano malzeme kalıntıları, çevre kirliliği ve insan sağlığı üzerinde zararlı etkiye neden olabilmektedir. Nanoçiçeklerin matrislerindeki analizlerinde, nanoçiçeklerin kompozisyonu ve kütle konsantrasyonu belirlenmesi ile sınırlandırılmazlar. Çünkü, nanoçiçeklerin potansiyel toksisite davranışlarını, partikül sayısını, yükünü, boyut dağılımını, kimyasal reaktivitesini, yüzey alanını, yapısını, şekil ile kümelenme durumunu ve elemental bileşimi gibi çok çeşitli faktörler kullanılarak açıklanabilir [60]. Nanometaryel çeşitleri, boyutları ve örneklerine Çizelge 2.1. yer verilmiştir.

Çizelge 2.1 Nanomateriyal Çeşitleri

Materyaller	Boyut	Örnekler
Nanokristaller	1-10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1-100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1-100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1-100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0.5-10 nm	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm ² -µ ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller

2.1.1. Manyetik nanopartiküller

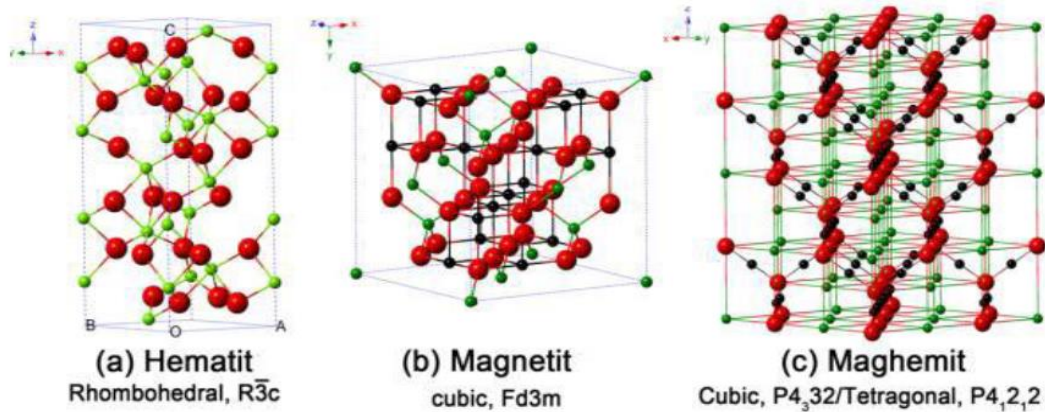
Bir sıvı içerisindeki 1-100 nm boyutuna göre değişen manyetik partiküllerin süperparamanyetik dispersiyonlarla oluşturulan metal ve metal oksitlerine denir. Manyetik nanopartiküller, Ni, Co, Fe, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃ gibi metal ve metal oksit bileşenlerinden oluşmaktadır [4].

2.1.2. Demir oksitler

Demir oksitler farklı manyetik özellikler ile değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ferrimanyetizma özelliği gösteren materyallere γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, MO.Fe₂O₃ (M=Co, Mn, Ni veya Cu) örneklerdir. Ferrimanyetik demir oksitler geçiş metalleri gibi ferromanyetik metallere daha küçük bir manyetik özelliği gösterirler. Fakat demir oksitler oksidasyona daha az duyarlı ve bu nedenle kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar [32].

2.1.3. Manyetit (Fe₃O₄) nanokristalleri

Demir oksitler değişik manyetik ve kimyasal özellikteki bileşenlerden meydana gelirler. Demir oksitlerin en önemlileri Fe_xO (vüstit), Fe₃O₄ (manyetit), γ -Fe₂O₃ (maghemit), α -Fe₂O₃ (hematit) örgüleri (yapı) Şekil 2.2’de görüldüğü gibidir. Demir oksitler farklı kimyasal bileşenlere ve manyetik özelliklere hakim olurlar. Nano boyutta ferrimanyetizma özelliği gösteren Fe₃O₄, Fe₂O₃, MO.Fe₂O₃ (M=Co, Ni, Mn vb.) gibi oksitler süperparamanyetizma özelliğini kazanırlar [32]. Demir oksit nanokristal yapılarının örneklerine Şekil 2.2 de yer verilmiştir.



Şekil 2.2 α -Fe₂O₃ (hematit), Fe₃O₄ (manyetit), γ -Fe₂O₃ (maghemit) örgüsü

2.2. Ağır Metaller

Ağır metaller, metal ve metaloidler grubunda olan atom yoğunluğu 6 g/cm³'ten büyük olan genel olarak kirlilik ve toksisite sorunları ile ilişkilendirilen kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), cıva (Hg), nikel (Ni), kurşun (Pb) gibi elementleri içerir (Çizelge 2.2).

Çoğu organik kirleticinin aksine, ağır metaller, tortularda, sularda ve canlılarda bulunur veya kayalarda birikerek yüksek derişimli cevher mineralleri ile ilişkilendirilirler [33]. Ağır metallerin ekolojik olarak sınıflandırılmasına Çizelge 2.2. de yer verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı ağır metallerin ekolojik olarak sınıflandırılması [35]

Element	Yoğunluk (g/cm ³)	Canlılar İçin Gerekliliği	Kirleticilik Durumu
As	2,3	X	✓
Cu	8,9	✓	✓
B	2,3	✓	✓
Hg	13,6	X	✓
Zn	7,1	✓	✓
Fe	7,9	✓	✓
Cd	8,5	X	✓
Co	8,9	✓	✓
Cr	7,2	✓	✓
Pb	11,3	X	✓
Mn	7,4	✓	X
Mo	10,2	✓	✓
Ni	8,9	✓	✓

2.2.1. Ağır metallerin kullanım alanları

Ağır metaller, farklı endüstrilerde ihtiyaca binaen geniş bir kullanım alanı sağlarlar. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir [34]: Metal kaplamaları ve metal yüzeyi temizlemeleri, madencilik faaliyetlerinde, ergitme, çöp depolama alanlarından sızan sızıntı suları, otomotiv sanayinde, pil ve akü üretimlerinde, deri sanayilerinde, petrol rafinerileri, kimya ve çevre laboratuvarları, boya üretimi, pestisit ve pigment üretimleri.

2.2.2. Ağır metallerin insana ve çevreye etkileri

Sanayileşme ile birlikte, artan şehirleşme ve nüfus artışı; fosil yakıtların aşırı kullanımı, motorlu taşıtların egzoz gazları, maden yatakları, atık sular, arıtma çamurları, tarım alanlarında aşırı gübreleme ve ilaç kullanımı gibi hava, toprak ve su kaynakları üzerinde zararlı etki oluşturarak ağır metal kirliliğine yol açmaktadır. Ağır metaller, genellikle toprakta en fazla toprak taneciklerine (karbonat, silikat, sülfür kompleks bileşenleri halinde) bağlı olarak bulunmaktadır.

Fakat biyolojik olarak ağır metaller organik bileşikler ile şelat kompleksleri oluşturarak, çözünmüş formda canlı bünyesine alınabilmektedir [35].

Toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerinin olumsuz yönde değişmesi toprak kirliliğine yol açmaktadır. Toprak kirliliği, toprağın oluşum aşamasında ana materyallerinden meydana gelen doğal kirlilik ve insan kaynaklı etkilerden oluşan yapay kirlilik olarak ikiye ayrılır. Toprak kirliliğinin etkilerine aşırı gübreleme, tarım ilacı kullanımları, atık suların ve arıtma çamurlarının tarım alanlarında kullanılması, endüstriyel, evsel, tıbbi ve nükleer atıkların önlem alınmadan toprağa bırakılması örnek olarak verilebilir. Ağır metallerin topraktan giderimi kimyasal çöktürme/filtrasyon, yüksek sıcaklıkta matalleri buharlaştırarak yakma yöntemi, iyon değişimi, yıkama, biyomediasyon ve fito-remediasyon vb. teknikler kullanılarak yapılmaktadır ve bu da yüksek maliyet ve işgücüne gerektirmektedir [35].

Ağır metaller ekosistemde kirliliğe sebebiyet vererek ekolojik çevremiz için tehdit oluşturabilmektedir. Böylece, ağır metal kirliliği, bir ekolojik çevremizde doğrudan veya dolaylı yollarla bir ortamdan diğer ortama ulaşabilir.

Ağır metaller, su kaynaklarına karışarak toprakla temas halinde olan bitkilere, oradan da, insan ve hayvan vücuduna çok rahat ulaşmaktadırlar. Ağır metaller, göl, akarsu, nehir gibi yüzey üstü su kaynaklarını kirletebildikleri gibi topraktan sızarak yer altı su kaynaklarının da kirlenmesine yol açabilirler. Ağır metal oranı yüksek olan sular, tarım alanlarında kullanıldığında zaman canlılarda olumsuz etkiler meydana getirdiği bilinmektedir [35].

Ağır metal kirliliği toprak, bitki, su ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri değerlendirildiğinde atmosferden toprak yapısına kadar ki etmenlerin yapısını bozması, su kalitesi ile birlikte bitkisel verimi azaltması ve daha da önemlisi canlı sağlığını tehdit ederek ciddi olumsuzluklara sebebiyet vermesinden dolayı bu etmenlerin birlikte değerlendirilmesi zorunluluk arz etmektedir. Bu çalışmada, ağır metallerin gideriminde toprak, bitki, sulardan uzaklaştırma çalışması araştırılmıştır [35].

2.3. Çalışması Yapılan Eser Elementler ve Önemleri

Bu bölümde, Pb^{2+} , Cr^{6+} , ve Cd^{2+} eser elementleri ile ilgili genel bilgi, tabiatta bulunuşu, kullanılma alanları, canlılardaki rolü, kimyası ve giderimi gibi konularda bilgiler verilmiştir.

2.3.1. Kurşun (Pb) metali

Pb, mavi veya gri renklerinde yumuşak metaldir. Pb tarihte bilinen en eski zararlı metal olup çevreye en fazla atılan metaldir [36]. İlk metal olarak bilinen kurşun, insan faaliyetlerinden kaynaklı doğaya zarar veren en önemli ağır metaldir. İnorganik özellikteki kurşun atmosferde partiküller halinde, organik özellikteki kurşun ise uçucu özelliğe sahip olduğu için gıda maddesine, toprak ve su kaynaklarına kolayca geçebilen özelliğe sahiptir. Bu nedenle, Pb çevre kirliliğinde yüksek oranda önemli etkileri olduğu bilinmektedir [35]. Pb kullanım alanları şunlardır: Yemek saklama kapları, akü sanayisi, insektisitler, su boruları üretimi, kozmetik ürünler, altının geri kazanımı, sigara, boya hammaddesi üretimi.

Pb, hava, su ve toprakta taşınımına, soluma ve besinlerle alımında biyolojik sistemlere etki eder. Özellikle beyinde birikerek ani felçlere neden olabilir. Çevrede bulunan kurşun, metal oksitleri ve metal tuzları şeklinde yağmur sularıyla karışarak çevremize önemli miktarlarda yayılmaktadır.

Kurşun madenleri ve metal endüstriler, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayi atık sularında da yüksek derişimlerde Pb kirliliği ile karşılaşılır [37].

2.3.2. Krom (Cr) metali

Krom (Cr), deri, boya, cam, seramik, elik, asit gibi sanayide ve kimya da birçok alanlarında kullanılmakta ve bitki metabolizması için gerekli olmayan metabolizmaya dahil olduğunda zararlı etki gösteren ağır metallerden biridir.

Krom (Cr) etkisine neden olan bitkilerde, strese neden olarak zarar görmesine sebep olur. Kroma maruz kalan bitkilerde, yapı ve organlarda değişiklikler, büyüme ve gelişmenin engellenmesi, kökler aracılığıyla besin ve su temin mekanizmasının bozulmasının yanı sıra, fotosentez mekanizmasının ve enzim aktivitesinin de bozulması gibi değişiklikler araştırmacılar tarafından bildirilmiştir [35].

2.3.3. Kadmiyum (Cd) metali

Kadmiyum; evresel sistemde ve içerisinde yaşıyan canlılarda sürekli birikim eğilimi gösteren, toksik metal olarak sınıflandırılan, zehirli bir metaldir [38].

Cd büyüme ve gelişime etkisi olmamasına rağmen vücuda alındığı zaman, vücut için gerekli olan çinko ve bakır metalleri gibi davranmaktadır [39].

Cd, korozyonu nleme özelliğinden dolayı gemi, boya, elektronik ve sanayi gibi çeşitli alanlarda uygulama alanı bulmaktadır. Biyolojik sresinin uzun olması ve düşük derişimlerde yüksek etki göstermesinden dolayı Pb ve Cr gibi toksik bir metaldir. Suda znme oranı yüksek olan Cd metali, kullanılabilir su rezervlerinin kirlenmesine ve burada yaşıyan canlı nüfusunun azalmasına da sebebiyet verebilmektedir [35].

Kadmiyum, motorlu taşıtların yağlarının yanması nedeniyle oluşıyan toz tanelerinin de çökelmesiyle birlikte bitki ve topraklara geçebilir. Buna ilaveten kontrolsüz gübreleme ve tarım ilacı kullanımı da, atık suların ve arıtma amurlarının tarım arazilerinde kullanılmasına ve kadmiyumun toprak ve su kaynaklarında derişmesine sebebiyet verebilir. Özellikle, tarımsal uygulamada kullanılan fosforlu gübrelerin topraktaki Cd derişimini artırdığı çalışmalar literatürde bulunmaktadır [35].

2.3.4. Ağır metallerin giderim yöntemleri

İnsan vücuduna ve sulu ortamlardaki canlılara ulaşan ağır metallere,,toksik ve kanserojen etkilerinin giderilmesi gereken kirleticiler arasında bulunmaktadır.Toksik kirleticiler endüstriyel, tarımsal ve atıkların yok edilmesi sonucunda meydana çıkmaktadır. Ağır metal kirliliğinin en önemli nedeni endüstriyel atık sulardır. Ağır metal giderimi için birçok yöntem bulunmaktadır.

Kullanılan yöntemler, koagülasyon, filtrasyon, ters ozmos, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleri en yaygın olarak yer almaktadır [40].

- Koagülasyon, topaklanmayı artırıcı bileşenlerin uygun pH’da atık suya eklenmesi ile atık sudaki kolloidal ve/veya askıdaki maddelerle birleşerek flotasyona hazır hale gelmesi işlemini içerir [41].
- Filtrasyon su arıtımda kolloidal haldeki maddelerin gideriminde kullanılan işlemlerdendir. Atık sulardan kaynaklı kirlilikler veya arıtma işlemleri sırasında oluşan kil ve silt taneleri, mikroorganizmalar, kolloid ve çöken maddeler, bitki çürümesiyle oluşan parçacıklar, suyun yumuşatılmasında kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökeltileri gibi yüzeyde partiküllerin uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerdendir [42].
- Ters osmoz, suyun içerisindeki istenmeyen mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu sağlanmasına dönük kullanılan membranla ayırma prosesidir. Atık suyun tekrar kullanılabilmesi için, yüksek kalitede su temini, tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu temin edilmesi ve kirlenme kontrolü amacıyla ters osmoz prosesi kullanılmaktadır [43].
- İyon değişim yöntemi, ortamdaki farklı türdeki iyonlar ile yer değiştirmesi ve metal iyonlarının elektrostatik kuvvetler yardımıyla fonksiyonel grup şeklinde katı yüzeyinde tutulması prensibine dayanmaktadır [44].
- Adsorpsiyon bir maddenin başka maddeleri yüzeyine bağlanarak tutunması olayına denir. Adsorpsiyon çeşitleri; fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonudur.

Adsorpsiyon giderim yöntemi kirlетici parametrelerin uzaklaştırılmasında kullanılan en önemli giderim prosesidir. Çalışmamızda kullandığımız teknik olan adsorpsiyon yönteminde çeşitli adsorbantlar, alümina, silika jel, aktif karbon vb. kullanılmaktadır [47].

Bunların yanı sıra ekonomik olarak uygunluğu ve yüksek ağır metal giderim verimliliği sebebiyle adsorpsiyon yöntemi araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir [45,46]. Ağır metallerin canlılardaki yararlı ve zararlı etkilerini vücuda alınan miktarı sınırlandırmaktadır. Ağır metallerden bazılarının vücutta bulunması yaşamsal görevlerin sürdürülmesi için zorunluken bazılarının az miktarda dahi alınması zararlı etkiye sebep olmaktadır [48].

2.4. Metal Oksitler

Nano boyutlara getirilen metal oksitler, kafes yapısı-hücre parametreleri, elektronik ve optik özelliklerini barındıran yapısal temel özelliklere sahip olmalıdır. Nano boyuttaki parçacıkların boyutunun küçülmesi ile yüzeydeki serbest enerji ve gerilim yükselir. Böylece, boyutla alakalı termodinamik kararlılıktaki değişiklikler, hücre parametrelerinin değişmesine neden olur. Çevresel etkileşimde olan nanoparçacıklar fazla yüzey enerjisine sahip olduklarından kaybolabilmektedir. Nanoçiçeklerin mekanik ve yapısal kararlılıkta olabilmesi için düşük yüzey enerjisine sahip olmaları gerekmektedir.

Bu olgulara sahip TiO_2 , VO_x , Al_2O_3 , MoO_x oksitlerde bulunmaktadır. Nanoçiçeklerin büyüklüğü de Broglie dalga boyundan daha küçük olduğunda elektronlar hapsolarak, elektronların enerji seviyelerinde değişikliğe neden olur ve kuantum etkisinin ortaya çıkmasına sebep olur. Kuantum etkisinden dolayı uyarım seviyelerinde ve optik bant aralığında enerji kayması olmaktadır. Optik ve elektronik özellikler elektron seviyelerinin enerjilerine bağlı olduğu için tanecik boyutunun değişmesi ile ayırmalı nitelik kazanabilirler [49].

2.4.1. Kobalt oksit

Co_3O_4 spinel yapıya sahip bir anti-ferromanyetik 3 boyutlu geçiş metal oksittir. Geçtiğimiz on yılda, nano çubuklar, nano levhalar olmak üzere farklı yapı ve morfolojilere sahip Co_3O_4 malzemelerini sentezlemek için etkili yöntemler tasarlamak ve geliştirmek için fazla çaba gösterilmiştir. Ayrıca, Co_3O_4 mikro ve nanoyapılarının optik, manyetik, alan emisyonu ve elektrokimyasal özellikler gibi benzersiz fiziksel özellikler göstereceği bildirilmektedir. Bildirilen bu özellikler, Co_3O_4 tabanlı yüksek performanslı nano cihazların üretimi için büyük önem taşıdığını göstermektedir.

Bu nedenle, Co_3O_4 mikro ve nano malzemelerin fiziksel özelliklerinin araştırılması ve potansiyel uygulamasının geliştirilmesi önem kazanmaktadır [52].

2.4.2. Çinko oksit

Son on yıldır geniş bant aralıklı TiO_2 , ZnO , CdS vb. gibi yarı iletken kullanarak organik kirletici atıkların bozunması, malzeme bilimcilerin büyük ilgisini çekmiştir. Fotokatalitik için verimli sonuçlar gösteren metal oksitler yarı iletken özellik göstermektedir.

ZnO bant aralığı 3.32 eV enerjisine sahip n-tipi bir yarı iletkendir ve fotokatalitik davranış gösterir. Nanopartiküller, nanoplate, nanotüpler, nanorod, nanoçiçek vb. gibi farklı nanoyapılar olarak sentezlenebilirler.

ZnO nanoyapılar sensör, spintronic, şeffaf elektronik cihazlar ve optoelektronik başta olmak üzere farklı uygulamalarda kullanılabilmektedirler. Malzeme bilimi üzerine alınan araştırmacılar her zaman bant aralığında kırmızıya kayma (red shift) oluşturacak veya bant aralığı içinde farklı etkililer yaratacak kusur durumları yaratmak istemektedir. Bu uygulamalar düşük kuantum verimine veya daha az miktarda iletim bandı ve değerlik bandındaki bulunan boşluklara, elektronlara ve sonuç olarak daha düşük rekombinasyona yol açmıştır. Aktifleştirilmiş polar ZnO yüzeyler bu durumların aşılmasında polar olmayan yüzeylere göre daha avantajlı durumda olabilir dolayısıyla sıradan malzemelere göre daha aktif fotokatalizör özellik gösterebilir. ZnO nanoçiçek, çeşitli yöntemlerle büyütülebilir. Bu yöntemlerin başında elektrodepozisyon, sol jel yöntemi, döndürmeli kaplama, derin kaplama, hidrotermal ince film ve toplu numuneler için yöntem vb gibi yöntemler gelmektedir [53].

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan olan metal oksit nanoçiçek yapıları hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir.

2.4.3. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal sentez yöntemi, heterojen bir kimyasal reaksiyonun uygun çözücü ortamında 1 atm'den yüksek basınçta ve yüksek sıcaklıklarda nanoçiçek üretiminin gerçekleştirilmesi yöntemini kapsar. Şekil 3.2'de hidrotermal yöntemde kullanılan teflon kap ve otoklavlar görülmektedir. Normal şartlarda çözünmeyen bileşenleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için genellikle 100 °C üzerindeki sıcaklık ve 1 atm'den yüksek basınçta, sulu ortamdaki heterojen reaksiyonları içerir.

Bu şartlar uygulanmadığı zaman reaktiflerin çözeltiye kompleks olarak katılmasının zor olduğu hidrotermal durumlarda reaktiflere çok iyi çözünebilir bir mineralleştirici eklenir. Bu yöntemde kristalleşmeyi sağlayan düzenleyiciler, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine doğru materyalin geçişine olanak sağlar [50].

Hidrotermal yöntem için kullanılan teflon kap ve otoklav Şekil 2.3 yer verilmiştir.



Şekil 2.3 Hidrotermal yöntemde kullanılan teflon kap ve otoklav

Hidrotermal yöntemin avantajları şunlardır:

- Yüksek homojeniteye sahip kristal üründe düşük reaksiyon sıcaklığında bile doğrudan üretilebilir,
- Parçacıklar arasındaki kümelenme azalabilir,
- Parçacık boyut dağılımı sınırlı olabilir,
- Homojen bir faz sağlanabilir,
- Parçacığın şekli kontrollü gidebilir,
- Tek tip bileşim üretilebilir ve ürünün saflık derecesi yüksek,
- Tek dağılımlı parçacıklar ve şekil-boyut kontrolü sağlanabilir.

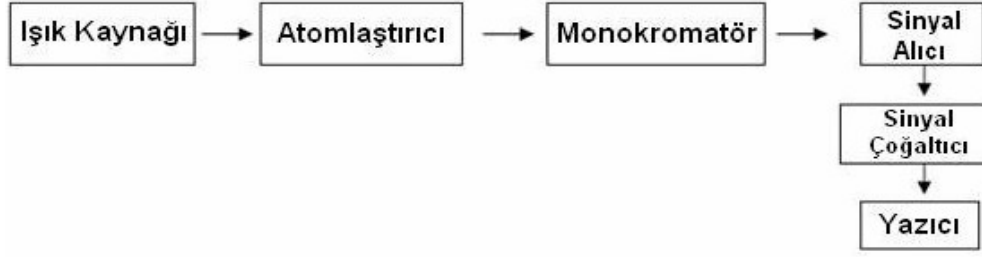
Bunların dışındaki önemli avantajı, konvansiyonel metotlara göre çok daha az zaman gerektirmesi ve hızlı büyüme oranına sahip olmasıdır. Ayrıca, hidrotermal metot, sıvı solüsyonda büyüme tekniğinden meydana gelmektedir [51].

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), yüksek sıcaklıkta gaz halindeki element atomlarının elektromanyetik ışının absorpsiyonunun ölçülmesi temeline dayanmaktadır. AAS ile tayini gerçekleştirilecek element ışın kaynağından gelen elektromanyetik ışın demetinin ışın yoluna önce yüksüz halde sonra buhar haline getirilmesi ile analiz edilmesini içerir (Şekil 2.4).

Işını absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden bir üst veya kararsız olan uyarılmış enerji düzeylerine geçer ve absorpsiyon miktarı, ortamdaki atom sayısına bağlıdır[54].

Atomik absorpsiyon spektrometresi şematik gösterimi Şekil 2.4 yer verilmiştir.



Şekil 2.5 Atomik absorpsiyon spektrometresi şematik gösterimi

AAS, klinik biyoloji, çevre araştırma laboratuvarlarında ve değişmeyen analizlerde analitik laboratuvarlarında kullanılmaktadır.

Gözlenebilme sınırı, numune ortamına ve atomlaştırıcının özelliğine bağlıdır. Burada gözlenebilme sınırı toprak, kaya, sediment gibi çevresel örneklerdeki eser elementlerin tayini için yapılmaktadır [55].

2.5.1. Çalışma için kullanılan AAS'nin analitik performansı ile ilgili terimler

Gözlenebilme sınırı

Analitik bir metodun başarımı ekseriyetle gözlenebilme sınırı ile ölçülmektedir. Gözlenebilme sınırı (Limit of Detection); belirli bir güven seviyesinde tespit edilebilen en küçük analit derişim sınırıdır. Bir analitik ölçümde derişim çok küçük ise görülen aynı değerde sinyal alınır ve gittikçe artan derişim belirli bir değerde tanığa göre önemli bir fark oluşturan bu derişime gözlenebilme sınırı denir [56].

Tayin sınırı

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçek tayinlerde sınır değerini bazen 5 kat veya bazen de 10 kat olarak alınır ki bu değere tayin sınırı (limit of quantitation) adı verilmiştir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilen bir bağıl standart sapma (BSS) sonucudur. Doğru ve güvenilir tayinler için en az LOQ kadar bir derişim kabulü gerekmektedir.

Tayin sınırı (LOQ)

Kullanılan alet ile belirlenebilen minimum derişim değeridir. Gözlenebilme sınırı, boş çözelti ölçümlerinin standart sapmasının 3 katı olarak ($3s$ ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu derişimlere güven oluşturmaz. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı derişimler güvenilir aralıkta kabul edilmiştir ve bu sonuç tayin sınırıdır [56].

Çalışma aralığı

Çalışma aralığı, ölçüm sinyallerinin derişimle doğrusal olarak değıştiğı aralıktır. Genelde sinyal-derişim eğrisi yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapama eğilim göstererek eğimin azalmasına sebep olur. Çalışma aralığı, tayin sınırı (LOQ) ile bükülmenin başladığı noktanın arası olarak kabul edilmiştir.

Standart ekleme metodunun uygulanabilmesinde çalışma grafiğinin doğrusal denklemde olması gerekmektedir [56].

Doğruluk ve kesinlik

Doğruluk, mutlak veya bağıl hata terimleriyle ifade edilen, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtirmektedir. Kesinlik, standart sapma ile verilen ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakın olmasını göstermektedir [56].



3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, Agilent Model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ve bu cihaza takılan Pb, Cd ve Cr oyuk katot lambası ile birlikte kullanılmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalarda, ISOLAB marka ses dalgası–destekli sıvı ekstraksiyonu cihazı, Jeio Tech marka çalkalamalı su banyosu (Jeio Tech- Model: BS-21), Hettich- Zentrifugen marka Universal 320R model santrifüj cihazı, Elga marka Purelab Option-Q model ultra saf su cihazı, Protherm marka kül fırını, OF-02 marka Etüv, Wisemix marka vortex cihazı, Radwag marka (As 60/220 R2 model) analitik hassas terazi ve Bandelin marka ultrasonik su banyosu cihazları kullanılmıştır. Bunların yanı sıra, farklı marka ve ölçülerde manyetik karıştırıcı, damlalık, piset, pipet, beher, mezür, falkon, porselen kroze ve muhtelif cam malzemeler kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar da Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Marka
Standartlar 1000 ppm Certipure	MERCK
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MERCK
Polietilenglikol 4000	MERCK
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MERCK
NaOH	PANREAC QUIMICA SA
Demir(III)sülfat heptahidrat	MERCK
Nitrik Asit %65 EMSURE	MERCK
HCl %37 EMSURE	MERCK
Hidrojen Peroksit %35 EMSURE	MERCK
KH ₂ PO ₄	MERCK
NaOH	PRS
Cd Standart (1000 ppm)	Merck
Cr Standart (1000 ppm)	Merck
Pb Standart (1000 ppm)	Merck

3.2. Çözeltilerin Hazırlanışı

pH 6,0 tamponu

pH'ı 6,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 3,405 g KH_2PO_4 ile 28 mL 0,1 M NaOH karıştırılarak suda çözündü pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp hacmine saf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 6,5 tamponu

pH'ı 6,5 olan tampon çözelti hazırlamak için uygun miktarlarda KH_2PO_4 ile 0.1 M NaOH karıştırılarak suda çözündü pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp hacmine saf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7,0 tamponu

pH'ı 7,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 3,405 g KH_2PO_4 ile 145,5 mL 0.1 M NaOH karıştırılarak suda çözündü pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp hacmine saf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 7,5 tamponu

pH'ı 7,5 olan tampon çözelti hazırlamak için uygun miktarlarda KH_2PO_4 ile 0.1 M NaOH karıştırılarak suda çözündü pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp hacmine saf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır.

pH 8,0 tamponu

pH'ı 8,0 olan tampon çözelti hazırlamak için 3,405 g KH_2PO_4 ile 233,5 mL 0.1 M NaOH karıştırılarak suda çözündü pH metre yardımı ile pH'ı ayarlanıp hacmine saf su ile 500 mL' ye tamamlanmıştır.

0,1 M HNO_3 çözeltisi

%65'lik derişik HNO_3 'ten 6,9 mL alınıp saf su ile 1000 mL'ye hacmine saf su ile tamamlanmıştır.

1 M HNO_3 çözeltisi

%65'lik derişik HNO_3 'ten 69 mL alınıp saf su ile 1000 mL'ye hacmine saf su ile tamamlanmıştır.

2 M HNO_3 çözeltisi

%65'lik derişik HNO_3 'ten 138 mL alınıp saf su ile 1000 mL'ye hacmine saf su ile tamamlanmıştır.

3 M HNO₃ çözeltisi

%65'lik derişik HNO₃' ten 207 mL alınıp saf su ile 1000 mL'ye hacmine saf su ile tamamlanmıştır.

1 M HCl çözeltisi

%37'lik derişik HCl' den 83 mL alınıp saf su ile 1000 mL'ye hacmine saf su ile tamamlanmıştır.

3.3. Metal Standartlarının Hazırlanması

Stok Standart Hazırlanışı

100 mL balon jojeye 1000 ppm standart çözeltinden 5 mL alınıp hacmine saf su ile tamamlanır.

0,01 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 10 µL alınır, 50 mL'lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

0,025 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 25 µL alınır, 50 mL'lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

0,05 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 50 µL alınır, 50 mL'lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

0,1 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 100,0 µL alınır, 50 mL'lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

0,25 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 250 µL alınır, 50 mL'lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

0,5 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 500 µL alınır, 50 mL’lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

1 pm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 1000 µL alınır, 50 mL’lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

2 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 2000 µL alınır, 50 mL’lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

3 ppm Standart Hazırlanışı

Stok standart çözeltisinden 3000 µL alınır, 50 mL’lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

5 ppm Standart Hazırlanışı

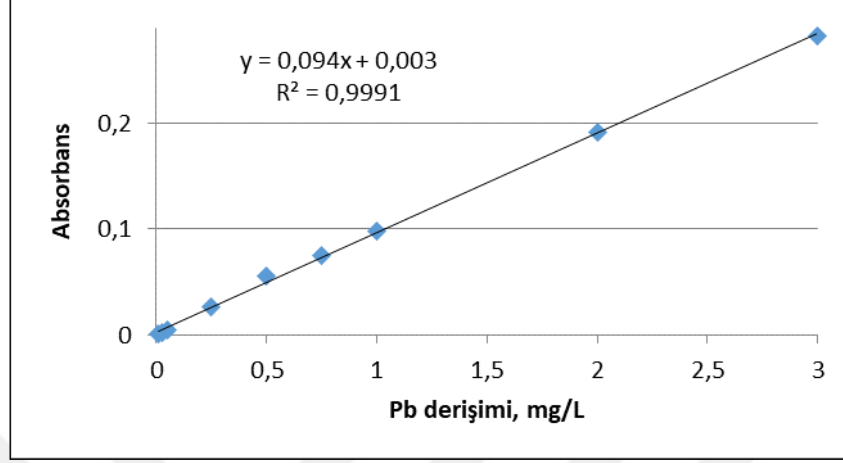
Stok standart çözeltisinden 5000 µL alınır, 50 mL’lik balon jojeye aktarılır. Hacmine saf su ile tamamlanır.

Yukarıda anlatıldığı şartlarda hazırlanan standart çözeltiler ile elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.11-13 arasında, FAAS’de analizi yapılan elementler ile ilgili cihaz parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Analizi yapılan elementler için cihaz parametreleri

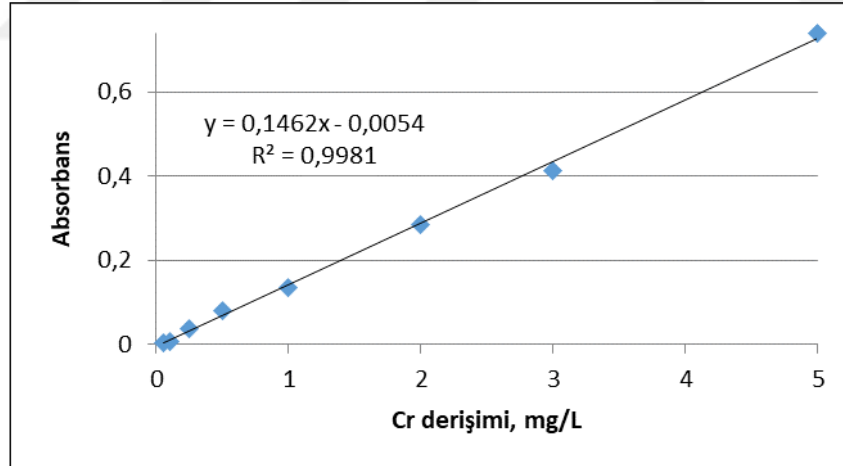
FAAS parametreleri	Pb ²⁺	Cr ⁶⁺	Cd ²⁺
Dalga Boyu, nm	283,3	357,9	326,1
Yarık genişliği, nm	0,5	0,2	0,5
Lamba akımı, mA	10,0	7,0	4,0
Nitröz oksit akış hızı, L/dk	-	10,00	-
Hava akış hızı, L/dk	13,50	-	13,50
Asetilen Akış hızı, L/dk	2,00	6,80	2,00

Pb metalinin, 0,01- 0,025- 0,05- 0,100- 0,250- 0,500- 1- 3 ve 5 ppm'lik konsantrasyonundaki standart çözeltilerine karşı, absorbans değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.1'de yer verilmiştir.



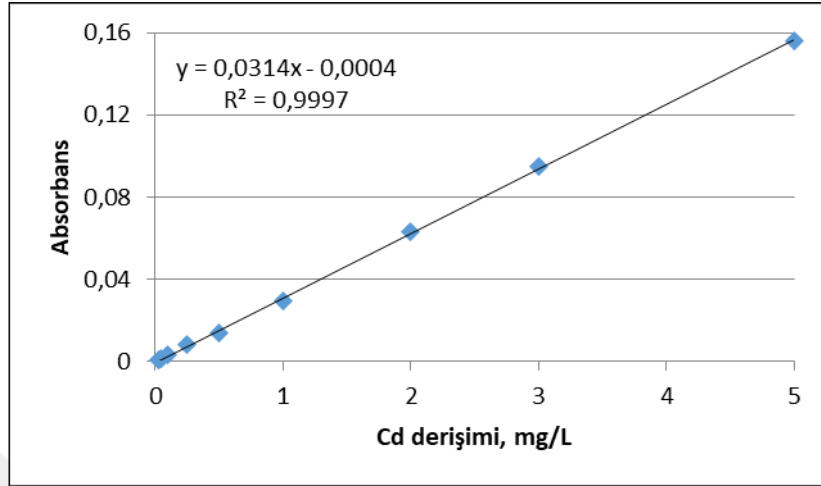
Şekil 3.1 Pb kalibrasyon grafiği

Cr metalinin, 0,01- 0,025- 0,05- 0,100- 0,250- 0,500- 1- 3 ve 5 ppm'lik konsantrasyonundaki standart çözeltilerine karşı, absorbans değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.2'de yer verilmiştir.



Şekil 3.2 Cr kalibrasyon grafiği

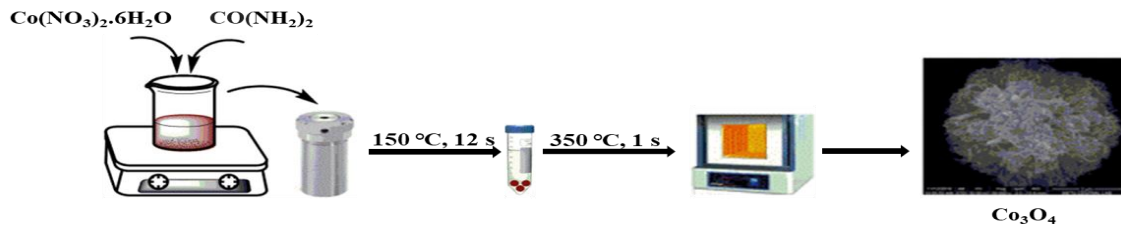
Cd metalinin, 0,01- 0,025- 0,05- 0,100- 0,250- 0,500- 1- 3 ve 5 ppm'lik konsantrasyonundaki standart çözeltilerine karşı, absorbans değerlerinin yer aldığı kalibrasyon grafiği Şekil 3.3'de yer verilmiştir.



Şekil 3.3 Cd kalibrasyon grafiği

3.4. Kobalt (II, III) Oksit (Co₃O₄) Nanoçiçek Yapısının Sentezi

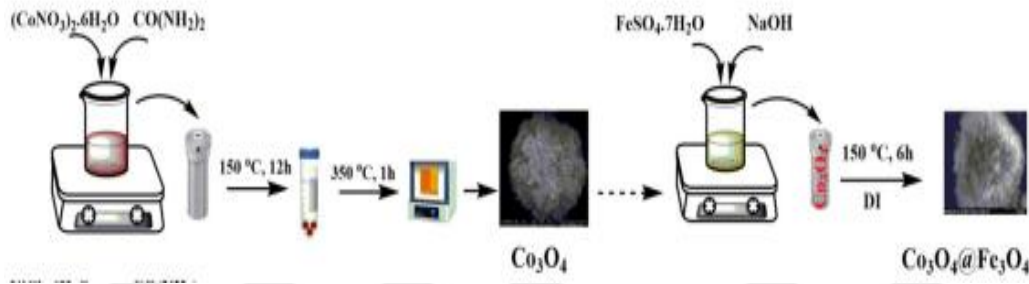
Co₃O₄ nanoçiçek yapıları, laboratuvar şartlarında hidrotermal üretim yöntemi ile sentezlenmiştir. 9,7 g kobalt nitrat heksahidrat (Co(NO₃)₂.6H₂O) ve 0,5 g üre CO(NH₂)₂, 1 saat boyunca kuvvetli karıştırma altında deiyonize su (35 mL) içerisinde çözüldü. Bu çözelti, teflon otoklav içine aktarıldı ve 160 °C'de 12 saat etüvde bekletildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlendi. Katı faz deiyonize su ve etanol ile birçok kez yıkandı ve 60°C' de 24 saat etüvde kurutuldu. Elde edilen Co₃O₄ kül fırınında 140°C'den 300 °C'ye kadar 2°C/dk ile arttırıldı ve 300 °C'de 1 saat bekletilerek kalsine edildi (Şekil 3.4) [15]. Co₃O₄ nanoçiçek yapısının sentezi, şematik gösterimi ve deney basamaklarına Şekil 3.4'de yer verilmiştir.



Şekil 3.4 Co₃O₄ nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi

3.5. Manyetik Özellik Kazandırılmış Kobalt (II, III) Oksit (Co₃O₄@Fe₃O₄) Sentezi

Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek yapıları, laboratuvar şartlarında hidrotermal üretim yöntemi ile sentezlendi. 0,656 g demir(II)sülfat heptahidrat (FeSO₄.7H₂O) ve 3,2 g NaOH, 15 dakika boyunca karıştırma altında deiyonize su (40 mL) içerisinde çözündü. Aynı bir beherde 0,4 g Co₃O₄ 10 dakika boyunca kuvvetli karıştırma altında deiyonize su (25 mL) içerisinde çözündü. Co₃O₄ karışımı ilk karışım üzerine yavaş yavaş ilave edilerek 5 dakika karıştırıldı. Bu çözelti, teflon otoklav içine aktarıldı ve 150 °C’de 6 saat etüvde bekletildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlenerek ayrıldı. Katı faz deiyonize su ve etanol ile birçok kez yıkandı ve 80 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu (Şekil 3.5) [57]. Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek yapısının sentezi, şematik gösterimi ve deney basamaklarına Şekil 3.5’de yer verilmiştir.

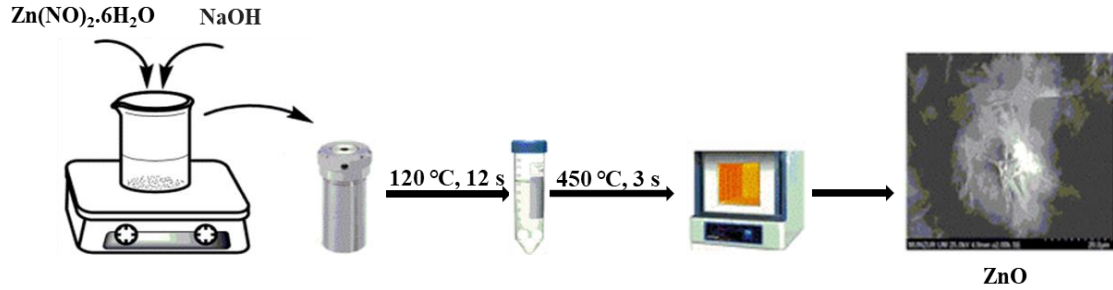


Şekil 3.5 Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi

3.6. Çinko Oksit (ZnO) Nanoçiçeklerin Sentezi

ZnO nanoçiçekleri, hidrotermal üretim yöntemi ile laboratuvar şartlarında sentezlendi. Etilen glikol: etanol: su (7:7:10; h:h:h) karışımına 0,52 g Zn(NO₂)₂.6H₂O eklenip manyetik karıştırıcıda çözülmesi sağlandı. 0,8 g NaOH yavaşça eklenip 1 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım 100 mL kapasiteli teflon astarlı paslanmaz çelik otoklava aktarıldı. Etüvde 120 °C’de 12 saat bekletildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlenerek ayrıldı. Katı faz deiyonize su ve etanol ile birkaç kez yıkandı ve 80 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

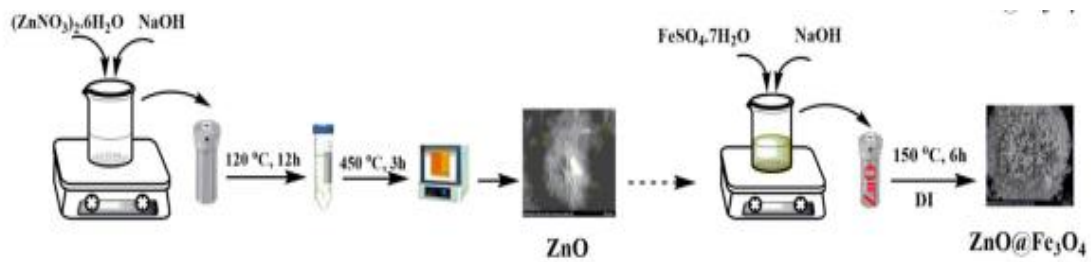
Kuruyan ZnO'e, 450 °C'de 3 saat tavlama işlemi uygulandı (Şekil 3.6) [58]. ZnO nanoçiçek yapısının sentezi, şematik gösterimi ve deney basamaklarına Şekil 3.6'de yer verilmiştir.



Şekil 3.6 ZnO nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi

3.7. Manyetik Özellik Kazandırılmış Çinko Oksit ($\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$) Sentezi

Manyetik $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekleri, laboratuvar şartlarında hidrotermal üretim yöntemi ile sentezlendi. 0,656 g demir(II)sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ve 3,2 g NaOH, 15 dakika boyunca karıştırma altında deiyonize su (40 mL) içerisinde çözündü. Aynı bir beherde 0,4 g ZnO 10 dakika boyunca kuvvetli karıştırma altında deiyonize su (25 mL) içerisinde çözündü. Karışım çinko oksit karışımı ilk karışım üzerine yavaş yavaş ilave edilerek 5 dakika karıştırıldı. Bu çözelti, teflon otoklav içine aktarılıp, kapatıldı ve 150 °C'de 6 saat tutuldu. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, elde edilen çökelti santrifüjlendi. Katı faz deiyonize su ve etanol ile birçok kez yıkandı ve 80 °C.'de 24 saat etüvde kurutuldu (Şekil 3.7) [57]. $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek yapısının sentezi, şematik gösterimi ve deney basamaklarına Şekil 3.'de yer verilmiştir.



Şekil 3.7 $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerin oluşumunun şematik gösterimi

3.8. Adsorbsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu

3.8.1. Elüent miktarı taraması

50 mL'lik 4 falcon içinde; 50 mg seçilen nanoçiçek, 10 mL ultra saf su, 0,25 mL (50 ppm) seçilen metal iyonu çözeltisi ve 1 mL, pH 6 tamponundan eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı 6'ya ayarlandı. Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlandı. Ardından numuneler 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrıldı ve ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza ise sırasıyla ayrı ayrı 0,1-1-3 M'luk HNO_3 asit çözeltilerinden ve 1 M'luk HCl asitten 5 mL eklendi. Numuneler önce 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu ve ardından 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı ve sıvı fazı birbirinden ayırıp ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi AAS'de analiz edildi. Bu deney basamakları sırasıyla $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$, $\text{CoO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek yapıları için ve Pb^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} metal iyonu çözeltileri için gerçekleştirildi.

3.8.2. pH taraması

50 mg nanoçiçek, 10 mL ultra saf su su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve sırasıyla ayrı ayrı 1 mL, pH 4; 5; 6; 6,5; 7; 7,5 ve 8 tamponlarından eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı eklenen tamponların pH'ına ayarlandı. Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlandı. 10 dk ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dk santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklendi. Elüent miktarındaki gibi santrifüjlenerek FAAS'de okuma için hazırlandı.

3.8.3. Nanoçiçek miktarı taraması

50-100-150 ve 200 mg nanoçiçek, 10 mL ultra saf su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve 1 mL, optimum pH değerine sahip tampondan eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı optimum pH'a ayarlandı.

Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlandı. 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı.

Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklendi ve aynı şartlarda santrifüjlenerek FAAS'de okuma için hazırlandı.

3.8.4. Örnek çözelti hacmi taraması

ZnO@Fe₃O₄, CoO@Fe₃O₄ nanoçiçek'in optimum madde miktarı, 5-10-20-30 mL ultra saf su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve 1 mL optimum pH tamponundan eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı optimum pH'a ayarlandı. 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklendi ve aynı şartlarda santrifüjlenerek FAAS'de Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ metal iyonlarının tayini için hazırlandı.

3.8.5. Adsorplama süresi

50 mL'lik 4 falcon içinde; optimum madde miktarı kadar nanoçiçek, optimum miktarda ultra saf su, 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi ve 1 mL optimum pH tamponundan eklenir. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı optimum pH'a ayarlanır. Sırasıyla ayrı ayrı 5-10-30-60 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklanır. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından eklendi ve aynı şartlarda santrifüjlenerek FAAS'de Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ metal iyonu çözeltileri için okuma gerçekleştirildi.

3.8.6. Tekrarlanabilirlik

Süre optimizasyonu basamağında en son kalan katı faz ultra saf su ile bir kaç kez yıkandı ve tüm optimum şartlar uygulanarak süzüntüler FAAS'de analiz edildi. Nanoçiçeklere ait optimum koşullar Çizelge 4.1'de ve nanoçiçeklere uygulanan tekrarlanabilirlik sonuçları ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.

3.8.7. Gerçek numunelerde ağır metal analizi

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 kontrol edildi ve nanoçiçeklerle zenginleştirme işlemi yapılarak Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ metal iyonlarının zenginleştirme faktörleri de hesaplandı.

Ispanak ve elma yaprağında ağır metal analizi

0,5 g ıspanak ve elma yaprağı standart referans maddeden tartıldı ve üzerine 5 mL $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1, h/h) karışımı ile çalkalayıcılı su banyosunda 50 °C’de 3 saat ekstrakte edilerek çözünürleştirme işlemi yapıldı. Ardından numuneler 20 dk 9000 rpm’de santrifüjlendi ve sıvı faz 80 °C’de tam kuruluğa kadar buharlaştırıldı.

Deniz suyunda ağır metal analizi

4,5 mL standart deniz suyu ve 0,5 mL HNO_3 çözeltisi 1 saat deney tüplerinin ağzı açık bir şekilde 50 °C’de ekstrakte edilir. Ardından numuneler 20 dk 9000 rpm’de santrifüjlendi ve sıvı faz 80 °C’de tam kuruluğa kadar buharlaştırıldı.





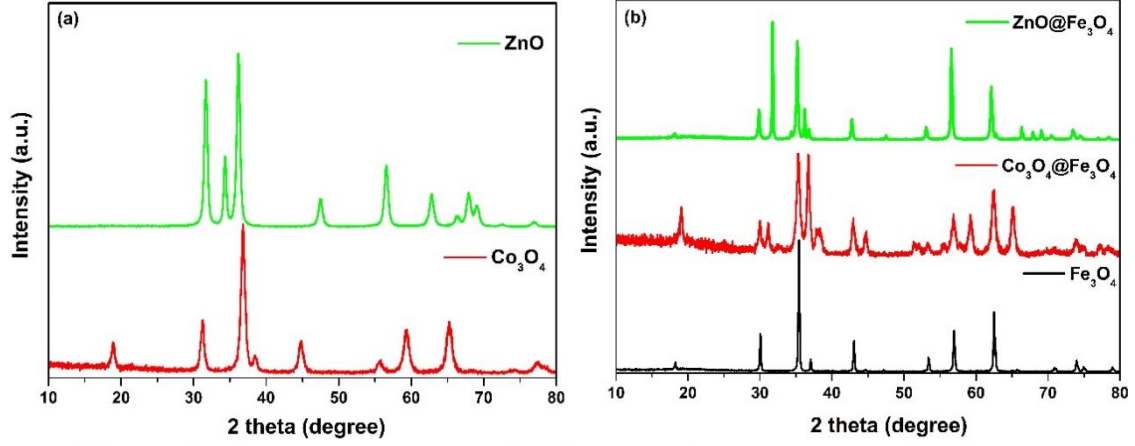
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Nanoçiçek Yapıların Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. Manyetik nanoçiçeklerin XRD özellikleri

Şekil 4.1'de ZnO, Co₃O₄, Fe₃O₄, ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ 'ün XRD sonuçları sunulmuştur. ZnO nanoçiçeklerinin XRD grafikleri mavi çizgilerle çizilmiştir. Şekil 4.1'de görünen 31,8; 34,5; 36,3; 47,8; 56,7; 63,0; 66,7; 68,1 ve 69,2 derecedeki kırınım zirveleri ZnO yapılarına ait (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) ve (2 0 1) yönelimli kristal yönlendirmelerine karşılık gelmektedir [39,40]. Şekil 4.1(a)'daki Co₃O₄ nanoçiçeklerine ait XRD kırınım çizgileri kırmızı ile çizilmiştir. Co₃O₄ nanoçiçeklerine ait XRD'de 77,3; 65,2; 59,4; 55,6; 44,8; 38,5; 36,8; 31,3 ve 19,0 derecedeki tepe noktaları gözükmemektedir. Bunlar Co₃O₄ nanoçiçeklerine ait (4 4 0), (5 1 1), (4 2 2), (4 0 0), (2 2 2), (3 1 1), (2 2 0) ve (1 1 1) oryantasyonlu fcc kristal yapıdaki oluşumuna karşılık geldiği anlaşılmaktadır [35,41]. XRD deseninde belirgin tepelerin varlığı nanoçiçeklerin iyi derecede kristalize olduğuna işaret eder. Şekil 4.1(b)'deki Fe₃O₄ XRD deseni şekilde siyah çizgilerle belirlenmiştir ve kırınım tepe noktaları şekilde şu şekildedir: 18,3; 30,4; 35,6; 37,1; 43,3; 53,4; 57,3; 62,8; 70,9; 74,1; 74,98 ve 78,9 derecededir. Bu tür tepe noktaları (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (6 2 0), (5 3 3), (6 2 2) ve (4 4 4) oryantasyonlu fcc kristal yapıya işaret etmektedir. ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ XRD desenleri ZnO, Co₃O₄ nanoçiçeklerinin ilişkili olduğu görülmektedir ve içerisinde Fe₃O₄ yapılara ait desenleri de barındırmaktadır. Fe₃O₄ katkılanmasından sonra XRD'deki pik yoğunluklarında belirgin bir azalma gözlenmemektedir. XRD nanoçiçeklerin tepe noktaları şekilde etiketlidir, her bir tepe noktası içerik ile uyumludur ve herhangi bir kirliliğe yönelik harici tepe noktasına rastlanmamıştır. Bu durum nanoçiçeklerin yüksek saflığa sahiptir olduğunu göstermektedir.

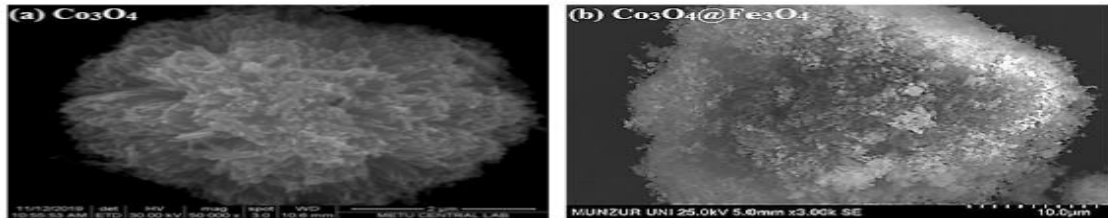
ZnO, Co_3O_4 , Fe_3O_4 , $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin XRD desenleri ait görünümleri Şekil 4.1 yer verilmiştir.



Şekil 4.1 ZnO, Co_3O_4 nanoçiçeklerinin (a), Fe_3O_4 , $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin (b) XRD desenleri

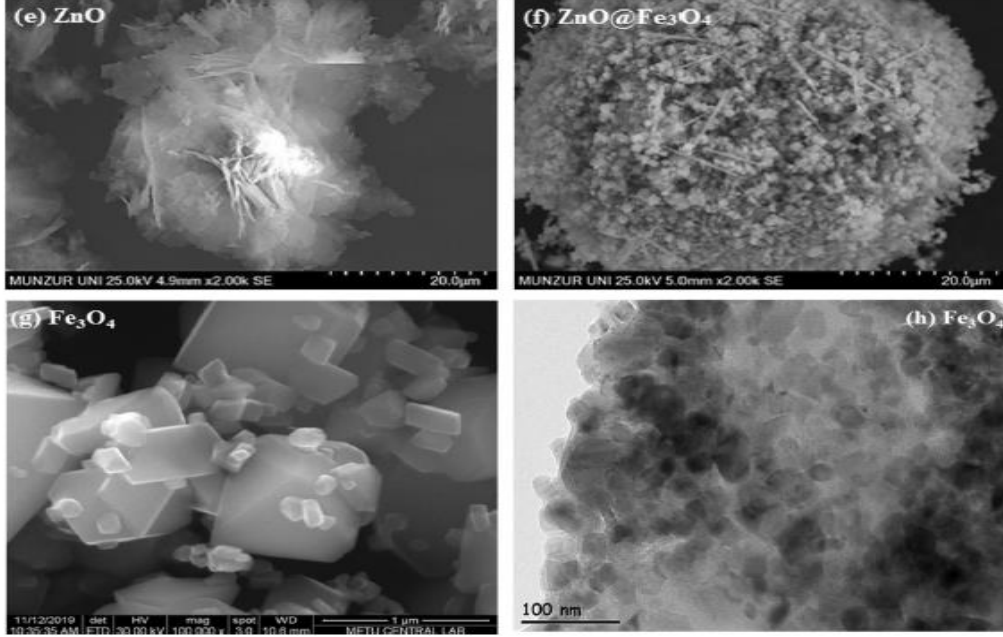
4.1.2. Manyetik nanoçiçeklerinin SEM görüntüleri ve EDX analizi

Şekil 4.2’de Co_3O_4 (a), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) ve Şekil 4.3’te ZnO (e), $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ (f), Fe_3O_4 (g) ve Fe_3O_4 (h) SEM görüntüleri gösterilmektedir. Termal yöntemle elde edilen nanoçiçeklerin SEM ve EDX yöntemleri ile incelenmiştir. Co_3O_4 nanoçiçeklerine ait SEM görüntüsünde görülebileceği üzere Co_3O_4 nanoçiçeklerine mikro çiçek yapılarından ve bunların temel olarak nanoşerit benzeri yapıların bir araya gelmesinden oluştuğu belirlenmiştir. Mikro çiçeklerin gözenekli yapısı Şekil 4.2’de de SEM görüntülerinden görülebilmektedir. Co_3O_4 yapıları Fe_3O_4 içeren yapılar ile katkıladığımızda Co_3O_4 yapıların göreceli olarak değiştiği, yani katkılamaadan sonra Co_3O_4 yapılarda gözeneklerin Fe_3O_4 ile dolduğu görülebilmektedir. Co_3O_4 yapıları dolduran Fe_3O_4 nanoçiçekleri 100 nm’den küçüktür ve Co_3O_4 yapıları oluşturan nanoşeritler arasındaki boşluklarda biriktiği görülmektedir.

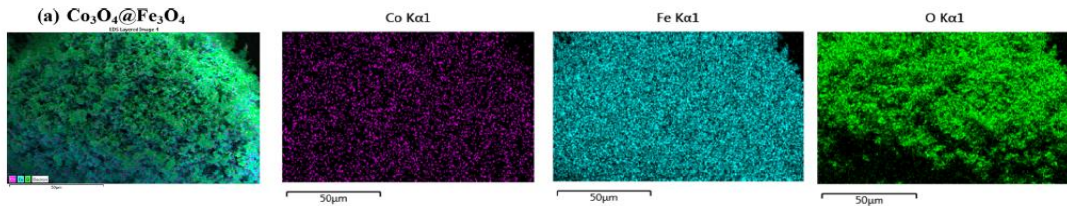


Şekil 4.2 SEM görüntüsü Co_3O_4 (a), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b)

ZnO nanoçiçeklerinin SEM görüntüsü ve Şekil 4.3 (e)'de sunulmuştur. Şekilden ZnO nanoçiçeklerinin nanopul benzeri yapılardan oluştuğu ve bir araya geldiğinde çiçeksi görünüm kazandığı görülmektedir. Şekil 4.3 (f) Fe_3O_4 katkılı ZnO nanoçiçeklerinin katkılanması ile nanoçiçeklerin şeklinin değiştiği ve katkılama ile ZnO çiçek benzeri yapıları oluşturan boşlukların Fe_3O_4 nanoçiçekler tarafından doldurulmuş olduğu sonucuna varılmıştır.

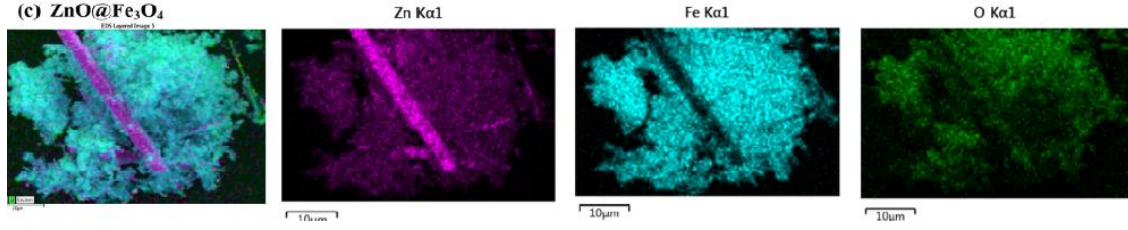


Şekil 4.3 SEM nanoçiçek, ZnO(e), ZnO@Fe₃O₄(f), Fe₃O₄(g) ve Fe₃O₄(h)
 Şekil 4.4 ve 4.5'te Fe₃O₄, ZnO, Co₃O₄, ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçeklerini için EDX haritalama görüntüleri verilmiştir. Şekiller incelendiğinde kompozit yapıdaki nanoçiçeklerinin başarılı bir şekilde katkılındığını ve Fe₃O₄ katkılanmasıyla gözenekleri doldurduğu gözlenmiştir. Böylece, mikroyapıların gözenek formu ve yapısının tamamen değişmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.4'de Co₃O₄@Fe₃O₄'e ait elemental haritalaması yer verilmiştir ve Fe, Co ve O elementlerinin mikrokompzitin içerisine homojen ve dağınık şekilde yer aldığı,

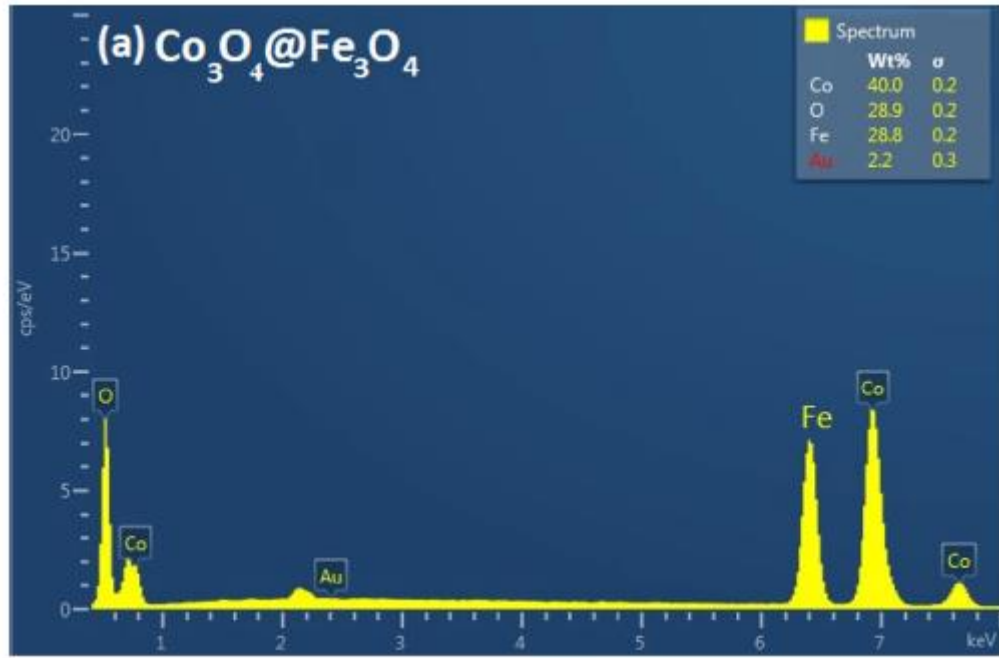


Şekil 4.4 EDX kullanılarak Co₃O₄@Fe₃O₄, nanoçiçeklerinin elementel haritalanması

Şekil 4.5'te ise $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 'e ait elemental haritalamada yer verilmiştir ve Zn, Fe ve O mikrokompzitin içerisine homojen ve dağıntık şekilde yer aldığı gözlenmiştir.

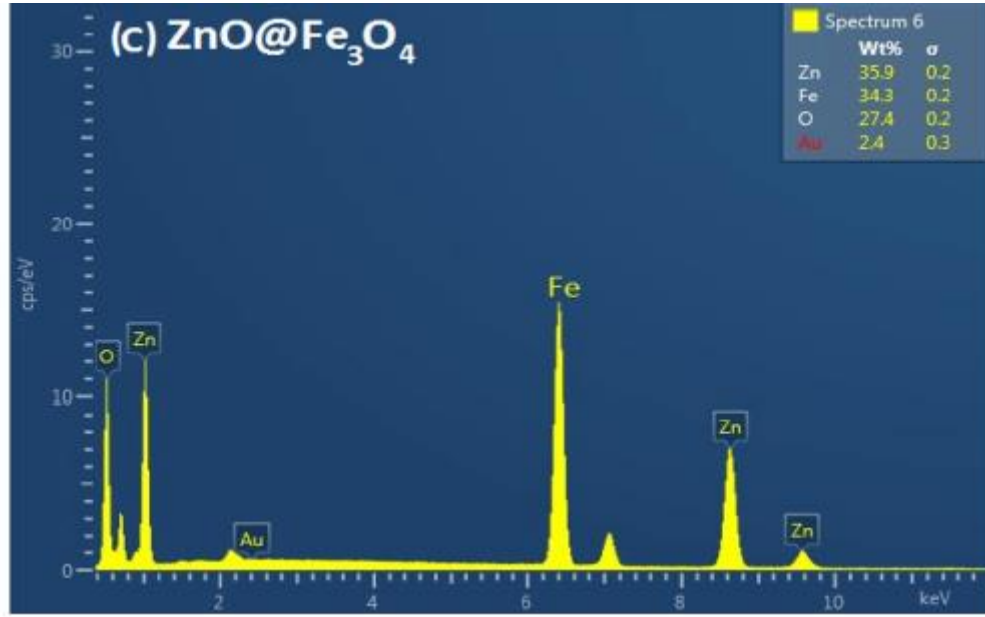


Şekil 4.5 EDX kullanılarak $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin elemental haritalanması
Şekil 4.6 ve 4.7'de sırasıyla $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ EDX spektrumları verilmiştir. Şekil 4.6'da $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ mikro yapılarına ait Co, Fe ve O pikleri görülmüştür.



Şekil 4.6 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin EDX sonuçları

Şekil 4.7’de sırasıyla ZnO@Fe₃O₄’ün EDX spektrumları yer verilmiştir. Şekil 4.7’de ise ZnO@Fe₃O₄ mikro yapılara ait Zn, Fe ve O pikleri görülmüştür.

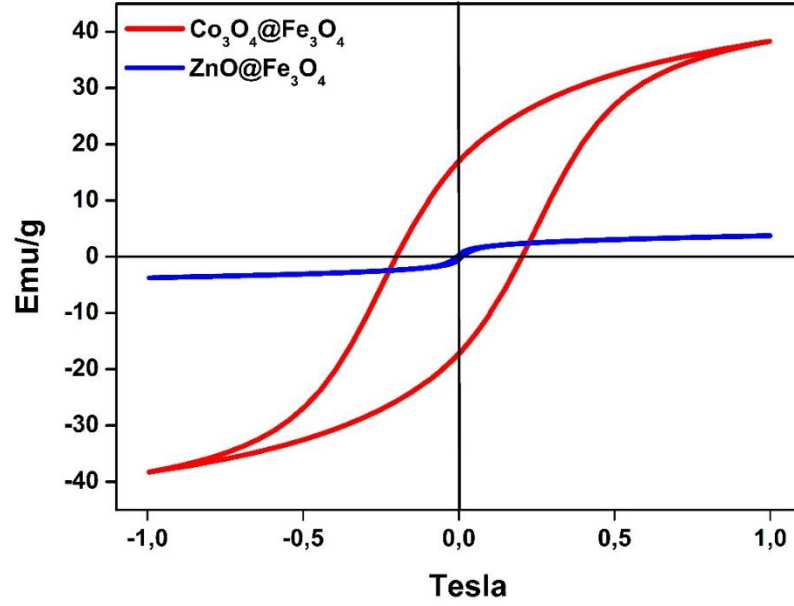


Şekil 4.7 ZnO@Fe₃O₄ (c) nanoçiçeklerinin EDX sonuçları

4.1.3. VSM analizi

Manyetik Fe₃O₄ katkılı Co₃O₄ doygunluk değerleri 38,3 emu/g bulunurken, Fe₃O₄ katkılı ZnO mikrokompozitleri için bu değer 3,74 emu/g olarak belirlenmiştir. Histerezis eğriler, kompozit nanoçiçeklerinin ferromanyetik özellik gösterdiğini gösterir. Co₃O₄@Fe₃O₄ yapısına bakıldığında mikrokompozitin histerezisi sistemin katyon difüzyonuna maruz kaldığı anlaşılmaktadır, yani kobalt iyonları manyetite yayılmıştır. Co’ın ferromanyetik özellik gösterdiği bilinmektedir [14-16, 57]. Öte yandan, ZnO’nun kendisinde önemli bir manyetik özellik olmamasıyla birlikte nanoçiçeklerinin Fe₃O₄ ile katkılanmasından sonra ferromanyetik özellik kazanması muhtemeldir. Fe₃O₄’in katkılanması ile birlikte üretilmiş olan nanoçiçeklerin manyetik özellik kazanması muhtemeldir.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin manyetik histerezis eğrileri (VSM) kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.8’de VSM döngüleri yer verilmiştir.



Şekil 4.8 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinin histerezis döngüleri

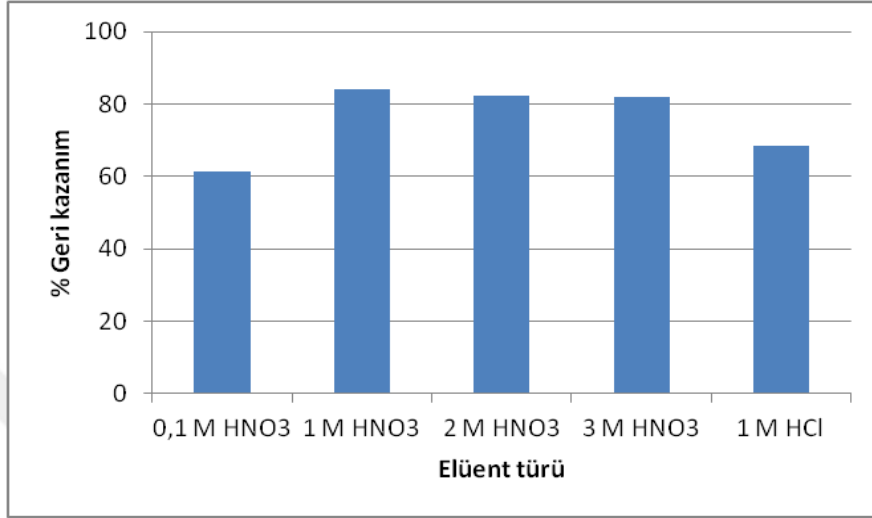
4.2. Nanoçiçeklerle Adsorpsiyon Çalışmaları Bulguları

Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+} ağır metalleri için nanoçiçeklerle ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$) yapılan optimizasyon çalışmalarında; elüsyon türü taraması, pH, adsorban miktarı, başlangıç numune hacmi, ekstraksiyon süresi ve tekrarlanabilirlik parametreleri denenerek elde edilmiş olup Şekil 4.9-Şekil 4.38 arasında gösterilmiştir.

4.2.1. Elüsyon türü taraması

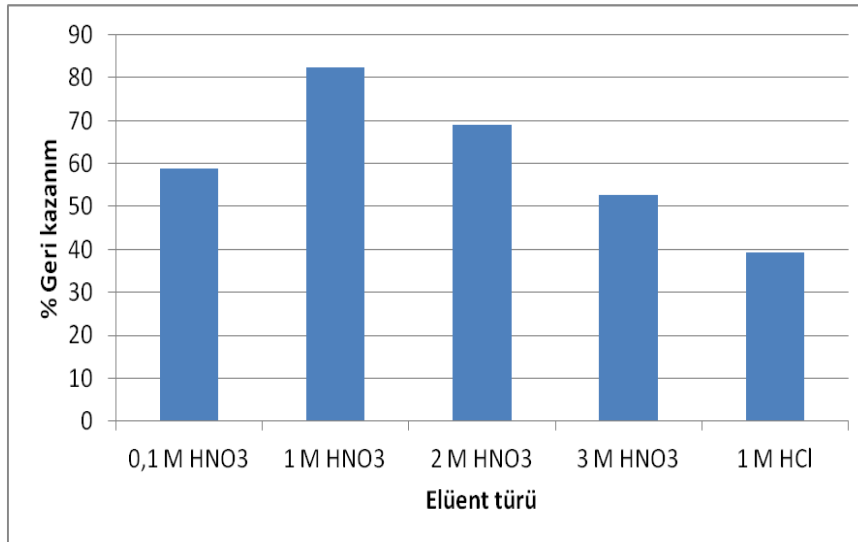
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeklerinde Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+} ağır metal iyonları için elüent türü taramasında sırasıyla 0,1 M, 1 M, 2 M, 3M HNO_3 ve 1 M HCl çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9-Şekil 4.14 arasında verilmiştir.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak Pb^{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 4.9'da yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metali için en iyi geri kazanım yüzdesi 1 M HNO_3 çözeltisinde % 84,1 olarak bulunmuştur.



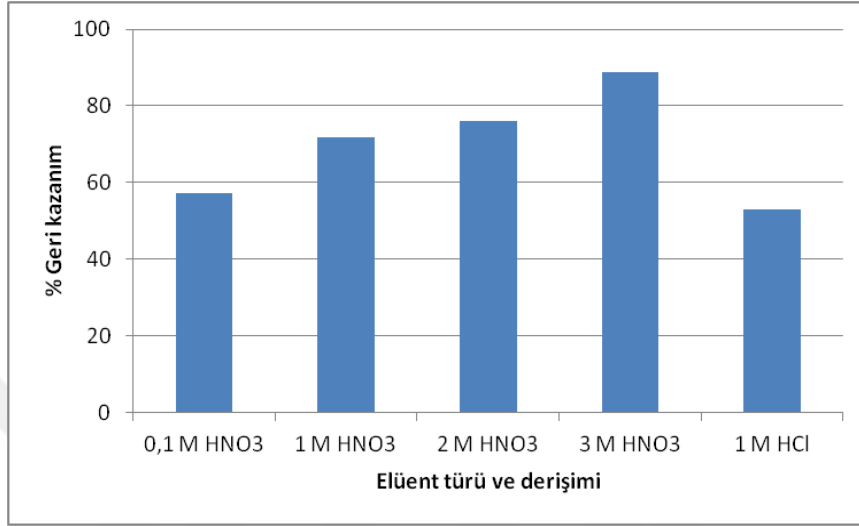
Şekil 4.9 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb Metali Elüent Türü Taraması

$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak Pb^{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 4.10'da yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metali için yapılan elüsyon taramasında 1 M HNO_3 ile en iyi geri kazanım yüzdesi % 82,4 olarak belirlenmiştir.



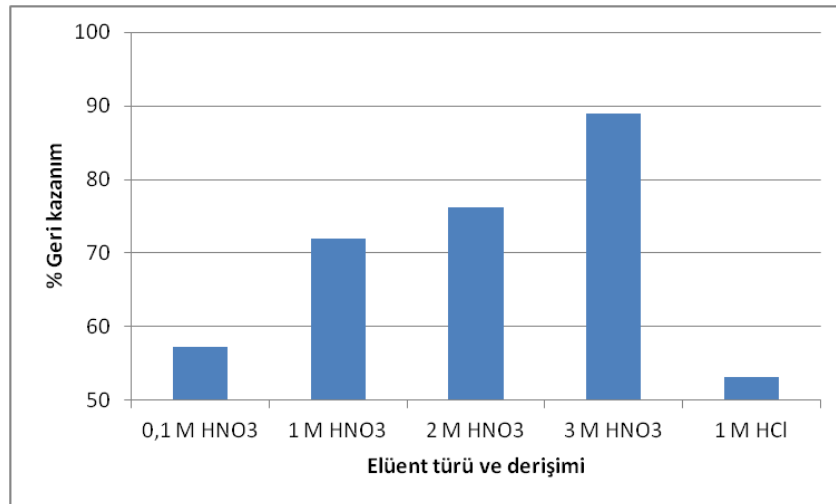
Şekil 4.10 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali için elüsyon türü taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak Cr^{6+} 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 4.11'de verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cr^{6+} metali için 3M HNO_3 ile en iyi geri kazanım yüzdesi elde edilmiş olup % 88,9 olarak tespit edilmiştir.



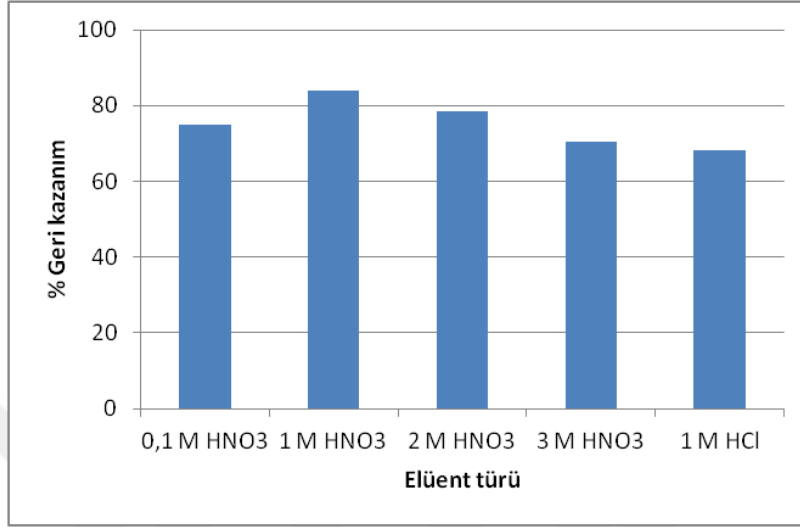
Şekil 4.11 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali elüent türü taraması

$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak Cr^{6+} 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 4.12'de yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cr^{6+} metali için 1 M HNO_3 elüsyon çözeltilisinde en iyi geri kazanım yüzdesi % 75,4 olarak belirlenmiştir.



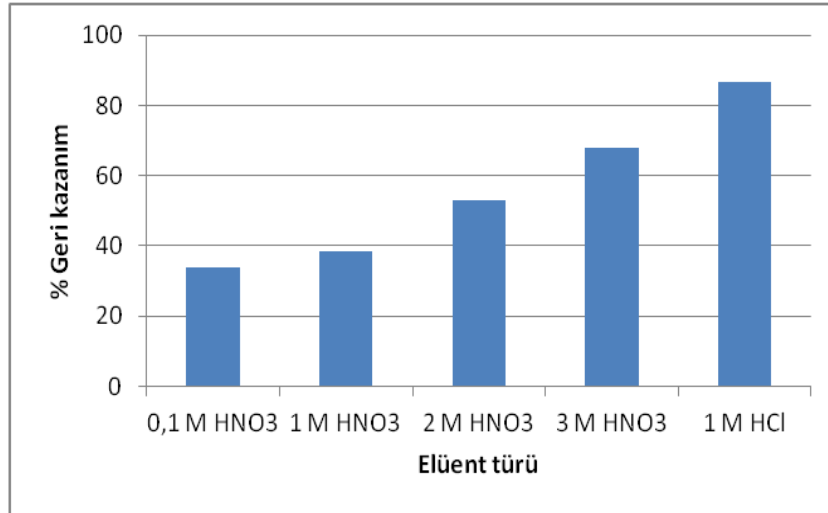
Şekil 4.12 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali elüent türü taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak 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 4.13'de yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali ağır metali için en iyi geri kazanım 1 M HNO_3 ile % 84,1 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali elüent türü taraması

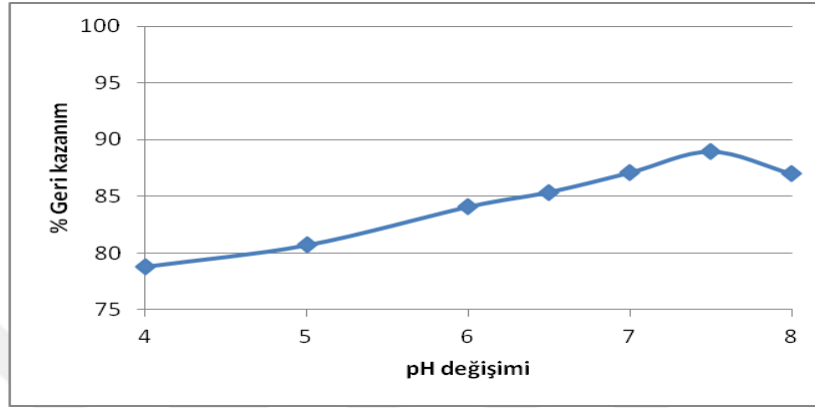
$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak Cd^{2+} metal iyonları için, 0,1-1-2-3 M'lık HNO_3 ve 1 M'lık HCl asit çözeltilerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.14'de yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için elüent türü taramasında 1 M HCl ile en iyi geri kazanım yüzdesi % 86,8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali elüent türü taraması

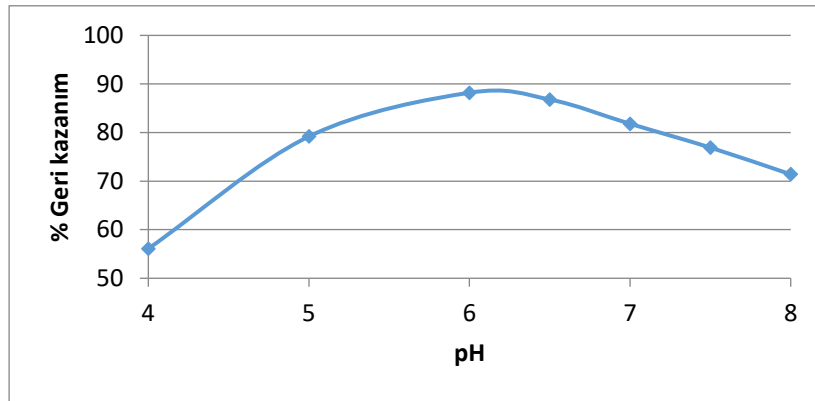
4.2.2. pH taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekleri için Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+} 'un en fazla geri kazanımının olduğu ortam koşullarını belirlemekte kullanılan pH parametresi ağır metal gideriminde önemli koşullardan biridir. pH 4-8 aralığında yapılmış olan çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 4.15-Şekil 4.20 arasında verilmiştir.



Şekil 4.15 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali pH taraması

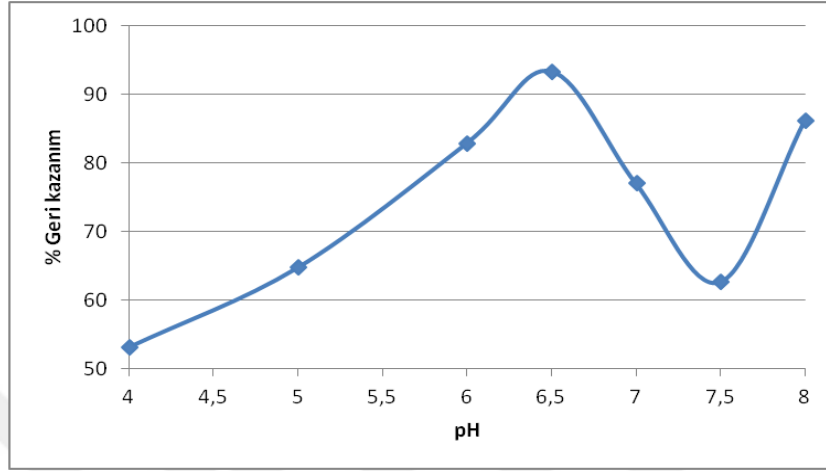
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak pH optimizasyon basamağında; Pb^{2+} metal iyonları için 4-5-6-6,5-7-7,5-8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiğı Şekil 4.15'te yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metali için pH taraması 4-8 pH aralığında çalışılmıştır. En iyi geri kazanım yüzdesi pH 7,5'ta % 88,95 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.16 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali için pH taraması

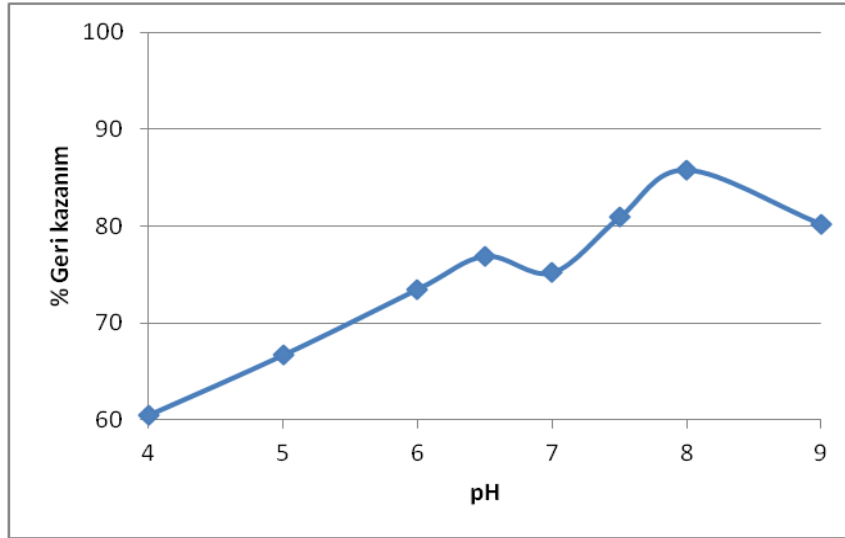
$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak pH optimizasyon basamağında; Pb^{2+} metal iyonları için 4-5-6-6,5-7-7,5-8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiğı Şekil 4.16'da yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metali için 4-8 pH aralığında tarama yapılmıştır. En iyi geri kazanım yüzdesi pH 6'da % 88,2 olarak bulunmuştur.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak pH optimizasyon basamağında; Cr^{6+} metal iyonları için 4-5-6-6,5-7-7,5-8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiğı Şekil 4.17’de yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cr^{6+} metali için pH taraması yapıldığında en iyi geri kazanımın pH 6,5’ta % 93,4 olarak bulunmuştur.



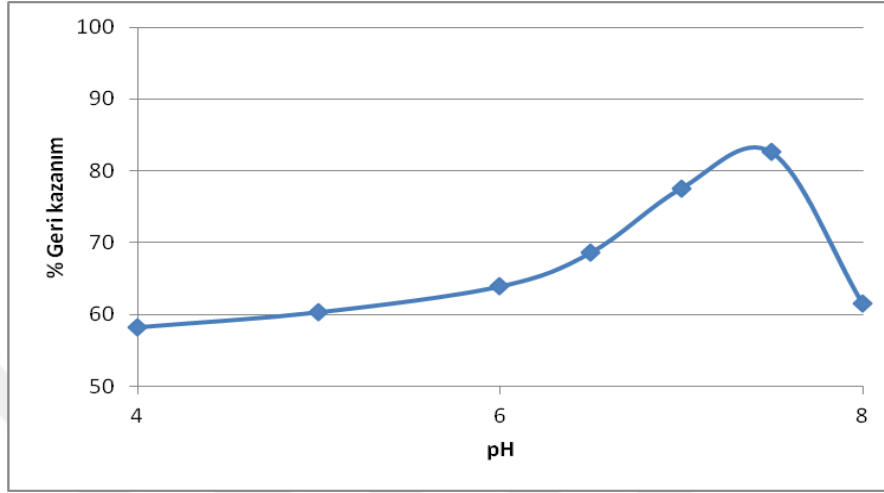
Şekil 4.17 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali pH taraması

$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak pH optimizasyon basamağında; Cr^{6+} metal iyonları için 4-5-6-6,5-7-7,5-8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiğı Şekil 4.18’de yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cr^{6+} metali için en iyi geri kazanım pH 7,5’ta % 82,6 olarak belirlenmiştir.



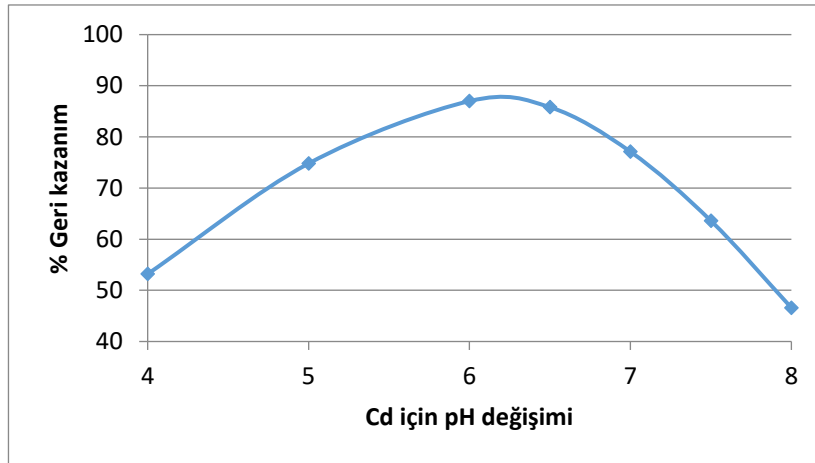
Şekil 4.18 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cr metali için pH taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak pH optimizasyon basamağında; Cd^{2+} metal iyonları için 4-5-6-6,5-7-7,5-8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.19'da yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için pH taraması 4-8 pH aralığında en iyi geri kazanım yüzdesi pH 8'de % 85,8 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali pH taraması

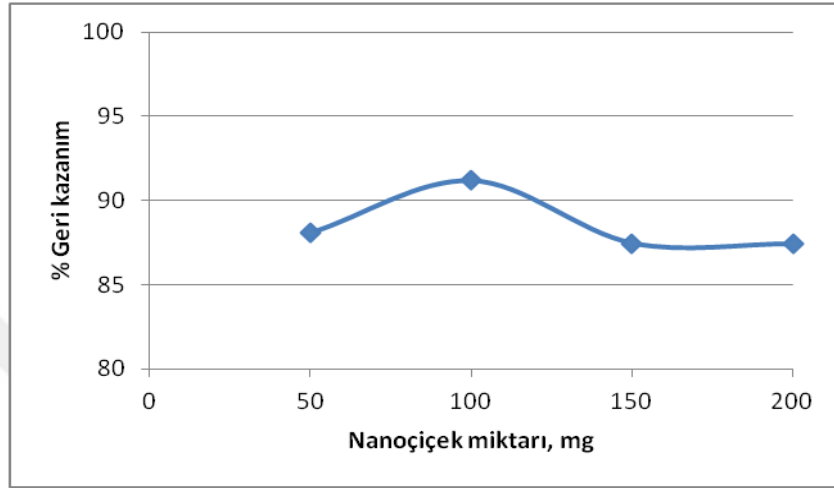
$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek kullanılarak pH optimizasyon basamağında; Cd^{2+} metal iyonları için 4-5-6-6,5-7-7,5-8 pH değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.20'de yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için pH taraması 4-8 pH aralığında çalışılmıştır. En iyi geri kazanım yüzdesi pH 6'da % 87,0 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali pH taraması taraması

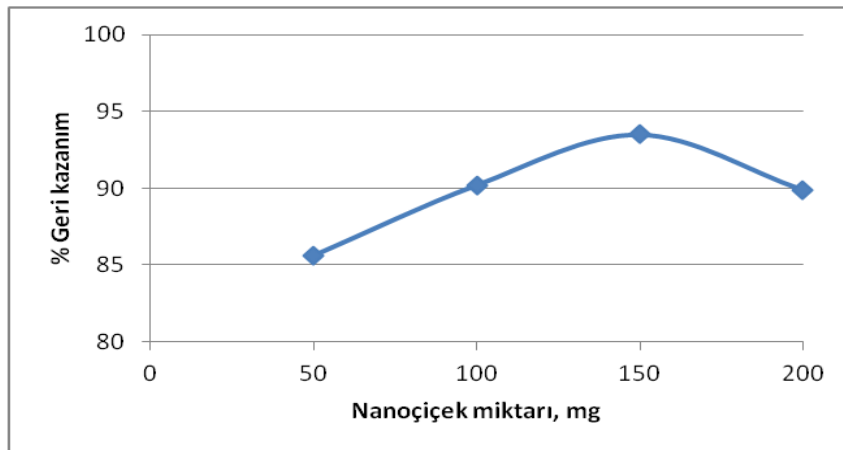
4.2.3. Nanoçiçek miktarı

Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+} ’un $Co_3O_4@Fe_3O_4$ ve $ZnO@Fe_3O_4$ nanoçiçekleri kullanılarak maksimum adsorpsiyon verdiği koşulları belileyebilmek için miktar taraması önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle 50, 100, 150 ve 200 mg nanoçiçek kullanılarak ağır metallerin geri kazanımı çalışılmış ve sonuçlar şekil 4.21-şekil 4.26 arasında verilmiştir.



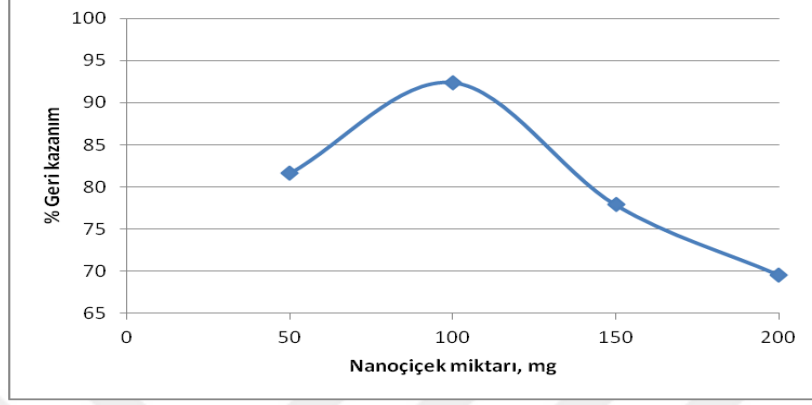
şekil 4.21 $Co_3O_4@Fe_3O_4$ nanoçiçek Pb metali miktarı taraması

$Co_3O_4@Fe_3O_4$ Nanoçiçek miktarı optimizasyon basamağında; 50-100-150 ve 200 mg adsorban madde miktarı değerlerine karşı Pb^{2+} metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği şekil 4.21’de yer verilmiştir. $Co_3O_4@Fe_3O_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metali için nanoçiçek miktarı 50-200 mg arasında en iyi geri kazanım yüzdesi 100 mg’da % 91,2 olarak bulunmuştur.



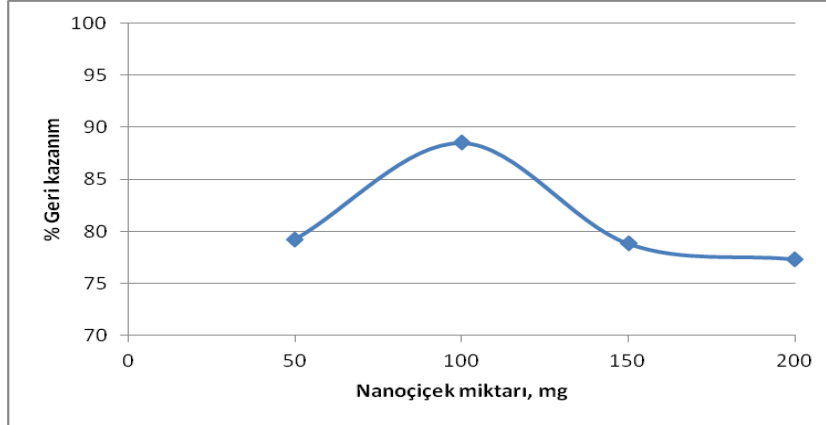
şekil 4.22 $ZnO@Fe_3O_4$ nanoçiçek Pb metali için miktarı taraması

ZnO@Fe₃O₄ Nanoçiçek miktarı optimizasyon basamağında; 50-100-150 ve 200 mg adsorban madde miktarı değerlerine karşı Pb²⁺ metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.22’de yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde Pb²⁺ metali için nanoçiçek miktarı taramasında 150 mg’da % 93,5 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23 Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek Cr metali için miktarı taraması

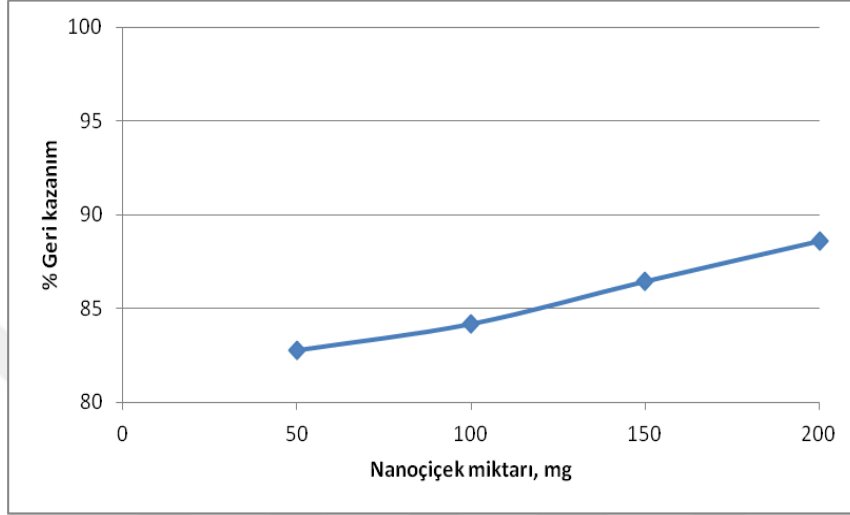
Co₃O₄@Fe₃O₄ Nanoçiçek miktarı optimizasyon basamağında; 50-100-150 ve 200 mg adsorban madde miktarı değerlerine karşı Cr⁶⁺ metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.23’de yer verilmiştir. Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cr⁶⁺ metali için nanoçiçek miktarı 50-200 mg arasında en iyi geri kazanım yüzdesi 100 mg’da % 92,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24 ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçek Cr metali miktarı taraması

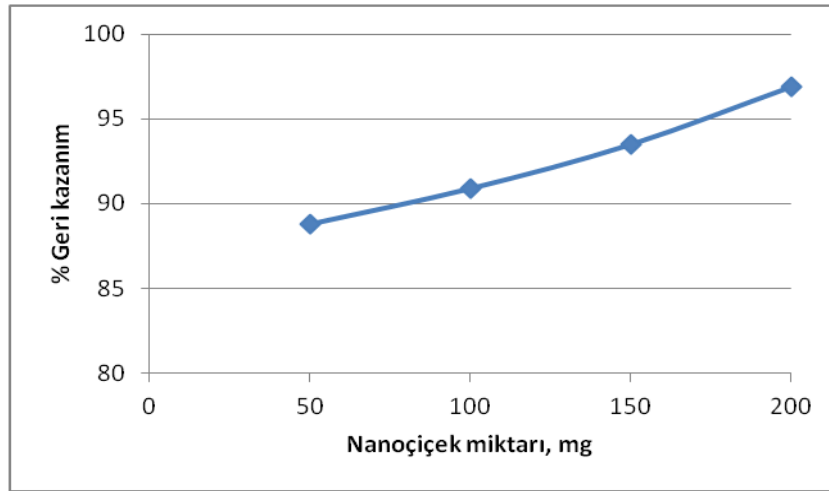
ZnO@Fe₃O₄ Nanoçiçek miktarı optimizasyon basamağında; 50-100-150 ve 200 mg adsorban madde miktarı değerlerine karşı Cr⁶⁺ metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.24’de yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cr⁶⁺ metali için nanoçiçek miktarı taramasında 100 mg’da en iyi geri kazanım % 88,5 geri kazanım bulunmuştur.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanoçiçek miktarı optimizasyon basamağında; 50-100-150 ve 200 mg adsorban madde miktarı değerlerine karşı Cr^{2+} metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.25’de yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için nanoçiçek miktarı 50-200 mg arasında en iyi geri kazanım yüzdesi 200 mg’da % 88,6 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.25 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali nanoçiçek miktarı taraması

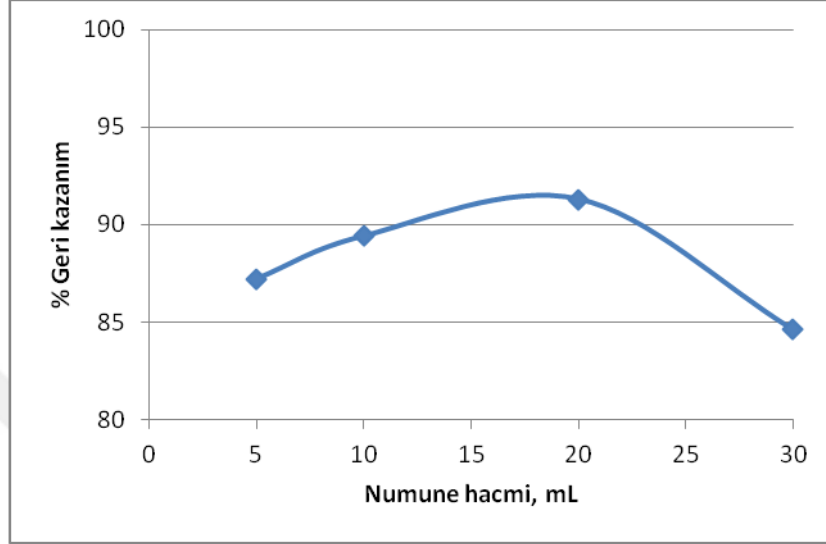
$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanoçiçek miktarı optimizasyon basamağında; 50-100-150 ve 200 mg adsorban madde miktarı değerlerine karşı Cd^{2+} metal iyonları için, geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.26’da yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için nanoçiçek miktarı 50-200 mg arasında en iyi geri kazanım yüzdesi 200 mg’da % 96,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.26 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali için nanoçiçek miktarı taraması

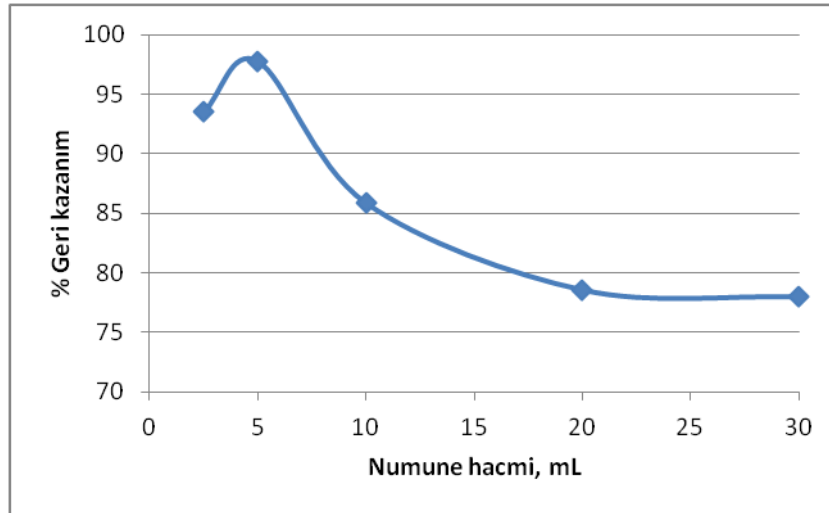
4.2.4. Numune hacmi taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekleri için Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+} 'un 2,5 ve 5-30 mL hacime sahip model çözeltilerdeki geri kazanımı çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.27-Şekil 4.32 aralığında gösterilmiştir.



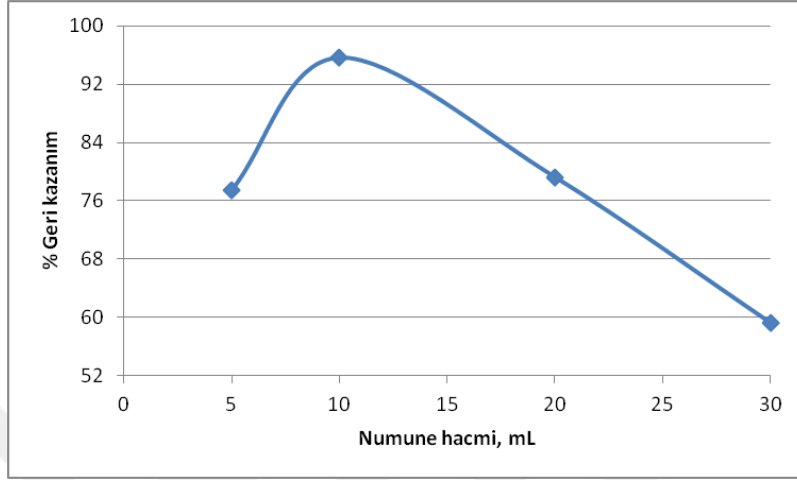
Şekil 4.27 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metalinin numune hacmi taraması

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde çözelti hacmi optimizasyon basamağında; Pb^{2+} metal iyonları için, 5-10-20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.27'de yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metalinin numune hacmi taramasında 20 mL'de en iyi geri kazanım yüzdesi % 91,3 olarak belirlenmiştir.



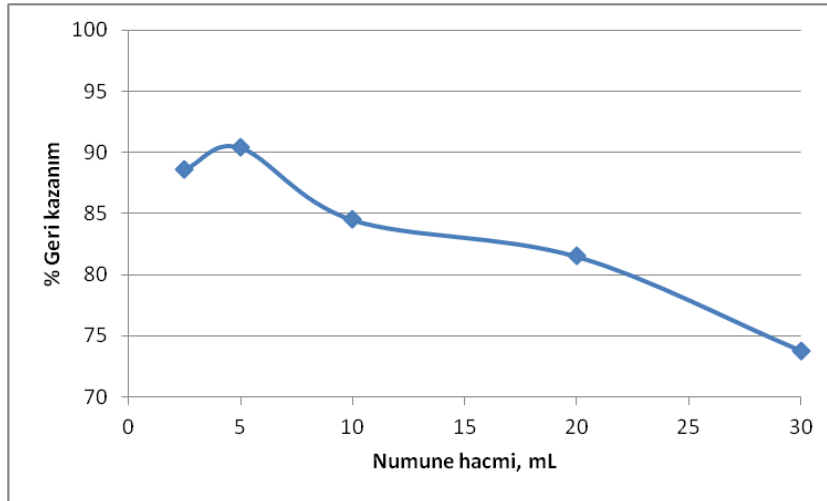
Şekil 4.28 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Pb metalinin numune hacmi taraması

ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde çözelti hacmi optimizasyon basamağında; Pb²⁺ metal iyonları için, 5-10-20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği şekil 4.28’de yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde ile Pb²⁺ metali için 5 mL’de en iyi geri kazanım % 97,8 olarak bulunmuştur.



şekil 4.29 Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek Cr metali numune hacmi taraması

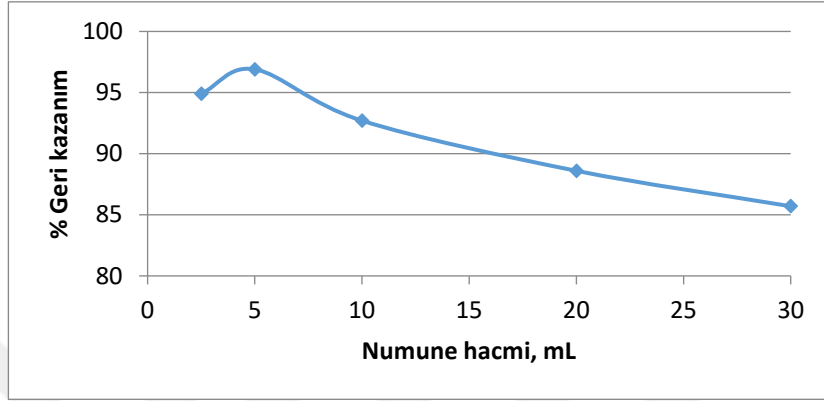
Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde çözelti hacmi optimizasyon basamağında; Cr⁶⁺ metal iyonları için, 5-10-20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği şekil 4.29’da yer verilmiştir. Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cr⁶⁺ metali için 10 mL’de en iyi geri kazanım yüzdesi % 95,6 olarak belirlenmiştir.



şekil 4.30 ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçek Cr metali numune hacmi taraması

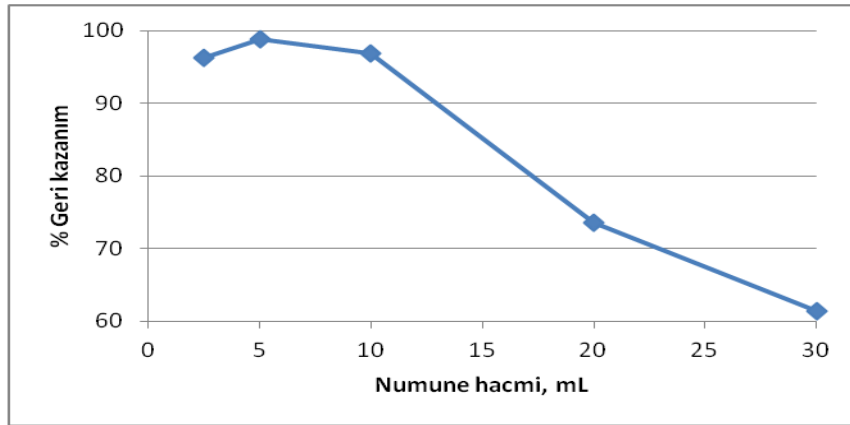
Çözelti hacmi optimizasyon basamağında; Cr⁶⁺ metal iyonları için, 5-10-20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği şekil 4.30’da yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cr⁶⁺ metali için 5 mL’de en iyi geri kazanım % 90,4 olarak bulunmuştur.

$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde çözelti hacmi optimizasyon basamağında; Cd^{2+} metal iyonları için, 5-10-20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.31’de yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için numune hacmi 2,5-30 mL arasında çalışılmıştır. En iyi geri kazanım yüzdesi 5 mL’de % 96,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.31 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali numune hacmi taraması

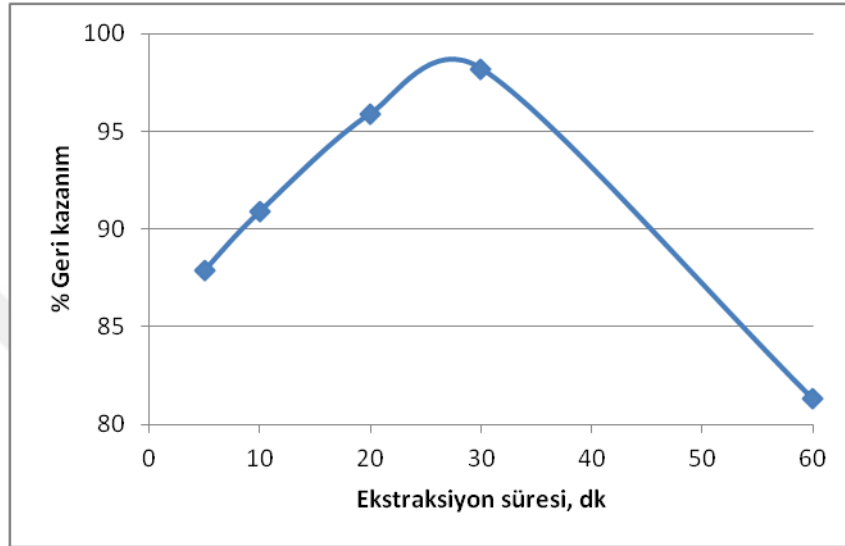
$\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde çözelti hacmi optimizasyon basamağında; Cd^{2+} metal iyonları için, 5-10-20 ve 30 mL çözelti hacim değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.32’de yer verilmiştir. $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Cd^{2+} metali için numune hacmi taramasında 2,5 ve 10 mL’de belirlenmiş olup 5 mL seçilmiştir. En iyi geri kazanım yüzdesi de % 98,8 olarak belirlenmiştir.



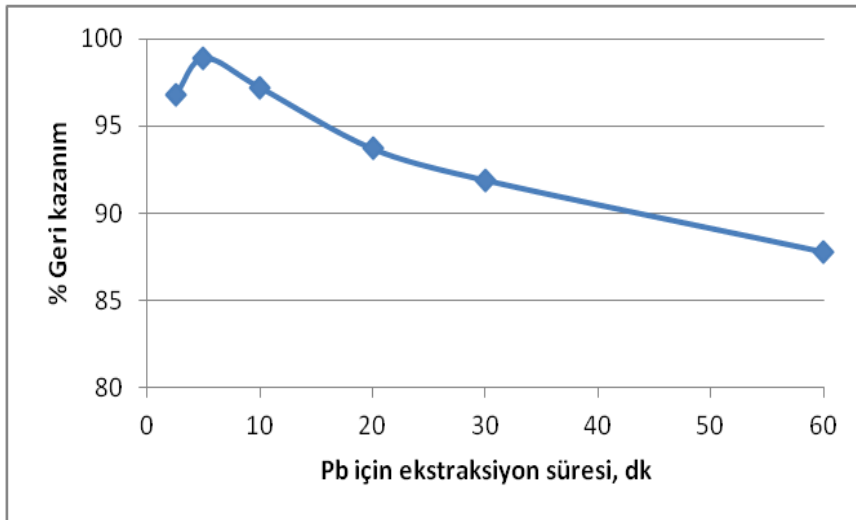
Şekil 4.32 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Cd metali için numune hacmi taraması

4.2.5. Süre taraması

Adsorpsiyon çalışmalarında süre de önemli parametrelerden biridir. Süre taramasında 5-60 dk arasında tarama yapıldı ve elde edilen grafikler Şekil 4.33-Şekil 4.38 aralığında gösterilmiştir.

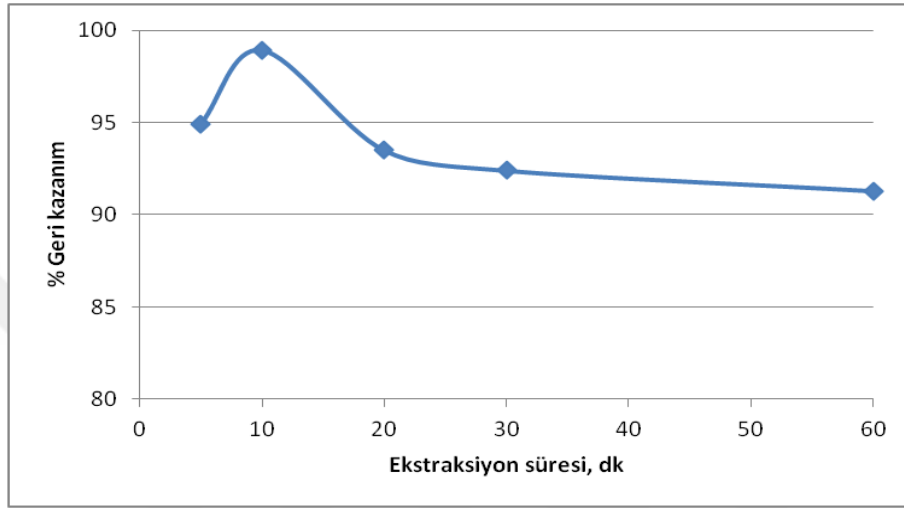


Şekil 4.33 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali ekstraksiyon süresi taraması
 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde kullanılarak; Pb^{2+} metal iyonları için, 5-10-20-30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.33’de yer verilmiştir. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekde Pb^{2+} metali için ekstraksiyon süresi 1 saat boyunca gözlenmiştir. En iyi geri kazanım yüzdesi 30 dk sonucunda % 98,2 olarak bulunmuştur.



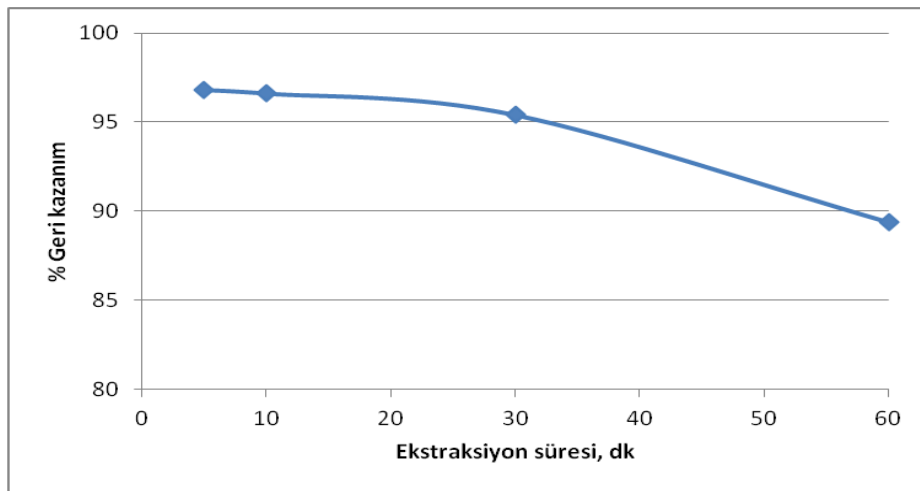
Şekil 4.34 $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek Pb metali için ekstraksiyon süresi taraması

ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde kullanılarak; Pb²⁺ metal iyonları için, 5-10-20-30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.34’de yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde Pb²⁺ metali için ekstraksiyon süresi 1 saat boyunca gözlenmiştir. En iyi geri kazanım yüzdesi 5 dk sonucunda % 98,9 olarak bulunmuştur.



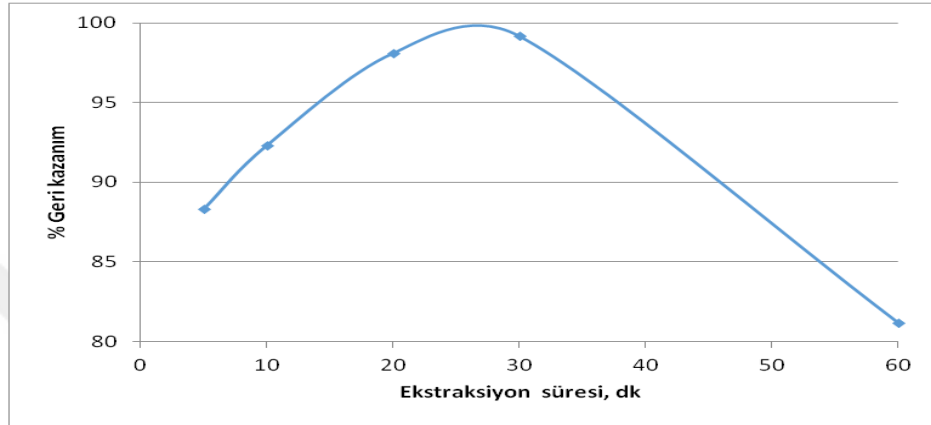
Şekil 4.35 Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek Cr metali ekstraksiyon süresi taraması

Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde kullanılarak; Cr⁶⁺ metal iyonları için, 5-10-20-30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.35’de yer verilmiştir. Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cr⁶⁺ metali için ekstraksiyon süresi deneyi 1 saat boyunca gözlenmiştir. En iyi geri kazanım yüzdesi 10 dk sonucunda % 98,9 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.36 ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçek Cr metali için ekstraksiyon süresi taraması

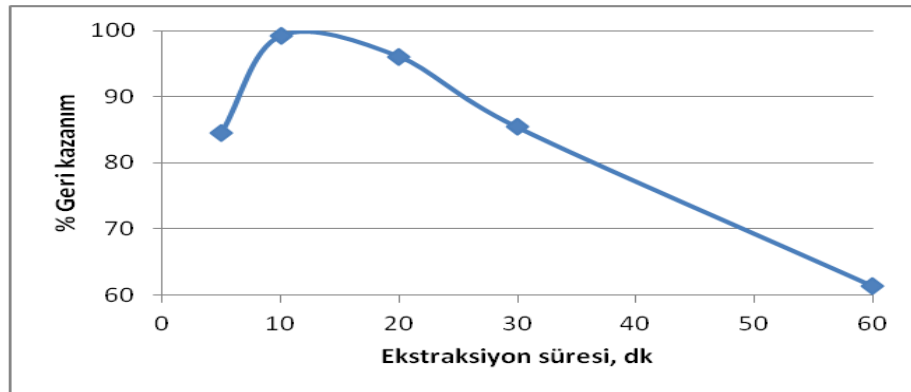
ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde kullanılarak; Cr⁶⁺ metal iyonları için, 5-10-20-30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.36'da yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cr⁶⁺ metali için ekstraksiyon süresi tarandığında 5 dk'da en iyi geri kazanım yüzdesi % 96,8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.37 Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek Cd metali ekstraksiyon süresi taraması

Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde kullanılarak; Cd²⁺ metal iyonları için, 5-10-20-30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.37'de yer verilmiştir. Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cd²⁺ metali için ekstraksiyon süresi deneyi 1 saat boyunca gözlenmiştir. En iyi geri kazanım yüzdesi 30 dk sonucunda % 99,2 olarak bulunmuştur.

ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde kullanılarak; Cd²⁺ metal iyonları için, 5-10-20-30 ve 60 dakika etkileşim süresi değerlerine karşı geri kazanım etkisinin grafiği Şekil 4.38'de yer verilmiştir. ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçekde Cd²⁺ metali için ekstraksiyon süresi 1 saat boyunca gözlenmiştir. En iyi geri kazanım yüzdesi 10 dk sonucunda % 99,2 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.38 ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçek Cd metali için ekstraksiyon süresi taraması

ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçeklerin Pb²⁺, Cr⁶⁺ ve Cd²⁺ metali için nanoçiçeklerle yapılan zenginleştirme çalışmasında elde edilen optimum koşullar Çizelge 4.1’de yer verilmiştir

Çizelge 4.1 Nanoçiçek ile zenginleştirmede optimum koşullar

Nanoçiçek	Metal iyonu	Elüent türü	pH değeri	Adsorban miktarı, mg	Çözelti hacmi, mL	Süre, dk
ZnO@Fe ₃ O ₄	Pb ²⁺	1 M HNO ₃	6	150	5	5
	Cr ⁶⁺	1 M HNO ₃	7,5	100	5	5
	Cd ²⁺	1 M HCl	6	200	5	10
Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄	Pb ²⁺	1M HNO ₃	7,5	100	20	30
	Cr ⁶⁺	3M HNO ₃	6,5	100	10	10
	Cd ²⁺	1M HNO ₃	8	200	5	30

Tekrarlanabilirlik çalışmasında süre optimizasyonu basamağında en son kalan katı faz, deiyonize su ile bir kaç kez yıkanmıştır ve optimum koşullar için tekrar kullanılmıştır. Böylece, adsorbanların 6 tekrarlı elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi uygulamada kullanılabilirlik yüzdeleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Adsorbanların % tekrarlanabilirlik sonuçları (N=6)

Analit	ZnO@Fe ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄
Pb ²⁺	99,9	99,1
Cr ⁶⁺	98,2	100
Cd ²⁺	99,8	99,7

Çalışılan SRM örneklerine nanoçiçekler ile uygulanan optimum koşullarda elde edilen sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 SRM örneklerine optimum koşulların uygulanması ile elde edilen sonuçlar
(N=3)

	Analit	deniz suyu	Ispanak yaprağı	Elma yaprağı
Co ₃ O ₄ @Fe ₃ O ₄	Pb ²⁺ , µg/mL	3,82	25,2	24,9
	Cr ⁶⁺ , µg/mL	2,22	15,7	16,0
	Cd ²⁺ , µg/mL	1,37	5,63	5,26
ZnO@Fe ₃ O ₄	Pb ²⁺ , µg/mL	3,63	28,3	22,6
	Cr ⁶⁺ , µg/mL	2,58	21,5	17,6
	Cd ²⁺ , µg/mL	2,87	8,87	6,42

Co₃O₄@Fe₃O₄ ve ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçeklerin deniz suyundaki ağır metallerin geri kazanımı sırasıyla 637 (Pb²⁺), 18,8 (Cr⁶⁺), 44,1 (Cd²⁺) ve 605 (Pb²⁺), 21,9 (Cr⁶⁺), 92,3 (Cd²⁺).kat olarak belirlenmiştir.

Co₃O₄@Fe₃O₄ ve ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçeklerin ıspanak yaprağındaki metallerin geri kazanımı 126 (Pb²⁺), 2,0 (Cd²⁺) ve 142 (Pb²⁺), 3,1 (Cd²⁺).kat belirlenmiştir. Ispanak yaprağı sertifikalı standart maddede Cr için verilen değer olmadığından dolayı değerlendirilememiş fakat sonuçların yüksekliği bize Cr için'de çok iyi giderim sapladığını göstermektedir.

Co₃O₄@Fe₃O₄ ve ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçeklerin elma yaprağındaki ağır metaller sırasıyla 52,3 (Pb²⁺), 53,3 (Cr⁶⁺), 398 (Cd²⁺) ve 48,1 (Pb²⁺), 58,6 (Cr⁶⁺), 486 (Cd²⁺).kat geri kazanım sağlanmıştır.



5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş manyetik özellikli ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçekleri ile gerçek örneklerde Pb²⁺, Cr⁶⁺, ve Cd²⁺ iyonlarının zenginleştirilmesi için adsorpsiyon prosedürü uygulanmıştır.

Yeni sentezlenen nanoçiçeklerin yapı karakterizasyonları XRD, SEM, EDX ve VSM cihazları ile yapılmış olup, yapıların saf olarak elde edildiği, nanoçiçek yapılardan ve bunların temel olarak nanoşerit benzeri yapılaraya sahip oldukları alınan görüntüler ile desteklenmiştir. VSM analizleri ile ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçeklerin ferromanyetik özellik gösterdiği kanıtlanmıştır. Ayrıca, karakterizasyon neticesinde elde edilen sonuçlar literatür ile desteklenmiştir.

Bu koşullarda ilk olarak ZnO@Fe₃O₄ ve Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek yapılarının içeriği analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon yöntemi ile çözeltiden ayrılan son konsantrasyon analiz edilmiş ilk ve son konsantrasyon arasındaki fark belirlenerek % geri kazanım hesaplanmıştır. Elüsyon türü taraması yapılarak ZnO@Fe₃O₄ 1 M HCl, Co₃O₄@Fe₃O₄ 1 M HNO₃ en yüksek % geri kazanım ile ağır metallerin giderimini sağladığı görülmüştür. İyonların ayrı olarak hazırlandığı bir başka ağır metal içeren çözeltisiyle yapılan deneylerde ise tek iyon halinin ve diğer ağır metalleri de içeren çözeltinin % geri kazanım verimlerinin her metal için farklı olduğu gözlenmiştir. Burada ZnO@Fe₃O₄ nanoçiçek yapısının Elüsyon tarama sonuçların da Cr: % 75.4, Cd: % 86.8, Pb: % 82.4, Co₃O₄@Fe₃O₄ nanoçiçek yapısının elüsyon tarama sonuçların da Cr: % 88.9 Cd: % 84.1, Pb: % 84.1, verimle gerçekleşmiştir. Optimum pH taraması yapılarak ZnO@Fe₃O₄ pH:6, Co₃O₄@Fe₃O₄ pH:7.5 en iyi yüksek verimle ağır metallerin giderimini sağladığı görülmüştür. Adsorban miktarı çalışması yapıldığında ZnO@Fe₃O₄ 200 mg adsorban,Co₃O₄@Fe₃O₄ 100 mg adsorban ile en iyi yüksek verimle ağır metallerin giderimini sağladığı görülmüştür. Nanoçiçeklerin; ZnO@Fe₃O₄ 5 mL numune hacmi ve 5dk ekstraksiyon süresi, Co₃O₄@Fe₃O₄ 5 mL numune hacmi ve 10 dk ekstraksiyon süresi ile en iyi yüksek verimle ağır metallerin giderimini sağladığı görülmüştür.

6 tekrarlı tekrarlanabilirlik testi ile ilgili yapılan çalışmalarda ise % geri kazanımın yüksek olduğu ve nanoçiçek tekrar kullanılabilir olduğu gözlemlenmiştir. $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçek yapıları için Adsorpsiyonu en yüksek iki element Pb^{2+} ve Cd^{2+} olduğu gözlemlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmasına göre aynı nanoparçacığın tekrar kullanımı sonucu görülen analiz sonuçlarında ise Pb^{2+} ve Cd^{2+} metallerinde çok yüksek % geri kazanım sağladığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Fe}_3\text{O}_4$ manyetik nanoçiçekleri en yüksek adsorpsiyonu Pb^{2+} ve Cd^{2+} için göstermiştir. Neredeyse % 100 verimle ağır metal giderimini sağlamıştır. $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekte Cr^{6+} % 89.8 iken, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekte Cr^{6+} % 92.3 verim olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon için $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekte 5 dk, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekte 10 dakikanın olması yöntemin kullanım açısından çok büyük avantajdır.

Sonuç olarak $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeği ve $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçeği yöntemin sonuçlarının kesinliği için ıspanak, deniz suyu elma yaprağı örneğinden denemeler yapılmıştır ve bu yöntemin atık su arıtımında ağır metal giderimi için kullanılabilir. Tekrarlanabilirlik testi geri kazanımın yüksek olması, adsorpsiyon sağlaması ve ağır metal giderimi için yöntemin optimum süre olarak kısa sürmesi ve özellikle Pb^{2+} , Cr^{6+} ve Cd^{2+} ağır metallerinde gösterdiği mükemmel giderimle pek çok yönden avantajlı bir $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@Fe}_3\text{O}_4$ nanoçiçekler olduğu bu çalışmayla kanıtlanmıştır. Ayrıca gerçek örneklerle uygulandığında çok iyi geri kazanım sağlandığı da belirlenmiştir. Üretilen nanoçiçeklerin ağır metal atık gideriminde çok iyi sonuçlar vermesi ile bunun sanayiye uygulanabilirliğine katkı sağlayabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Fu, F., Wang, Q.** (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of environmental management*, **92(3)**, 407-418.
- [2] **Raskin, I., Kumar, P. N., Dushenkov, S., Salt, D. E.** (1994). Bioconcentration of heavy metals by plants, *Current Opinion in biotechnology*, **5(3)**, 285-290.
- [3] **Elliott, H. A., Liberati, M. R., Huang, C. P.** (1986). Competitive adsorption of heavy metals by soils, *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America*, **15(3)**, 214-219.
- [4] **Gilbert, J., Wisner, J.** (2010). Mattel, lead paint, and magnets: Ethics and supply chain management. *Ethics & Behavior*, **20(1)**, 33-46.
- [5] **Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., Susan, A. B. H.** (2022). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **102(2)**, 342-379.
- [6] **Needleman, H.** (2004). Lead poisoning. *Annual review of medicine*, **55(1)**, 209-222.
- [7] **Mokarram, M., Saber, A., Obeidi, R.** (2021). Effects of heavy metal contamination released by petrochemical plants on marine life and water quality of coastal areas. *Environmental Science and Pollution Research*, **28(37)**, 51369-51383.
- [8] **Wang, S. L., Xu, X. R., Sun, Y. X., Liu, J. L., Li, H. B.** (2013). Heavy metal pollution in coastal areas of South China: a review. *Marine pollution bulletin*, **76(1-2)**, 7-15.
- [9] **Silva, M. F., Cerutti, E. S., Martinez, L. D.** (2006). Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. *Microchimica Acta*, **155(3)**, 349-364.
- [10] **A.E. Visser, R.P. Swatloski, S.T. Griffin, D.H. Hartman, R.D. Rogers,** Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions in Room Temperature, *Separation Sci. Technol.* **36 (2007)** 785–804. doi:10.1081/SS-100103620.
- [11] **H. Yan, H. Wang,** Recent development and applications of dispersive liquid–liquid microextraction, *J. Chromatogr. A.* **1295 (2013)** 1–15. doi:10.1016/J.CHROMA.2013.04.053.
- [12] **B. Coskun, M.M. Koc,** Dielectric Characterization of ZnO: TiO₂ Nanocomposites, *J. Mater. Electron. Devices.* **3 (2021)** 30–33. <http://dergi.fytronix.com/index.php/jmed/article/view/177> (accessed April 3, 2022).
- [13] **N. Aslan, B. Ceylan, M.M. Koç, F. Findik,** Metallic nanoparticles as X-Ray computed tomography (CT) contrast agents: A review, *J. Mol. Struct.* **1219 (2020)** 128599. doi:10.1016/j.molstruc.2020.128599.

- [14] **R. Karaçam, N.K. Yetim, M.M. Koç**, Structural and Magnetic Investigation of $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanocomposites for Medical Applications, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33** (2020) 2715–2725. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05518-x>.
- [15] **N. Kurnaz Yetim, N. Aslan, A. Sarioğlu, N. Sarı, M.M. Koç, N.K. Yetim, N. Aslan, A. Sarioğlu, N. Sarı, M.M. Koç**, Structural, electrochemical and optical properties of hydrothermally synthesized transition metal oxide (Co_3O_4 , NiO , CuO) nanoçiçek, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31** (2020) 12238–12248. doi:10.1007/s10854-020-03769-x.
- [16] **N. Kurnaz Yetim, F. Kurşun Baysak, M.M. Koç, D. Nartop**, Characterization of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles with fluorescent properties for potential multipurpose imaging and theranostic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31** (2020) 18278–18288. doi:10.1007/s10854-020-04375-7.
- [17] **N. Kurnaz Yetim, F. Kurşun Baysak, M.M. Koç, D. Nartop**, Synthesis and characterization of Au and Bi_2O_3 decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PAMAM}$ dendrimer nanocomposites for medical applications, *J. Nanostructure Chem.* (2021) 1–11. doi:10.1007/s40097-021-00386-w.
- [18] **M.M. Koç, N. Aslan, A.P. Kao, A.H. Barber**, Evaluation of X-ray tomography contrast agents: A review of production, protocols, and biological applications, *Microsc. Res. Tech.* **82** (2019). doi:10.1002/jemt.23225.
- [19] **B. Coskun, T. Asar, U. Akgul, K. Yildiz, Y. Atici**, Investigation of structural and electrical properties of Zirconium dioxide thin films deposited by reactive RF sputtering technique, *Ferroelectrics.* **502** (2016) 147–158. doi:10.1080/00150193.2016.1235453.
- [20] **Y. Cheng, F. Yang, G. Xiang, K. Zhang, Y. Cao, D. Wang, H. Dong, X. Zhang**, Ultrathin Tellurium Oxide/Ammonium Tungsten Bronze Nanoribbon for Multimodality Imaging and Second Near-Infrared Region Photothermal Therapy, *Nano Lett.* **19** (2019) 1179–1189. doi:10.1021/acs.nanolett.8b04618.
- [21] **E. Hasanoğlu Özkan, N.K. Yetim, H. Tümtürk, N. Sari**, Immobilization of acetylcholinesterase on Pt(II) and Pt(IV) attached nanoparticles for the determination of pesticides, *Dalt. Trans.* **44** (2015) 16865–16872. doi:10.1039/c5dt03004h
- [22] **P. Zhang, Y. Sui, G. Xiao, Y. Wang, C. Wang, B. Liu, G. Zou, B. Zou**, Facile fabrication of faceted copper nanocrystals with high catalytic activity for p-nitrophenol reduction, *J. Mater. Chem. A.* **1** (2013) 1632–1638. doi:10.1039/c2ta00350c.
- [23] **M. Soylak, F. Kestane, E. Yilmaz**, Cadmium selenide and carbon nanodots modified magnetite nanospheres for the magnetic solid-phase extraction (MSPE) of malachite green prior to spectrophotometric determination, <https://doi.org/10.1080/10739149.2021.2007120>. (2021).

- [24] **E. Yilmaz, I. Ocsoy, N. Ozdemir, M. Soylak**, Bovine serum albumin-Cu(II) hybrid nanoçiçek: An effective adsorbent for solid phase extraction and slurry sampling flame atomic absorption spectrometric analysis of cadmium and lead in water, hair, food and cigarette samples, *Anal. Chim. Acta.* **906** (2016) 110–117. doi:10.1016/J.ACA.2015.12.001
- [25] **A.R. Turker, S. Baytak**, Use of Escherichia coli immobilized on amberlite XAD-4 as a solid-phase extractor for metal preconcentration and determination by atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.* **20** (2004) 329–334. doi: 10.2116/analsci.20.329.
- [26] **E. Büyüktuncel, N. Satiroglu, A. Denizli, S. Bektas**, Adsorption and on-line pre-concentration of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution using procion Red MX-3B immobilized Poly(EGDMA-HEMA) microbeads, *Fresen. Environ. Bull.* **17** (2008) 467–477.
- [27] **E. Hasanoglu Özkan, N. Aslan, M.M. Koç, N. Kurnaz Yetim, N. Sarı**, Fe₃O₄ nanoparticle decorated novel magnetic metal oxide microcomposites for the catalytic degradation of 4-nitrophenol for wastewater cleaning applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** (2022) 1039–1053.
- [28] **Yadollahi, A., Arzani, K., Khoshghalb, H.** (2009, August). The role of nanotechnology in horticultural crops postharvest management. In Southeast Asia Symposium on Quality and Safety of Fresh and Fresh-Cut Produce **875** (pp. 49-56).
- [29] **Stokes, E.** (2012). Nanotechnology and the products of inherited regulation. *Journal of Law and Society*, **39**(1), 93-112.
- [30] **Neme, K., Nafady, A., Uddin, S., Tola, Y. B.** (2021). Application of nanotechnology in agriculture, postharvest loss reduction and food processing: food security implication and challenges. *Heliyon*, **7**(12), e08539.
- [31] **Vural, S.** (2007). Nanometrik boyuttaki metal oksit sollarinin oluşumları, yapısal kontrolü ve fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [32] **Ercan, İ. Ç.** (2019). *Demir oksit nanoçiçeklerinin ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı* (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [33] **O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F.** (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource technology*, **99**(15), 6709-6724.
- [34] **Sezgin, N.** (2012). *Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul).
- [35] **Yerli, C., Çakmakci, T., Sahin, U., Tüfenkçi, Ş.** (2020). Ağır metallerin toprak, bitki, su ve insan sağlığına etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, **9**(Özel Sayı), **103-114**.
- [36] **Boeckx, R. L.** (1986). Lead poisoning in children. *Analytical Chemistry*, **58**(2), 274A-288A.

- [37] **Morais, S., Costa, F. G., Pereira, M. D. L.** (2012). *Heavy metals and human health. Environmental health—emerging issues and practice*, **10(1)**, 227-245.
- [38] **Kamaci, Y.** (2019). *Etkili yanma yöntemiyle metal oksit nanoçiçeklerin sentezi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [39] **Güven, K.** (1999). *Biyokimyasal ve moleküler toksikoloji. Baskı, Diyarbakır: Dicle Üniversitesi Basımevi.*
- [40] **Saleh, T. A., Mustaqeem, M., Khaled, M.** (2022). Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **17**, 100617.
- [41] **Ødegaard, H., Barlundhaug, J., Bøhleng, E., Æsøy, A.** (1996). Wastewater treatment and resources reuse based on pre-precipitation, biofilm reactors and thermal sludge hydrolysis. In *Chemical water and wastewater treatment IV (pp. 339-351)*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [42] **Yildiz, B. S.** (2012). Water and wastewater treatment: Biological processes. In *Metropolitan Sustainability. Woodhead Publishing*, 406-428.
- [43] **Uğurlu M** (2005). Removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method. *Fresen Environ Bull* **14(4)**, 315–321.
- [44] **Deniz, C.** (2010). *Ağır Metal ve Renk İçeren Atıksuların Gideriminin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemleriyle Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.*
- [45] **Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P., Namieśnik, J.** (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of colloid and interface science*, **304(1)**, 21-28.
- [46] **Serencam, H., Uçurum, M.** (2020). Ağır Metal Gideriminin İş Sağlığı ve Güvenliği ve Tersine Lojistikteki Yeri ve Önemi. *Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **3(1)**, 63-79.
- [47] **Ateş, A.** (2006). Otomotiv endüstrisi atıksularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi. (Yayınlanmamış Doktora Tezi) *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.*
- [48] **Dökmeci, İ., & Dökmeci, A. H.** (2005). *Toksikoloji Zehirlendirmede Tanı ve Tedavi*, 4. Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri.
- [49] **Kamaci, Y.** (2019). *Etkili yanma yöntemiyle metal oksit nanoçiçeklerin sentezi* MS thesis. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [50] **Yoshimura, M., Byrappa, K.** (2008). Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, **43(7)**, 2085-2103.
- [51] **Umutlu, M.** (2017). *Karbon nanotüp ve zno katkılı kompozit membranların faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanması, karakterizasyonu ve filtrasyon performanslarının incelenmesi* (Doctoral dissertation, Necmettin Erbakan University (Turkey)).
- [52] **Zhao, Y., Xu, X., Zhao, Y., Zhou, H., Li, J., Jin, H.** (2016). Synthesis and their physicochemical behaviors of flower-like Co_3O_4 microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, **654**, 523-528.

- [53] **Sahu, K., & Kar, A. K.** (2019). Morphological, optical, photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanoçiçeks with variation in hydrothermal temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **104**, 104648.
- [54] **Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R.** (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage learning.
- [55] **Yıldız, A., Genç, Ö.** (1993). *Enstrümantal analiz*. Hacettepe Üniversitesi.
- [56] **Kaya, S.** (2017). *Yeni bir aktif karbon kullanılarak su örneklerindeki çinkonun zenginleştirilmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [57] **Hasanoğlu Özkan, E., Aslan, N., Koç, M. M., Kurnaz Yetim, N., Sarı, N.** (2021). Fe₃O₄ nanoparticle decorated novel magnetic metal oxide microcomposites for the catalytic degradation of 4-nitrophenol for wastewater cleaning applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-15.
- [58] **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 nanoçiçeks. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **287**, 191-198.
- [59] **Dağlıoğlu, Y.** (2018). *Nanopartikül karakterizasyon yöntemleri ve ekotoksosite deneylerindeki önemi*. Marmara Fen Bilimleri Dergisi, **30(1)**, 1-1