

**BİYOJENİK Fe₃O₄ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL
VİYOLE BOYAR MADDESİNİ UZAKLAŞTIRMA
KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BEDRİYE ALTAY

HAZİRAN 2025

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOJENİK Fe₃O₄ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL
VİYOLE BOYAR MADDESİNİ UZAKLAŞTIRMA
KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**

BEDRİYE ALTAY

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
KİMYA ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

HAZİRAN 2025

DİYARBAKIR

**BİYOJENİK Fe₃O₄ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL VİYOLE BOYAR
MADDESİNİ UZAKLAŞTIRMA KARAKTERİSTİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Bedriye ALTAY tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

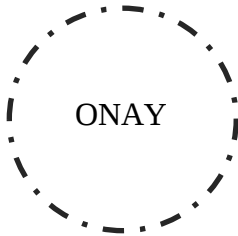
Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL
Danışman, **Kimya Bölümü,**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL^(*,**)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Hatice KARAER YAĞMUR
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Ercan ÇINAR
Hemşirelik Bölümü, Batman Üniversitesi



Savunma Tarihi: 11 / 06 / 2025

(*) Jüri Başkanı.

(**) Tez Danışmanı.

Rahmetli Babama...

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Bedriye ALTAY

İmza:

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL'a çalışmanın daha fikir aşamasından, örnekleme, deney setlerini oluşturma, analizlerin yorumlanması ve tez taslağındaki düzeltmeler konularına kadar her türlü bilgi ve tecrübelerini sunan, bir sorun yaşadığımda kendisine çekinmeden danışabildiğim, güler yüzü, sabrı ve gösterdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Çalışma kapsamında laboratuarda bana yardımcı olan, manyetik nanopartiküllerin hazırlanması ve SEM görüntülerinin alınmasını sağlayan Sayın Doç. Dr. Murat YAVUZ'a, yine manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasında yardımlarını gördüğüm, tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Akın BAYSAL'a, şükranlarımı sunarım.

Fizikokimyasal parametrelerin hesaplanmasında bana yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hatice KARAER YAĞMUR'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca sabırla beni destekleyen, her kararında yanımda olan, her zaman bana güvenen ve inanan aileme teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Gülperi DEMİR'e teşekkür ederim.

Bu süreçte her zaman yanımda olan, zorlandığım anlarda teşvik eden ve motivasyonumu yükselten, yanımda olduğunu hissettiren çok değerli arkadaşım Dilan Tuba KIZIL'a teşekkür ederim.

Jüri üyelerime de bu tezin daha nitelikli bir hale gelmesi için yaptıkları eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Boyarmaddeler ve Zararları	3
1.1.1 Tekstil boyası içeren atık suyun arıtımı için kullanılan çeşitli teknolojiler ve yaklaşımlar	4
1.2 Kristal Viyole	7
1.2.1 Bilim alanındaki uygulamaları	8
1.2.2 Tıptaki uygulamaları	9
1.2.3 Veterinerlikte uygulamaları	9
1.2.4 Sanayide kullanımı	9
1.2.5 Kristal viyole kullanmanın güvenilirliğine dair yapılan bilimsel çalışmalar ve alınan önlemler	10
1.3 Nanopartiküller	10
1.3.1 Nanopartiküllerin sınıflandırılması	11
1.4 Manyetik Nanopartiküller	14
1.4.1 Metalik NP'ler	14
1.4.2 Manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemleri	16
1.4.3 Manyetik nanopartiküllerin kaplaması	18
1.4.4 Manyetik nanopartiküllerin özellikleri ve karakterizasyon yöntemleri	19
1.5 Fe ₃ O ₄ Nanopartiküller	20

1.5.1	Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin sentez yöntemleri.....	22
1.6	Biyojenik Nanopartiküller.....	23
1.6.1	Biyojenik nanopartiküllerin uygulama alanları.....	24
1.7	Doğal Ürünler, Çevre Kirliliğinde Kullanılmaları.....	25
1.7.1	Zeytin çekirdeği.....	28
1.8	Adsorpsiyon.....	29
1.8.1	Adsorpsiyon kinetiği.....	29
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	32
3.	MALZEME VE YÖNTEM.....	38
3.1	Materyal.....	38
3.1.1	Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	38
3.1.2	Kullanılan Cihazlar.....	38
3.2	Metot.....	39
3.2.1	Zeytin Çekirdeği Tozu ve Manyetik Nanokompozitin Hazırlanması.....	39
3.2.2	Adsorblayıcı Olarak Hazırlanan Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları..	41
3.2.3	Kristal Viyolenin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları.....	42
3.2.4	Desorpsiyon Çalışmaları.....	44
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1	Hazırlanan Z, Fe ₃ O ₄ ve Z-MNP Nanopartiküllerin Karakterizasyon Çalışmaları Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	46
4.1.1	SEM görüntüleri ve TEM analizi.....	46
4.1.2	EDX analizi.....	47
4.1.3	FTIR analizi.....	48
4.1.4	XRD analizi.....	49
4.1.5	VSM analizi.....	50
4.2	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	51
4.2.1	Optimum başlangıç derişimlerinin belirlenmesi.....	53

4.2.2	pH'in etkisi.....	55
4.2.3	Sıfır Yük Noktası (pHpzc) tayini.....	56
4.3	Kinetik Modelleme ve Aktivasyon Parametreleri.....	58
4.3.1	Adsorpsiyon kinetiği.....	58
4.3.2	Aktivasyon Parametreleri.....	63
4.4	Desorpsiyon Çalışmaları.....	65
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
	KAYNAKLAR.....	70
	ÖZGEÇMİŞ.....	85

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörler.....	6
Şekil 1.2 Kristal viyolenin genel yapısı	8
Şekil 1.3 MA-SiO ₂ NP'lerin (a) gözeneksiz, (b) mezogözenekli FE-SEM mikrografları ve (c) gözeneksiz, (d) mezogözenekli TEM görüntüleri.....	11
Şekil 1.4 Au NP'lerin boyut ve şekline bağlı renk görüntüleri	13
Şekil 1.5 Demir oksit nanokompozitlerin uygulanma yöntemleri ve kullanım alanları	16
Şekil 1.6 Manyetik nanopartiküllerin üretim yöntemleri ve yüzdelik oranları	17
Şekil 1.7 (a) Hematit, (b) manyetit ve (c) maghemitin kristal yapıları ve kristalografik verileri. Siyah küreler Fe ²⁺ , yeşil küreler Fe ³⁺ , kırmızı küreler ise O ²⁻ iyonlarını temsil etmektedir	20
Şekil 1.8 Fe ₃ O ₄ tabanlı manyetik malzemelerin uygulama alanlarının şematik gösterimi (A) çevre ıslahı (Leonel vd., 2021), (B) elektrokataliz (Zhang vd., 2018), (C) organik sentez (Meyer vd., 2020), (D) biyodizel sentezi (Aghbashlo vd., 2021), (E) ilaç salınımı ve kanser tedavisi	21
Şekil 1.9 Biyojenik nanopartiküllerin avantajlı yönleri	24
Şekil 1.10 Boya gideriminde adsorban olarak kullanılan atık maddeler	27
Şekil 1.11 Çevre kirliliğinde kullanılan (a) Zeytin çekirdekleri (OS), (b) buğday kepeği (WB) ve (c) hurma çekirdeği (DS) doğal maddelerin makroskobik görüntüsü	27
Şekil 1.12 Luigi Bechi (İtalyan ressam)_La raccolta delle olive	28
Şekil. 1.13 Zeytine ait görsel	28
Şekil 3.1 Z-MNP kompozitin hazırlanmasının şematik gösterimi.	40
Şekil 3.2 Z-MNP nanopartiküllerin üretim aşaması	41
Şekil 4.1 Sentezlenen Z-MNP partiküllerin miknatısla çöktürülmüş görüntüsü	45
Şekil 4.2 MNP (A), Z (B) ve Z-MNP (C) SEM görüntüleri	46
Şekil 4.3 Z-MNP için TEM görüntüleri	46
Şekil 4.4 EDX analiz sonuçları	47
Şekil 4.5 Zeytin çekirdeği tozu (Z), Manyetik nanopartikül (Fe ₃ O ₄) ve Z-MNP için FTIR spektrumları	48
Şekil 4.6 Z ve Z-MNP için XRD deseni	49

Şekil 4.7 Z-MNP için VSM manyetizasyon eğrisi	50
Şekil 4.8 Z-MNP, adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası KV görüntüleri	51
Şekil 4.9 Kristal viyole boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği	52
Şekil 4.10 Başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.11 pH'ın kristal viyole adsorpsiyonu üzerine etkisi	56
Şekil 4.12 Z-MNP'ye ait sıfır yük noktası grafiği	57
Şekil 4.13 Z-MNP kompoziti üzerine KV adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklarda denge temas süresi etkisi	59
Şekil 4.14 Z-MNP üzerine farklı sıcaklıklarda KV adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Lagergren (A) ve Ho-McKay grafikleri (B) grafikleri	60
Şekil 4.15 Z-MNP üzerine sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi	62
Şekil 4.16 KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna için $\ln(k_2/T)$ ile $1/T$ 'nin grafiği	63
Şekil 4.17 Desorpsiyon çalışması	65

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Kromojen ve kromofor grupların kimyasal yapıları	4
Tablo 1.2 Kristal viyolenin genel özellikleri.....	7
Tablo 1.3 Demir oksit nanopartiküllerin genel özellikleri.....	15
Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	38
Tablo 3.2 Deneylerde kullanılan cihazlar.....	39
Tablo 4.1 Kristal viyole çalışma denkleminin ilişkin veriler.....	52
Tablo 4.2 Başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi	53
Tablo 4.3 pH'ın KV adsorplanma verimine etkisine ait veriler.....	55
Tablo 4.4 Kinetik parametreler.....	61
Tablo 4.5 Sulu çözeltiden KV'nin adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi.....	62
Tablo 4.6 Sulu çözeltiden KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Ea değerleri.....	62
Tablo 4.7 Sulu çözeltiden KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon parametreleri.....	64
Tablo 4.8 Desorpsiyon çalışmalarına ait veriler.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
g	Gram
L	Litre
mg	Miligram
nm	Nanometre
g/mol	Gram/mol
dk	Dakika
ng	Nanogram
t	Zaman
qe	Denge Anındaki Adsorblanan Madde Miktarı
qt	Herhangi Bir t Zamanında Adsorplanan Madde Miktarı
k	Adsorpsiyon Hız Sabiti
k ₁	Yalancı Birinci Derece Kinetik Hız Sabiti
k ₂	Yalancı İkinci Derece Kinetik Hız Sabiti
Au	Altın
Pb	Kurşun
Fe ₃ O ₄	Manyetit
ZnO	Çinko Oksit
KPS	Potasyum Persülfat
MBA	N,N-Metilen Bis-Akrilamid
CuFe ₂ O ₄	Manyetik Bakır Ferrit
ppm	Parts Per Million (Milyonda Bir Kısım)
mL	Mililitre
g/L	Gram/Litre
°C	Santigrat Derece
RB	Rodamin B
SR	Safranin

Cd	Kadmiyum
pHpzc	Sıfır Yük Noktası
K	Kelvin
M	Molar
rpm	Revolutions Per Minute (Dakikadaki devir Sayısı)
A	Absorbans
C	Derişim
C _o	Başlangıç Derişimi
C _e	Denge Derişimi
% R	Giderim Verimi Yüzdesi
V	Çözelti hacmi
mol/L	Mol/Litre
C _{des}	Desorpsiyon Sonrası Adsorbat Denge Derişimi
C _{ads}	Adsorpsiyon Sonrası Adsorbat Denge Derişimi
Fe	Demir
O	Oksijen
C	Karbon
N	Azot
OH ⁻	Hidroksil İyonu
E _a	Aktivasyon Enerjisi
kJ	Kilojul
ΔH [#]	Aktivasyon Entalpisi
ΔS [#]	Aktivasyon Entropisi
h	Başlangıç Adsorpsiyon Hızı
ΔG [#]	Aktivasyon Serbest Enerjisi

Kısaltma**Açıklama**

Z-MNP	Zeytin Çekirdeği Tozu-Manyetik Nanopartikül
Z	Zeytin Çekirdeği Tozu
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Elektron Microscopy
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	X-Ray Diffraction
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
BET	Brunauer-Emmett-Teller
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
KV	Kristal viyole
NP	Nanopartikül
MNP	Manyetik Nanopartikül
NF	Nanofiltrasyon
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
CBB	Coomassie Brilliant Blue
İch	Beyaz Benek Hastalığı
MY	Malahit Yeşili
FDA	Food and Drug Administration
CNT	Karbon Nanotüpler
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MM	Metilen Mavisi
SCB	Şeker Kamışı Posası
TSCB	İşlenmiş Şeker Kamışı Posası
OPAC	Zeytin Posası Aktif Karbonu

MLBC	Mango Yapraklı Biyokömür
TOC	Toplam Organik Karbon
TGW	Zencefil Atığı
NMRH	NaOH Modifiyeli Pirinç Kabuğu
BA	Enerji Atığı Taban Külü
DOS	Soya Fasülyesi Atığı
CPBP	İğne Yapraklı Çam Kabuğu Tozu
PSO	Pseudo Second Order
PFO	Pseudo First Order



ÖZET

BİYOJENİK Fe₃O₄ MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL VİYOLE BOYAR MADDESİNİ UZAKLAŞTIRMA KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ

ALTAY, Bedriye

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL

Haziran 2025, 103 sayfa

Kristal viyole (KV) katyonik bir boya olup, koyu yeşil, parlak kristalli bir yapıya sahiptir. Baskılamada kullanılan KV kağıt ve elyafların boyanmasında (ipek, yün, deri ceketler, jüt ve pamuk), matbaa mürekkebi, veteriner ilaçları ve gübre üretiminde kullanılmaktadır. Katyonik yapısı nedeniyle hücre üzerindeki negatif yüklü reseptörlere bağlanarak hücre ölümüne yol açan, aynı zamanda mutajenik özelliğe sahip kanserojen bir boyarmaddedir. Az miktarda tüketilmesi (1 mg/L'den daha az) solunum rahatsızlığı, nefes darlığı, hırıltı gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında KV adsorpsiyonuna yönelik düşük maliyetli ve adsorplama kapasitesi yüksek biyogenik yeni bir adsorban geliştirmek amacıyla zeytin atıklarından toplanan zeytin çekirdeklerinden yararlanarak manyetik Fe₃O₄ nanopartiküller (Z-MNP) hazırlandı. Hazırlanan Z-MNP'nin karakterizasyonları Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Örnek Titreşimli Manyetometre (VSM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve X-Ray Diffraction (XRD) ve Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX) ile gerçekleştirildi. Daha sonra Z-MNP manyetik nanopartiküller, sulu çözeltiden KV'nin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi, başlangıç pH, pH_{pzc}, başlangıç derişimi gibi parametreler çalışılmıştır. Temas süresi 90 dk, pH: 6,0, pH_{pzc}: 5.978, başlangıç boya derişimi ise 25 °C'de 10 mg/L olarak bulundu. KV'nin Z-MNP desorpsiyonu çalışmalarında etil alkolün 2, 4 ve 24 saatler için diğer desorbentlere göre daha iyi desorpsiyon ajanı olduğu bulundu. Kinetik çalışmalarda yalancı ikinci derece (Ho- Mckey) kinetik modelin uygun olduğu belirlendi. Kristal viyolenin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Ea değeri 6.09 kJ/mol (25.50 kcal/mol) olarak hesaplandı. Aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$) değerleri sırasıyla 0.23 kJ/mol ve -176,84 J/molK olarak hesaplandı. Aktivasyon serbest enerjisi ($\Delta G^\#$) 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 52.72, 54.49 ve 56.26 kJ/mol olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Çevre kirliliği, Kristal viyole, Manyetik nanopartikül

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THEIR CRYSTAL VIOLET DYESTUFF REMOVAL CHARACTERISTICS OF BIOGENIC Fe_3O_4 MAGNETIC NANOPARTICLES

ALTAY, Bedriye

Master of Science in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL

June 2025, 103 pages

Crystal violet (KV) is a cationic dye with a dark green, shiny crystalline structure. KV is used in printing, dyeing of paper and fibres (silk, wool, leather jackets, jute and cotton), printing ink, veterinary drugs and fertiliser production. Due to its cationic structure, it is a carcinogenic dyestuff with mutagenic properties that causes cell death by binding to negatively charged receptors on the cell. Consumption in small amounts (less than 1 mg/L) causes respiratory discomfort, shortness of breath, wheezing. In the present study, magnetic Fe_3O_4 nanoparticles (Z-MNP) were prepared using olive pits collected from olive wastes in order to develop a new biogenic adsorbent with low cost and high adsorption capacity for CV adsorption. The characterisations of the prepared Z-MNPs were carried out by means of Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Sample Vibrating Magnetometer (VSM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (EDX). Z-MNP magnetic nanoparticles were then used for the removal of KV from aqueous solution. In adsorption studies, parameters such as contact time, initial pH, pH_{pzc}, initial concentration were studied. The contact time was 90 min, pH:6.0, pH_{pzc}:5.978, initial dye concentration was 10 mg/L at 25 °C. In Z-MNP desorption studies of KV, ethyl alcohol was found to be a better desorption agent than other desorbents for 2, 4 and 24 hours. Pseudo-second order (Ho-Mckey) kinetic model was found to be appropriate in kinetic studies. The E_a value for the adsorption of crystal violet on Z-MNP was calculated as 6.09 kJ/mol (25.50 kcal/mol). Activation enthalpy ($\Delta H^\#$) and activation entropy ($\Delta S^\#$) values were calculated as 0.23 kJ/mol and -176.84 J/molK, respectively. The activation free energy ($\Delta G^\#$) was calculated as 52.72, 54.49 and 56.26 kJ/mol at 298, 308 and 318 K, respectively.

Keywords: Adsorption, Environmental pollution, Crystal violet, Magnetic nanoparticle

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği, hava, su ve toprak kirliliği olarak tanımlanıp endüstriyel ve evsel atıklar bu kirliliğin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Sanayi fabrikalarından çevreye akıtılan atıklar, tekstil sektöründe kullanılan boyalar, ağır metaller canlı yaşamına anlamlı bir ölçüde zarar vermektedir. Su ortamında bulunan her türlü kirleticisi belli bir miktarın üzerine çıkınca insanların ve sulardaki canlıların hayatını tehlikeye sokmaktadır. Günlük hayatın önemli sorunlarından biri olan su kirliliği ve buna bağlı olarak boyarmadde, ağır metal iyonları ve organik madde gibi atıkların uzaklaştırılması birçok araştırma çalışmalarına konu olmaktadır (Bilgin, 2009).

Endüstriyel atıkların kirlettiği sularda insan ve su ortamındaki canlılara zarar verecek zehirli maddeler ve organik kirleticiler bulunmaktadır (Shirsath vd., 2015). Bu atık sularda en fazla miktarda boyar madde kirleticileri bulunmaktadır. Matbaacılık, kozmetik, gıda, kağıt farmasötik, deri ve tekstil, sektörlerinde büyük miktarda toksit madde ve boya içeren atık sular çevre kirliliğine neden olmaktadır. Su kirliliği son yıllarda tüm dünyayı tehdit eden ciddi bir sorun haline gelmiştir. Bundan dolayı endüstriyel atık suların çevreye akıtılmadan önce kirleticilerden arındırılması gerekmektedir (Rai vd., 2015). Dünyada yılda 50.000 ton organik boyanın insan faaliyetlerinde kullanıldığı tahmin edilmektedir (Kubra vd., 2021).

Boyalar, anyonik (direkt, asidik ve reaktif boyalar), iyonik olmayan (dispers) ve katyonik boyalar (baz boyaların hepsi) olarak üç gruba ayrılmaktadır. Bunların içinde katyonik boyalar daha tehlikeli bir sınıfı oluşturmaktadır. Yılda yaklaşık 700.000 ton üretilen katyonik boyaların %4'ü endüstri faaliyetleri ile çevreye atık olarak verilmektedir (Foroutan vd., 2020).

Endüstride kağıt, baskı mürekkebi, ilaç ve tekstil sektörlerinde kullanılan KV trifenil metan formunda, katyonik boya olup, toksik etkisi anyonik boyalardan daha fazladır (Pashaei-Fakhri vd., 2021). Sularda bulunması durumunda suda yaşayan canlıların fotosentez sürecini olumsuz etkileyebilir ve güneş ışınlarının emilimine engel teşkil edebilir. KV boyarmaddesi çevrede bulunma miktarına bağlı olarak temas halinde çeşitli sağlık problemlerine neden olabilmektedir. Kanseri, solunum yetmezliği, cilt

tahrişi, metajenez, göz tahrişi, körlük, kalp ritim bozukluğu gibi ciddi rahatsızlıklar bunlardan bazılarıdır. Bu ve benzeri sorunlara maruz kalmamak için KV boyası çevreye bırakılmadan önce endüstriyel atık suların arındırılmalıdır (Mittal vd., 2021).

Çevresel kirliliklerden biri olan suların kirliliklerinin giderilmesi çalışmalarında çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Yaygın olarak adsorpsiyon, ozonlama, ters ozmoz, nanofiltrasyon, flokülasyon, elektrokimyasal ve biyolojik bozunma, kimyasal oksidasyon ve fotokatalitik bozunma yöntemleri kullanılmıştır. Birçok metod gelişmiş olmasına karşın düşük maliyetli, uygulanma kolaylığı sağlayan, yüksek verim elde edilen yöntemler istenilen yoğunlukta değildir (Essandoh vd., 2021). Adsorpsiyon ucuz olması, uygulama kolaylığı, kolay hazırlanabilir olması, yüksek verim elde etme kapasitesi ve zaman ekonomikliğı gibi avantajlarından dolayı en çok tercih edilen yöntemlerden biri olmuştur (Liu vd., 2020). Kil, aktif karbon, biyoatık gibi çeşitli adsorban maddeler adsorpsiyon yöntemiyle su arıtımında kullanılmış ancak çoğunun verimliliğı ve seçicilik kabiliyeti yetersizdir (Hasan vd., 2021). Bu nedenle gözenekli yapıda, yüzey alanı geniş ve seçiciliğı yüksek olan nanopartiküllerin (NP'lerin) kullanılması boya giderme çalışmalarında adsorpsiyon verimini büyük ölçüde artırabileceğı düşünülmektedir (Bagheri vd., 2017). NP'lerin manyetik olanları manyetik olmayanlara göre daha avantajlıdır çünkü hem adsorpsiyon verimini artırmakta hem de su ortamından kolayca geri elde edilebilmektedir (Tian vd., 2021).

Manyetik nanopartiküllerden (MNP) Fe_3O_4 partiküllerin zehirli olmamaları ve kolay hazırlanmaları gibi özellikleri onları diğer MNP'lerden üstün kılmaktadır. Bu avantajlarından dolayı farklı kirleticileri giderme çalışmalarında adsorban olarak tercih edilmektedir (Soares vd., 2021). Günümüzde su arıtma çalışmaları için alternatif adsorban malzemeler üretilmeye halen devam edilmektedir.

Bu çalışmada, zeytin üretiminin çok olduğı ülkemizde zeytin atığı olan çekirdeğini değerlendirmek amacıyla zeytin çekirdeğı tozu (Z) ve demir oksit (Fe_3O_4) içeren manyetik nanopartiküller (Z-MNP) sentezlendi. Sentezlenen Z-MNP'lerin sulu çözeltiden KV boyasını uzaklaştırma yeteneğı ve etkinliğı değerlendirildi. Bu

bağlamda Z-MNP'lerin Taramalı Mikroskopisi (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX), Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işımları Kırınımı (XRD), Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapıldı. Daha sonra Z-MNP'lerin, çevresel kirleticilerin giderilmesindeki etkinliği ve boyaların adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında destek malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Ayrıca pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç KV boya konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisi araştırıldı. Desorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapıldı.

1.1 Boyarmaddeler ve Zararları

Çok eski yıllardan bu yana çeşitli maddeleri boyamak için kullanılan boyaların sınıflandırmasında kökenleri, yapıları ve uygulama alanları dikkate alınmaktadır (Akpomie ve Conradie, 2020). Boya grubunda bulunan ve tekstil sektöründe en fazla kullanılan boya türü sentetik boyalardır. Bunlar arasında bazik, azo, sülfür direkt, mordan, asit, reaktif ve dispers boyalar en yaygın kullanılan boyalardır. Tekstil endüstrilerin kullandığı boyalar oldukça zehirli kimyasallardır ve çalışma sürecinde parlatma, boyutlandırmayı giderme, boyutlandırma, yumuşatma, ve apre maddeleri aşamalarında kullanılmaktadır (Kishor vd., 2021). Bu faaliyetler sonucu atık maddeler meydana gelmekte ve çevreyi kirletmektedir. Dolayısıyla boyalar su kirliliğine de neden olmakta ve bu durum insan sağlığını ciddi anlamda tehdit etmektedir (Ali vd., 2022). Dünyada yılda üretilen sentetik boya miktarı yaklaşık 7×10^7 ton olup, bunun 10.000 tondan fazlası tekstil endüstrisinin ihtiyacını karşılamaktadır (Chandanshive vd., 2020). Su kirliliğinin nedenlerinden biri olan endüstri atıklarının arındırma yapılmadan atık sularla çevreye akıtılması günümüzde dünyanın çözüm aramaya çalıştığı büyük bir sorundur.

Boyar maddeler, renk verici doymamış grup olan kromofor, renk artıcı grup olan (-SH, OH, NH₂, vs.) oksokrom ve boyanın kumaşa bağlanmasını sağlayan fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Bu grupları bulunduran bileşikler kromojen adını almaktadır. Kromofor ve oksokrom grupları içeren boyarmaddelerin tamamı tekstilde kullanılan kumaşa sıkı bir şekilde bağlanmaz ve atık sularda arıtma yapılmadan akarsu, göl, nehir gibi su ortamlarına akıtılır. Toksik etkileri canlıları tehdit eder ve

ciddi ekotoksikolojik sorunlar oluşturur (Parmar vd., 2022). Tablo 1.1’de boyanın yapısında bulunan kromofor gruplar ve kromojen gruplar verilmiştir.

Tablo 1.1 Kromojen ve kromofor grupların kimyasal yapıları (Karakuş, 2011)

Yapıdaki kimyasal grup	Kromofor gruplar	Kromojen gruplar
Nitrozo grubu	-NO	N=N
Nitro grubu	-NO ₂	-NO ₂
Azo grubu	-N=N-	-NO
Etilen grubu	=C=C=	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O	=CO
Karbamino (Karbon-azot grubu)	=C=NH ve -CH=N-	=C=NH
Tiyokarbonil (Kükürt grubu)	=C=S ve ≡C-S-S-	

Tekstil boyaları sularda oluşturduğu kirlilikten dolayı oksijen ihtiyacını artırarak su ortamının doğallığını bozar. Direnç ve biyoakümülyasyon oluşturur, fotosentez sürecini etkiler, bitki büyümesine engel teşkil eder ve besin zincirine girerek toksisite, mutajenite ve kanserojeniteye kaynak oluşturur (Patil vd., 2022). Dolayısıyla boyarmadde içeren atık suların çevreye boşaltılmadan önce arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle arıtma çalışmalarında çevreye dost, etkili, maliyeti düşük, yüksek verimli ve uygulama kolaylığı sağlayan yöntemlere ihtiyaç vardır.

1.1.1 Tekstil boyası içeren atık suyun arıtımı için kullanılan çeşitli teknolojiler ve yaklaşımlar

Artan nüfus ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte insan faaliyetleri artmış ve bunun sonucu çevreye daha çok atık bırakılmasına yol açmıştır. Küresel bir sorun olan su kirliliği endişe verici boyutlara ulaşmıştır. 2030 yılına gelindiğinde, dünya nüfusunun yaklaşık %47'si temiz su kıtlığı sorunuyla yaşamak zorunda kalacaktır. Bu nedenle günümüzde tüm dünyada içme suyu elde etmek endişesi yaşanmaktadır. Dolayısıyla su kirliliğine neden olan boyarmaddeler, ağır metaller ve organik kirleticiler gibi maddeleri sulardan uzaklaştırma çalışmaları dünya genelinde büyük önem kazanmıştır (Islam vd., 2021).

1.1.1.1 Fiziksel yaklaşımlar

Boya içeren kirli suları temizlemek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Fiziksel yaklaşım bunlardan biridir ve %85 ile %99 arasında yüksek arındırma verimlilik kapasitesine sahiptir. Kütle transfer mekanizmasına dayalı geliştirilen membran filtrasyonu, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi yöntemler bu yaklaşımda kullanılmaktadır (Samsami vd., 2020). Fiziksel yaklaşımların yüksek verim, kolay tasarım, maliyetin düşük olması, uygulama kolaylığı, çevreyle dost ve toksik olmamaları gibi birçok avantajları bulunmaktadır (Behera vd., 2021). Ancak çamur üretmek, sınırlı uygulama alanı bulmaları ve toksik yan ürün üretmek gibi bazı dezavantajları tercih edilmelerinde engel oluşturmaktadır. Ayrıca tekstil atık suların arındırılmasında pH, ağır metaller, yüksek sıcaklık, kimyasal oksijen gereksinimi, renk yoğunluğu ve biyolojik oksijen ihtiyacı genellikle engel teşkil etmektedir (Akpomie ve Conradie, 2020).

Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon, adsorplanan maddelerin katı bir yüzeye tutunduğu bir işlemdir. Atık sulardan boyar maddeleri arındırma çalışmalarında da kullanılan adsorpsiyon yöntemi boya moleküllerinin adsorban maddenin yüzeyine bağlanma şekline göre fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Burakov vd., 2018). Bu yöntem deneylerle kanıtlanmış yüksek verimliliği, maliyetlerinin düşük olması ve çevre dostu olması atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında geleneksel yöntemlere tercih edilmektedir (Choy vd., 1999).

Boyarmaddeleri atık sulardan adsorplama yöntemi ile gidermede kullanılan adsorban maddenin adsorpsiyon kapasitesini etkileyen bazı etmenler bulunmaktadır. Temas süresi, pH, sıcaklık, adsorban derişimi, başlangıç boya konsantrasyonu bunlardan bazılarıdır. Şekil 1.1'de adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerden bazıları verilmiştir.



Şekil 1.1. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörler (Mihai vd., 2025)

İyon değişimi yöntemi

İyon değişim yönteminde, çözünen maddeler ile dolu yataklı reaktörde kullanılan reçineler arasında oluşan kuvvetli bağlarla verimli ayırma elde edilmektedir. Yüksek verimlilik kapasitesi, düşük maliyetli oluşu, tekrar kullanılabilirlik, tasarımda esneklik ve basitlik gibi çeşitli avantajları nedeniyle son zamanlarda atık suların arıtımında öne çıkan ayırma yöntemlerinden biridir (Akpomie ve Conradie, 2020).

Membran filtrasyonu yöntemi

Membran filtrasyonu boyut ve elektrostatik itme mekanizmalarını kullanarak atık sularda asılı olan maddeleri ve boyaları çözelti ortamından uzaklaştıran yöntemdir (Dasgupta vd., 2015). Bu yöntemde kullanılan membranlar küçük gözeneklere sahip maddelerdir. Çözünen boya molekülleri daha büyük boyutta olunca membranların arkasında kalırlar ve böylece çözelti boyadan arındırılmış olur. Membran filtrasyonu basit ve etkilidir ancak membranların belli aralıklarla yenilenmesi gerekmektedir (Samsami vd., 2020). Nanofiltrasyon (NF), membranların gözenek boyutu 0.5- 0.2 nm arasında değer alan, son zamanlarda atık su arıtmada kullanılan membran filtrasyon yöntemlerinden biridir (Behera vd., 2021).

1.1.1.2 Kimyasal yaklaşımlar

Atık sulardan boyarmaddeleri uzaklaştırma çalışmaları için geliştirilen bir yaklaşım olan kimyasal yaklaşımlar fiziksel ve biyolojik yaklaşımlardan daha maliyetlidir. Arıtma sürecinde toksik maddeler ve yan ürünler oluşması nedeniyle zorluklar yaşanmaktadır. Ayrıca maliyetinin çok yüksek olması, fazla miktarda elektrik

enerjisine ihtiyaç duyulması ve uygun ekipman gereksinimi gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Kishor vd., 2021). Kimyasal yaklaşımlarda elektrokimyasal, ileri oksidasyon prosesleri ve koagülasyon-flokülasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır.

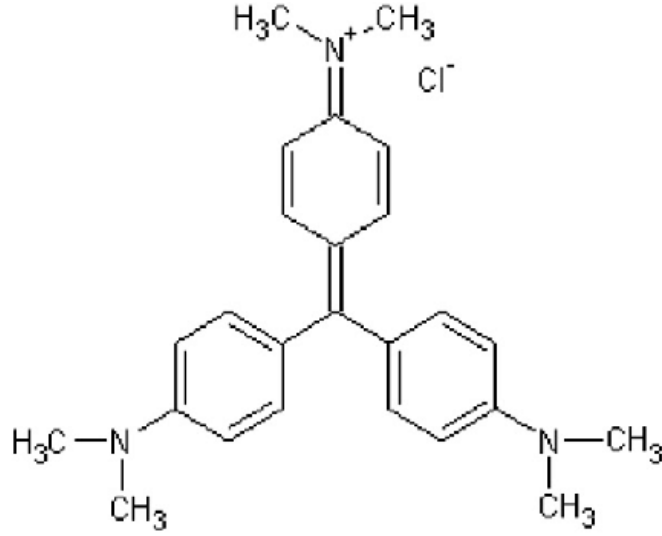
1.2 Kristal Viyole

Jansiyen moru olarak da bilinen kristal viyole (heksametil pararosanilin klorür veya metil viyole 10B) histolojik bir boyadır. Antifungal, antibakteriyel, ve antelmintik (vermisit) kapasitelere sahiptir. Tarihsel süreçte topikal bir antiseptik olarak kullanılmıştır.

Tablo 1.2 Kristal viyolenin genel özellikleri (Behera vd., 2022)

Kristal viyole (KV)	Özellikleri
Moleküler formül	$C_{25}N_3H_{30}Cl$
IUPAC Adı	Tris(4-(dimetilamino)fenil)metilyum klorür
Moleküler ağırlık (g/mol)	407.979
Sınıflandırma	Temel/katyonik
Erime noktası (°C)	205
Çözünürlük	Su, kloroform
GHS sinyal sözcüğü	Tehlike
λ_{max} (nm)	570

Tıpta yaşanan gelişmeler ve modern ilaçların keşfi kullanımını azaltsa da günümüzde hala Dünya Sağlık Örgütü tarafından listede bulunmaktadır (WHO, 1997). KV boyarmaddesinin özellikleri ve molekül formülü Tablo 1.2 ve Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2 Kristal viyolenin genel yapısı (Goksu ve Tanaydin, 2017)

1.2.1 Bilim alanındaki uygulamaları

KV, DNA jel elektroforez yapılırken kullanılan floresan boyalar gibi ara kat boyalara alternatif olarak kullanılabilir. Floresan boyalar DNA klonlaması yaparken UV kaynaklı DNA yıkımına neden olur. Alternatif olarak KV boyası kullanılıncı ultraviyole aydınlatma kullanmak gerekli değildir. Dolayısıyla UV kaynaklı DNA yıkımının oluşmaması için KV in vitro DNA klonlaması uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu işlem sırasında agar jeline eklenebilir veya jel elektroforez işlemi bittikten sonra uygulama yapılabilir. KV'nin %0,001'lik konsantrasyonu elektroforezden sonra 30 dk jel boyamaya bırakıldığında, 16 ng DNA tespit edilebilmektedir (Yang vd., 2001).

KV ışık mikroskobu kesitlerinin hazırlanması çalışmalarında doku boyası olarak kullanım alanına sahiptir (Henneman ve Kohn 1975). Biyomedikal araştırmalarda yapışkan hücrelerin çekirdeklerini boyamak için ara kat boya olarak işlev görür ve hücre sayısı kadar DNA'nın kantifikasyonuna izin verir (Klingenberg vd., 2014). Bakterileri sınıflandırmak için Gram boyamada histolojik boya olarak kullanımı KV'yi bu alanda özel kılmaktadır. (Barbolini ve Pessina, 1977). Laboratuvarında, renksiz olan çoğu hücrenin doku kültüründe yetiştirilen hücreleri korumak, görüntülemek, sabitlemek ve boyamak için kullanılan solüsyonların bileşenlerinden biridir. KV laboratuvar farelerine kimlik işaretleri koymada ucuz bir işlem olarak

kullanılır. Laboratuvar fareleri genellikle mor renkli tüyleri olan albinolardır ve KV mor boyası tüylerinde bir kaç hafta kalıcılığını korumaktadır (Assal, 2019). SDS-PAGE ile ayrılmış proteinlerin boyanmasında kullanılan Coomassie Brilliant Blue (CBB) alternatif olarak kullanılmakta ve bu işlemdeki veriminin CBB'den 5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Krause ve Goldring, 2019). Ayrıca parmak izlerini tespit etmek amacıyla adli tıpta kullanılmaktadır (Feldman vd., 1982).

1.2.2 Tıptaki uygulamaları

KV tıpta çok geniş uygulama alanına sahiptir. Antitripanozomal, antibakteriyel, antifungal, antitümör antihelmintik ve antianjiyojenik özellikleri bulunmaktadır. Özellikle diş hekimliğinde kullanılır ve "piyoktanin" olarak adlandırılır. Tıptaki genel kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- Maya enfeksiyonları, *Candida albicans* ve pamukçuk, saçkıran, ayak mantarı, kasık mantarı gibi mantar enfeksiyonlarının tedavisinde,
- Ameliyat öncesi alerji testi yapılması ve cildin işaretlenmesinde,
- Antibiyotikler kullanılmadan önce KV impetigo tedavisinde kullanılırdı ve günümüzde hala penisiline alerjisi olanlarda kullanılmaktadır.
- İhtiyaç duyulduğunda veya zaruri durumlarda HIV enfeksiyonlu hastalarda, yanık yaralarının tedavisinde, kızamıklı çocuklarda, ağız ülserlerinin giderilmesinde, yeni doğan bebeklerde göbek kordonu enfeksiyonunu önlemede kullanılmaktadır. Ayrıca vücutta işlem görülecek yerin işaretlenmesinde genellikle KV boyarmaddesi kullanılmaktadır (Maley ve Arbiser, 2013).

1.2.3 Veterinerlikte uygulamaları

KV tatlı su balıklarında sıklıkla görülen beyaz benek hastalığının (*Ichthyophthirius multifiliis*; ich) tedavisinde antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle kullanılmaktadır. Fakat insanların tükettiği balıklarda kullanılması yasaktır (Erdely ve Sanders, 2017).

1.2.4 Sanayide kullanımı

Sanayide birçok uygulama alanında kullanıma yer bulan KV, tarihte erken çoğaltma makineleri olan mimeograf ve ditto makinelerinde kullanılan bir boyadır. Deterjan,

gübre, deri ve antifriz gibi birçok ürünün renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Tekstil sektöründe kumaş ve kağıt boyamada kullanılır. Tükenmez kalemelerde, baskıda, ve mürekkep püskürtmeli yazıcılarda kullanılan lacivert ve siyah mürekkeplerin bileşenlerinden biridir. Metal işleme sektöründe parçaları işaretlemek için kullanılan işaretleme mavisinin bileşenlerinden biridir (Brink ve McNamara, 2008).

1.2.5 Kristal viyole kullanmanın güvenilirliğine dair yapılan bilimsel çalışmalar ve alınan önlemler

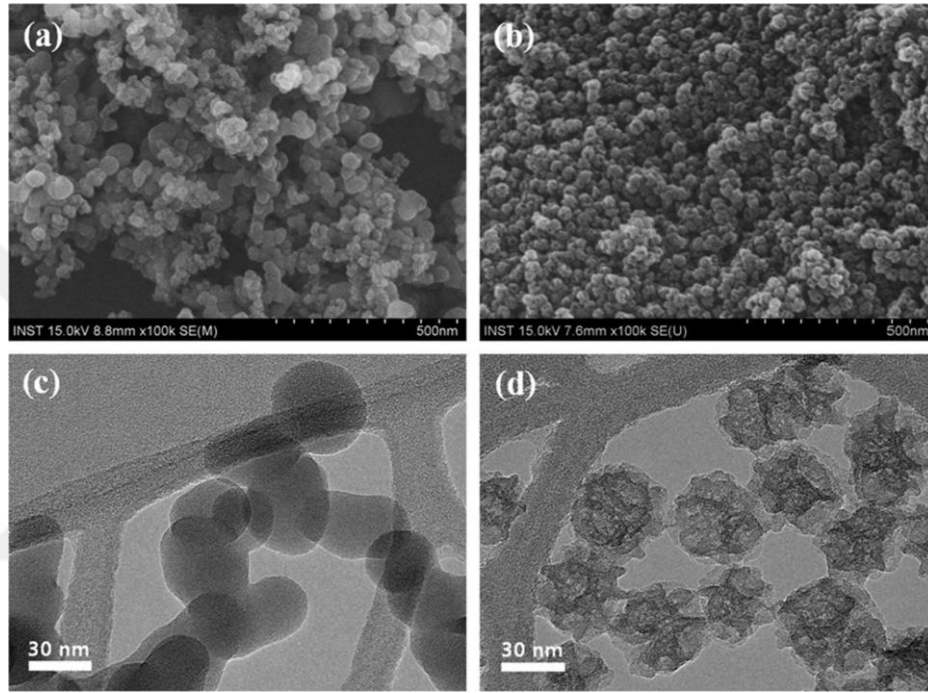
Ulusal Toksikoloji Programı tarafından yapılan çalışmalarda, KV'nin kemirgenlerde kanserojen ve mutajenik etkilerinin bulunduğu bildirilmiştir. Löko formunun farelerde böbrek, karaciğer ve akciğer tümörüne yol açtığı açıklanmıştır. Fareler üzerinde yapılan bir çalışmada organlarında dozla ilişkili kanserojen etki gösterdiği tespit edilmiştir (Littlefield vd., 1985). ABD'deki Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), KV'yi hayvan yemlerinde kullanmanın güvenilirliğine ilişkin bilimsel verilerin yeterli olmadığına karar vermiştir. FDA, 28 Haziran 2007'de, KV'de dahil onaylanmamış antimikrobiyallerin ürünlerde sürekli kullanılması nedeniyle Çin'deki çiftliklerde yetiştirilen deniz ürünleri için "ithalat uyarısı" yayınlamıştır. FDA raporunda, malahit yeşili (MY) gibi KV'ninde su ile etkileşimi sonucu balık dokusunda kolayca emildiği ve bunları tüketen insanlarda da sağlık problemlerine neden olduğu açıklaması yapılmıştır.

1.3 Nanopartiküller

Nanoteknoloji 1959 yılında Nobel ödüllü Richard P. Feynman tarafında ortaya koyulan bir araştırma alanıdır. İlerleyen zamanlarda nanoteknoloji ile ilgili çok fazla gelişmeler yaşanmıştır. Bu alanda üretilen maddeler olan Nanopartiküller (NP'ler), boyutu en az 100 nm'den küçük parçacıklardan oluşan maddelerdir (Laurent vd., 2010). Araştırmacıların yaptıkları çalışmalarda boyutun bir maddenin fiziksel ve kimyasal yapısını ne kadar etkileyebileceğini bulmaları NP'lerin önemini arttırmıştır.

NP'ler genel şekil olarak 0D, 1D, 2D ve 3D diziliminde bulunabilmektedir (Tiwari vd., 2012). Bu moleküller üç katmandan oluşan yapıya sahiptirler. Birinci katman NP'nin merkezinde bulunan ve genel olarak NP'nin tüm özelliklerini taşıyan

çekirdek kısım, ikincisi çekirdekten farklı yapıya sahip kabuk katmanı, üçüncüsü ise polimer maddeler, metal iyonları, yüzey aktif maddeler ve değişik küçük moleküllerle modifiye edilebilen yüzey katmanıdır (Shin vd., 2016). Şekil 1.3'te Metakrilat-fonksiyonelleştirilmiş silika (MA-SiO₂) NP'nin karakteristik görüntüleri verilmiştir.



Şekil 1.3 MA-SiO₂ NP'lerin (a) gözeneksiz, (b) mezogözenekli FE-SEM mikrografları ve (c) gözeneksiz, (d) mezogözenekli TEM görüntüleri (Lee vd., 2011)

Olağanüstü özelliklere sahip NP'ler çeşitli alanlardaki araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir ve kullanım alanları oldukça geniştir. CO₂ yakalama, kimyasal ve biyolojik algılama, ilaç dağıtımı ve gaz algılama gibi birçok uygulamada kullanılabilmektedir.

1.3.1 Nanopartiküllerin sınıflandırılması

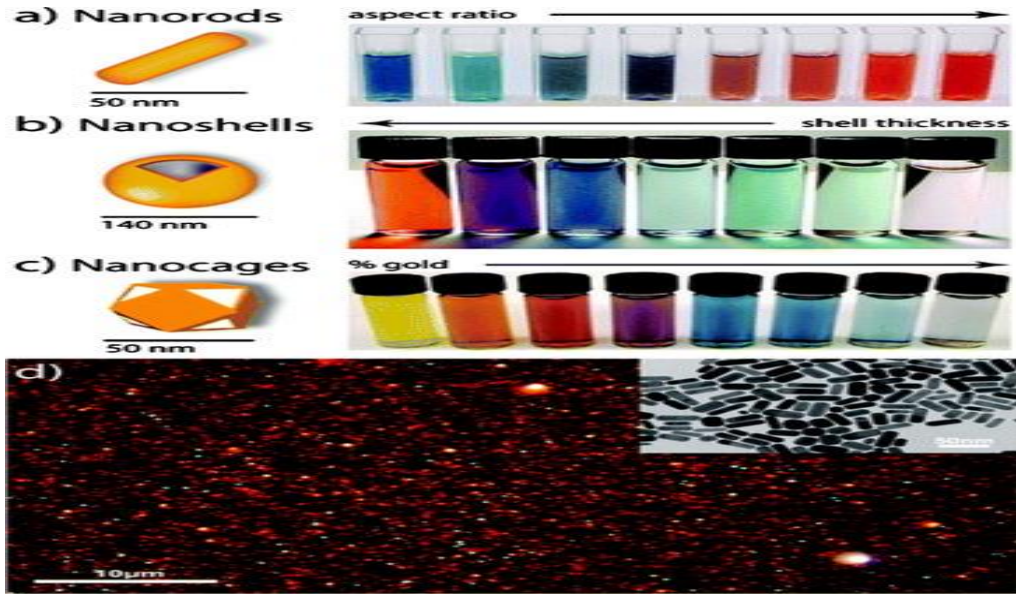
NP'ler yapılarına, boyutlarına, kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre çeşitli gruplara ayrılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özelliklere göre sınıflandırılan NP'lerden bazıları aşağıda verilmiştir.

1.3.1.1 Polimerik nanopartiküller

Polimerik nanopartiküller (PNP'ler) çoğunlukla nanokapsül ve nanoküreler şeklinde yapıları olan organik bazlı malzemelerdir (Mansha vd., 2016). Nanokapsül yapıda olanlarda katı kütlenin tamamı parçacık içinde kapsülendir. Nanoküreler ise genellikle katı halde olup adsorbe edilen moleküller kürenin dış yüzeyine tutunur. PNP'lerin modifiye edilmeleri kolay olduğu için literatürde çok fazla uygulama alanları mevcuttur. (Yoha vd., 2020; Khalid, vd., 2023; Gillella vd., 2024; Eltaib. 2025).

1.3.1.2 Metal nanopartiküller

Metal NP'ler tamamen metal temelli maddelerden elde edilir. Alkali ve soy metallerden (Cu, Ag ve Au) oluşan metal NP'ler, görünür bölgede geniş bir emilim bandını göstermektedir. Metal NP'lerin sentezlenme şekilleri ve boyutları günümüzün en son teknolojik malzemelerinden önemli yere sahiptir. Optik özelliklerinin gelişmiş olmasından dolayı birçok araştırma alanında kullanılmaktadır. Altın (Au) NP kaplama, elektronik akışı geliştirerek yüksek kalitede SEM görüntüsü elde etmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 1.4'te çeşitli boyutlarda sentezlenmiş Au NP'lerin yer aldığı görsel verilmiştir. Bu NP'lerin biyolojik görüntüleme çalışmalarında şekil ve boyut çeşitliliği, onlara özgü renkler ve özellikler kazandırmıştır. Şekil 1.4'te Au NP'lerin çözeltinin rengi, nanokabuk kalınlığı, altının yüzde konsantrasyonu ve kullanılan malzemenin en-boy oranına bağlı olarak değişim gösterdiği görülmektedir. Bunlardan birinin değiştirilmesi NP'lerin emilimini etkiler ve farklı emilim renkleri gözlemlenir (Dreaden vd., 2012).



Şekil 1.4 Au NP'lerin boyut ve şekline bağlı renk görüntüleri (Dreaden vd., 2012)

1.3.1.3 Manyetik nanopartiküller

Manyetik nanopartiküller genellikle demir, nikel ve kobalt gibi bir manyetik madde ve işlevsel bir kimyasal maddeden oluşan nanopartikül grubudur. Manyetik alanlar kullanılarak işlenebilen maddelerdir. MNP'ler 50 ile 200 nanometre çapındaki manyetik nanoboncuklardan oluşan manyetik nanopartikül kümeleridir. MNP'ler manyetik rezonans görüntüleme, optik filtreler, manyetik parçacık görüntüleme, katyon sensörleri, manyetik olarak ayarlanabilir koloidal fotonik kristaller, nanomalzeme bazlı katalizörler, veri depolama, çevresel iyileştirme, manyetik olarak ayarlanabilir koloidal fotonik kristaller, biyomedikal, mikroakışkanlar, dokuya özgü hedefleme, manyetik rezonans görüntüleme, nanoakışkanlar ve manyetik soğutma gibi katalizde potansiyel kullanıma sahip olduğundan kullanım alanları oldukça geniştir (Bossmann ve Wana, 2017).

1.3.1.4 Yarı iletken nanopartiküller

Yarı iletken NP'ler metal ve ametal arasında özel bir yapıya sahip olduğu için çeşitli alanlarda ilgi görmüştür. Bu malzemeler geniş bant aralıklarına sahip olmalarından dolayı bant aralığı ayarlamasıyla özelliklerinde değişiklikler gözlenir. Bu özellikleri elektronik, fotokataliz ve foto optik cihazlarda kullanılma ayrıcalığı sağlamıştır.

Örneğin su arıtma çalışmalarında yarı iletken NP'lerin bant aralığı ve bant kenarı konumlarının ayrıcalığı işlemin verimini artırmıştır (Hisatomi vd., 2014).

1.3.1.5 Karbon bazlı nanopartiküller

Karbon temelli NP'lerin en önemlileri fullerenler ve karbon nanotüplerdir (CNT'ler). Her bir karbonun sp^2 hibriti yaptığı beşgen ve altıgen birimlerden oluşan yapıya sahiptirler. Fullerenler elektron afinitesi, elektriksel iletkenlik kabiliyetleri, çok yönlü özellikleri, yüksek mukavemetleri ve yapısal özellikleri nedeniyle ticari alanda ilgi odağı olmuşlardır (Astefanei vd., 2015).

1.3.1.6 Seramik nanopartiküller

Seramik NP'lerin sentezi ısı ve ardışık soğutma yoluyla gerçekleşmektedir. İnorganik maddeler olan seramik NP'ler, gözenekli, içi boş, amorf yapıda, polikristalin, yüksek yoğunluk gibi özellikleri olan maddelerdir. Bu özellikleri, görüntüleme, kataliz, boyaların fotodegradasyonu ve fotokataliz gibi alanlarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Sigmund vd., 2006).

1.3.1.7 Lipid bazlı nanopartiküller

Lipid bazlı nanopartiküller, çapı 10-1000 nm olan lipit NP'lerden oluşan küresel yapıya sahip malzemelerdir. Yapısal şekli, lipitten yapılmış katı bir çekirdek ve dikdörtgensel biçimde düzenlenmiş lipofilik moleküller içermektedir. En çok kullanıldığı alan biyomedikaldir. Lipid bazlı NP'ler ilaç taşıma ve dağıtma, kanser tedavisi, RNA'nın salınımı ve lipit nanoteknolojisi gibi alanlardaki uygulamalar için özel olarak sentezlenen nanomalzemelerdir.

1.4 Manyetik Nanopartiküller

1.4.1 Metalik NP'ler

Metalik NP'ler manyetik moment özellikleri ve oksit NP'lerden daha küçük parçalar oluşabildiği için teknik uygulamalarda, oksit formları ise (magnetit, manyetit) daha çok biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak yanıcı olma ve oksitleyici maddelerle reaksiyona girebilme özellikleri sentezlenmelerini zorlaştırır ve

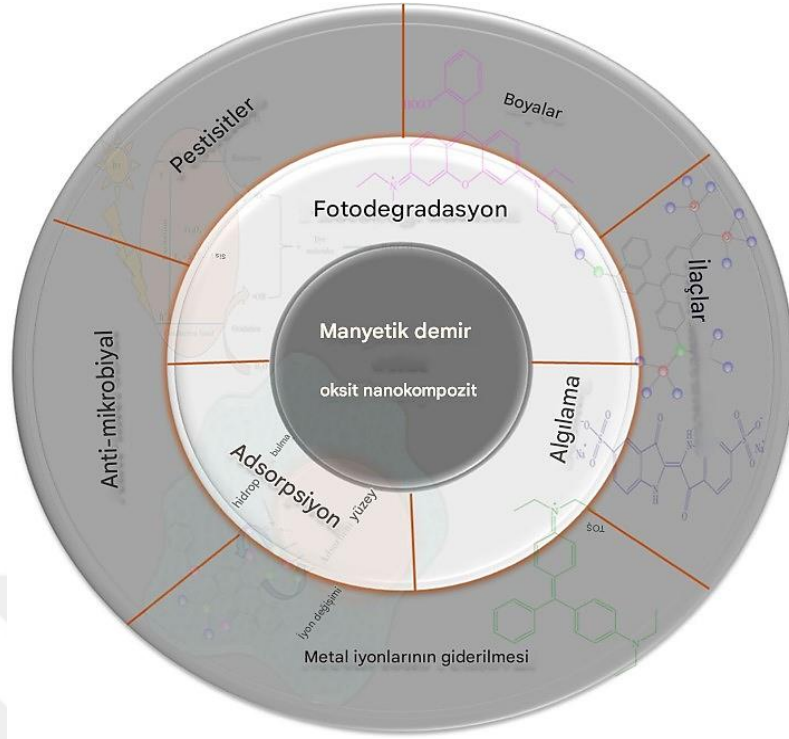
istenmeyen yan ürün oluşmasına neden olur. Bu durum biyomedikal uygulamalarda kullanımlarını zorlaştırır.

1.4.1.1 Oksitler (Ferritler)

Demir oksit nanopartikülleri olarak bilinen Ferrit nanopartikülleri (maghemit veya manyetit kristal yapısındaki demir oksitler) en çok ilgi gören, merak edilen ve araştırılan MNP'lerdir. Parçacık boyutu 128 nm'den daha küçük olduğunda dışarıdan bir manyetik alana maruz kalınca manyetik hale gelirler ve süperparamagnetik davranışlar gözlenir (Lu vd., 2007). Ferrit NP'lerin manyetik momentlerini artırmak için süperparamagnetik NP'ler bir düzen içerisinde kümelenerek sağlanabilir (Tadic vd., 2014). Manyetik yüzeyi kaplandığında manyetik özelliği sıfır olur. Çözeltideki kararlılıklarını artırmak için yüzeyleri çoğunlukla fosforik asit türevleri, silikonlar, silika ve yüzey aktif maddeler ile kaplanabilir. Tablo 1.3'te demir oksit NP'lerin özellikleri verilmiştir. Şekil 1.5'te ise manyetik demir oksit nanokompozitlerin kullanım alanları verilmektedir.

Tablo 1.3 Demir oksit nanopartiküllerin genel özellikleri (Wu vd., 2015)

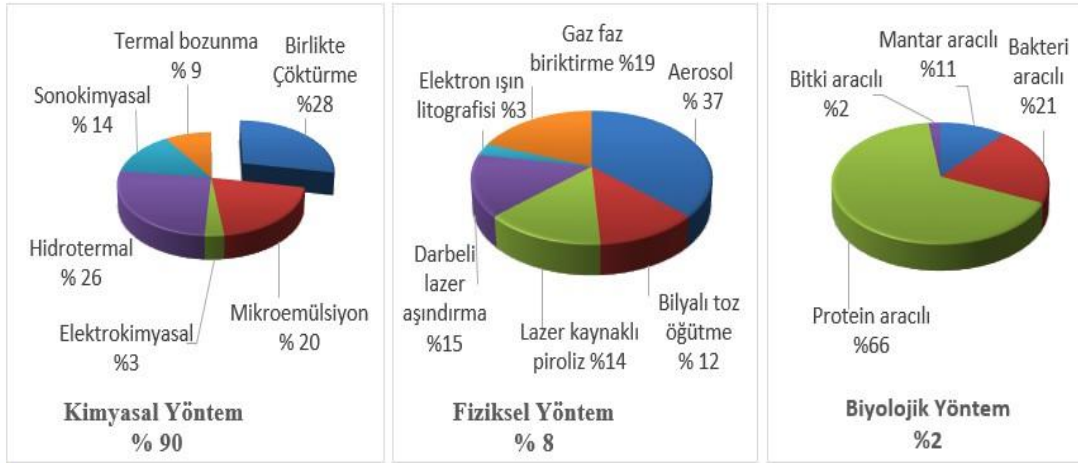
Özellikler	Hematit	Manyetit	Maghemit
Moleküler Formül	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Kristolografik Yapı	Hekzagonal	Kübik	Tetrahedral
Yapısal Tür	Korindon	Ters Spinel	Eksik (Boşluklu) Spinel
Manyetizma Türü	Zayıf Ferromanyetik	Ferrimanyetik	Ferrimanyetik



Şekil 1.5 Demir oksit nanokompozitlerin uygulanma yöntemleri ve kullanım alanları (Mbuyazi ve Ajibade, 2024)

1.4.2. Manyetik nanopartiküllerin sentez yöntemleri

MNP'lerin sentezleri maddenin boyutunu, şeklini ve özelliklerini kontrol etmek amaçlı tasarlanan yöntemlerdir. Sol-jel yöntemi, birlikte-çöktürme ve termal ayrışma en çok kullanılan kimyasal yöntemlerdir. Fiziksel yöntemler, nanoparçacık boyut oluşumunda hassas kontrol sunan, kontrollü ortamlar ve özel ekipman gerektiren sentez yöntemleridir (Majidi vd., 2016). Biyolojik yöntemler ise bitki özü ve mikroorganizmalar kullanılarak gerçekleştirilen biyomimetik sentez yöntemleridir (Dave vd., 2021). Şekil 1.6'da MNP'lerin sentez yöntemleri verilmiştir.



Şekil 1.6 Manyetik nanopartiküllerin üretim yöntemleri ve yüzdelik oranları (Yıldırım, 2020)

MNP'ler ya sentez işlemi gerçekleştiği sırada ya da sentez işleminden sonra çeşitli malzemelerle kaplanabilirler. Sentez aşamasında polimerler ve yüzey aktif maddeler, sentez işlemi bittikten sonra ise biyomoleküller, polimer karışımlar, tek katmanlı ligandlar ve inorganik bileşikler gibi malzemelerle kaplanabilirler. MNP'lerin sentezlenme aşamasında gerçekleştirilen kaplamalar süreç bittikten sonraki kaplamalardan daha çok kullanılmaktadır (LaConte vd., 2005). Ancak tıbbi uygulamalarda, biyolojik ligandları MNP'lerin yüzeylerine amaca uygun bağlamada çeşitli alternatifler sunulduğundan, sentez sonrası kaplamalar tercih edilmektedir (Berry vd., 2004).

1.4.2.1 Termal Ayrışma yöntemi

Küçük boyutlu manyetik nanokristallerden oluşan termal ayrışma yöntemi, yüzey aktif madde içeren organik çözücülerde organonometalik bileşiklerin reaksiyonuyla gerçekleşen bir yöntemdir. Bu yöntemle sentezlenen partiküllerin parçacık boyutu diğer geleneksel sentez yollarından daha düşük bir (0.1-0.15) standart sapmaya yol açmaktadır (Monfared vd., 2017).

1.4.2.2 Alev Püskürtme yöntemi

Bu yöntemle, alev püskürtme pirolizi kullanılarak ve reaksiyon koşulları değiştirilerek 30 g/saat hızından daha büyük hızda metal kaplı, oksitler ve karbon kaplı MNP'ler üretilmektedir (Athanassiou vd., 2010).

1.4.2.3 Mikroemülsiyon yöntemi

Mikroemülsiyonlar, hem yüzey aktif madde hem de yardımcı yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabilize edilmiş sürekli bir yağ ortamında dağılmış nano boyutlu su damlacıklarından oluşan termodinamik kararlı sistemlerdir. Aslında bu, metodolojinin ana avantajıdır, çünkü içinde metal öncüllerinin çözündüğü su damlacıkları, daha düzgün ve kontrollü bir boyuta yol açan bir nanoreaktör görevi görür. SPION'ların nihai özelliklerinin, benzersiz boyuta bağlı davranışı nedeniyle sentez rotasından ve koşullarından güçlü bir şekilde etkilendiği dikkate alındığında, dar boyut dağılımlarına sahip ayarlanmış örneklerin sentezinin, engelleme sıcaklığı ve doyma mıknatıslanması gibi bazı manyetik özelliklerin en iyi şekilde kontrol edilmesiyle sonuçlanabileceği beklenebilir (Salvador vd., 2021).

1.4.2.4 Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi orta sıcaklıklarda, oksijensiz ortamda Fe^{2+} ve Fe^{3+} sulu çözeltilerine baz eklenerek demir oksit bileşiklerinin (Fe_3O_4 veya $\gamma-Fe_2O_3$) sentezlendiği tekniktir. Bu yöntem kullanılarak manyetik özelliğe sahip ferrit NP'ler, kontrollü boyutlarda sıklıkla üretilmektedir (Ayyappan vd., 2010). Sentezlenen demir oksit NP'lerin bileşimini, boyutunu ve şeklini etkileyen en önemli unsur, karıştırma hızı ve çökelmeyi başlatacak olan bazın türüdür (Fang vd., 2011). Ayrıca ortam sıcaklığı, çözelti pH'ı, Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonların oranı, iyonik şiddet ve kullanılan tuzun türüne de bağlıdır (Lu, 2007).

1.4.3 Manyetik nanopartiküllerin kaplaması

Kaplama işlemi MNP'lerin kararlılığını ve işlevselliğini artırmak ve biyouyumlu hale getirmek gibi bir öneme sahiptir. Bu işlem özellikle çevre ve biyomedikal uygulamalarda kullanılır. MNP'ler çeşitli moleküllerle kaplanabilir.

1.4.3.1 Silika kaplamalar

Silika kaplamalar, MNP'lerin reaktivliklerini ve işlevselliklerini artırmak amacıyla kullanılır. MNP'nin yüzeyini silika ile kaplamak, organo-silan molekülleri ve silika kabuğu arasında kovalent bağlar oluşturularak farklı işlevsel gruplarla modifiye edilebilir hale getirme işlemidir. Bu yaklaşım, özellikle floresan boyaları veya başka

işlevsel molekülleri MNP'lerin yüzeyine adsorbe etmek açısından avantaj sağlayacak bir yöntemdir (Liu vd., 2004).

1.4.3.2 Polimerik kaplamalar

Polimer kaplamalar MNP'leri biyouyumlu hale getirmek ve partikül agregasyonunu engellemek amacıyla MNP'lere sıklıkla uygulanmaktadır. Kaplamada kullanılan polimerler doğal veya sentetik olabilirler. Poli vinil alkol (PVA), Poli laktik asit (PLA) ve poli etilen glikol (PEG) gibi sentetik polimerler kaplama işleminde en fazla kullanılan maddelerdir.

1.4.4 Manyetik nanopartiküllerin özellikleri ve karakterizasyon yöntemleri

MNP'lerin belirli bir uygulama için uygun olduklarından emin olmak ve davranışlarını belirlemek amacıyla bu parçacıkların fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliklerini belirlemek için çeşitli teknikler kullanılarak karakterizasyon işlemleri yapılmaktadır. Çeşitli bilimsel uygulamalarda kullanmak için MNP'lerin potansiyellerini yükseltmek ve sahip oldukları koşulları geliştirmek amacıyla karakterizasyon yöntemlerinin doğru şekilde seçilmesi önemlidir. MNP'lerin karakterizasyonlarının bilinmesi özellikle nanoteknoloji, biyomedikal ve çevresel çalışma alanlarında önem taşımaktadır.

1.4.4.1 Fiziksel özellikler ve karakterizasyonları

MNP'lerin fiziksel özelliklerini kesin olarak belirlemek son derece önemlidir. Bu özellikler genellikle boyutlarına bağlıdır. Boyutlar küçüldükçe fiziksel özellikler büyük değişime uğrayabilmektedir (Malhotra vd., 2020).

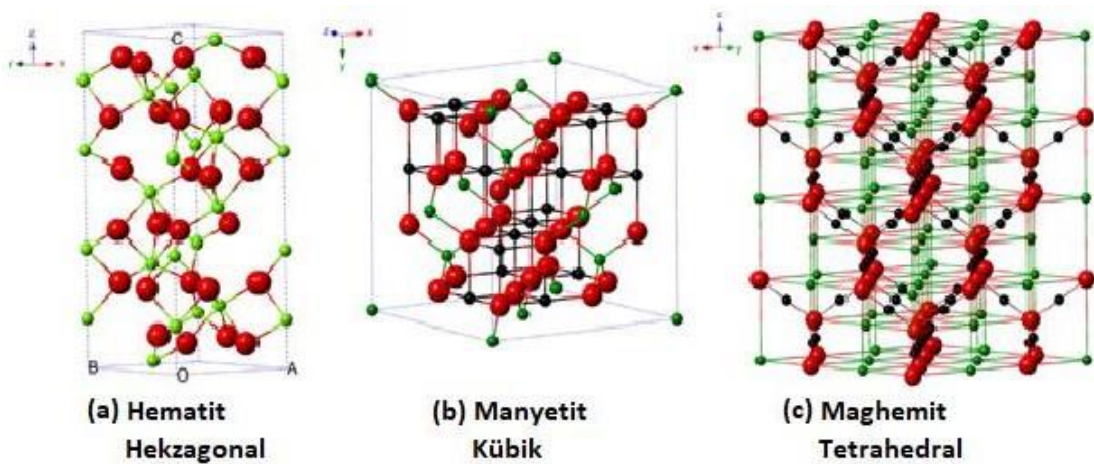
MNP'lerin fiziksel özellikleri olan boyut ve şekil bu maddelerin davranışını ve işlevselliğini çok büyük oranda etkiler. Fiziksel özellikler biyouyumluluk, manyetik davranış ve hücresel işlevlere doğrudan etki eder. Örneğin, boyutu 25 nm'den küçük olan manyetik NP'ler süperparamagnetik davranış sergiledikleri için hedefli ilaç ve NMR gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Krishnan vd., 2006). MNP'lerin boyutu küçüldükçe yüzey alanı-hacim oranı artar bu da reaktivliği artırır. Bu özellik ilaç iletimi veya kataliz uygulamaları için tercih edilen bir durumdur. Ayrıca daha yüksek biyouyumluluk elde etmek için MNP'nin modifiye edilmesi, başka moleküllerle

sentezleyerek işlevselleğinin artırılmasını kolaylaştırmaktadır (Wu vd., 2022). Boyut küçüldükçe manyetik alanda manyetik doygunluğa daha çabuk ulaşılır ve bu özellik manyetik algılama çalışmalarında büyük önem taşır. Ayrıca MNP'lerin boyutu küçüldükçe süperparamagnetik özellik kazanır. Diğer yandan, küçük nanoparçacıklar yüzey enerjileri yüksek olduğundan kümeleşmenin oluşma olasılığı artar (Yeap vd., 2017).

1.5 Fe₃O₄ Nanopartiküller

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte nanomalzeme üretimine ilgi artmış ve endüstriyel alanda birçok sektörde farklı amaçlarla sıklıkla kullanıma yer bulmuştur (Chaudhuri ve Malodia, 2017). Nanomalzemeler sınıfında olan Fe₃O₄ NP'ler, olağanüstü yapısal özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmüştür. Süperparamagnetik yapıları, optik, termal ve elektronik özellikleri tercih edilmelerinin önemli nedenleridir (Li vd., 2008).

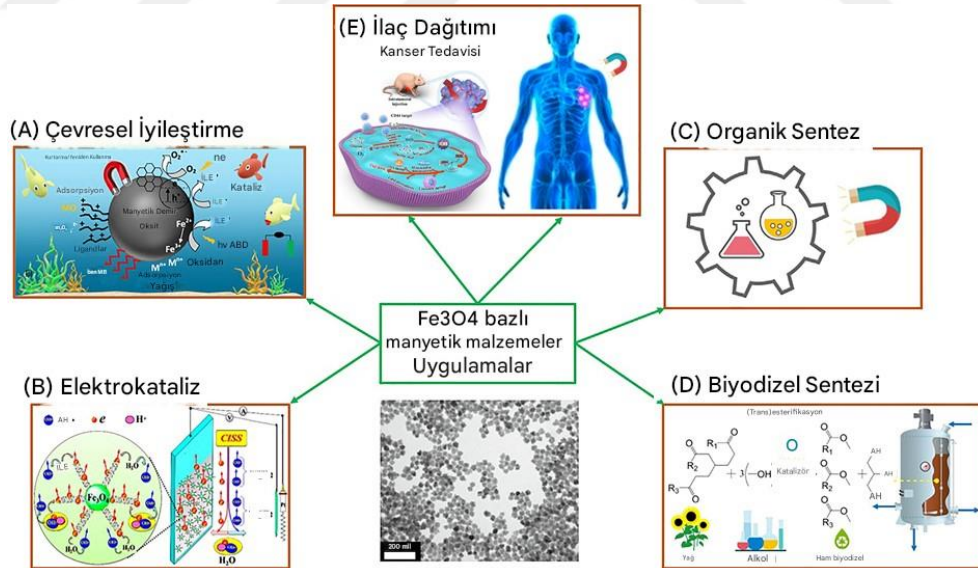
Sekiz çeşit demir oksit bilinmektedir (Cornell ve Schwertman, 2003). Bu demir oksitler arasında olan manyetit (Fe₃O₄), hematit (Fe₂O₃) ve maghemit (γ -Fe₂O₃) NP'leri parçacık boyutu 20 nm'den küçük ise süper-paramagnetik davranış sergiler. Şekil 1.7'de nano boyutlu Fe₃O₄, Fe₂O₃ ve γ -Fe₂O₃ demir oksitlerin kristal yapıları gösterilmektedir. (Bhateria ve Sing 2019).



Şekil 1.7 (a) Hematit, (b) manyetit ve (c) maghemitin kristal yapıları ve kristalografik verileri. Siyah küreler Fe²⁺, yeşil küreler Fe³⁺, kırmızı küreler ise O²⁻ iyonlarını temsil etmektedir (Bhateria ve Singh 2019)

Toksik olmamaları, biyoyumlu olmaları ve kolay sentezlenebilmeleri onları ayrıcalıklı kılmaktadır. Ayrıca geniş yüzey hacmi ve nanoölçekli boyutları bağlanma kapasitesini artırır ve çözeltide kararlı olmalarını sağlar. Fe_3O_4 NP'ler bu avantajlarından dolayı inşaat sektörü, elektronik, havacılık, savunma, biyomedikal, sağlık, kataliz, tekstil, gıda, tarım ve çevre gibi bir çok alanda ilgi görmüştür (Laurent vd., 2008). Ayrıca bu NP'lerin polimer bazlı malzemeye dönüştürülme çalışmaları da yapılmış olup olağanüstü işlevsel özellikleri olan maddeler elde edilmiş ve çeşitli sorunların giderilmesinde alternatif yollar sunmuştur.

Son yirmi yıldır Fe_3O_4 NP'ler, benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri ve birçok teknolojik uygulamaları nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. Fe_3O_4 NP'ler manyetik depolama ortamı, boya giderimi için katalizör, adsorban, manyetik rezonans görüntüleme, ilaç dağıtımı gibi ayrıcalıklı özellikleri ve potansiyel teknolojik uygulamaları nedeniyle özel olarak incelenmiştir (Ikoba vd., 2015). Şekil 1.8'de Fe_3O_4 'in uygulama alanlarına ait görsel verilmiştir.



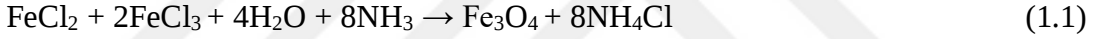
Şekil 1.8 Fe_3O_4 tabanlı manyetik malzemelerin uygulama alanlarının şematik gösterimi (A) çevre ıslahı (Leonel vd., 2021), (B) elektrokataliz (Zhang vd., 2018), (C) organik sentez (Meyer vd., 2020), (D) biyodizel sentezi (Aghbashlo vd., 2021), (E) ilaç salınımı ve kanser tedavisi (Hosu vd., 2019; Wang vd., 2020)

1.5.1 Fe₃O₄ nanopartiküllerin sentez yöntemleri

Fe₃O₄ NP'ler manyetik duyarlılık özelliği ve yüksek oranda dispersiyon kararlılığı nedeniyle geniş kullanım alanına sahiptir. Manyetik kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan yöntemler termal bozunma, mekanokimyasal işlem, birlikte-çöktürme, sol-jel, mikrodalga yöntemi, hidrotermal ve solvotermal yöntemidir.

1.5.1.1 Birlikte-çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi kullanarak MNP sentezlemek için genellikle iki bileşene ihtiyaç vardır. Bunlar, demir tuzları ve sentezlenen demir oksit NP'lerin çökmesini sağlayacak olan bir maddedir. Çöktürücü madde olarak NaOH, KOH ve NH₄OH gibi bir baz ve demir tuzları olarak da genellikle sülfat, klorür, nitrat ve asetoasetat demir tuzları tercih edilir. Bu yöntem, hazırlanması ve uygulama kolaylığı nedeniyle sudaki safsızlıkların giderilmesinde tercih edilmektedir. Toplam reaksiyon Denklem 1.1'de tanımlanmıştır.



Fe²⁺ ve Fe³⁺ tuzlarını içeren çözeltilere oda sıcaklığında veya farklı sıcaklıklarda inert ortamda baz eklenerek demir oksit (Fe₃O₄) bileşiği sentezlenmektedir. Fe₃O₄ bileşiğini elde etme sürecinde başlangıç anından itibaren maghemit → manyetit iki çekirdekleşme oluşur. Bu durum çözelti homojen olarak karıştırılmadan önceki ortam pH'ı ve süreç devam ederken oluşan ortam pH farklılığının sonucudur (Ahn vd., 2012). Bu yöntemin en büyük avantajı çok fazla miktarda NP sentezlenebilmesidir. Ayrıca düşük maliyetli ve laboratuvar ortamı üretim için en kolay tepkime şartlarına sahip bir yaklaşımdır. Fe²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının tepkimeye girmesi için çözelti pH değerinin 8-14 olması gereklidir. (Lu vd., 2007). Tepkime birden fazla basamaktan oluşmaktadır ve bazın konsantrasyonu tepkimede büyük etkindir. Ortamda yeterli miktarda OH⁻ iyonu olmaması demir oksit oluşumunu olumsuz etkilemektedir (Alibeigi ve Vaezi, 2008). Reaksiyon sürecinde ilk olarak nanoparçacık boyutlu çekirdek kısım oluşur sonrasında çekirdek kısım büyür ve kristal yapının oluşması beklenen durumdur ve reaksiyonun bu sıralı oluşum sürecinin düzenli olması NP'lerin dispersiyonları için büyük öneme sahiptir. Oluşan NP'lerin fiziksel özelliği ve kristallerin monodispers olmasında pH, karıştırma hızı,

ortam sıcaklığı, iyon derişimi ve tepkime süresi önemli etkenlerdir (Valenzuela vd., 2009).

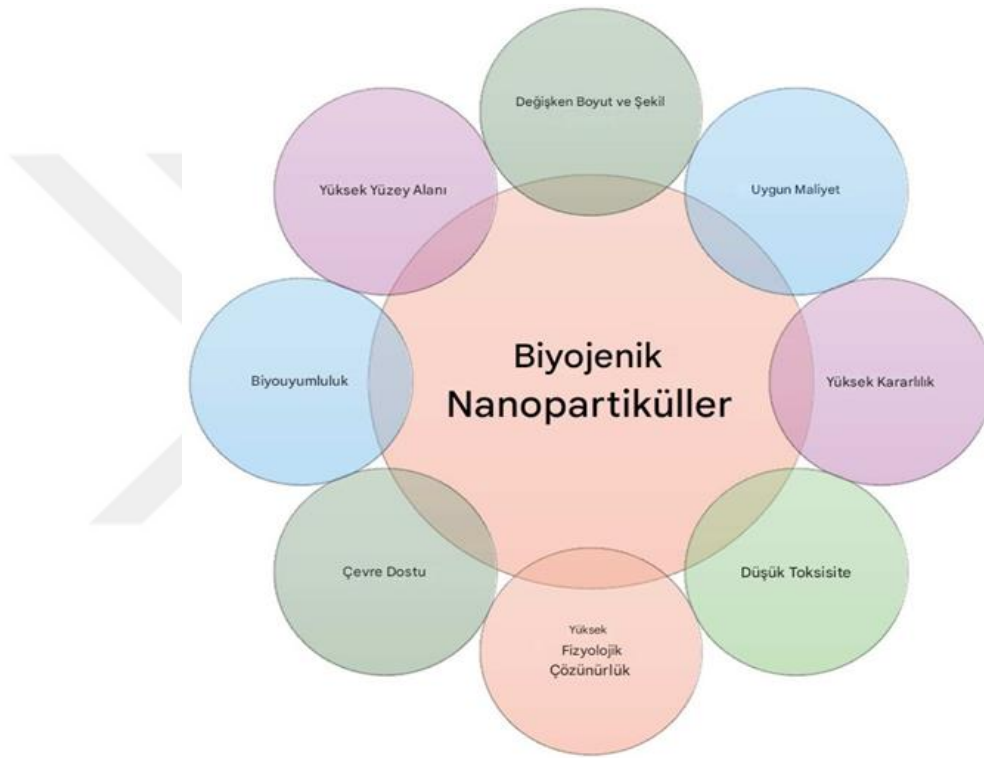
1.6 Biyojenik Nanopartiküller

Endüstriyel atık sular su ekosistemini ve insan sağılığını tehlikeye atan birçok toksik madde içermektedir. Su ekosistemine çeşitli kimyasallar içeren, atık suyun salınmasına yol açan boya/boyama endüstrisi çevre kirliliğinde önemli rol oynayan etkenlerden biridir. Boyalar tekstil, tabaklama, gıda üretimi, kağıt, ilaç gibi birçok sektörde kullanılmaktadır. Oluşan atık su, boyama işleminde kullanılan sabitleyici maddeler, yüzey aktif maddeler ve pH ayarlayıcıları da içeren kimyasal katkısı maddesi içerebilir. Boya iyileştirme için kapsamlı teknikler yapılmasına rağmen boya giderimi için etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemler hala tam olarak geliştirilmemiştir (Mihai vd., 2025). Kullanılan kimyasal, biyolojik ve fiziksel teknikler yatırım, bakım maliyeti ve zararlı bileşiklerin salınması gibi problemlere neden olmaktadır (Mbuyazi ve Ajibade, 2024).

Çevre dostu ve sürdürülebilir nanoteknolojik alanların gelişimi için biyojenik nanomalzemelerin sentezi yenilikçi bir strateji sunmaktadır. Son zamanlarda biyojenik sentez, farklı nanomalzemelerin hazırlanmasında yoğun ilgi görmüştür. Diğer bilinen yöntemlere göre daha çok avantajlı olup, bitkisel materyaller, mikroorganizmalar, algler gibi biyolojik materyalleri ve doğal kaynakları kullanma gibi geniş bir yelpazeye sahip olup, zararlı kimyasalların fonksiyonel gruplarıyla etkileşime girerek sorbente bağlanmasını sağlayan biyoaktif gruplar içerirler. Bu malzemelerin mekanik, termal ve kimyasal modifikasyonu ile adsorpsiyon kabiliyetleri artar (Mihai vd., 2025). Sürdürülebilirlikleri, maliyetlerin düşük olması, biyoyoumlulukları nedeniyle biyoteknoloji, çevre ve sağık bilimleri, tarım endüstrisi gibi alanlarda uygulamada yer almaktadırlar (Shah vd., 2025).

Akıllı nanomalzemeler olarak bilinen manyetik nanopartiküller daha yüksek verimlilik elde etmek ve kirleticileri daha etkin giderilmesi için önemli avantajlara sahip olduklarından çevre uygulamalarında büyük ölçekte üretilmeleri, non-toksik ve çevre dostu olmaları onlara ek avantajlar sağlamaktadır (Punia vd., 2021). Demir nanopartiküller (Fe-NP'ler), güçlü katalitik aktivitelerinden dolayı biyojenik

materyallerle giderek daha fazla bir kullanıma sahip olmakta ve yeni bir teknoloji olarak görülmektedir. Bunun en önemli nedenlerinden biri bu nanopartiküllerin düşük maliyetli, hazırlanması kolay, enerji açısından verimli olmalarıdır (Mbuyazi ve Ajibade, 2024; Haider vd., 2024). Şekil 1.9’da biyojenik nanopartiküllerin avantajlı olduğu yönler yer almaktadır.



Şekil 1.9 Biyojenik nanopartiküllerin avantajlı yönleri (Shah vd., 2025)

1.6.1 Biyojenik nanopartiküllerin uygulama alanları

Biyojenik nanopartiküller non-toksik veya çok düşük toksisiteye sahip oldukları için geniş bir uygulama alanına sahiptirler;

1.6.1.1 Biyomedikal uygulamalar

Biyojenik nanopartiküller ilaç, tıp, diş, antimikrobiyal ve antiviral ajanlar, antioksidan aktivite ve kanser terapisi gibi farklı uygulama alanlarında yer alırlar. Örneğin, altın nanopartiküller kanser tedavisinde antikanser ilaçların etkinliğini

artırma ve ilaç salım sistemlerinde kullanılırlar. Aynı zamanda bitkisel malzemelerle çevre dostu yöntemler kullanılarak yumurtalık, meme ve rahim ağzı kanseri tedavisinde etkinlikler araştırılmıştır (Bhandari vd., 2022). Bunun yanında biyojenik nanopartiküller antimikrobiyal, antiviral, yara iyileştirme, biyosensör gibi uygulama alanına sahiptirler (Pandya ve Ghosh, 2024; Zimet vd., 2021; Zimina vd., 2022).

1.6.1.2 Çevre uygulamaları

Biyojenik nanopartiküller sulardan kirleticilerin giderilmesinde umut verici olarak görülmektedir. Kimyasal sentez yöntemlerine göre daha çevre dostu, çok düşük sitotoksosite gibi avantajları vardır. Çevre uygulamalarında fotokataliz, kirlilik giderme, zararlı boyaların ve kirliliklerin giderilmesi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Humaira vd., 2024; Bloch vd., 2024). Ayrıca, sürdürülebilir atık yönetimi, patojenler, organik bileşikler ve ağır metaller gibi kirleticileri algılama, toprağın yapısını iyileştirme, toprak erozyonunu azaltma, besin alımını artırma gibi toprak iyileştirme alanlarında yer alırlar (Korkmaz vd., 2024; Bhandari vd., 2023).

1.6.1.3 Tarım ve bitki koruma uygulamaları

Bitki büyümesini, besin alımını, ürün verimliliğini artırmak için nanogübre, tarımdaki zararlıları ve hastalıkları kontrol etmek amacıyla biyokontrol malzemesi, gübre ve haşare kontrol ajanı olarak yer alırlar (Bhandari vd., 2023; Sadhu vd., 2024).

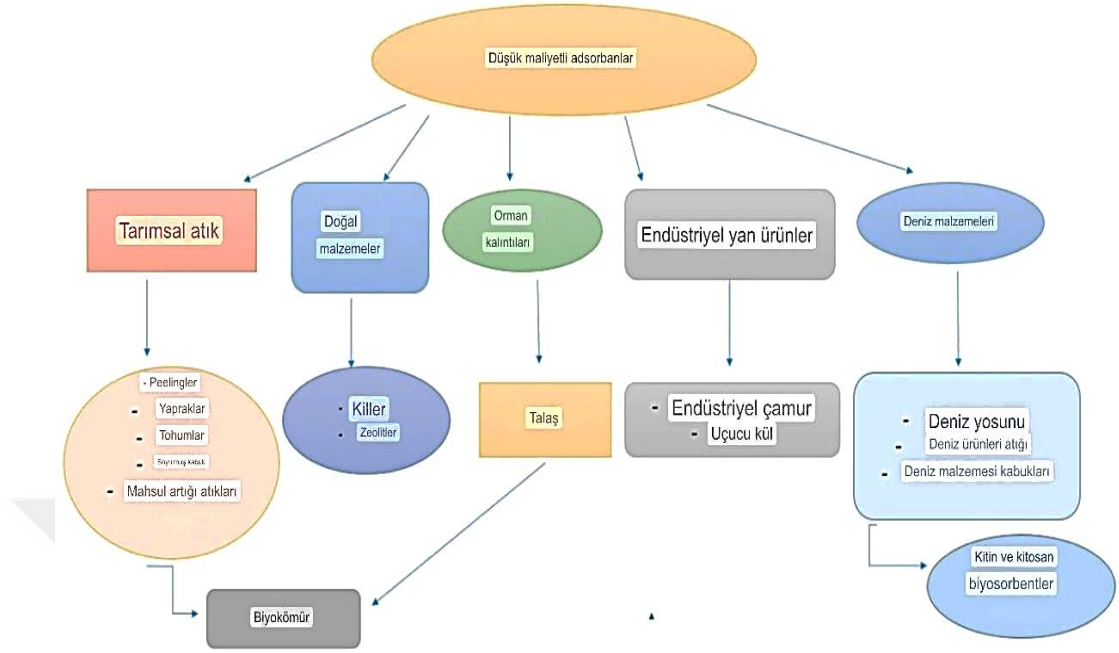
1.7 Doğal Ürünler, Çevre Kirliliğinde Kullanılmaları

Kullanılmış boya atıklarından ve boya durulama işlemleri sırasında elde edilen sular, yüksek konsantrasyonda atık boya içermektedir. Boya banyolarının fazla miktarda boya içermesi ve boyanın biyolojik olarak kolay parçalanabilir yapısı, çevre sistemine girdiğinde ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu boyaların çevre ile etkileşimi kısa zaman aralığında olsa bile canlı ve cansız organizmalarda zararlı etki oluşturmaktadır. Örneğin metilen mavisi (MM) boyarmaddesinin yutulması midede yanma bulantı, kusma, ishal ve ülsera neden olabilmektedir. Yüksek miktarda yutulması zihinsel bulanıklık, aşırı derecede terleme, baş ağrısı, karın ağrısı, idrarda zorlanma ve göğüste ağrı hissi oluşturmaktadır. KV boyarmaddesine uzun süreli maruz kalındığında mukoza ve gastrointestinal sistemde ciddi anlamda hasara neden

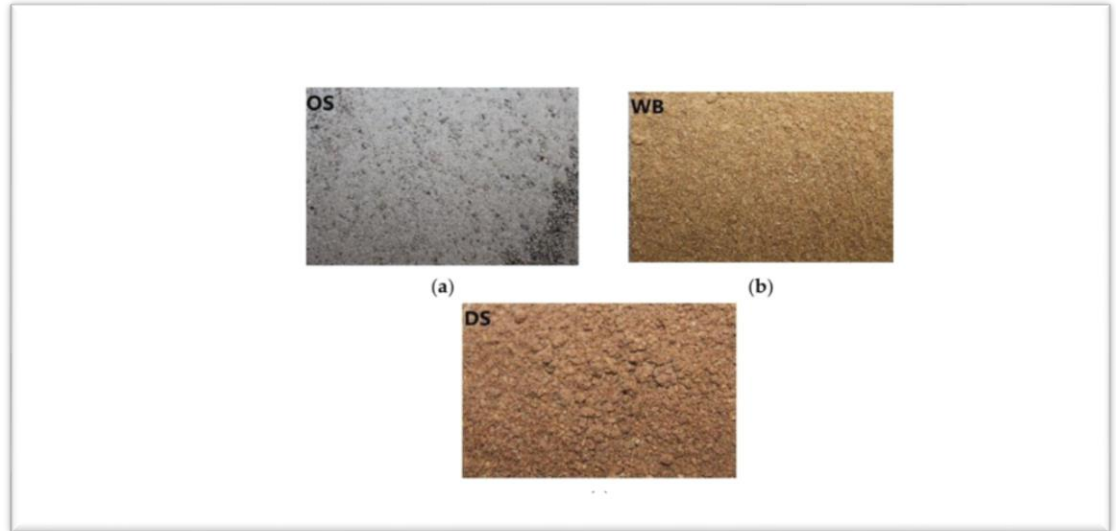
olabilmektedir (Ghosh ve Bhattacharyya, 2002). Ayrıca solunması durumunda baş ağrısı, baş dönmesi, kusma ve solunum yollarında tahriş gibi sorunlara sebep olabilmektedir.

Atık sulardan boyaların arındırılmasında membran filtrasyonu, ozon/hidrojen peroksit ile oksidasyon, iyon değişimi, biyolojik bozunma, elektro-kimyasal oksidasyon, fotokatalitik bozunma, adsorpsiyon, ters ozmoz gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Backhaus vd., 2001; Mokrini vd., 1997). Her bir yöntemin maliyeti ve farklı boyaları giderebilme kapasiteleri vardır. Adsorbsiyon yöntemi düşük maliyetli, çevre dostu, toksik etkisi olmayan, uygulama kolaylığı olan ve basit tasarım özellikleri diğer yöntemlerden daha çok ilgi görmektedir (Hamdaou, 2006).

Atık sulardan boyarmaddelerin giderim çalışmalarında kullanılan adsorbsiyon yönteminde biyolojik atık türevi adsorbanların ve karbon bazlı adsorbanların çok yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğu bilinmektedir. Tarımsal atıkların kullanılması günümüzün ilgi çeken konularından biridir. Boyaların sulu ortamdan adsorpsiyon yoluyla giderilmesinde; pirinç kabuğu (Mckay vd., 1987b), talaş (Poots vd., 1976), küspe özü (Mckay vd., 1987a), muz özü (Namaasivayam vd., 1993), mısır koçanı (Geundi vd., 1987) ve sert ağaç (Asfour vd., 1985) gibi tarımsal ürünler ve atıkları kullanılarak uzaklaştırılmasına ait çalışmalar bulunmaktadır. Şekil 1.10'da boya gideriminde kullanılan tarımsal maddeler, Şekil 1.11'de ise bazı doğal ürünlerin makroskobik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.10 Boya gideriminde adsorban olarak kullanılan atık maddeler (Mihai vd., (2025)



Şekil 1.11 Çevre kirliliğinde kullanılan (a) Zeytin çekirdeği (OS), (b) buğday kepeği (WB) ve (c) hurma çekirdeği (DS) doğal maddelerin makroskobik görüntüsü (Hejna vd., 2020)

1.7.1 Zeytin çekirdeği

Oleaceae familyasından olan zeytin bitkisinin adı Latince *olea*'dan gelmektedir. Bitkinin Türkçe adı zayit kelimesinden gelmektedir. Zeytin ağacı 300 ile 400 yıl arasında ömrü olan ağaç türüdür. 2000 yıl yaşayanların da olması zeytin bitkisinin iklim değişikliğine dayanaklı olduğu söylenebilir (Dara, 2010). Boyu 2- 20 metre arasında değişebilen bir bitkidir. Meyveleri ilk başlarda yeşil olup olgunlaşınca mor rengine dönüşmektedir. En iyi yetiştiği toprak türü killi toprak olmakla birlikte çeşitli topraklarda da yetişebilmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda Akdeniz'in batısında bulunan fosiller, milattan 12000 yıl öncesinde yabani zeytine ait verileri göstermektedir (Ünsal, 2011).

Zeytinin Türkiye'deki üretimi genellikle Akdeniz ikliminin hakim olduğu kıyı kesimleridir. Ülkemizde zeytin üretimi 2019'dan sonra değişen iklim koşulları, ekonomik durum ve politik nedenlerden dolayı azalmıştır. Şekil 1.12 ve Şekil 1.13'te zeytine ait görseller verilmiştir.



Şekil 1.12 Luigi Bechi (İtalyan ressam)_La raccolta delle olive



Şekil 1.13 Zeytine ait görsel

Zeytin bitkisi çeşitli alanlarda oldukça fazla tüketilmekte, zeytinyağı endüstrisinin atığı olan zeytin çekirdekleri ise yıllarca farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Zeytin çekirdeğinin ana bileşenleri hemiselüloz, lignin ve selülozdur. Ayrıca yapısında yağ, polioller, serbest şekerler ve protein bulunmaktadır (Rodríguez vd., 2008). Zeytin bitkisi, zeytin ve zeytinyağı ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Beltrán vd., 2016; Kachouri vd., 2015; Romero vd., 2016; Xiang vd., 2017; Rahman vd., 2024). Fakat zeytin çekirdeği ile ilgili çalışmalar az sayıda bulunmaktadır.

1.8 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon kelimesi 1881 yılında Alman fizikçi Heinrich Kayser (1853–1940) tarafından ortaya atılmıştır. Adsorpsiyon işlemi bir gaz, sıvı veya çözünmüş katı maddeden meydana gelen atomların, iyonların veya moleküllerin bir yüzeye tutunması şeklinde ifade edilir. Katı yüzeyine tutunarak adsorplanan madde adsorbat, adsorplayan katı madde ise adsorban ya da adsorbent olarak tanımlanır.

Adsorblanan madde adsorbanın yüzeyinde bir film oluşturur. Bu işlem bir sıvının (absorbat) bir sıvı veya katı (absorban) tarafından çözüldüğü veya içine nüfuz ettiği emilimden farklıdır. Adsorpsiyon genellikle emilim işleminden önce gerçekleşir ve absorbatın adsorblayıcı malzemenin yüzeyine aktarılma işlemini içerir.

Adsorpsiyonun doğası ve reaksiyon ortamı adsorplanan türlerin yapısını etkileyebilmektedir. Adsorpsiyon süreci genellikle Van der Waals kuvvetlerin etkin olduğu fiziksel adsorpsiyon, kovalent bağın etkin olduğu kimyasal adsorpsiyon ve elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle meydana gelebilir. Adsorpsiyon olayı birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemde mevcuttur (Khosrowshahi vd., 2022).

1.8.1 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri zamana bağlıdır. Bu süreçte gelişen adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiklerini belirlemek ve adsorplanma verimini sayısal verilerle ortaya koymak önem taşımaktadır (Azizian, 2004). Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ve adsorbat maddenin etkileşimi ile ortaya çıkan reaksiyon hızını ve hızı etkileyebilecek etkenleri belirler (Ho, 2004).

Literatürde adsorpsiyon olayının kinetik analizinin matematiksel ifadesi için birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar; Pseudo-birinci-derece model, Pseudo-ikinci-derece model, Weber-Morris eşitliği, Elovich kinetik model ve Düzenlenmiş-ikinci derece kinetik modeldir. Gazların adsorpsiyon sürecinde kullanılan Düzenlenmiş-ikinci-derece kinetik model ve Elovich kinetik modeli en yaygın kullanılan kinetik modellerdir (Cheung vd., 2003).

1.8.1.1 Pseudo-birinci-derece kinetik model

1898'de Lagergren, sıvı-katı adsorpsiyon sistemlerde katı yüzeylerde adsorpsiyon kinetiğini ifade eden birinci dereceden denklemi formüle etmiştir (Ho, 2004). Lagergren'in sunduğu yalancı birinci dereceden kinetik denklemi, bir maddenin sulu çözeltiden adsorpsiyonu çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Lagergren'in pseudo birinci dereceden kinetik denklemi Eşitlik 1.1'de verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

Burada;

“ q_e ” denge anındaki adsorblanan madde miktarı (mg/g); “ q_t ” herhangi bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g); “ t ” zaman (dk); “ k_1 ” yalancı birinci derece kinetik hız sabiti (dk^{-1}).

Eşitlik 1.1'deki q_e ve k_1 değerleri t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ değerlerin grafiği çizilerek doğrunun eğiminden ve kesişim değerlerinden bulunur (Ceyrolles vd., 2002).

1.8.1.2 Pseudo-ikinci-derece kinetik model

Ho ve McKay tarafından önerilen pseudo-ikinci-derece kinetik modeli adsorpsiyon hızını ve adsorbatın kapasitesini tanımlamaktadır (Ho 2006). Pseudo-ikinci-derece kinetik modeli Eşitlik 1.2'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

Burada;

“ t ” zaman (dk.); “ qt ” herhangi bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g);
“ qe ” denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g); “ k_2 ” yalancı ikinci derece
kinetik hız sabiti (g/mg.dk).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Aljeboree ve arkadaşları (2024), tekstil boya atıklarından KV'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için doğal biyopolimer bir madde olan k-karragenan ve çinko oksit (ZnO) kullanarak yarı doğal bir kompozit sentezlemişlerdir. Çalışmalarında serbest radikal kopolimerizasyon yöntemini kullanmışlardır. Deneyde başlatıcı madde olarak potasyum persülfat (KPS), çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilen bis-akrilamid (MBA) kullanmışlardır. Sentezlenen k-karragenan-poli (akrilik asit-ko-akrilamid)/ZnO hidrojel nanokompozitin karakterizasyon çalışmaları Brunauer-Emmett-Teller (BET), XRD, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM), FTIR ve Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HRTEM) cihazları kullanılarak yapılmıştır. Nanokompozitin şişme yüzdesi oldukça yüksek olup %3450 değerinde bulunmuştur. Sulu çözeltiden KV boyasını uzaklaştırma işleminde, 600 ppm (mg/L) KV çözeltisinin 0,06 g/100 mL'lik adsorban dozu ile 60 dk sürede %93.23 kadar giderim sağladığı bulunmuştur. Termodinamik parametreler adsorpsiyon sürecinin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. KV adsorpsiyon kapasitesi 932.22 mg/g olarak bulunmuş ve Freundlich izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği psödo-birinci derece ve psödo ikinci derece, kemisorpsiyon ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri üzerinden incelenmiş ve yalancı birinci derece modele uyduğu belirlenmiştir. KV'nin geri kazanımı 6 tekrar deneyi ile yapılmış ve 6 ardışık döngüde de yüksek verimde geri kazanıldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak nanokompozitin sulu çözeltilerinden KV boyasını gidermede çevre dostu, uygun maliyetli ve alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Al-Wasidi ve arkadaşları (2024), asit kırmızısı 88 ve KV boyalarının sulu çözeltiden uzaklaştırmaları için manyetik bakır ferrit (CuFe_2O_4) NP'leri yanma yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Yakıt olarak süksinik ve malik asit kullanmışlardır. Malik asitle sentezlenen örnek 28.54 ± 0.90 nm, süksinik asitle sentezlenen örnek ise 19.79 ± 0.75 nm kristalit boyutta elde edilmiştir. Çalışmayı asit kırmızısı 88 için pH:2 ve KV için pH:10'da, 0.05 g/100 mL adsorban kullanarak 80 dk sürede gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon kapasiteleri, süksinik asit kullanılarak sentezlenen asit kırmızısı 88 için 452,49 mg/g ve KV için 446,43 mg/g, malik asit kullanılarak sentezlenen NP'ler için ise sırasıyla 408,16 mg/g ve 374,53 mg/g ve giderim yüzde

veriminin ise %95'in üzerinde olduğu bulunmuştur. Her iki adsorpsiyon işleminin kinetik modeli psödo-ikinci dereceden modele uyduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterminde uyumlu bulunmuştur. Termodinamik parametreler sürecin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Fodil ve arkadaşları (2024), zeytin yapraklarını biyobazlı adsorban (biyosorbent) olarak kullanarak atık sularda bulunan ağır metallerden kurşunun (Pb) uzaklaştırma çalışmalarını yapmışlardır. Karakterizasyon çalışmalarını, X-ışını floresansı, X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve sıfır nokta yükünün pH'ı gibi analitik yöntemleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Optimum çalışma koşulları pH 7.5, temas süresi 5 dk, sıcaklık 20 °C, biyosorbent konsantrasyonu 2 g/L ve başlangıç kurşun konsantrasyonu ise 80 mg/L olarak bulunmuştur. Bulguların Langmuir izoterm modeline uygun, adsorpsiyon kapasitesinin ise 68.96 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Pb adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik gösterdiği ve termodinamik parametrelerin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

Kaur ve arkadaşları (2024), doğal istiridye kabuğu kaynaklı adsorbanların (CSNP'ler) sulu çözeltiden azo boyar maddelerin giderilmesindeki etkinliğini incelemişlerdir. İstiridye kabuğu NP'leri hidrotermal yöntemlerle sentezlemişlerdir. Rodamin B (RB), metilen mavisi (MM), safranin (SR), KV, malahit yeşili (MY) ile adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Çalışmaları 100 mg/L adsorban kullanarak, 10 ila 45 dk arasında gerçekleştirmişler ve CSNP'lerin yüksek değerde boya giderme verimlilikleri sergilediğini gözlemlemişlerdir. Boya giderim yüzde verimliliği SR, MM, RB, MY ve KV için sırasıyla %87, %89, %97,75, %97,60 ve %97,11'lik giderim verimlilikleri gösterdiğini bulmuşlardır. Sonuç olarak istiridye kabuğu bazlı nanomalzemelerin uygun maliyetli, verimli ve çevre dostu biyosorbentler olarak umut verici potansiyelde olduğunu belirtmişlerdir.

Elşerif ve arkadaşları (2023), insan ve ekosistem için tehlike oluşturan kadmiyum (Cd) ağır metalini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için araştırmalar yapmışlardır. Bu amaçla kolayca bulunan zeytin çekirdeği tozu ile biyosorbsiyon yöntemini kullanmışlardır. Geliştirdikleri biyosorbent kompleks (OSP) ile sudaki toksik

metalleri arındırmayı amaçlamışlardır. Optimum pH: 6.0, OSP miktarı 0.05 g. temas süresi 30 dk olarak belirlenmiştir. OSP'nin karakterizasyon çalışmada elde edilen veriler BET analizinde yüzey alanı 0.9 m²/g olarak bulunmuş ve SEM analizi ağır bileşiklerin sudan emilimini sağlayacak gözeneklerin yeterli ölçüler olduğunu ortaya koymuştur. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında adsorpsiyonun psödo-ikinci merteye kinetik modeline ve Freundlich izoterm modeline uyduğunu göstermiştir. Sonuçlar OSP'nin Cd(II) iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırma kapasitesi yüksek bir biyosorbent olduğunu belirlemiştir.

Alardhi ve arkadaşları (2023), tarımsal atık olan ve bolca bulunan zeytin çekirdeği tozu (OS) ile endüstriyel sulardan metilen mavisini (MM) gidermek için çalışmalar yapmışlardır. Temas süresinin 90 dk ve OS miktarının 0.2 g olan koşullarda maksimum verimliliğini %93,65 olarak bulmuşlardır. Karakterizasyon çalışmalarında FTIR, BET ve SEM tekniklerini kullanmışlardır. Termodinamik olarak boya adsorpsiyonunun endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Sonuçlar değerlendirildiğinde hazırlanan OS biyosorbentin atık sudan MM gidermek için uygun maliyetli, kolay uygulanabilir, veriminin yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kopan (2023), çalışmada demir-çelik fabrikası atık suyunun arıtımında zeytin çekirdeği tozunu kullanmıştır. Sentezlenen bitki bazlı doğal koagülantı atık sudaki kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam askıda katılar (TSS), amonyak-azot (NH₃-N), manganez (Mn), demir (Fe), çinko (Zn), alüminyum (Al) ve nikel (Ni) uzaklaştırmada kullanmıştır. Zeytin çekirdeği tozu ile atık sudaki KOİ, TSS, NH₃-N, Mn, Fe, Zn, Al ve Ni'nin verimlilikleri, pH 8'de 5 g/L kullanılarak sırasıyla %86,3, %99, %72,4, %80,9, %91,5, %92,6, %73,7 ve %84,3 olarak bulmuştur. Çalışmada zeytin çekirdeği tozunun atık su arıtımı için çok yüksek potansiyele sahip olduğu ve demir-çelik fabrikalarından gelen atık suların arıtımı için kullanılabileceği belirlenmiştir.

Omer ve arkadaşları (2022), şeker kamışı posasını kullanarak biyolojik olarak parçalanabilir selüloz bazlı adsorban sentezlemişlerdir. Şeker kamışı posasının (SCB) ve işlenmiş şeker kamışı posasının (TSCB) yüzey morfolojisi ve fonksiyonel

grupların karakterizasyonu için FTIR, Raman, SEM, EDS, XRD ve adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerini kullanılmıştır. TSCB'nin KV ve MM'yi adsorplama kapasitesi için deneyler yapmışlardır. Temas süresi, adsorban dozu, boya konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve NaCl miktarı optimum parametrelerini belirlemişlerdir. Optimum adsorpsiyon kapasitelerini KV için 107.5 mg/g, MM için ise 112.9 mg/g bulmuşlardır. Araştırmacılar süreçlerin kinetik verilerin, KV ve MM boyları için psödo-ikinci mertebeden (PSO) modeline uyduğunu bulmuşlardır. TSCB tarafından KV ve MM boylarının adsorpsiyon denge davranışını incelemek için Langmuir modeline uyduğu bulunmuştur. Sonuç olarak TSCB'nin bu araştırmada katyonik boyların giderilmesinde etkili, çevre dostu ve düşük maliyetli bir malzeme olduğunu bulmuşlardır.

Deniz ve arkadaşları (2022), zeytinyağı üretimi esnasında oluşan zeytin posası atığını değerlendirmek amacıyla aktif karbon sentezlemişlerdir. SEM, FTIR, BET ve XRD ile karakterizasyon çalışmaları yapıldıktan sonra, sentezlenen zeytin posası aktif karbonu (OPAC), sulu çözeltiden boya adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda boya çözeltisinin başlangıç pH'ı 6-9, aktif karbon miktarı 0.5 ve 1.0 g/L ve başlangıç boya konsantrasyonu 600-1200 mg/L olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği ve izoterm hesaplamalarının Langmuir izoterm modeli ve psödo-ikinci derece kinetik modeline uyduğunu bulmuşlardır. Sonuçlar sentezlenen OPAC'ın atık sudan boya gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Vyavahare ve arkadaşları (2019), mango yapraklarından elde edilen biyokömür (MLBC) üzerinde KV boyasının sorpsiyon davranışını belirlemeyi amaçlamışlardır. Bunun için 400 °C, 600 °C ve 800 °C'de MLBC hazırlamışlardır. KV boyasının 250 mg/L konsantrasyonda maksimum sorpsiyonu %99,85, pH:8 ve 47 °C sıcaklıkta MLBC'de (800 °C) 48 dk'lık inkübasyon içinde gösterildiğini bulmuşlardır. MLBC'nin sıfır yük noktası ise (pHpzc) 7 olarak bulunmuştur. Ayrıca biyokütle ve MLBC'yi karakterize etmek için FTIR, SEM, XRD, toplam organik karbon (TOC) ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) teknikleri ile karakterizasyon çalışmaları yapmışlardır. KV boyasının toksikolojik çalışmaları da yapılmış, bunun için tohum çimlenmesi ve tilapia balığını model olarak seçmişlerdir. KV boya çözeltisi MLBC ile adsorbsiyon çalışmaları yapıldıktan sonra çözelti içine koyulan balıkların

solungaçlarının yapısında hiç bir değişiklik göstermediğini bulmuşlardır. Bu da KV boyasının sudan yeterince arındığının göstergesi olmuştur. Sonuçlar, tehlikeli boyalar içeren tekstil atık sularını arıtmak için düşük maliyetli biyokütlenin kullanılmasına yönelik yöntemlerin kullanılabileceğini güçlü bir şekilde ortaya koymuştur.

Tahir ve arkadaşları (2017), fıstık atığı kullanılarak polianilin, nişasta, polipirol, kitosan anilin ve kitosan pirol kompozitleri sentezlemişlerdir. Elde ettikleri nanokompoziti sulu ortamdan KV boyasının adsorpsiyonu için kullanmışlardır. İşlem değişkenleri, yani kompozit miktarı, pH, temas süresi, KV başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerini hesaplamışlardır. KV adsorpsiyon sürecini belirlemek için termodinamik, denge modelleme ve kinetik modelleme çalışmaları yapılmıştır. 150 mg/L boya başlangıç konsantrasyonu, 50 °C sıcaklık, 60 dk'lık temas süresi, 0.05 g adsorban miktarı ve pH:7.0'da maksimum 100.6 mg/g KV adsorpsiyonu elde etmişlerdir. Adsorbanların KV adsorpsiyonuna etkisi sırayla şu şekilde bulunmuştur; kitosan anilin kompozit > nişasta kompozit > kitosan pirol kompozit > polianilin kompozit > polipirol kompozit > doğal fıstık biyokütlesi. KV adsorpsiyonu için kompozitlerin endotermik ve enerjik olarak kararlı yapıda olduğunu bulmuşlardır. Hazırlanan kompozitlerin desorpsiyon çalışmalarının da başarılı olduğunu belirtmişlerdir.

Kumar ve Ahmad (2011), sulu çözeltiden KV boyasını gidermek için arıtılmış zencefil atığınının (TGW) biyosorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH gibi parametreler araştırılmıştır. Deneysel verilerle elde edilen sonuçlar izoterm hesaplamalarla Langmuir ve Freundlich modeline uygun görülmüştür. En yüksek tek tabaka biyosorpsiyon kapasitesinin 30, 40 ve 50 °C'de sırasıyla 64.93, 227.27 ve 277.7 mg/g olduğunu bulmuşlardır. Termodinamik parametreler biyosorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. En yüksek geçiş kapasitesinin 0.3 g TGW için 72.6 mg olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca desorbsiyon çalışmaları da yapmışlar ve desorplayıcı ajan olarak asetik asit kullanılarak TGW'yi geri kazanım deneyleri de yapmışlardır.

Chakraborty ve arkadaşları (2011), NaOH modifiyeli pirinç kabuğu (NMRH) üzerine KV adsorpsiyonu, kinetiği ve termodinamiğini incelemişlerdir. Deneylerde başlangıç

çözeltisini pH'ı 2-10 aralığında, adsorban miktarını 0.5-5 g aralığında ve sıcaklığı da 293, 303 ve 313 K değerlerinde çalışmışlardır. Yüksek pH'larda ve düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon miktarının yüksek olduğunu bulmuşlardır. Termodinamik parametreler adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Mittal ve arkadaşları (2010), enerji santrali atığı olan taban külü (BA) ve soya fasulyesi endüstrisi atığı olarak temin ettikleri yağdan arındırılmış soya (DOS) bitkisinin KV boyasını sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını kolon deneyleri yaparak incelemişlerdir. Boyanın geri kazanımı için desorpsiyon çalışmalarını kolonlardan HCl çözeltisinin elüsyonuyla yapmışlar ve boyanın yaklaşık %95'i BA ve %78 DOS kolonlardan geri kazanıldığını bulmuşlardır.

Ahmad (2009), çalışmasında iğne yapraklı çam kabuğu tozunun (CPBP) sulu çözeltilerden KV'nin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Deneylerde belirlenen parametreler temas süresi, konsantrasyon, sıcaklık, pH ve CPBP miktarı olmuştur. Boya tutulum miktarının artan başlangıç çözelti pH'ı ile değiştiği, maksimum adsorpsiyonun pH:8.0'da gözlemlendiği ve dengeye iki saatte ulaşıldığını bulmuştur. Boya konsantrasyonu ve temas süresinin artmasıyla boya adsorbsiyon miktarının (mg/g) arttığını bulmuştur. Adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon %'sinin azaldığını belirlemiştir. Termodinamik parametrelerde hesaplanmış ve ΔH° 'nin pozitif değeri adsorpsiyonun endotermik doğasını gösterdiğini belirtmiştir. Veriler izoterm model olarak uygunluğu en fazla Langmuir > Temkin > Freundlich olarak belirlemiştir. KV adsorban üzerindeki kinetiği ise psödo-ikinci mertebe, Elovich ve psödo-birinci mertebe denklemlere uygun görülmüştür.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde	formülü	saflık(%)	firma
Demir (III) klorür heksahidrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%97	Sigma Aldrich
Demir (II) klorür tetrahidrat	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	%97	Sigma Aldrich
Kristal viyole	$\text{C}_{25}\text{N}_3\text{H}_{30}\text{Cl}$	$\geq\%90$	Sigma Aldrich
Amonyak	NH_3	%25	Merck
Etil alkol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	%99	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	%99	Sigma Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	%36.5-38	Sigma Aldrich
Asetik asit	CH_3COOH	%99	Sigma Aldrich
Sodyum klorür	NaCl	%99	Sigma Aldrich
Azot gazı	N_2		

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Biyokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi. Deneylerde kullanılan cihazların listesi Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka
Isıtmalı manyetik karıştırıcı	IKA
Hassas terazi	Sartorius CP224S
pH metre	Mettler-Toledo
Etüv	Binder
Santrifüj	Mistral 2000
Mikro santrifüj	Thermo Scientific Fresco model, Heraeus
Mikropipet	Eppendorf
UV -Vis Spektrofotometre	UV mini 1240-Vis spectrophotometer Shimadzu
Dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	BRUKER Alpha
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	QUANTA 400F
Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	JEOL-JEM-1010
X-ışını difraksiyon spektroskopisi (XRD)	RİGAKU Ultima-III
Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX)	QUANTA 400F
Neodimyum mıknatıs (NdFeB)	

3.2 Metot

3.2.1 Zeytin Çekirdeği Tozu ve Manyetik Nanokompozitin Hazırlanması

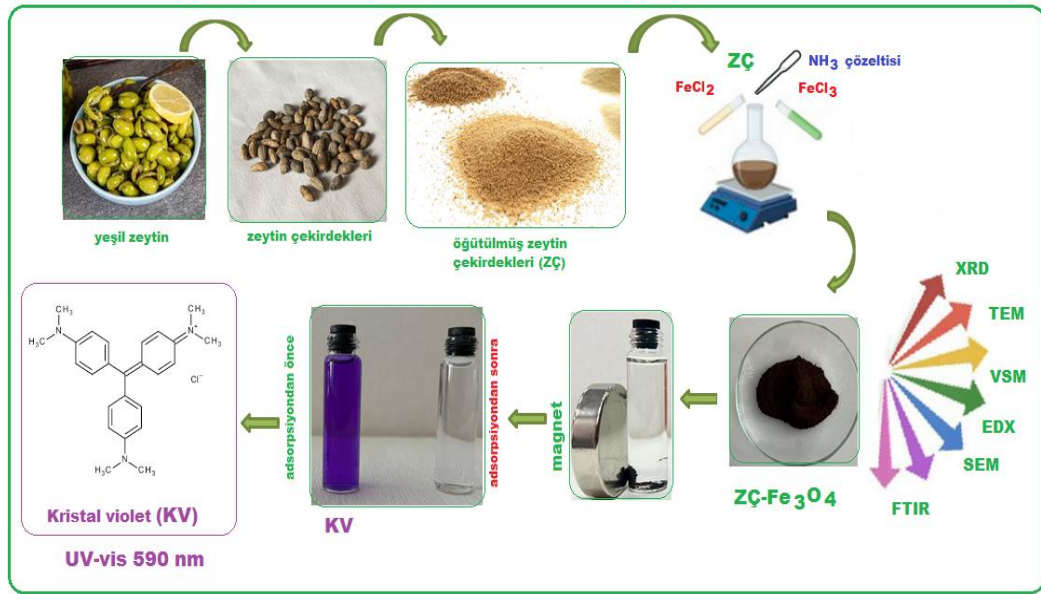
3.2.1.1 Zeytin çekirdeği tozunun hazırlanması

Deneyde kullanılan zeytin çekirdekleri su ve etil alkol ile yıkandı. 50 °C de 3 gün boyunca etüvde kurumaya bırakıldı. Kuruyan çekirdekler bitki öğütücü ile parçalanıp toz haline getirildi. Elde edilen tozlarda yağ ve safsızlıklar bulunabileceğini düşünülerek tekrar önce etil alkol sonra saf su ile yağimsı tabaka gidene kadar yıkandı ve tekrar 50 °C de 2 gün etüvde kurutuldu. Son olarak kuruyan tozlar nem kapmayacak ve hava ile temas etmeyecek şekilde cam şişelerde saklandı.

3.2.1.2 Zeytin tozu içeren Fe₃O₄ nanopartiküllerin sentezlenmesi

Z-MNP nanopartikülleri Foroutan ve arkadaşları (2024) ve Beycan'nın (2019) yöntemleri modifiye edilerek hazırlandı. Bu amaçla, molar oranları 2:1 olacak şekilde 0.3 M, 20 mL FeCl₃.6H₂O ve 0.15 M, 20 mL FeCl₂.4H₂O çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler 250 mL'lik boyunlu balona katılarak üzerine 1 g zeytin çekirdeği tozu ilave edildi. Ardından 50 °C'de 700 rpm'de 30 dk boyunca inert atmosferde karıştırıldı. Daha sonra ortam pH:11 oluncaya kadar üzerine damla damla

NH_4OH eklenerek $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 700 rpm 'de 60 dk daha karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan manyetik partikülleri sulu fazdan ayırmak için mıknatıs ile dibe çöktürüldü. Oluşan filtratı safsızlıktan uzaklaştırmak için önce etil alkol ardından saf su ile pH:7 oluncaya kadar yıkandı. Son olarak ürün $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat etüvde kurutuldu. İyice öğütüldükten sonra cam şişe içinde saklandı. Şekil 3.1'de Z-MNP nanopartiküllerin ana şeması ve Şekil 3.2'de ise üretim aşamasındaki görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1 Z-MNP biyosentezi, karakterizasyonu ve uygulamasına yönelik şematik gösterim



Şekil 3.2 Z-MNP nanopartiküllerin üretim aşaması

3.2.2 Adsorplayıcı Olarak Hazırlanan Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Z, Fe_3O_4 ve Z-MNP'nin yapılarındaki fonksiyonel grupların tayini için FTIR spektrofotometre, yüzey morfolojisi ve boyut analizleri için SEM ve TEM, elementel analizler için EDX spektrometre, kristal yapıyı belirlemede XRD ve manyetik özelliğin belirlenmesinde VSM cihazları kullanılarak analizler yapıldı.

3.2.2.1 Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi

Sentezlenen ürünlerin FTIR spektrumları, BRUKER Alpha marka, Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü İnfrared (ATR-FTIR) cihazı kullanılarak elde edildi.

3.2.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Örneklerin morfolojik özellikleri QUANTA 400F marka SEM cihazı ile görüntülendi.

3.2.2.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi

Örneklerin TEM analizi JEOL-JEM-1010 cihazı ile yapıldı.

3.2.2.4 Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX) analizi

Z-MNP, QUANTA 400F marka EDX spektrometre ile analizi yapıldı.

3.2.2.5 X-Ray Difraksiyon (XRD) analizi

Ürünlerin kristal yapısının ve kendine özgü atomik dizilimini belirlemede RİGAKU Ultima-IV marka X-ışını kırınım cihazı kullanıldı. Veriler; Dalga boyu =1.54 olan Cu K α ışımasıyla, kırılma açısı (2 θ) 2°- 90° aralığında ve 2°/dk çekim hızı şeklinde elde edildi.

3.2.2.6 Örnek Titreşimli Manyetometre (VSM) analizi

VSM analizi ile Z-MNP partiküllerin manyetik özellikleri belirlendi.

3.2.3 Kristal Viyolenin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

KV'nin sulu çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak Z-MNP nanopartikülleri, adsorblanan olarak KV boyarmaddesi kullanıldı. KV boyarmaddesi için UV-vis spektrofotometresinde $\lambda_{\max}$ 590 nm olarak belirlendi. Farklı derişimlerde KV çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometrede 590 nm dalga boyunda absorbans (A) değerleri ölçüldü. A değerlerinin derişime (C) karşı grafiğı çizilerek eğim ve kayma değerinden KV'ye özel çalışma denklemi oluşturuldu. Bu denklem $A=0,2566C-0,0997$ şeklinde belirlendi. Bu denklem kullanılarak KV'nin denge konsantrasyonu (C_e) ve başlangıç derişim (C_o) değerleri bulundu. Aşağıda verilen Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2 kullanılarak adsorbsiyon çalışmasının denge verimleri (q_e) ve giderim verimi yüzdeleri (% R) hesaplandı.

$$q_e = (C_o - C_e) V/m \quad (3.1)$$

$$\% R = ((C_o - C_e)/C_o) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

“ q_e ” adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); “% R ” giderim verimi yüzdesi; “ C_o ” adsorbat başlangıç konsantrasyonu (mg/L); “ C_e ” adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L) “ V ” çözelti hacmi (L) “ m ” adsorban ağırlığı (g) olarak ifade edilmektedir.

3.2.3.1 Z-MNP’nin kristal viyole boyarmaddesini adsorplama verimine temas süresinin etkisi

KV’nin adsorplanma uygulamasında temas süresini belirlemek için 25’er mL, 10, 20 ve 50 mg/L derişimlerde KV çözeltileri hazırlandı. Her birine 0.05 g adsorban eklenerek karıştırıcıya bırakıldı. Karıştırma süreleri olarak 5,10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 ve 300 dk’da çalışıldı. Her süre sonunda belli miktarda ölçümler alınarak spektrofotometrede 590 nm dalga boyunda çözeltilerin absorbansları ölçüldü. Adsorpsiyon çalışmaları 25 °C ve 170 rpm de yapıldı.

3.2.3.2 pH’ın etkisi

Z-MNP’nin adsorplama yeteneğini belirlemede pH’ın etkisini incelemek için 10 mg/L derişimde 25 mL’lik KV çözeltileri hazırlandı. 0.1 mol/L NaOH ve 0.1 mol/L HCl çözeltileri ile örneklerin pH’ları 2, 4, 6, 8, 10, 11 olacak şekilde ayarlandı. Üzerlerine 0.05 g adsorban ilave edildikten sonra çalkalayıcıya bırakıldı. Ortam sıcaklığı 25 °C, karıştırma hızı 170 rpm, süre 90 dk olacak şekilde ayarlandı. Süre sonunda örnekler alınarak spektrofotometrede 590 nm dalga boyunda absorbans değerleri belirlendi.

3.2.3.3 Sıfır Yük Noktası (pH_{pzc}) Tayini

Z-Fe₃O₄ için pH_{pzc} değerini belirlemek amacıyla bir seri 25 mL, 0.01 M NaCl çözeltileri hazırlandıktan sonra, başlangıç pH değerleri pH:2-4-6-8-10-12 olacak şekilde 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltileri ile pH ayarlamaları yapıldı. Ardından, çözeltilere 0.05’er gr Z-Fe₃O₄ eklendi ve 48 saat süreyle çalkalayıcıda 175 rpm’de çalkalandı. Manyetik nanopartiküller mıknatıs yardımıyla ortamdan alınarak, çözeltilerin son pH değerleri pH metre ile ölçüldü. pH_{ilk} değerlerine karşılık ΔpH : $pH_{final} - pH_{ilk}$ değerleri grafiğe geçirilerek Z-Fe₃O₄ için pH_{pzc} değeri belirlendi (Van Hung vd., 2023).

3.2.3.4 Sıcaklığın etkisi

KV'nin adsorplanma verimine etki eden parametrelerden biri olan sıcaklığın etkisini belirlemek için 10 mg/L, 25 mL KV çözeltileri pH 6.0'a ayarlandı. 25, 35, 45 °C gibi farklı sıcaklıklarda 0.05 g Z-MNP kullanılarak 170 rpm'de 150 dk boyunca çalkalandı.

3.2.4 Desorpsiyon Çalışmaları

3.2.4.1 Adsorblayıcı Z-MNP partiküllerden KV'yi desorplama çalışması

Öncelikle adsorpsiyon çalışması için 10 mg/L konsantrasyondaki 25 mL'lik KV çözeltilerine 0.05 g Z-MNP partikülleri eklenerek 25 °C sıcaklık ve 170 rpm hıza ayarlanmış çalkalayıcıya bırakılıp 90 dk süre boyunca çalkalandı. Süre sonunda mıknatıs yardımıyla toplanan nanopartiküllerden KV çözeltisi uzaklaştırıldı ve ortama desorplayıcı ajanlar olarak 25'er mL'lik CH₃COOH (0.1M), NaOH (0.1M), HCl (0.1M), NaCl (0.1M) ve Et-OH çözeltileri eklendi. 2, 4 ve 24 saat sürelerde örneklerden belli miktarda alınarak spektrofotometrede 590 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçüldü. Desorpsiyon sonrası adsorbat denge konsantrasyonu (C_{des}) ve adsorpsiyon sonrası adsorbat denge konsantrasyonu (C_{ads}) değerleri bulundu. Aşağıda verilen Eşitlik 3.3 kullanılarak desorpsiyon çalışmasının giderim verim yüzdesi (%) hesaplandı.

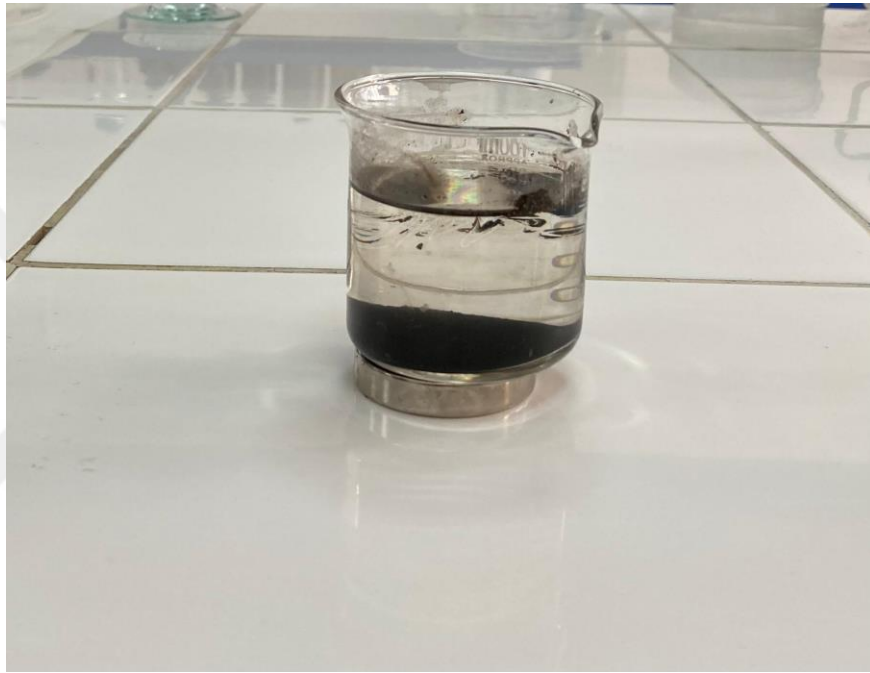
$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{C_{des} \text{ (mg/L)}}{C_{ads} \text{ (mg/L)}} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

“ C_{des} ” desorpsiyon sonrası adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L); “ C_{ads} ” adsorpsiyon sonrası adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L) şeklindedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

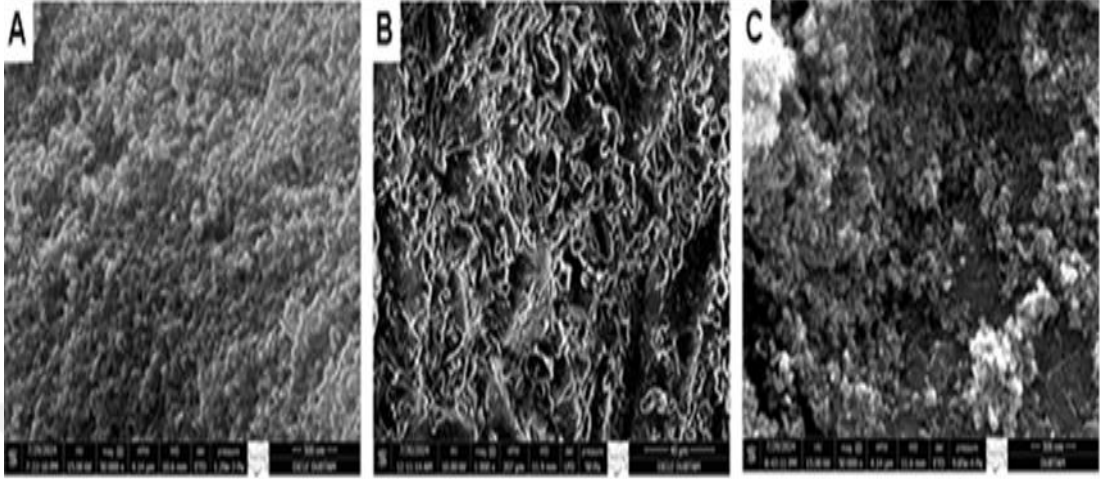
Bu bölümde öncelikle nanopartiküllerin karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı SEM, TEM, EDX, FTIR, XRD ve VSM analiz sonuçları değerlendirilmiş, daha sonra Z-MNP nanopartiküllerin sulu çözeltiden KV boyarmaddesini adsorplama kapasitesi irdelenmiştir. Şekil 4.1’de birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Z-MNP nanopartiküllerin mıknatıs yardımıyla toplanması verilmiştir.



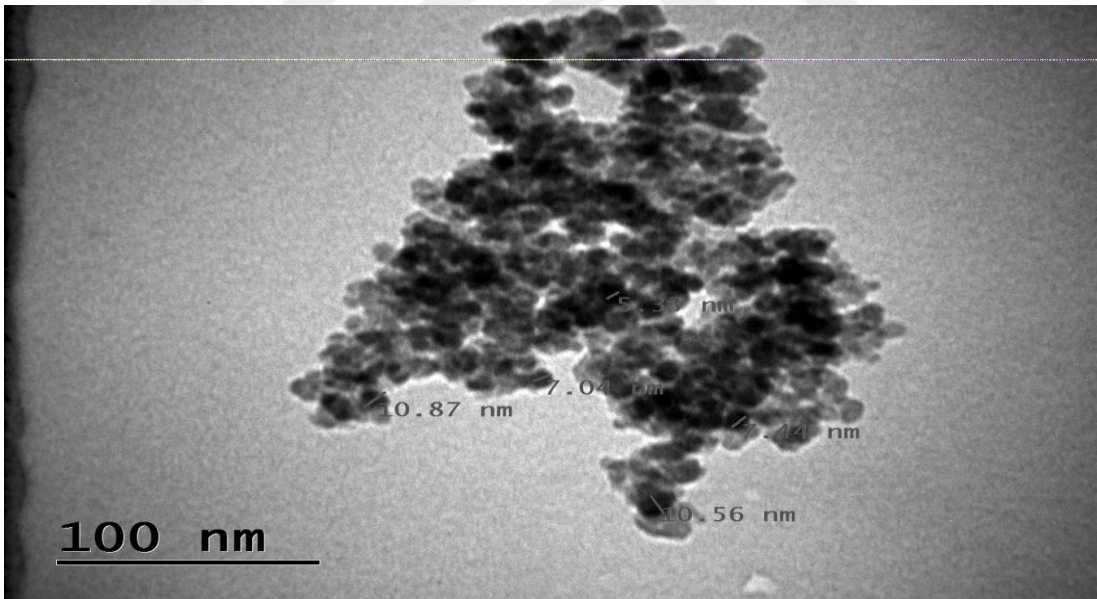
Şekil 4.1 Sentezlenen Z-MNP partiküllerin mıknatısla çöktürülmüş görüntüsü

4.1 Karakterizasyon Çalışmaları

4.1.1 SEM görüntüleri ve TEM analizi



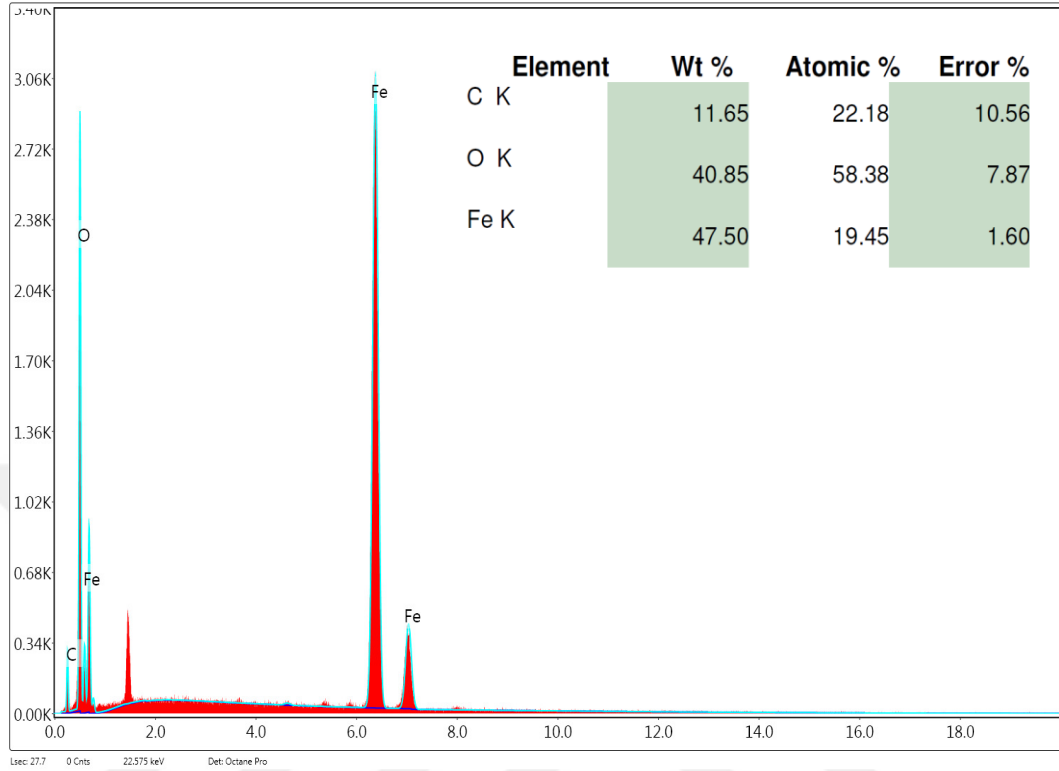
Şekil 4.2 MNP (A), Z (B) ve Z-MNP (C) SEM görüntüleri



Şekil 4.3 Z-MNP için TEM görüntüleri

Şekil 4.2 ve 4.3'te Z-MNP için elde edilen SEM ve TEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerinde, Fe_3O_4 ve zeytin çekirdeği tozunun morfolojik görüntülerinde meydana gelen değişimler manyetik nanopartikül (C) sentezinin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Z-MNP için alınan TEM görüntülerinde ise taneciklerin boyut aralıklarının 5-10 nm olduğu belirlendi.

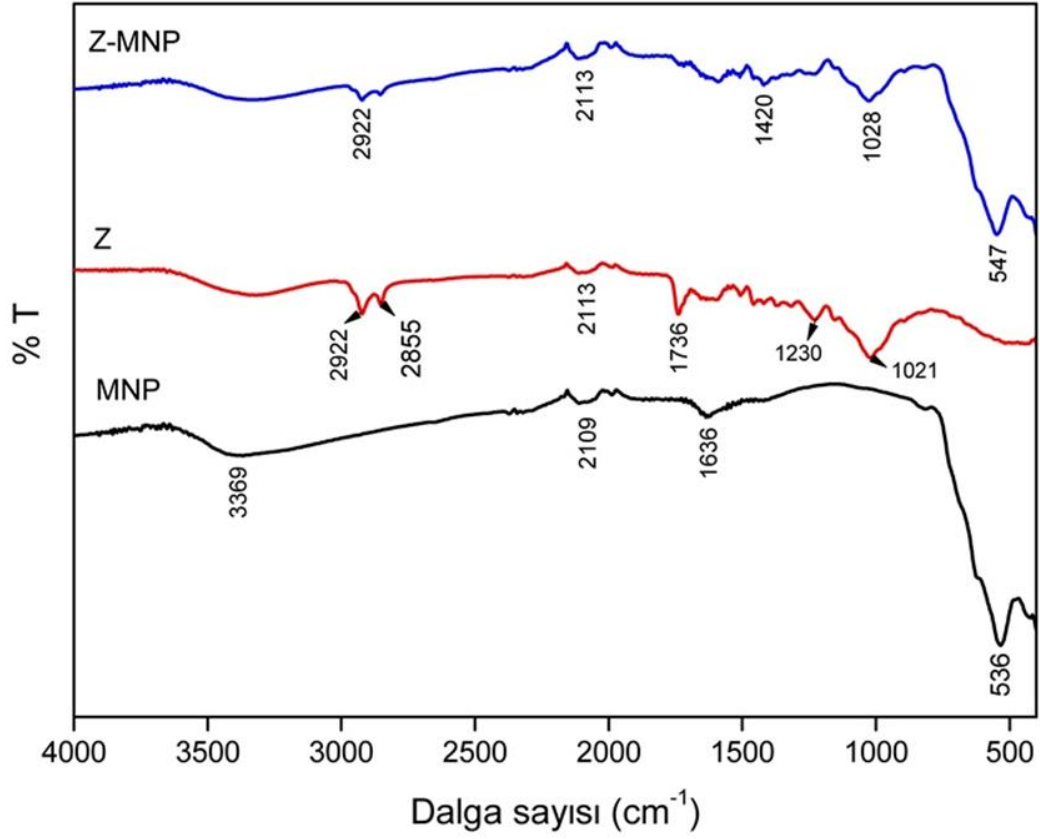
4.1.2 EDX analizi



Şekil 4.4 EDX analiz sonuçları

Hazırlanan örneklerdeki elementleri ve elementel dağılımı belirlemek için EDX analizinden yararlanıldı. Şekil 4.4'te Z-MNP'ye ait EDX sonuçları verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi Z-MNP'nin ağırlık yüzdesine göre element içeriğinde %47.50 Fe, %40.85 O ve %11.65 C olarak elde edilen değerler Z-MNP'nin başarı ile oluştuğunu gösterdi.

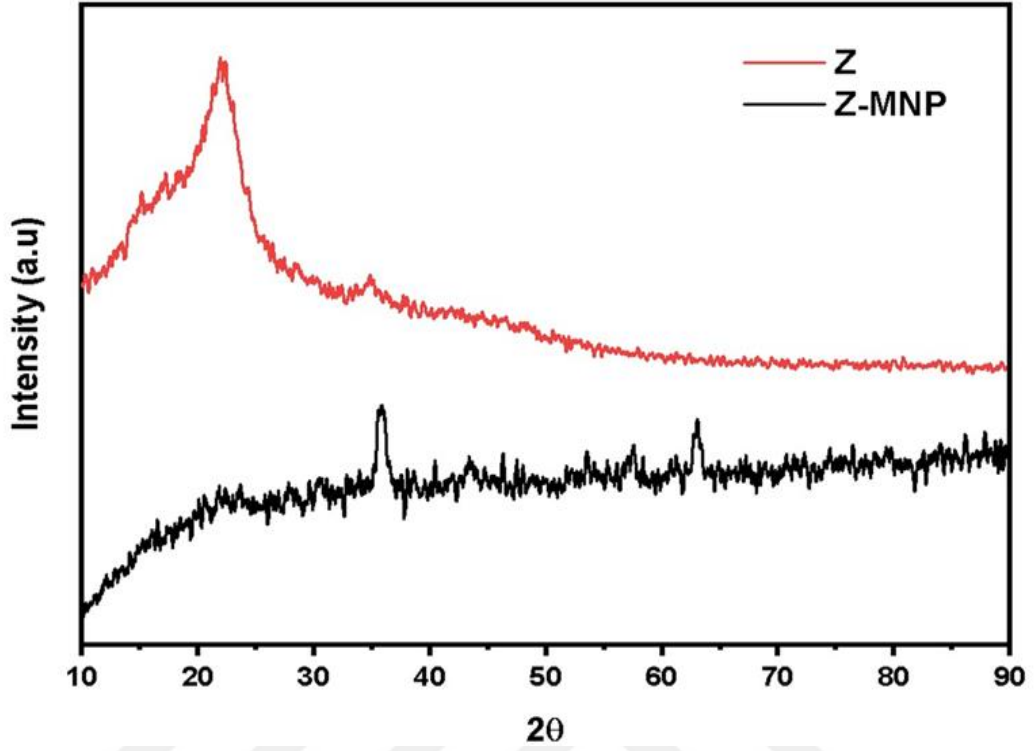
4.1.3 FTIR analizi



Şekil 4.5 Zeytin çekirdeği tozu (Z), Manyetik nanopartikül (Fe_3O_4) ve Z-MNP için FTIR spektrumları

Zeytin çekirdeği tozu ve manyetik nanopartiküllerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplardaki farklılıkları görmek için FTIR spektrumları alındı. Elde edilen veriler Şekil 4.5'te verilmiştir. Zeytin çekirdeği tozunun FTIR spektrumunda 2922 ve 2855 cm^{-1} 'de görülen piklerin C-H gerilme titreşimi, 1230-1021 cm^{-1} 'deki piklerin ise C-O gerilmesinden kaynaklandığı görülmektedir. Fe_3O_4 için 1636 cm^{-1} ve 536 cm^{-1} 'de görülen pikler ise sırasıyla O=O ve F-O (metal-oksijen bandı) varlığını göstermektedir. Hazırlanan Z-MNP'nin FTIR spekturumunda 547 cm^{-1} 'de Fe_3O_4 'e ait olan pikin varlığı Z-MNP'nin başarıyla oluştuğunu göstermektedir.

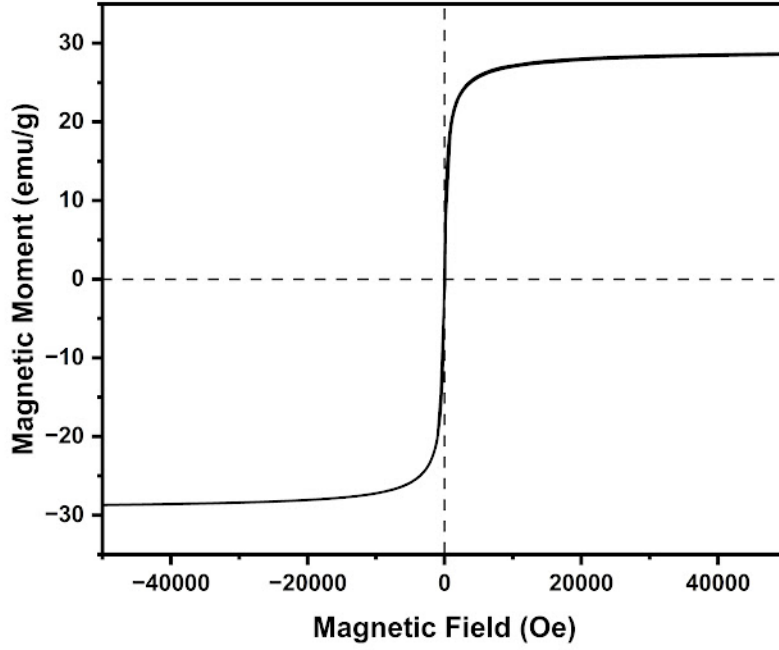
4.1.4 XRD analizi



Şekil 4.6 Z ve Z-MNP için XRD deseni

Şekil 4.6’da Z ve Z-MNP ($\text{Z-Fe}_3\text{O}_4$) için $10\text{--}90^\circ$ ’lik 2θ ’daki XRD spektrumları görülmektedir. Z’de, kristalin fazı (002) gösteren $17,2^\circ$ ’de geniş bir tepe gözlemlenmiştir ve sonuçlar Z’nin amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Fe_3O_4 ’ün XRD deseninde, $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ ’de farklı yoğunluklarda tepeler vardır ve bu da Fe_3O_4 parçacıklarının kristalin bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi Z-MNP’ün XRD deseni, Fe_3O_4 ’ün karakteristik piklerine karşılık gelen (111), (220), (311), (440), (442), (511), (440) ve (620) sekiz tepe noktasından oluşur (PDF#75-0033) (Xiaochen vd., 2024). Ayrıca, Z’de, kristalin fazı (002) gösteren $17,2^\circ$ ’de geniş bir tepe Z’nin amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar Z’nin yüzeyinde Fe_3O_4 nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde dekore edildiğini göstermektedir (Xiaochen vd., 2024).

4.1.5 VSM analizi



Şekil 4.7 Z-MNP için VSM manyetizasyon eğrisi

Hazırlanan manyetik nanopartiküllerin manyetik karakteristikleri VSM analiziyle gerçekleştirildi. Sonuçlar Şekil 4.7’de verilmektedir. Histerizis grafiğindeki sonuçlara göre Z-MNP için doygunluk manyetizasyon değeri 25,044 emu/g olarak bulundu. Fe_3O_4 ’ün maksimum manyetik doygunluğu ise 98 emu/g olarak verilmektedir (Nguyen vd., 2021). Zeytin çekirdeğinin manyetik olmaması, kimyasal modifikasyon veya adsorban yüzeyine organik maddelerin katılmasıyla manyetik doygunluğun daha düşük bir değerde olmasına neden olabilmektedir (Beigi vd., 2023).

Literatürde manyetik nanopartiküllerle hazırlanan farklı adsorplayıcıların doygunluk magnetizasyon değerlerinin farklı olduğu ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Foroutan ve arkadaşları (2024) portakal çekirdeği- Fe_3O_4 manyetik nanopartikülleri ile yaptıkları çalışmada portakal çekirdeği- Fe_3O_4 için manyetik doygunluk derecesini 43.26 emu/g olarak bulmuşlardır.

Başka bir çalışmada yüzey aktif madde ile modifiye edilerek hazırlanan ve grafit içeren manyetik nanopartiküller (HEG-I) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında Fe_3O_4 için manyetik doygunluk derecesi 66.95 em/g iken Fe_3O_4 -3HEG-I için bu değer 10.68 olarak bulunmuştur (Tian vd., 2021).

4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

Suların arıtılma çalışmalarında uygun koşulların belirlenmesi hem verimi artırmak hem de zaman ve maliyet açısından sağladığı avantajlar açısından önemlidir. Bu amaçla optimizasyon çalışmaları yapılarak KV'nin optimum uzaklaştırma koşulları belirlendi, kinetik veriler hesaplandı. Şekil 4.8'de sırasıyla Z-MNP, KV ve adsorpsiyon sonrası çözelti ortamının görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.8 Z-MNP, adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası KV görüntüleri

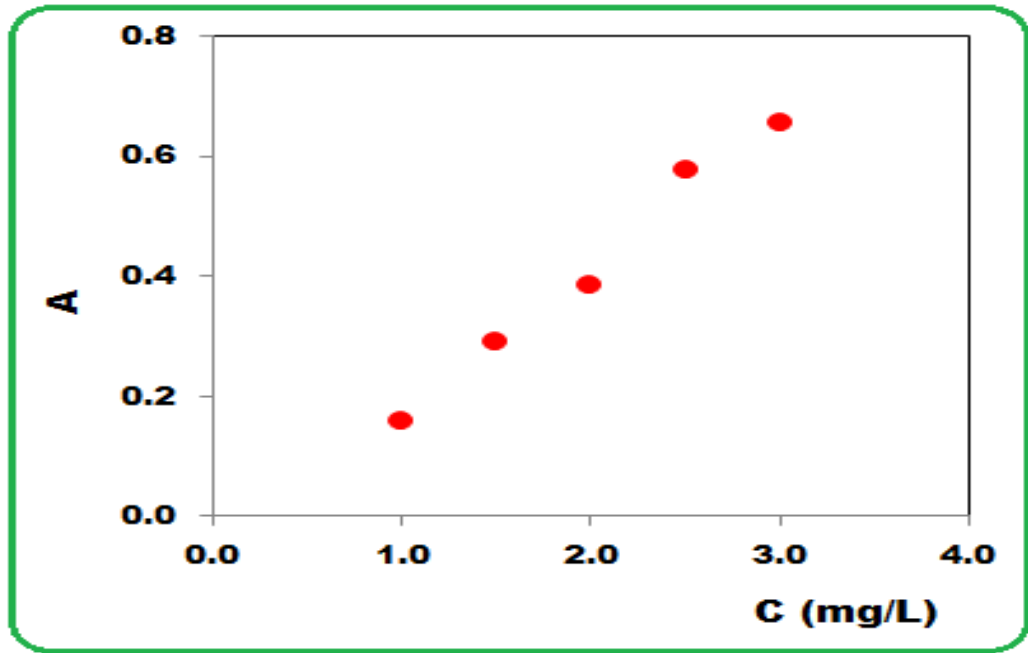
Adsorpsiyon çalışmalarında C_0 (başlangıç derişimi) ve C_e (denge derişimi) derişimlerini belirlemek için kalibrasyon çalışmaları yapıldı. KV boyarmaddesinin farklı derişimlerde çözeltileri hazırlandıktan sonra Uv-vis spektrofotometresinde 590

nm dalga boyunda hazırlanan KV çözeltilerin absorbansları (A) belirlendi. Derişim (C)-Absorbans (A) grafiğinden KV boyarmaddesi için kalibrasyon denklemi $A=0.2566C-0.0997$ olarak belirlendi (Şekil 4.9). Kalibrasyon denkleminde C_o ve C_e derişimleri belirlenerek Eşitlik 4.1'deki q (mg/g) değerleri hesaplandı (Karaer ve Kaya, 2016). Tablo 4.1'de KV çalışma denklemine ait veriler ve Şekil 4.9'da KV boyasına ait çalışma eğrisi verilmiştir.

$$q=(C_o-C_e) V/m \quad (4.1)$$

Tablo 4.1 Kristal viyole çalışma denklemine ilişkin veriler

C(mg/L)	A
1.00	0.1585
1.50	0.2891
2.00	0.3864
2.50	0.5781
3.00	0.6555



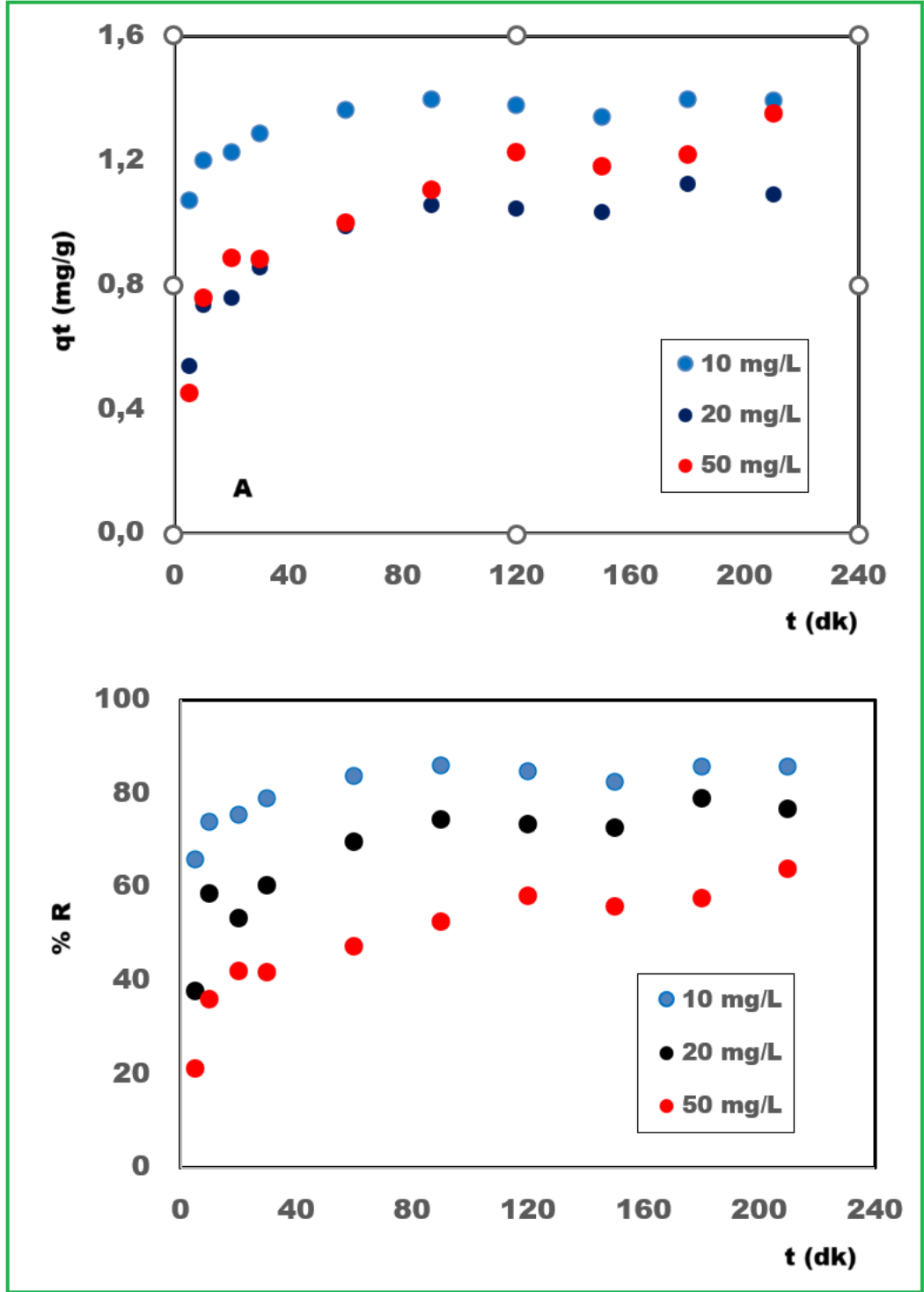
Şekil 4.9. Kristal viyole boyarmaddesi için kalibrasyon grafiği

4.2.1 Optimum başlangıç derişimlerinin belirlenmesi

Z-MNP üzerine KV adsorpsiyonuna yönelik yapılan çalışmada temas süresini belirlemek ve başlangıç derişiminin etkisini incelemek için farklı başlangıç derişimlerine sahip (10 mg/L, 20 mg/L ve 50 mg/L) KV çözeltilerinden 25 mL alınıp 0.05 g Z-MNP adsorbenti ile kinetik çalışma yapıldı. Farklı zaman aralıklarında numunelerden örnek alınarak 590 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçüldü. Elde edilen veriler Eşitlik 4.1 kullanılarak q_t (mg/g) değerleri hesaplandı. Optimum başlangıç derişimlerinin belirlenmesi için elde edilen veriler Tablo 4.2 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.2 Başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi (T= 25 °C, V= 25 mL, m= 0.05 g, C₀= 10, 20, 50 mg/L,)

süre (dk)	10 mg/L qe (mg/g)	20 mg/L qe (mg/g)	50 mg/L qe (mg/g)	10 mg/L (%R)	20 mg/L (%R)	50 mg/L (%R)
5	1.0736	0.5378	0.4520	66.0117	37.8237	21.4081
10	1.2022	0.7346	0.7599	73.9187	58.6650	35.9878
20	1.2275	0.7599	0.8885	75.4762	53.4466	42.0780
30	1.2860	0.8573	0.8846	79.0703	60.2987	41.8935
60	1.3620	0.9898	0.9996	83.7426	69.6176	47.3378
90	1.3971	1.0580	1.1106	85.8991	74.4141	52.5975
120	1.3776	1.0444	1.2275	84.7010	73.4548	58.1341
150	1.3406	1.0327	1.1827	82.4248	72.6325	56.0118
180	1.3951	1.1243	1.2197	85.7793	79.0735	57.7650
210	1.3932	1.0911	1.3503	85.6595	76.7438	63.9475
240	1.3698	1.1067	1.2743	84.2218	77.8402	60.3488
300	1.3951	1.1535	1.2918	85.7793	81.1292	61.1793



Şekil 4.10 Başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon üzerine etkisi; t-qt (A) ve t-% R (B)

Şekil 4.10 ve Tablo 4.2’de görüldüğü gibi elde edilen verilere göre en iyi adsorpsiyon kapasitesi (q_e) 1.3971 mg/g, başlangıç derişimi (C_0) 10 mg/L, adsorplanan madde miktarı ($\%R=85.8991$) ve denge temas süresi 90 dk olarak belirlendi. Boya başlangıç derişiminin 20 mg/L ve 50 mg/L olduğu durumlarda

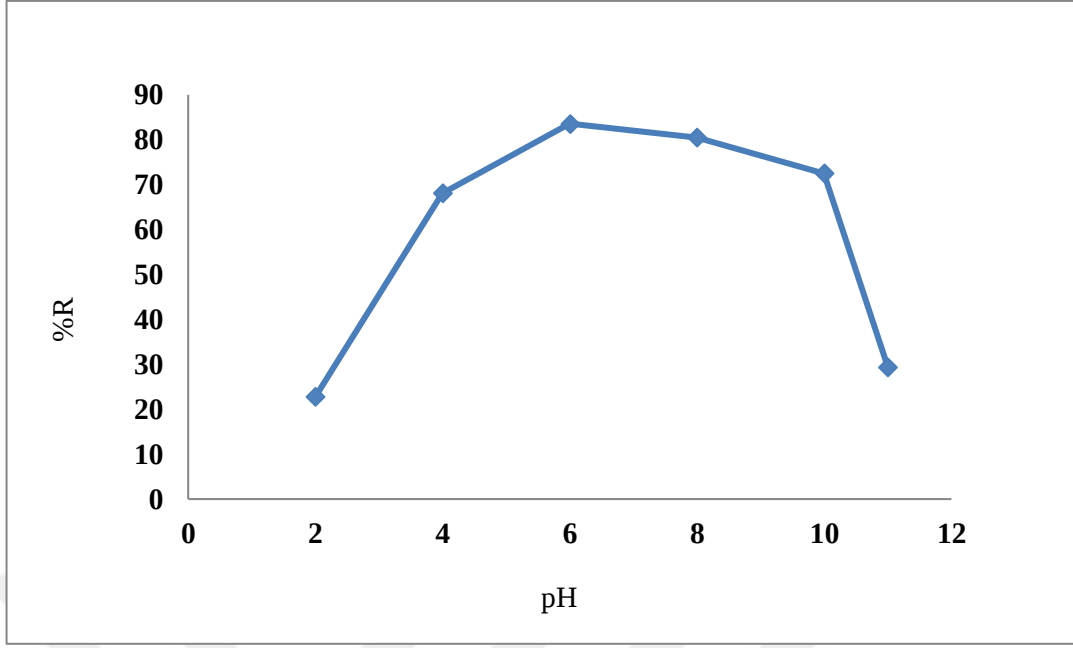
KV'nin Z-MNP üzerindeki adsorpsiyonun azaldığı belirlendi. Boya derişiminin artmasıyla ortamda daha fazla boya molekülleri bulunacağı için nanopartikül üzerindeki aktif merkezler dolduğundan fazla boya molekülleri adsorplanmadan ortamda kalmaktadır (Karaer ve Kaya, 2016).

4.2.2 pH'ın etkisi

Sulu çözeltilerden boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında, adsorban yüzeyindeki yükü etkileyeceğinden dolayı pH önemli parametrelerden biridir. Kristal viyolenin Z-MNP'ye adsorpsiyonu üzerine pH'ın etkisini belirlemek için pH:2-11 aralığında çalışmalar yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.3 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.3 KV'nin adsorplanması üzerine pH'ın etkisi (T=25°C, V=25 mL, t= 90 dk, m= 0.05 g, C_o= 10 mg/L)

pH	q _e (mg/g)	% R
2	0.1792	22.7892
4	1.0210	68.0784
6	1.2178	83.5896
8	1.1321	80.5043
10	0.6664	72.5037
11	0.1208	29.4257



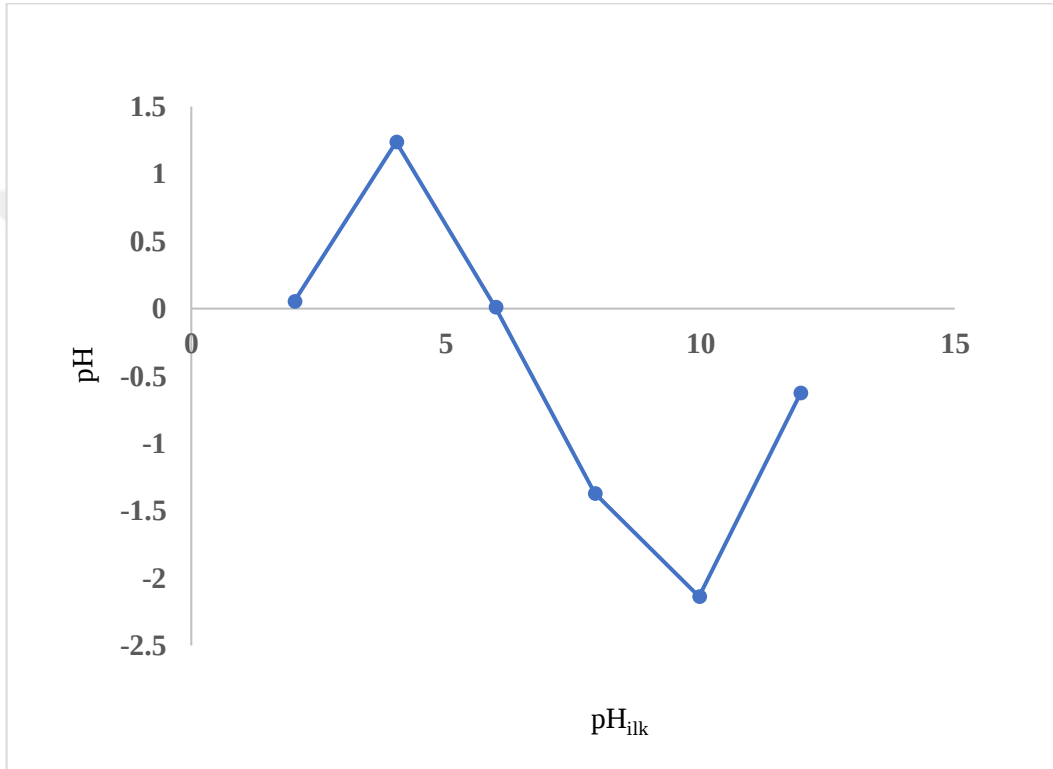
Şekil 4.11 pH'ın kristal viyole adsorpsiyonu üzerine etkisi

Bu çalışmada boya uzaklaştırma değeri (%R) pH=6.0'da %85.5896, qe ise 1.2178 mg/g olarak hesaplandı. Düşük ve yüksek pH değerlerinde ise anlamlı bir azalma görüldü. Ortam pH'ı 2'den 6'ya arttığında bu değerin arttığı, pH 6'dan sonra ise azaldığı görüldü. Kristal viyolenin pH değerinin 2.5-3.5 olduğu düşünüldüğünde; asidik çözeltide adsorbanın protonlanması, adsorban yüzeyindeki aşırı H^+ iyonları ve katyonik boyarmadde arasında bir yarış oluşturur, bu durum dolayısıyla daha düşük bir adsorpsiyonla sonuçlanır. Adsorban bazik bir ortamda ise deprotonlanır ve bu durumda da adsorban ile boyarmadde arasındaki elektrostatik etkileşimler artacağından daha yüksek adsorpsiyon elde edilir (Hor vd., 2016; Shakoore ve Nasar, 2017). Ancak, çalışmamızda pH>6 olduğunda katyonik bir boyarmadde olan KV'nin adsorplanma kapasitesinin, % giderim değerinin daha düşük olması Z-MNP yüzeyindeki bağlanma noktalarının KV tarafından tamamen dolduğu şeklinde açıklanabilir.

4.2.3 Sıfır Yük Noktası (pH_{pzc}) tayini

Bir çözeltinin pH'ı, adsorpsiyon olayını önemli ölçüde etkiler. Çünkü hem adsorbanın yüzey yükü hem de kimyasal olarak aktif hale getirilmiş bölgelerin iyonizasyon süreci pH'dan önemli ölçüde etkilenir (Baidya ve Kumar, 2021).

Sıfır yük noktası (pH_{pzc}) adsorbanın toplam yüzey yükü olarak tanımlanır ve bu değer katı maddenin yüzey yükünün elektiriksel olarak nötral olduğu pH değerine karşılık geldiği gibi adsorban ile adsorplanan moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimler hakkında da bilgi vermektedir (Şamdan 2019). $pH > pH_{pzc}$ ise yüzey negatif, $pH < pH_{pzc}$ ise yüzey pozitif olur (Al-Degs ve ak. 2000).



Şekil 4.12 Z-MNP'ye ait sıfır yük noktası grafiği

Bu çalışmada optimum pH değeri $pH:6$ ve pH_{pzc} değeri ise $pH_{pzc}:5.978$ olarak bulunmuştur. $pH=pH_{pzc}$ olduğu için, bu farkın ihmal edilir derece az olması yük dağılımının eşit olduğunu göstermektedir (Şekil 4.12).

Foroutan ve arkadaşları (2024), portakal çekirdekleri ile hazırladıkları manyetik kompozitlerle yaptıkları çalışmada pH_{pzc} değerini 6.58, maksimum adsorpsiyon gözlemledikleri pH değerini ise $pH:8.0$ olarak bulmuşlardır.

4.3 Kinetik Modelleme ve Aktivasyon Parametreleri

4.3.1 Adsorpsiyon kinetiği

Sulu çözeltiden Z-MNP kompoziti üzerine KV adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla kinetik çalışma yapıldı. Kinetik verilerden $(t - q_e)$ grafiği çizilerek (Şekil 4.13), 298, 308 ve 318 K için denge temas süreleri belirlendi. Kinetik veriler sırasıyla Pseudo-first order (Lagergen) denkleminde (Eşitlik 4.2) ve Pseudo-second order (Ho-McKay) denkleminde (Eşitlik 4.3) değerlendirilerek sırasıyla $t - \log (q_e - q_t)$ (Şekil 4.14A) ve $(t - t/q_t)$ (Şekil 4.14B) grafikleri çizildi (Salehi ve Farahani, 2017). Bu modellere ait kinetik parametreler Tablo 4.4'te verilmiştir. Bu kinetik modellerden adsorpsiyon hız sabitleri k_1 ve k_2 belirlendi (Tablo 4.4). Kinetik modellere ait normalize edilmiş standart sapma (Δq_e (%)), ortalama bağıl hata (ARE) Eşitlik 4.4 ve 4.5'ten (Crini ve Badot, 2008; Ma, 2017) ve korelasyon katsayısı (R^2) değerleri belirlenerek KV'nin Z-MNP kompoziti üzerine en uygun kinetik model belirlendi. Tablo 4.4'deki deneysel sonuçlara göre KV'nin Z-MNP kompoziti üzerine adsorpsiyon sürecinin Pseudo-second order (Ho-McKay) kinetik modeline daha iyi uyduğundan dolayı, bu modele ait 298, 308 ve 318 K'deki hız sabitleri (Tablo 4.4) Arrhenius denkleminde (Eşitlik 4.6) değerlendirilerek $(1/T - \log k)$ grafiği çizildi (Tablo 4.5, Şekil 4.15). $1/T - \log k$ grafiğın eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi (Chen vd., 2021) (Tablo 4.6).

$$\text{Pseudo-first order (PFO, yalancı 1.) (Lagergren)} = \log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) t \quad (4.2)$$

$$\text{Pseudo-second order (PSO, yalancı 2.) (Ho-Mckay)} = t / q_t = 1 / k_2 q_e + t / q_e \quad (4.3)$$

$$\Delta q_e(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{t,meas} - q_{t,cal}}{q_{t,meas}} \right]^2} \quad (4.4)$$

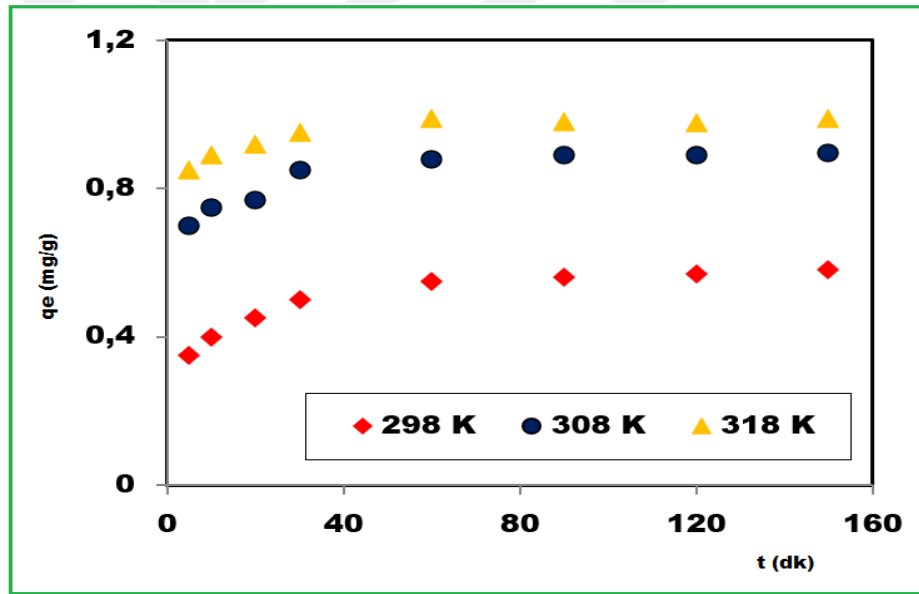
$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{t,meas} - q_{t,cal}}{q_{t,meas}} \right] \quad (4.5)$$

$$\log k_2 = \log A - (E_a / 2.303 \cdot R) \cdot 1/T \quad (4.6)$$

Burada;

“ E_a ” aktivasyon enerjisi (J/mol); “ k ” adsorpsiyon hız sabiti (mg/g dk); “ A ” sıcaklıktan bağımsız Arrhenius faktörü; “ R ” gaz sabiti (8,314 J/K mol); “ T ” ise çözelti sıcaklığı (K).

Şekil 4.13, sulu çözeltiden 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında Z-MNP üzerinde KV adsorpsiyonuna ilişkin denge temas süresinin farklı sıcaklıklarda etkisini gösteren kinetik çizimi (t-qe grafiğini) içermektedir.

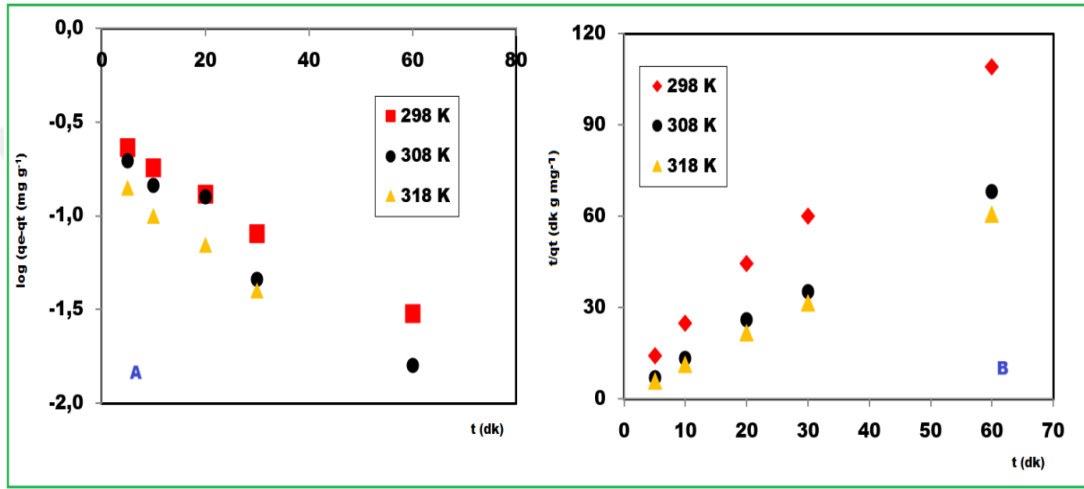


Şekil 4.13. Z-MNP kompoziti üzerine KV adsorpsiyonuna ilişkin farklı sıcaklıklarda denge temas süresi etkisi

Şekil 4.13'te Z-MNP kompoziti üzerine KV adsorpsiyonunun başlangıçta hızlı iken, temas süresi arttıkça azaldığı görülmektedir. Başlangıçta adsorpsiyonun hızlıca artmasının nedeni yüzeydeki aktif merkezlerin fazlalığından kaynaklanmaktadır. Başlangıçta hızlı bir adsorplanmadan sonra adsorplanan miktar azalıp dengeye ulaşmıştır. Zamanla adsorpsiyonun azalması ise adsorplayıcı yüzeyinde yüzeye tutunacak yerlerin gittikçe azalmasındandır (Karaer ve Kaya,2016). Şekil 4.13'te Z-

MNP kompoziti üzerine KV adsorpsiyonunun yaklaşık 40 dk gibi kısa bir sürede dengeye geldiği söylenebilir.

Şekil 4.14A ve 4.14B kinetik verilerin Pseudo-first order (Lagergren) (PFO, Eşitlik 4.2) ve Pseudo-second order (Ho McKay) (PSO, Eşitlik 4.3) denklemlerinde değerlendirilmesiyle elde edilen kinetik modellerin grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.14. Z-MNP üzerine farklı sıcaklıklarda KV Adsorpsiyonlarına ilişkin çizgisel Pseudo-first order (Lagergren) (A) ve Pseudo-second order (Ho-McKay) grafikleri (B) grafikleri

Şekil 4.14(A)'daki grafiğin eğiminden KV'nin 298, 308 ve 318 K'deki birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri (k_1), Şekil 4.14(B)'deki grafiğin eğiminden KV'nin 298, 308 ve 318 K'deki ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri (k_2) belirlendi (Tablo 4.4). Bu grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak kinetik parametreler ve R^2 değerleri belirlendi (Tablo 4.4). Ayrıca Eşitlik 4.4 ve 4.5 kullanılarak standart sapma (Δq_e (%)), ortalama bağıl hata (ARE) verileri hesaplandı. Kinetik modellere ait verilerden Pseudo-second order (Ho-McKay) ait R^2 değerlerinin yüksek ve ARE ve Δq_e (%) değerlerinin düşük olmasından dolayı (Tablo 4.4) KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonunun Ho-McKay kinetik modeline uyduğunu söyleyebiliriz (Ma, 2017; Yağmur ve Kaya, 2021). Ayrıca, Tablo 4.4'de göre kinetik modellere ait deneysel q_e ($q_{e(\text{deneysel})}$) ile teorik q_e ($q_{e(\text{teorik})}$) değerleri karşılaştırıldığında, Ho-McKay (PSO) kinetik modelinde bu değerlerin birbirine

yakın olması adsorpsiyon kinetiğinin Ho-McKay (PSO) kinetik modeline uyduğunu desteklemektedir (Saha vd., 2010; Yağmur ve Kaya, 2021). Eşitlik 4.7 kullanılarak Ho-McKay (PSO) kinetik parametrelerine (Saha vd., 2010) dayalı olarak çeşitli sıcaklıklarda başlangıç adsorpsiyon hızı h (mg/g dk) hesaplandı ve Tablo 4.4’de sunuldu.

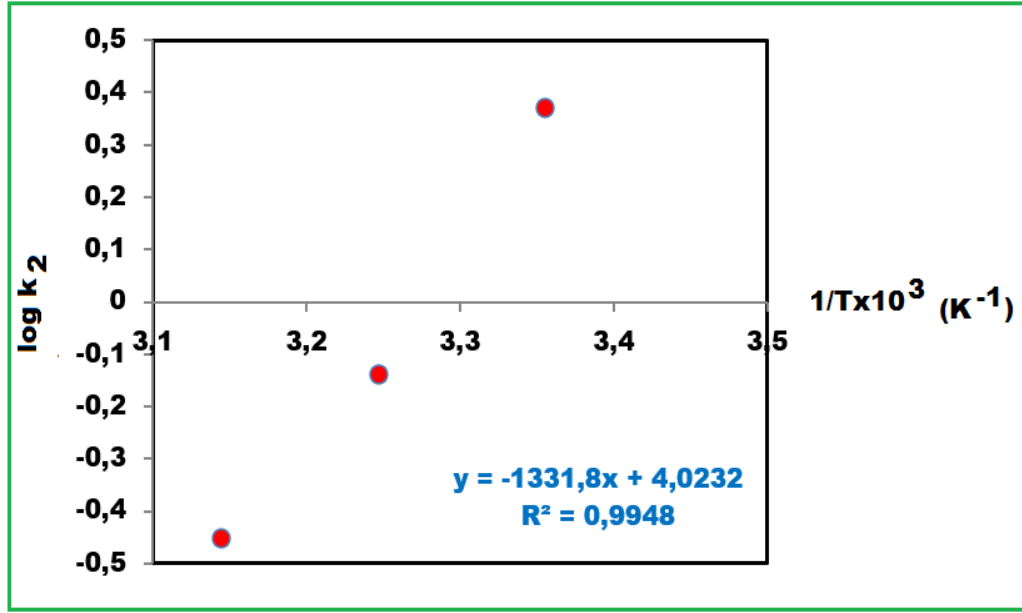
$$h = k_2 q_e^2 \quad (4.7)$$

Tablo 4.4.Kinetik parametreler

Pseudo First Order								Pseudo Second Order					
	T(K)	q_{eexp} (mg g ⁻¹)	q_{ecal} (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	ARE	Δq_e (%)	q_{ecal} (mg g ⁻¹)	k_2 (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	ARE	Δq_e (%)
Z-Fe ₃ O ₄	298	1.58	0.264	0.037	0.9953	39.82	45.82	0.59	0.363	0.126	0.9977	34.49	45.56
	308	0.90	0.245	0.0465	0.9639	68.77	76.94	0.91	0.437	0.403	0.9999	16.00	20.90
	318	0.99	0.173	0.048	0.9895	80.92	90.48	1.01	0.694	0.708	0.9996	10.09	13.00

Tablo 4.4’e göre, KV’nin Z-MNP üzerindeki adsorpsiyonunda başlangıç adsorpsiyon hızı yani h değerleri sıcaklığa bağlı olarak 298, 308 ve 318 K için sırasıyla 0.126, 0.403 ve 0.708 şeklindedir. h değerlerine bakıldığında sıcaklığın artmasıyla bu değerler artmıştır. Dolayısıyla KV’nin Z-MNP üzerinde başlangıç adsorpsiyon hızının yüksek sıcaklıklarda olumlu olduğunu göstermektedir (Saha vd., 2010).

Tablo 4.4’teki sonuçlara göre KV’nin Z-MNP kompoziti üzerine adsorpsiyon sürecinin Pseudo-second order (Ho–McKay) kinetik modeline daha iyi uyduğundan dolayı, bu modele ait 298, 308 ve 318 K’deki hız sabitleri (Tablo 4.4) Arrhenius denkleminde (Eşitlik 4.6) değerlendirilerek (1/T-logk) grafiği çizildi (Tablo 4.5, Şekil 4.15). 1/T-logk grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) belirlendi (Chen vd., 2021) (Tablo 4.6).



Şekil 4.15. Z-MNP üzerine sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonuna ilişkin Arrhenius çizimi

Tablo 4.5 Sulu çözeltiden KV'nin adsorpsiyonuna ilişkin hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde değerlendirilmesi

Adsorplayıcı	$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\log k_2$
Z-MNP	3.35	-0.44
	3.25	-0.31
	3.14	-0.16

Tablo 4.6 Sulu çözeltiden KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Ea değerleri

Adsorplayıcı	Ea (kcal/mol)	Ea (kJ/mol)
Z-MNP	25.50	6.09

Buna göre KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi, $E_a = 6.09 \text{ kJ/mol}$ (25.50 kcal/mol) olarak hesaplandı (Şekil 4.15). E_a 'nın büyüklüğü adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal adsorpsiyon mu olduğu hakkında bilgi verir (Chowdhury vd., 2011). Fiziksel adsorpsiyon için $E_a < 40 \text{ kJ/mol}$ 'dür, kimyasal adsorpsiyonlar için ise $E_a > 40 \text{ kJ/mol}$ dür. (Saha vd., 2010). Mevcut sonuçlar KV için E_a değeri $< 40 \text{ kJ/mol}$ olduğundan, KV'nin Z-MNP üzerindeki adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyona karşılık geldiğini göstermektedir.

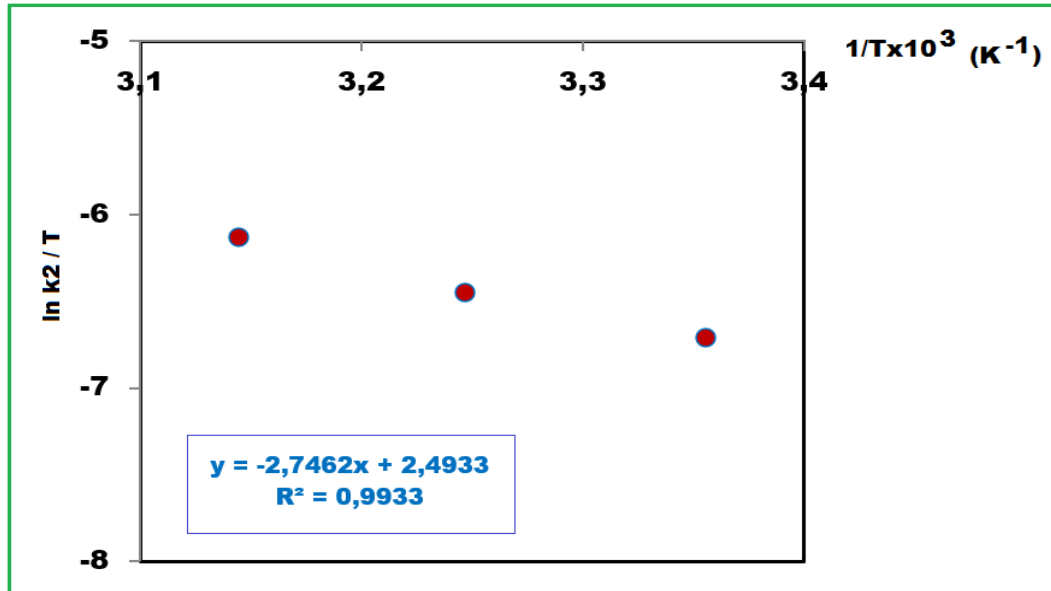
4.3.2 Aktivasyon parametreleri

Eyring denklemi (bazen Eyring-Polanyi denklemi olarak da bilinir) kimyasal kinetikte bir kimyasal reaksiyonun hızının sıcaklıkla değişimini incelemek için kullanılır. Eşitlik, aktifleştirilmiş kompleks teorisi olarak da bilinen geçiş durumu teorisinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada Eyring denklemi (Eşitlik 4.8) aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktivasyon entropisini ($\Delta S^\ddagger$) hesaplamak için kullanıldı (Chowdhury vd., 2011; Chen vd., 2021).

$$\ln k/T = (\ln(kB/h) + \Delta S/R) - (\Delta H/R) \cdot 1/T \quad (4.8)$$

Burada; “ kB ” Boltzman sabiti ($1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); “ h ” Plank sabiti ($6,6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$); “ T ” çözelti sıcaklığı (K).

KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin kinetik verileri yalancı 2. Derece (Ho-Mackay) (PSO) modelinde uyduğundan bu modele ait hız sabitleri (k_2) kullanıldı. $1/T$ 'ye karşı $\ln(k_2/T)$ grafiği çizildi (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ - $1/T$ 'nin grafiği

Grafiğin eğim ve kayma değerlerinden $\Delta H^\#$ ve $\Delta S^\#$ değerleri, sırasıyla 0.23 J/molK ve -176,84 J/mol K olarak hesaplandı (Şekil 4.16). Bu verilere göre $\Delta H^\#=0.23$ kJ/mol pozitif olduğundan KV'nin Z-MNP kompoziti üzerine adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu söylenebilir (Chowdhury vd., 2011).

Aktivasyonun serbest enerjisi ($\Delta G^\#$) Eşitlik 4.9'dan hesaplandı.

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (4.9)$$

KV 'nin Z-MNP üzerindeki adsorpsiyonu için $\Delta G^\#$ değerlerinin T=298, 308 ve 318 K'de sırasıyla, 52.72, 54.49 ve 56,26 kJ/mol olarak hesaplandı (Tablo 4.7). $\Delta G^\#$ 'nin pozitif değerleri, Z-MNP ile KV arasındaki adsorpsiyon sürecinin enerji gerektirdiğini belirtir (Chen vd., 2021).

Tablo 4.7 Sulu çözeltiden KV'nin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon parametreleri

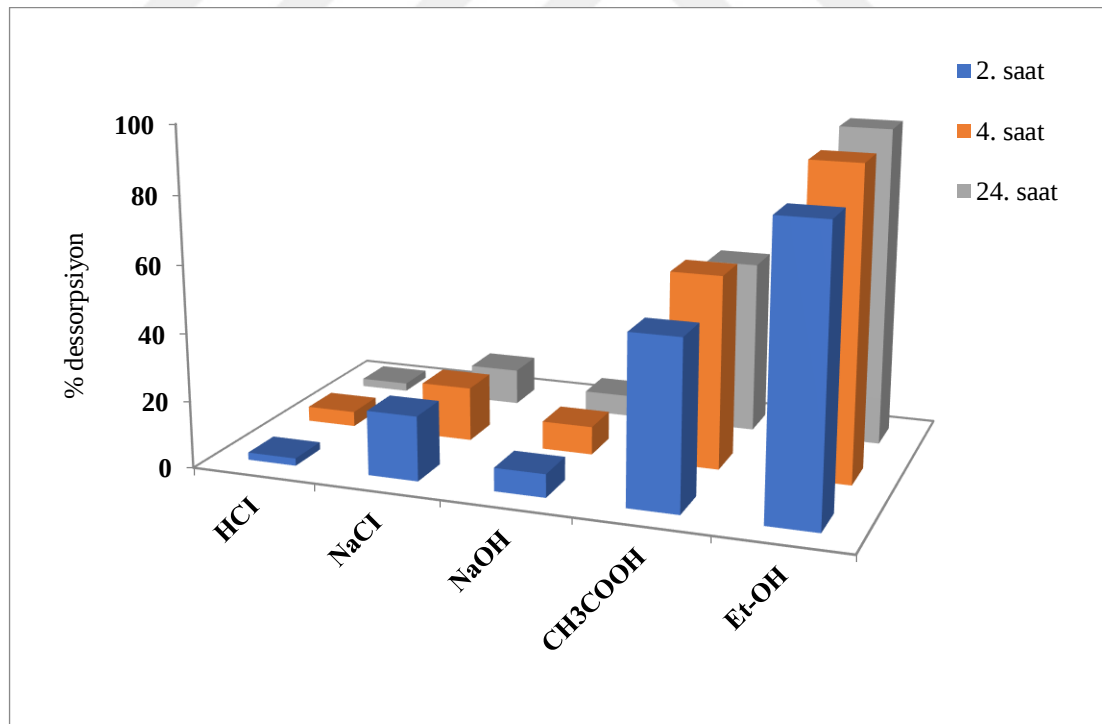
Adsorplayıcı	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)
298 K	52.72	0.023	-176.84
308 K	54.49		
318 K	56.26		

4.4 Desorpsiyon Çalışmaları

KV'nin Z-MNP'den desorbe edilmesi amacıyla yapılan deneylerde C_2H_5OH , 0.1'er M NaCl, HCl, NaOH, CH_3COOH kullanılmıştır. 2, 4, 24 saat sürelerde numuneden belli miktarda örnekler alınarak absorbans değerleri okunmuştur.

Tablo 4.8 Desorpsiyon çalışmalarına ait veriler ($C_0= 10$ mg/L, $T=25^\circ C$, $t= 2, 4, 24$ saat, $m= 0.05$, g, $V=25$ mL)

Desorplayıcı madde	2. saat % R	4. saat % R	24. saat % R
HCl	2.1843	4.45707	2.4368
NaCl	19.1035	16.0732	10.7702
NaOH	6.85606	8.3712	6.3510
CH_3COOH	49.6590	57.2348	51.5530
Et-OH	84.2550	91.8308	94.8611



Şekil 4.17 Desorpsiyon çalışması grafiği

Şekil 4.17’de ve Tablo 4.8’de verilen veriler incelendiğinde C_2H_5OH ’ın KV’nin geri kazanımında 2. saatte %84,4, 4. saatte %91 ve 24. saatte %94’lük verimle etkinliği en fazla olan ajan olduğu gözlenmiştir. 24. saatte geri kazanım biraz daha artsa da bunun çok anlamlı olmadığı görülmüş ve optimal yüzde desorpsiyon 4. saatte %91 olarak uygun görülmüştür. Dolayısıyla başka çalışmalarda tekrar kullanılabilirlik deneylerini gerçekleştirmek üzere C_2H_5OH ’ın yüksek verim sağlayan desorplayıcı ajan olarak kullanılabileceği önerilebilir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Büyük ölçekte üretim için metal ve metal oksit nanopartiküllerin sentezine yönelik çalışmaların artması, beraberinde toksik çözücülere ve yüksek maliyetli üretimlere neden olmaktadır. Bu durum, çevre ve insan sağlığına tehlike oluşturduğu için çevre dostu olarak kabul edilen biyolojik bileşenler ile yapılan yöntemlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla, biyojenik bileşenler olarak bitkisel materyaller, bitkisel atıklar (çiçek, yaprak, çekirdek, tohum gibi) ve mikroorganizmalar kaynak olarak kullanılabilir. Böylelikle insan ve çevre sağlığına tehdit oluşturmayan, toksik olmayan, ya da çok düşük toksisitesi olan bu materyaller daha güvenilir olmuştur. İnsan ve çevre sağlığına bir tehlike olan boyar maddelerin oluşturduğu kirlilik en önemli su kirleticilerinden biridir. **Biojenik malzemeler** ekonomik açıdan çok düşük maliyetli, yerel ve kolayca temin edildikleri için atık, kirli sulardan boyar maddelerin ve diğer zararlı atıkların, ağır metallerin, antibiyotiklerin, pestisitlerin ve diğer organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında büyük bir öneme sahiptir. Bu malzemelerin manyetik malzemelerle birlikte hazırlanıp kullanımı toprak iyileştirme, düşük maliyetle hazırlanmaları, geri kazanım, kaliteli atık su arıtımı gibi büyük avantajlar sağlamaktadır.

Bu amaçla, bu tez çalışmasında hem doğal bir ürün olan hem de bir zeytin ülkesi olan ülkemizde zeytinin değerlendirilmesi sonucu atık olarak yer alan atık zeytin çekirdeklerinden yararlanarak zeytin çekirdeği tozu ve Fe_3O_4 'ten oluşan manyetik nanopartiküller (Z-MNP) hazırlanmıştır. Daha sonra toksik özelliğe sahip katyonik bir boya olan kristal viyolenin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorbent olarak kullanabilirliği araştırılmıştır.

Hazırlanan Z-MNP'lerin öncelikle karakterizasyon çalışmaları için Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX), X-Ray Difraksiyon (XRD) ve Örnek Titreşimli Manyetometre (VSM) analizleri yapıldı. Daha sonra sulu çözeltiden kristal viyolenin uzaklaştırılması çalışmaları için kinetik çalışma yapıldı. Elde edilen sonuçlar ışığında kinetik parametreler hesaplandı.

FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar, fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimlerde farklılıklar olduğunu, Z-MNP'nin başarıyla sentezlendiğini gösterdi. SEM analizi görüntüleri ile zeytin çekirdeği, Fe₃O₄ için görülen morfolojik yapıların Z-MNP'den farklı olduğu sonucuna varıldı. TEM analizinde Z-MNP için parçacık boyutunun çok küçük, 5-10 nm olduğu bulundu. EDX çalışmalarında, Z-MNP için ağırlık yüzdesine göre element içeriği %47.50 Fe, %40,85 O ve %11.65 C olarak bulundu. XRD sonucu ile Z-MNP kristal bir yapıya sahip olduğu ve zeytin çekirdeği tozu yüzeyinde Fe₃O₄ nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde dekore edildiği sonucuna varıldı. VSM analizi çalışmalarında histerizis grafiğinden Z-MNP için doygunluk manyetizasyon değerinin 25.044 emu/g, manyetik özelliğinin oldukça güçlü olduğu görüldü.

Adsorpsiyon çalışmalarında temas süresi, sıcaklık etkisi, başlangıç pH, pH_{pzc}, başlangıç derişimi gibi parametreler çalışılmıştır. Temas süresi 90 dk, pH=6, pH_{pzc}= 5.978, başlangıç boya derişimi ise 25 °C'de 10 mg/L olarak bulundu.

KV'nin Z-MNP desorpsiyonu çalışmalarında etil alkolün 2, 4 ve 24. saatler için diğer desorbentlere göre daha iyi desorpsiyon ajanı olduğu bulundu.

Kinetik çalışmalarda deneysel veriler yalancı ikinci derece (Ho- Mckey) kinetik modelin uygun olduğu belirlendi. Kristal viyolenin Z-MNP üzerine adsorpsiyonuna ilişkin aktivasyon enerjisi, Ea= 6.09 kJ/mol (25.50 kcal/mol) olarak hesaplandı. Mevcut sonuçlar KV için Ea değeri <40 kJ/mol olduğundan, KV'nin Z-MNP kompoziti üzerindeki adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyona karşılık geldiğini gösterdi.

Aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\#$) değerleri sırasıyla 0.23 kJ/mol ve -176,84 J/molK olarak hesaplandı. $\Delta H^\#$ değeri pozitif olduğundan adsorpsiyon olayının endotermik olduğu belirlendi. Aktivasyon serbest enerjisi ($\Delta G^\#$) 298, 308 ve 318 K'de sırasıyla 52.72, 54.49 ve 56.26 kJ/mol olarak hesaplandı. $\Delta G^\#$ 'nin pozitif değeri Z-MNP ile KV arasındaki adsorpsiyonun enerji gerektirdiği belirlenmiştir.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde;

- Zeytin çekirdeklerinden manyetik nanopartiküllerin hazırlanması ve bunların sulu çözeltiden metilen mavisinin gideriminde adsorplayıcı olarak kullanılabileceği görülmektedir.
- Ülkemizde özellikle gerek yağ üretimi ve gerekse günlük tüketim açısından bakıldığında zeytin çekirdeklerinden çok fazla miktarda atık oluşmaktadır. Bu atıkların katma değer bir ürüne dönüştürülerek ekonomiye kazandırılması önem arz etmektedir.
- Çevre kirliliğinde zeytin çekirdeği atıklarının değerlendirilebileceğini göstermiş olup ucuz, kolay temin edilebilen, çevre dostu yeni adsorplayıcıların su kirleticilerini uzaklaştırmada etkin bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir.
- Son yıllarda yapılan çalışmalarda manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasında bu tarz bitkisel atıkların hammadde kaynağı olarak kullanılması maliyeti oldukça düşürmektedir.
- Bir tarım ülkesi olan ülkemizde tarımsal atıkların değerlendirilmesi ile tarımsal atık harcamaları da ortadan kalkar.
- Biyojenik malzemelerin manyetik nanopartiküllerle etkinliği artırılarak, kirleticileri etkili bir şekilde temizleme özelliklerinden dolayı, bu amaçla kullanım alanlarının yaygınlaştırılabilir.
- Özellikle çevre koruma alanlarında pilot ölçekli uygulamalara geçmek için bu sorbentlerin modifikasyonu, daha işlevsel hale getirilmeleri, üretim süreci, çevre dostu bir prosedürde işlenmesi gibi parametreler incelenebilir. Bunun için makine öğrenimi, belirli yazılımların dahil edilmesi yol gösterici olabilir. Bu yol göstericiler ile iş yükü, maliyet ve kirleticilerin temizlenme süresi de azalacaktır.
- Biyojenik malzemelerle manyetik nanopartiküllerin hazırlanması aşamasında rol oynayan optimum koşulların belirlenmesi,
- Biyojenik olarak sentezlenen manyetik nanopartiküllerin mevcut kullanım alanlarının genişletilerek, gelecekteki beklentileri ile bu alanda daha fazla araştırmanın yapılması,
- Gerek endüstriyel gerekse biyoteknolojik alanlarda farklı kullanım alanlarının araştırılabilmesi ve uygulanabilirliğin araştırılmasına yönelik çalışmaların yapılması,
- Bu malzemelerin farklı disiplinler arasında çalışmalarının desteklenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aghbashlo, M., Peng, W., Tabatabaei, M., Kalogirou, S. A., Soltanian, S., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., ... and Lam, S. S. (2021). Machine learning technology in biodiesel research. *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100904. doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100904.
- Ahmad, R. (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto *Coniferous pinus* bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 767-773. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.060.
- Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H. M., Lee, J. W., Kim, J. D. (2012). Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6069-6076. doi:10.1021/jp211843g.
- Akpomie, K. G. and Conradie, J. (2020). Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 201, 110825. doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110825.
- Alardhi, S. M., Salih, H. G., Ali, N. S., Khalbas, A. H., Salih, I. K., Saady, N. M. C., Harharah, H. N. (2023). Olive stone as an eco-friendly bio-adsorbent for elimination of methylene blue dye from industrial wastewater. *Scientific Reports*, 13(1), 21063. doi:10.1038/s41598-023-47319-x.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34(3), 927-935. doi:10.1016/S0043-1354(99)00200-6.
- Ali, S. M., Ashour, B., Farahat, M. G., El-Sherif, R. M. (2024). Biomass-based perovskite/graphene oxide composite for the removal of organic pollutants from wastewater. *Ceramics International*, 50(23), 49085-49094. doi:10.1016/j.ceramint.2024.09.249.
- Ali, S. S., Al-Tohamy, R., Sun, J. (2022). Performance of *Meyerozyma caribbica* as a novel manganese peroxidase-producing yeast inhabiting wood-feeding termite gut symbionts for azo dye decolorization and detoxification. *Science of the Total Environment*, 806, 150665. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.150665.
- Alibeigi, S. and Vaezi, M. R. (2008). Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe^{2+} : Fe^{3+} . *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31(11), 1591-1596. doi:10.1002/ceat.200800093.
- Aljeboree, A. M., Alkaim, A. F., Hussein, S. A., ·Alsultany, F. H. Jawad, M. A. (2024). Ecofriendly κ -carrageenan-based hydrogel with strong adsorption and higher abilities to remove crystal violet from aqueous solution: thermodynamic, isotherm and kinetic investigation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. doi:10.1007/s10904-024-03434-4

- Al-Wasidi, A. S., Abdelrahman, E. A., Rehman, K. U., Saad, F. A., Munshi, A. M. (2024). Efficient removal of crystal violet and acid red 88 dyes from aqueous environments using easily synthesized copper ferrite nanoparticles. *Scientific Reports*, 14(1), 29599. doi:10.1038/s41598-024-80681.
- Asfour, H. M., Fadali, O. A., Nassar, M. M., El-Geundi, M. S. (1985). Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, 35(1), 21-27. doi:10.1002/jctb.5040350105.
- Assal A. N. (2019). Review of identification methods for laboratory mice, rats, rabbits, and guinea pigs. In *Scandinavian Journal of Laboratory Animal Sciences*, 15(1), 19–31. doi:10.23675/SJLAS.V15I1.697.
- Astefanei, A., Núñez, O., Galceran, M. T. (2015). Characterisation and determination of fullerenes. *Analytica Chimica Acta*, 882, 1-21. doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.025.
- Athanassiou, E. K., Grass, R. N., Stark, W. J. (2010). Chemical aerosol engineering as a novel tool for material science: from oxides to salt and metal nanoparticles. *Aerosol Science and Technology*, 44(2), 161-172. doi:10.1080/02786820903449665.
- Ayyappan, S., Mahadevan, S., Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Philip, J., Raj, B. (2010). Influence of Co^{2+} ion concentration on the size, magnetic properties, and purity of CoFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6334-6341. doi:10.1021/jp911966p.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47-52. doi:10.1016/j.jcis.2004.03.048.
- Backhaus, W. K., Klumpp, E., Narres, H. D., Schwuger, M. J. (2001). Adsorption of 2,4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: influence of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242(1), 6-13. doi:10.1006/jcis.2001.7781.
- Bagheri, A. R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Bazrafshan, A. A., Jannesar, R. (2017). Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of dyes from single system onto Fe_3O_4 magnetite nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 294-304. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.05.047.
- Baidya, K. S. and Kumar, U. (2021). Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto chemically modified areca nut husk. *South African Journal of Chemical Engineering*, 35, 33-43. doi:10.1016/j.sajce.2020.11.001.
- Barbolini, E. and Pessina, A. C. (1977). Non-specificity of crystal violet staining for renin granules. *Acta Histochemica*, 58(2), 191-193. doi:10.1016/s0065-1281(77)80127-x.

- Behera, M., Kumari, N., Raza, K., Singh, R. (2022). Fabrication of glutathione functionalized self-assembled magnetite nanochains for effective removal of crystal violet and phenol red dye from aqueous matrix. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(48), 72260-72278. doi:10.1007/s11356-022-19520-4.
- Behera, M., Nayak, J., Banerjee, S., Chakraborty, S., Tripathy, S. K. (2021). A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: an integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105277. doi:10.1016/j.jece.2021.105277.
- Beigi, P., Ganjali, F., Hassanzadeh-Afruzi, F., Salehi, M. M., Maleki, A. (2023). Enhancement of adsorption efficiency of crystal violet and chlorpyrifos onto pectin hydrogel@ Fe₃O₄-bentonite as a versatile nano-adsorbent. *Scientific Reports*, 13(1), 10764. doi:10.1038/541598-023-38005-z.
- Beltrán, G., Bucheli, M. E., Aguilera, M. P., Belaj, A., Jimenez, A. (2016). Squalene in virgin olive oil: screening of variability in olive cultivars. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(8), 1250-1253. doi.org/10.1002/ejlt.201500295.
- Berry, C. C., Charles, S., Wells, S., Dalby, M. J., Curtis, A. S. (2004). The influence of transferrin stabilised magnetic nanoparticles on human dermal fibroblasts in culture. *International Journal of Pharmaceutics*, 269(1), 211-225. doi:10.1016/j.ijpharm.2003.09.042.
- Beycan, B. (2019). Poli(etilen teraftalat) dokunmamış kumaş/polipiroil/ferrit iletken kompozitin hazırlanması, karakterizasyonu ve elektromanyetik dalga koruyucu özelliğinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı: Ankara.
- Bhandari, G., Dhasmana, A., Chaudhary, P., Gupta, S., Gangola, S., Gupta, A., Rustagi, S., Shende, S. S., Rajput, V. D., Minkina, T., Malik, S., Slama, P. A. (2023). Perspective review on green nanotechnology in agro-ecosystems: opportunities for sustainable agricultural practices & environmental remediation. *Agriculture*. 13(3), 668. doi: 10.3390/agriculture13030668.
- Bhandari, M., Raj, S., Kumar, A., Kaur, D. P. (2022). Bibliometric analysis on exploitation of biogenic gold and silver nanoparticles in breast, ovarian and cervical cancer therapy. *Frontiers in Pharmacology*. 13, 1035769. doi: 10.3389/fphar.2022.1035769.
- Bhateria, R. and Singh, R. (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100845. doi:10.1016/j.jwpe.2019.100845.
- Bilgin, E. (2009). Polimer destekli manyetik nanopartiküllerle sulu çözeltiden ağır metal giderimi. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı: İstanbul.

- Bloch, K., Thongmee, S., Ghosh, S. (2024). Biogenic zinc oxide nanoparticles: mechanism and environmental applications. In *Biogenic Nanomaterials for Environmental Sustainability: Principles, Practices, and Opportunities*; Shah, M.P., Bharadvaja, N., Kumar, L., Eds. Springer International Publishing: Cham, pp. 251–275. doi: 10.1007/978-3-031-45956-6-10.
- Bossmann, S. H. and Wang, H. (2017). *Magnetic nanomaterials: applications in catalysis and life sciences*. Royal Society of Chemistry. <https://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-78801-037-5>.
- Brink, C. and McNamara, B. (2008). *Engineering manufacturing and boiler making*. Pearson South Africa, 44, ISBN 978-1-77025-374-2.
- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucheroval, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.11.034.
- Ceyrolles, W. J., Viot, P., Talbot, J. (2002). Kinetics of heterogeneous adsorption: mean-field theory and simulations. *Langmuir*, 18(4), 1112-1118. doi:10.1021/la010101q CCC.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P. D. (2011). Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1533-1541. doi:10.1016/j.carbpol.2011.06.058.
- Chandanshive, V., Kadam, S., Rane, N., Jeon, B. H., Jadhav, J., Govindwar, S. (2020). In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. *Chemosphere*, 252, 126513. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126513.
- Chaudhuri, S. K. and Malodia, L. (2017). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *Calotropis gigantea*: characterization and its evaluation on tree seedling growth in nursery stage. *Applied Nanoscience*, 7(8), 501-512. doi:10.1007/s13204-017-0586-7.
- Chen, Y., Tang, J., Wang, S., Zhang, L. (2021). High selectivity and reusability of coordination polymer adsorbents: synthesis, adsorption properties and activation energy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 324, 111309. doi:10.1016/j.micromeso.2021.111309.
- Cheung, W. H., Ng, J. C. Y., McKay, G. (2003). Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 78(5), 562-571. doi:10.1002/jctb.836.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1-3), 159-168. doi:10.1016/j.desal.2010.07.047.

- Choy, K. K., McKay, G., Porter, J. F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27(1-2), 57-71. doi:10.1016/S0921-3449(98)00085-8.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (2003). The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim: Wiley-vch.
- Crini, G., Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption process using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
- Dasgupta, J., Mondal, D., Chakraborty, S., Sikder, J., Curcio, S., Arafat, H. A. (2015). Nanofiltration based water reclamation from tannery effluent following coagulation pretreatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 22-30 doi:10.1016/j.ecoenv.2015.07.006.
- Dave, S., Dave, S., Mathur, A., Das, J. (2021). Biological synthesis of magnetic nanoparticles. In *Nanobiotechnology* (pp. 225-234). Elsevier.
- Deniz, F., Başgöz, Ö., Güler, Ö., Mazmancı, M. A. (2022). Characterization and dye adsorption effectiveness of activated carbon synthesized from olive pomace. *Environmental Research and Technology*, 5(4), 369-379. doi:10.35208/ert.1163939.
- Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J., El-Sayed, M. A. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41(7), 2740-2779. doi:10.1039/C1CS15237H.
- Elşerif, H. M. Saad, R. A. A., Ewlad-Ahmed, A. M., Treban. A. A., Iqneebir, A.M. (2023). Adsorption to olive tone powder biosorbent: isotherms and kinetic studies. *Advanced Journal of Chemistry, Section A*, 7(1), 59-74. doi:10.48309/AJCA.2024.415865.1415.
- Eltaib, L. (2025). Polymeric nanoparticles in targeted drug delivery: unveiling the impact of polymer characterization and fabrication. *Polymers*, 17(7), 833. doi.org/10.3390/polym17070833.
- Erdely, H. and Sanders, P. (2017). Residues in food and their evaluation – Conditions of use 5. Gentian violet–Food and Agriculture Organization retrieved.
- Essandoh, M., Garcia, R. A., Palochik, V. L., Gayle, M. R., Liang, C. (2021). Simultaneous adsorption of acidic and basic dyes onto magnetized polypeptidylated-Hb composites. *Separation and Purification Technology*, 255, 117701. doi:10.1016/j.seppur.2020.117701.
- Fang, M., Ström, V., Olsson, R. T., Belova, L., Rao, K. V. (2011). Rapid mixing: a route to synthesize magnetite nanoparticles with high moment. *Applied Physics Letters*, 99(22), 222501. doi:10.1063/1.3662965.

- Feldman, M. A., Meloan, C. E., Lambert, J. L. (1982). A new method for recovering latent fingerprints from skin. *Journal of Forensic Sciences*, 27(4), 806-811. doi:10.1520/JFS12196J.
- Fodil, M., Maane, S., Avalos Ramirez, A., Delgado Cano, B., Haroun, M. F. (2024). Adsorption of lead from wastewater using olive leaf powder as biosorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(3), 2615-2626. doi:10.1007/s13762-023-05145-8.
- Foroutan, R., Mohammadi, R., MousaKhanloo, F., Sahebi, S., Ramavandi, B., Kumar, P. S., Vardhan, K. H. (2020). Performance of montmorillonite/graphene oxide/CoFe₂O₄ as a magnetic and recyclable nanocomposite for cleaning methyl violet dye-laden wastewater. *Advanced Powder Technology*, 31(9), 3993-4004. doi:10.1016/j.appt.2020.08.001.
- Foroutan, R., Peighambaroust, S. J., Ghojavand, S., Foroughi, M., Ahmadi, A., Bahador, F., Ramavandi, B. (2024). Development of a magnetic orange seed/Fe₃O₄ composite for the removal of methylene blue and crystal violet from aqueous media. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(20), 25685-25700. doi: 10.1007/s13399-023-04692-x.
- Geundi, E. M. S. (1991). Color removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Research*, 25(3), 271-273. doi:10.1016/0043-1354(91)90006-C.
- Ghosh, D. and Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300. doi:10.1016/S0169-1317(01)00081-3.
- Gillella, S., Divyanjali, M., Rishitha, S., Amzad, S. K., Reddy, U., Girish, C., Apparao, C. H. (2024). Polymeric nanoparticles—a review. *Journal of Innovations in Applied Pharmaceutical Science (JIAPS)*, 25-31. doi.org/10.37022/jiaps.v9i1.575.
- Goksu, A. and Tanaydin, M. K. (2017). Adsorption of hazardous crystal violet dye by almond shells and determination of optimum process conditions by Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 88, 189-199. doi: 10.5004/dwt.2017.21364.
- Haider, F. U., Zulfiqar, U., Ain, N. ul, Hussain, S., Maqsood, M. F., Ejaz, M., Hong Yong, J.W., Li, Y. (2024). Harnessing plant extracts for eco-friendly synthesis of iron nanoparticle (Fe-NPs): characterization and their potential applications for ameliorating environmental pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 281, 116620. doi: 10.1016/j.ecoenv.2024.116620.
- Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 264-273. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.062.

- Hasan, M. M., Shenashen, M. A., Hasan, M. N., Znad, H., Salman, M. S., Awual, M. R. (2021). Natural biodegradable polymeric bioadsorbents for efficient cationic dye encapsulation from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 114587. doi:10.1016/j.molliq.2020.114587.
- Hejna, A., Sulyman, M., Przybysz, M., Saeb, M. R., Klein, M., Formela, K. (2020). On the correlation of lignocellulosic filler composition with the performance properties of poly (ϵ -caprolactone) based biocomposites. *Waste and Biomass Valorization*, 11(4), 1467-1479. 7–1479 doi:10.1007/s12649-018-0485-5.
- Henneman, S. A. and Kohn, F. S. (1975). Methylene blue staining of tissue culture monolayers. *Tissue Culture Association Handbook. Methods in Cell Science*. 1(2), 103–104. doi:10.1007/BF01352624 . ISSN 0361-0268.
- Hisatomi, T., Kubota, J., Domen, K. (2014). Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7520-7535. doi:10.1039/C3CS60378D.
- Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177. doi:10.1023/b:scie.0000013305.99473.cf.
- Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- Hor, K. Y., Chee, J. M. C., Chong, M. N., Jin, B., Saint, C., Poh, P. E., Aryal, R. (2016). Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 118, 197-209. doi:10.1016/j.jclepro.2016.01.056.
- Hosu, O., Tertis, M., & Cristea, C. (2019). Implication of magnetic nanoparticles in cancer detection, screening and treatment. *Magnetochemistry*, 5(4), 55. doi.org/10.3390/magnetochemistry5040055.
- Humaira, A. I., Shakir, H. A., Khan, M., Ali, S., Alshahrani, M., Franco, M., Irfan, M. (2024). Magnesium oxide nanoparticles: biogenic synthesis and biomedical applications. *Chemical and Biochemical Engineering Reviews*. 11 (3), 447–456. doi:10.1002/cben.202300053.
- Ikoba, U., Peng, H., Li, H., Miller, C., Yu, C., Wang, Q. (2015). Nanocarriers in therapy of infectious and inflammatory diseases. *Nanoscale*, 7(10), 4291-4305. doi:10.1039/c4nr07682f.
- Islam, A., Teo, S. H., Taufiq-Yap, Y. H., Ng, C. H., Vo, D. V. N., Ibrahim, M. L., Awual, M. R. (2021). Step towards the sustainable toxic dyes removal and recycling from aqueous solution-A comprehensive review. *Resources, Conservation and Recycling*, 175, 105849. doi:10.1016/j.resconrec.2021.105849.

- Kachouri, F., Ksontini, H., Kraiem, M., Setti, K., Mechmeche, M., Hamdi, M. (2015). Involvement of antioxidant activity of *Lactobacillus plantarum* on functional properties of olive phenolic compounds. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 7924-7933. doi: 10.1007/s13197-015-1912-2.
- Karaer, H. and Kaya, I. (2016). Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue 4. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232, 26-38. doi:10.1016/j.micromeso.2016.06.006.
- Karakuş, S. (2011). Farklı boyar maddelerin özel hazırlanmış adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon kinetiğinin ve termodinamiğinin incelenmesi. (Doktora tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Ana Bilim Dalı: İstanbul.
- Kaur, M., Rohilla, D., Chauhan, M., Kumar, V., Singh, K. (2024). Synthesis and application of natural clam shell derived adsorbents for removal of azo dyes from wastewater. *Cleaner Engineering and Technology*, 23, 100854. doi:10.1016/j.clet.2024.100854.
- Khalid, S., Shamaia, S., Raza, M., Ashraf, S., Toheed, A. (2023). Growth and characterization of polymeric membrane modified by magnetic nanoparticles. *Surface Review and Letters*, 30(07), 2350043. doi.org/10.1142/S0218625X23500439.
- Khosrowshahi, M. S., Abdol, M. A., Mashhadimoslem, H., Khakpour, E., Emrooz, H. B. M., Sadeghzadeh, S., Ghaemi, A. (2022). The role of surface chemistry on CO₂ adsorption in biomass-derived porous carbons by experimental results and molecular dynamics simulations. *Scientific Reports*, 12(1), 8917. doi:10.1038/s41598-022-12596-5.
- Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Bharagava, R. N. (2021). Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105012. doi:10.1016/j.jece.2020.105012.
- Klingenberg, M., Becker, J., Eberth, S., Kube, D., Wilting, J. (2014). The NADPH oxidase inhibitor imipramine-blue in the treatment of Burkitt lymphoma. *Molecular Cancer Therapeutics*, 13(4), 833-841. doi:10.1158/1535-7163.MCT-13-0688.
- Kopan, M. (2023). Endüstriyel atık su arıtımında zeytin çekirdeği tozunun doğal pıhtılaştırıcı olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi. (Doktora tezi). Karabük Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı: Karabük.
- Korkmaz, N., Kısa, D., Ceylan, Y., Güçlü, E., Şen, F. (2024). Biogenic synthesis of silica nanoparticles from industrial hemp waste for sustainable applications: characterization and potential environmental benefits. *Inorganic Chemistry Communications*. 167, 112750. doi: 10.1016/j.inoche.2024.112750.

- Krause, R. G. and Goldring, J. D. (2019). Crystal violet stains proteins in SDS-PAGE gels and zymograms. *Analytical Biochemistry*, 566, 107-115. Doi:10.1016/j.ab.2018.11.015.
- Krishnan, K. M., Pakhomov, A. B., Bao, Y., Blomqvist, P., Chun, Y., Gonzales, M., Roberts, B. K. (2006). Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties. *Journal of Materials Science*, 41, 793-815. doi:10.1007/s10853-006-6564-1.
- Kubra, K. T., Salman, M. S., Hasan, M. N. (2021). Enhanced toxic dye removal from wastewater using biodegradable polymeric natural adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115468. doi:10.1016/j.molliq.2021.115468.
- Kumar, R. and Ahmad, R. (2011). Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW). *Desalination*, 265(1-3), 112-118. doi:10.1016/j.desal.2010.07.040.
- LaConte, L., Nitin, N., Bao, G. (2005). Magnetic nanoparticle probes. *Materials Today*, 8(5), 32-38. doi:10.1016/S1369-7021(05)00893-X.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R. N. (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110. doi:10.1021/cr068445e.
- Lee, J. E., Lee, N., Kim, T., Kim, J., Hyeon, T. (2011). Multifunctional mesoporous silica nanocomposite nanoparticles for theranostic applications. *Accounts of Chemical Research*, 44(10), 893-902. doi:10.1021/ar2000259.
- Leonel, A. G., Mansur, A. A., Mansur, H. S. (2021). Advanced functional nanostructures based on magnetic iron oxide nanomaterials for water remediation. *Water Research*, 190, 116693. doi.org/10.1016/j.watres.2020.116693.
- Li, G. Y., Jiang, Y. R., Huang, K. L., Ding, P., Chen, J. (2008). Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1-2), 451-456. doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.100.
- Littlefield, N. A., Blackwell, B. N., Hewitt, C. C., Gaylor, D. W. (1985). Chronic toxicity and carcinogenicity studies of gentian violet in mice. *Toxicological Sciences*, 5(5), 902-912. doi:10.1093/toxsci/5.5.902.
- Liu, Q., Li, Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Möslang, M., Zhou, Y. (2020). Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121040. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121040.
- Liu, X., Ma, Z., Xing, J., Liu, H. (2004). Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 270(1-2), 1-6. doi:10.1016/j.jmmm.2003.07.006.

- Lu, A. H., Salabas, E. E., Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244. Doi:10.1002/anie.200602866.
- Ma, Y. (2017). Comparison of activated carbons prepared from wheat straw via ZnCl_2 and KOH activation. *Waste and Biomass Valorization*, 8, 549-559. doi:10.1007/s12649-016-9640-z.
- Majidi, S., Sehrig, F. Z., Farkhani, S. M., Goloujeh, M. S., Akbarzadeh, A. (2016) Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44, 722–734. doi:10.3109/21691401.2014.982802.
- Maley, A. M. and Arbiser, J. L. (2013). Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century. *Experimental Dermatology*, 22(12), 775-780. doi:10.1111/exd.12257.
- Malhotra, N., Lee, J. S., Liman, R. A. D., Ruallo, J. M. S., Villaflores, O. B., Ger, T. R., Hsiao, C. D. (2020). Potential toxicity of iron oxide magnetic nanoparticles: a review. *Molecules*, 25(14), 3159. doi:10.3390/molecules25143159.
- Mansha, M., Qurashi, A., Ullah, N., Bakare, F. O., Khan, I., Yamani, Z. H. (2016). Synthesis of In_2O_3 /graphene heterostructure and their hydrogen gas sensing properties. *Ceramics International*, 42(9), 11490-11495. doi:10.1016/j.ceramint.2016.04.035.
- Mbuyazi, T. B. and Ajibade, P. A. (2024). Magnetic iron oxides nanocomposites: synthetic techniques and environmental applications for wastewater treatment. *Discover Nano*, 19(1), 158. doi.org/10.1186/s11671-024-04102-9.
- Mckay, G., El Geundi, M., Nassar, M. M. (1988). External mass transport processes during the adsorption of dyes onto bagasse pith. *Water Research*, 22(12), 1527-1533. doi:10.1016/0043-1354(88)90165-0.
- Mckay, G., Ramprasad, G., Mowli, P. (1987). Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Research*, 21(3), 375-377. doi:10.1016/0043-1354(87)90218-1.
- Meyer, T. H., Choi, I., Tian, C., Ackermann, L. (2020). Powering the future: how can electrochemistry make a difference in organic synthesis?. *Chemistry*, 6(10), 2484-2496.
- Mihai, S., Bondarev, A., Necula, M. (2025). The potential of biogenic materials as sustainable and environmentally benign alternatives to conventional adsorbents for dyes removal: a review. *Processes*, 13, 589. doi: 10.3390/pr13020589.
- Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V. K. (2010). Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), 463-473. doi:10.1016/j.jcis.2009.11.060.

- Mittal, H., Al Alili, A., Morajkar, P. P., Alhassan, S. M. (2021). Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye. *Journal of Molecular Liquids*, 323, 115034. doi:10.1016/j.molliq.2020.115034.
- Mokrini, A., Ousse, D., Esplugas, S. (1997). Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, 35(4), 95-102. doi:10.1016/S0273-1223(97)00014-0.
- Monfared, A. H., Zamanian, A., Beygzadeh, M., Sharifi, I., Mozafari, M. (2017). A rapid and efficient thermal decomposition approach for the synthesis of manganese-zinc/oleylamine core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 1090-1095. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.253.
- Namasivayam, C., Kanchana, N., Yamuna, R. T. (1993). Waste banana pith as adsorbent for the removal of rhodamine-B from aqueous solutions. *Waste Management*, 13(1), 89-95. doi:10.1016/0956-053X(93)90038-X.
- Nguyen, M. D., Tran, H. V., Xu, S., Lee, T. R. (2021). Fe₃O₄ nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences*, 11(23), 11301. doi:10.3390/app112311301.
- Omer, A. S., El Naeem, G. A., Abd-Elhamid, A. I., Farahat, O. O., El-Bardan, A. A., Soliman, H. M., Nayl, A. A. (2022). Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugarcane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies. *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 3241-3254. doi:10.1016/j.jmrt.2022.06.045.
- Pandya, P., Ghosh, S. (2024). Biogenic TiO₂ nanoparticles for advanced antimicrobial and antiviral applications. In nanoparticles in modern antimicrobial and antiviral applications. Kokkarachedu, V., Sadiku, R., Eds.; Springer International Publishing: Cham, (pp. 151–174). doi: 10.1007/978-3-031-50093_7.
- Parmar, S., Daki, S., Bhattacharya, S., Shrivastav, A. (2022). Microorganism: an ecofriendly tool for waste management and environmental safety. In Development in wastewater treatment research and processes (pp. 175-193). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-323-85657-7.00001-8.
- Pashaei-Fakhri, S., Peighambaroust, S. J., Foroutan, R., Arsalani, N., Ramavandi, B. (2021). Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. *Chemosphere*, 270, 129419. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.129419.
- Patil, R., Zahid, M., Govindwar, S., Khandare, R., Vyavahare, G., Gurav, R., Jadhav, J. (2022). Constructed wetland: a promising technology for the treatment of hazardous textile dyes and effluent. In Development in Wastewater Treatment Research and Processes (pp. 173-198). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-323-85583-9.00016-8.

- Poots, V. J. P., McKay, G., Healy, J. J. (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—II wood. *Water Research*, 10(12), 1067-1070. doi:10.1016/0043-1354(76)90037-3.
- Punia P, Bharti MK, Chalia S, Dhar R, Ravelo B, Thakur P, Thakur A. (2021). Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review. *Ceramics International*, 47:1526–50. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.050.
- Rahman, M. F. A., Elhawary, E., Hafez, A. M., Capanoglu, E., Fang, Y., Farag, M. A. (2024). How does olive seed chemistry, health benefits and action mechanisms compare to its fruit oil? A comprehensive review for valorization purposes and maximizing its health benefits. *Food Bioscience*, 59, 104017. doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104017.
- Rai, P., Gautam, R. K., Banerjee, S., Rawat, V., Chattopadhyaya, M. C. (2015). Synthesis and characterization of a novel SnFe₂O₄@ activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4), 2281-2291. doi:10.1016/j.jece.2015.08.017.
- Rodríguez, G., Lama, A., Rodríguez, R., Jiménez, A., Guillén, R., Fernández-Bolaños, J. (2008). Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource Technology*, 99(13), 5261-5269. doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.027.
- Romero, N., Saavedra, J., Tapia, F., Sepúlveda, B., Aparicio, R. (2016). Influence of agroclimatic parameters on phenolic and volatile compounds of Chilean virgin olive oils and characterization based on geographical origin, cultivar and ripening stage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(2), 583-592 doi.org/10.1002/jsfa.7127.
- Sadhu, A., Bhattacharjee, D., Sadhu, S. (2024). Biogenic nanoparticles synthesis, extraction, and purification from agro-wastes. In agro-waste to microbe assisted value added product: challenges and future prospects: recent developments in agro-waste valorization research. Saha, S.P., Mazumdar, D., Roy, S., Mathur, P., Eds.; Cham: Springer Nature Switzerland. pp. 381–404. doi: 10.1007/978-3-031-58025-17.
- Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of malachite green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 874-882. . doi:10.1016/j.cej.2010.10.048.
- Salehi, E., and Farahani, A. (2017). Macroporous chitosan/polyvinyl alcohol composite adsorbents based on activated carbon substrate. *Journal of Porous Materials*, 24, 1197-1207. doi:10.1007/s10934-016-0359-9.
- Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138-163. doi:10.1016/j.psep.2020.05.034.

- Shah, S. T., Sari, I. P., Yuli Yanto, D. H., Chowdhury, Z. Z., Bashir, M. N., Badruddin, I. A., Hussien, M., Lee, J. S. (2025). Nature's nanofactories: biogenic synthesis of metal nanoparticles for sustainable technologies. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 18(1), 2448171. doi: 10.1080/17518253.2024.2448171.
- Shakoor, S. and Nasar, A. (2017). Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using *Cucumis sativus* peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*, 5, 152-159. doi:10.1016/j.gsd.2017.06.005.
- Shin, W. K., Cho, J., Kannan, A. G., Lee, Y. S., Kim, D. W. (2016). Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries. *Scientific Reports*, 6(1), 26332. doi:10.1038/srep26332.
- Shirsath, S. R., Patil, A. P., Bhanvase, B. A., Sonawane, S. H. (2015). Ultrasonically prepared poly (acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1152-1162. doi:10.1016/j.jece.2015.04.016.
- Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Nino, J. C. (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 395-407. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00807.x.
- Soares, S. F., Amorim, C. O., Amaral, J. S., Trindade, T., Daniel-da-Silva, A. L. (2021). On the efficient removal, regeneration and reuse of quaternary chitosan magnetite nanosorbents for glyphosate herbicide in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3), 105189. doi:10.1016/j.jece.2021.105189.
- Şamdan, C. (2019). Tarımsal atıktan (şeftali çekirdeği) üretilen modifiye aktif karbonun adsorpsiyon prosesindeki etkinliğinin araştırılması. (Doktora tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Eskişehir.
- Tadic, M., Kralj, S., Jagodic, M., Hanzel, D., Makovec, D. (2014). Magnetic properties of novel superparamagnetic iron oxide nanoclusters and their peculiarity under annealing treatment. *Applied Surface Science*, 322, 255-264. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.181.
- Tahir, N., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Noreen, S. (2017). Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for crystal violet adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 94, 210-220. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.10.013.
- Tian, Y., Ma, H., Xing, B. (2021). Preparation of surfactant modified magnetic expanded graphite composites and its adsorption properties for ionic dyes. *Applied Surface Science*, 537, 147995. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147995.

- Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., Kim, K. S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57(4), 724-803. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.
- Ünsal, A. (2011). Nimet geldi ekine. İstanbul: Yapı Kredi Yayınları.
- Valenzuela, R., Fuentes, M. C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K., Freer, J. (2009). Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 227-231. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.087.
- Van Hung, N., Minh Nguyet, B. T., Huu Nghi, N., Mau Thanh, N., Vu Quyen, N. D., Thang Nguyen, V., Ngoc Nhiem, D., Quang Khieu, D. (2023). Highly effective adsorption of organic dyes from aqueous solutions on longan seed-derived activated carbon. *Environmental Engineering Research*, 28 (3), 220116. doi:10.4491/eer.2022.116.
- Vyavahare, G., Jadhav, P., Jadhav, J., Patil, R., Aware, C., Patil, D., Gurav, R. (2019). Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. *Journal of Cleaner Production*, 207, 296-305. doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.193.
- Wang, X., Xiong, T., Cui, M., Guan, X., Yuan, J., Wang, Z., ... and Wei, F. (2020). Targeted self-activating Au- Fe_3O_4 composite nanocatalyst for enhanced precise hepatocellular carcinoma therapy via dual nanozyme-catalyzed cascade reactions. *Applied Materials Today*, 21, 100827. doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100827.
- WHO model prescribing information: drugs used in skin diseases. World Health Organization, Geneva-Italy. 1997.
- Wu, K., Liu, J., Chugh, VK., Liang, S., Saha, R., Krishna, V.D., Cheeran, M.C-J., Wang, J.-P. (2022). Biological analysis based on magnetic nanoparticles and magnetic particle spectroscopy. *National Library Medicine*, 6 (2), 022001. doi:10.1088/2399-1984/ac5cd1.
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., Kim, W. S. (2015). Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), 023501. doi:10.1088/1468-6996/16/2/023501.
- Xiang, C., Xu, Z., Liu, J., Li, T., Yang, Z., Ding, C. (2017). Quality, composition, and antioxidant activity of virgin olive oil from introduced varieties at Liangshan. *LWT-Food Science and Technology*, 78, 226-234. doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.029.

- Yağmur, H. K. and Kaya, İ. (2021). Synthesis and characterization of magnetic ZnCl₂-activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue. *Journal of Molecular Structure*, 1232, 130071. doi:10.1016/j.molstruc.2021.130071.
- Yang, Y. I., Jung, D. W., Bai, D. G., Yoo, G. S., Choi, J. K. (2001). Counterion-dye staining method for DNA in agarose gels using crystal violet and methyl orange. *Electrophoresis*, 22(5), 855-859. doi:10.1002/1522-2683(200105)22:5<855::AID-ELPS855>3.0.CO;2-Y.
- Yeap, S. P., Lim, J., Ooi, B. S., Ahmad, A. L. (2017). Agglomeration, colloidal stability, and magnetic separation of magnetic nanoparticles: collective influences on environmental engineering applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(368), 1-15. doi:10.17780/ksujes.1142242.
- Yıldırım, Eren. (2020). Manyetik polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve ayırma işlemlerinde kullanımının incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programı: İstanbul.
- Yoha, K. S., Priyadarshini, S. R., Moses, J. A., Anandharamakrishnan, C. (2020). Surface modification of bio-polymeric nanoparticles and its applications. *Green Nanomaterials: Processing, Properties, and Applications*, 261-282. doi:10.1007/978-981-15-3560-4_11.
- Zhang, W., Banerjee-Ghosh, K., Tassinari, F., Naaman, R. (2018). Enhanced electrochemical water splitting with chiral molecule-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *ACS Energy Letters*, 3(10), 2308-2313. doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b01454.
- Zimet, P., Valadez, R., Raffaelli, S., Estevez, M.B., Pardo, H., Alborés, S. (2021). Biogenic silver nanoparticles conjugated with nisin: improving the antimicrobial and antibiofilm properties of nanomaterials. *Chemistry*. 3, 1271–1285. doi: 10.3390/chemistry3040092.
- Zimina, T.M., Sitkov, N.O., Gareev, K.G. Fedorov, V., Grouzdev, D., Koziaeva, V., Gao, H., Combs, S.E., Shevtsov, M. (2022). Biosensors and drug delivery in oncotheranostics using inorganic synthetic and biogenic magnetic nanoparticles. *Biosensors (Basel)*. 12 (10), 1–43. doi: 10.3390/bios12100789.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

ALTAY, Bedriye

Web sayfası

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı	2025
Lisans	Dicle Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği	2020
Lise	Açık Öğretim Lisesi	2013

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev

Yabancı Dil

Yayınlar

Bedriye Altay, Hatice Karaer Yağmur, Akın Baysal, Murat Yavuz, Zübeyde Baysal. Biyojenik Zeytin Bitkisi Çekirdeği/iFe₃O₄ Manyetik Nanopartiküllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Kristal Viyole Boyar Maddesini Uzaklaştırma Etkinliği 35. Ulusal Kimya Kongresi. PS-190, Sayfa 549. 9-12 Eylül 2024 Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.

Özel İlgiler

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Bedriye ALTAY		
Öğrenci No	22803010		
Ana Bilim Dalı	Kimya		
Program Türü	Proje ☐	Yüksek Lisans ☒	Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL		
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)			
Tez Başlığı	Biyojenik Fe ₃ O ₄ Manyetik Nanopartiküllerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Kristal Viyole Boyar Maddesini Uzaklaştırma Karakteristiklerinin İncelenmesi		
RAPOR BİLGİLERİ			
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası		
Sayfa Sayısı	103		
Raporlama Tarihi	19.06.2025		
Benzerlik Oranı (%)	9		

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 103 sayfalık kısmına ilişkin, 19/06/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 9 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç
☒ Kaynaklar hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrencinin Adı, Soyadı: Bedriye ALTAY

Tarih: 19.06.2025

İmza:

Danışman Adı, Soyadı: Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL

Tarih: 19.06.2025

İmza:

Ana Bilim Dalı Başkanı Adı, Soyadı: Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Tarih: 19.06.2025

İmza:

