

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

**BİYOPOLİMER KAPLI YEŞİL SENTEZ DEMİR OKSİT
NANOPARTİKÜL İÇEREN KALSİYUM ALJİNAT
BİLYELERİ İLE ÇAMAŞIR YIKAMA GRİ SUYUNUN
GERİ KAZANIMI**

**Hazırlayan
Derya AKSU DEMİREZEN**

**Danışman
Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ**

Doktora Tezi

**Aralık 2022
KAYSERİ**

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

**BİYOPOLİMER KAPLI YEŞİL SENTEZ DEMİR OKSİT
NANOPARTİKÜL İÇEREN KALSİYUM ALJİNAT
BİLYELERİ İLE ÇAMAŞIR YIKAMA GRİ SUYUNUN
GERİ KAZANIMI
(Doktora Tezi)**

**Hazırlayan
Derya AKSU DEMİREZEN**

**Danışman
Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FDK – 2021 – 10896 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Aralık 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Derya AKSU DEMİREZEN



“Biyopolimer Kaplı Yeşil Sentez Demir Oksit Nanopartikül İçeren Kalsiyum Aljinat Bilyeleri ile Çamaşır Yıkama Gri Suyunun Geri Kazanımı” adlı Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Derya AKSU DEMİREZEN

Danışman

Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışması süresince desteğinden ve katkılarından ötürü danışman hocam Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ ‘a teşekkür ederim.

Tez izleme komitesindeki Prof. Dr. Bilal DEMİREL ve Doç. Dr. Şükrü Taner AZGIN’ a tez süresince yaptıkları değerlendirmeler ile sağlamış oldukları katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışma ortamı ve kaynağı ile ilgili desteğinden dolayı Prof. Dr. Dilek DEMİREZEN YILMAZ’a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Kürşat Seyfi DEMİREZEN, Şeyda YILMAZ ve Halit YILDIZ’a teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımda laboratuvar ortamı, malzeme ve cihaz kullanımına imkân sağlayan NanoBiotech AR-GE firmasına teşekkür ederim.

Tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne (Proje Kodu: FDK-2021-10896) teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen annem Belma AKSU, babam Kâmil AKSU, kayınvalidem Fatma DEMİREZEN ve kayınpederim İsmail DEMİREZEN’e teşekkür ederim.

Tüm doktora eğitimi ve deneysel çalışma süresi boyunca bana sabır ve anlayış gösteren, moral ve destek veren eşim Kürşat S. DEMİREZEN, kızlarım Ceyda ve Melisa DEMİREZEN’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Derya Aksu Demirezen

Aralık 2022, KAYSERİ

BİYOPOLİMER KAPLI YEŞİL SENTEZ DEMİR OKSİT NANOPARTİKÜL İÇEREN KALSİYUM ALJİNAT BİLYELERİ İLE ÇAMAŞIR YIKAMA GRİ SUYUNUN GERİ KAZANIMI

Derya AKSU DEMİREZEN

Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Aralık 2022

Danışman: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, su kıtlığı sorununa yönelik olarak çamaşır yıkanmasından oluşan atık suyun arıtılması ve yeniden kullanılması amacıyla biyolojik tabanlı, düşük maliyetli ve basit üretim yöntemi olan yüksek verim ve hızda giderime sahip malzeme üretilmiştir. Bu malzeme (BIOKAP-FeONP), bitkisel sentez demir oksit nanopartikülleri içeren kalsiyum aljinat hidrojel bilye formunda üretilerek yüzeyinin kitosan ile kaplandıktan sonra hidroklorik asit ile modifikasyonu ile elde edilmiştir. BIOKAP-FeONP bilyeleri, ortalama 831 ± 55 µm boyutta olup, pH 5,6 sıfır yük noktasına ve $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahiptir. Malzeme üretim aşamasından sonra BIOKAP-FeONP bilyeleri ile çamaşır yıkamasında kullanılan deterjanlarda bulunan anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik heksadesil piridinyum klorür (CPC) yüzey aktif maddelerinin sulu çözeltideki adsorpsiyon prosesi ile gideriminin kinetiği ve kapasitesi araştırılmıştır. CPC yüzey aktif maddesi için % 79 giderim verimi; pH 8, 10 g/L doz ve 26 °C’de elde edilirken, SDS yüzey aktif maddesi için %78’lik verim pH 4, 10 g/L doz ve 24 °C’de elde edilmiştir. BIOKAP-FeONP malzemesinin adsorpsiyonu; ekzotermik tepkimede ve yalancı ikinci derece modele uyarak adsorpsiyon kapasitesi SDS için 1,23 mg/g ve CPC için ise 1,87 mg/g olarak tespit edilmiştir. BIOKAP-FeONP malzemesi; farklı pH değerlerinde ve reaksiyon süresinde yapısı bozulmayarak CPC ile SDS maddelerinin yüksek verimde sudaki gideriminde başarılı olmuştur. Elde yıkama yapılarak üretilen gri suyun arıtılmasında BIOKAP-FeONP malzemesinin fizikokimyasal ve elementel parametreler baz alınarak elde edilen arıtım verimi; %21 toplam çözünmüş katı madde, %12 askıda katı madde, %90 bulanıklık, %16 KOİ, %24 iletkenlik, %27 sodyum, %9 sülfür, %99 potasyum olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum aljinat bilye, Yüzey aktif madde, Adsorpsiyon, Çamaşır gri suyu, Geri kazanım

**LAUNDRY GREY WATER RECOVERY USING BIOPOLYMER COATED
GREEN SYNTHETIC IRON OXIDE NANOPARTICLE ENTRAPPED
CALCIUM ALGinate BEADS**

Derya AKSU DEMİREZEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, December 2022

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

ABSTRACT

In this thesis, a material with a biological-based, low-cost and simple production method with high efficiency and rapid removal was produced in order to treat and reuse the wastewater from washing clothes for the problem of water scarcity. This material (BIOKAP-FeONP) was produced in the form of calcium alginate hydrogel beads containing green-synthesized iron oxide nanoparticles and was obtained by modification with hydrochloric acid after its surface was coated with chitosan. The BIOKAP-FeONP beads were manufactured in a spherical shape with an average size of $831 \pm 55 \mu\text{m}$, a point of zero charge at pH 5.6, and a surface area of $0.65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. After the material production phase, the kinetics and capacity of the removal process of anionic sodium dodecyl sulfate (SDS) and cationic hexadecyl pyridinium chloride (CPC) surfactants in laundry detergents with BIOKAP-FeONP beads by the adsorption process in aqueous solution were investigated. While 79% removal efficiency for CPC surfactant was obtained at pH 8, 10 g/L dose, and 26 °C, 78% efficiency for SDS surfactant was obtained at pH 4, 10 g/L dose, and 24 °C. The highest removal efficiency of 78% was obtained under optimum conditions. The adsorption capacity of BIOKAP-FeONP beads was calculated as 1.23 mg/g for SDS and 1.87 mg/g for CPC in exothermic reaction and following the pseudo-second-order model, respectively. BIOKAP-FeONP beads preserved their structure at different pH values and reaction times. They have succeeded in removing CPC and SDS substances from water with high efficiency. In the treatment of grey water produced by hand washing, the removal efficiency of BIOKAP-FeONP material based on physicochemical and elemental parameters; was determined as 21% total dissolved solids, 12% suspended solids, 90% turbidity, 16% COD, 24% conductivity, 27% sodium, 9% sulfur, 99% potassium.

Keywords: Calcium alginate beads, Surfactants, Adsorption, Gray Water, Recovery

İÇİNDEKİLER

BİYOPOLİMER KAPLI YEŞİL SENTEZ DEMİR OKSİT NANOPARTİKÜL İÇEREN KALSİYUM ALJİNAT BİLYELERİ İLE ÇAMAŞIR YIKAMA GRİ SUYUNUN GERİ KAZANIMI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK	iii
KABUL VE ONAY	iv
ÖNSÖZ	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	xii
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu	4
1.2. Araştırmanın Amacı	6
1.3. Araştırmanın Önemi	10

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. FeONP Sentezi İçin Gereç ve Yöntem	11
2.1.1. FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu İçin Gereçler	11
2.1.2. FeONP Sentez Yöntemi	11

2.2. Alj-FeONP Sentezi İçin Gereç ve Yöntem.....	12
2.2.1. Alj-FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu İçin Gereçler.....	12
2.2.2. Alj-FeONP Sentez Yöntemi.....	13
2.3. Bilye Sentezi İçin Gereç ve Yöntem.....	14
2.3.1. Bilye Sentezi ve Karakterizasyonu İçin Gereçler.....	14
2.3.2. Bilye Sentez Yöntemi.....	14
2.4. CPC ve SDS Giderimi ve Gri Suyun Geri Kazanım Analizi İçin Gereç ve Yöntem	18
2.4.1. CPC ve SDS Giderimi ve Gri Suyun Geri Kazanım Analizi İçin Gereçler.....	18
2.4.2. CPC ve SDS Yüzey Aktif Madde Analiz Metodu.....	19
2.4.3. CPC ve SDS Yüzey Aktif Madde Giderim Verimi, Kinetik ve Termodinamik Analizi.....	21
2.4.4. Çamaşır Yıkama Gri Suyunun Hazırlanması.....	22
2.4.5. BİOKAP-FeONP Malzemesinin Üretim Metodu Revizyonu	23
2.4.6. KOİ Analizi.....	25
2.4.7. ICP Analizi.....	25
2.4.8. Diğer Analizler.....	25

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Araştırma Modeli.....	26
3.2. Evren ve Örneklem	26
3.3. FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu	27
3.4. Alj-FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu.....	33
3.5. Ca-Alj-FeONP ve BİOKAP-FeONP Bilye Sentezi ve Karakterizasyonu.....	42
3.5.1. Alj-FeONP Çözeltisinin Damlatılmasında Kullanılan Pipet Ucunun Seçilmesi.....	43

3.5.2. Alj-FeONP ve CaCl_2 Çözeltilerinin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi.....	43
3.5.3. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Kurutma Sıcaklığının Belirlenmesi.....	44
3.5.4. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Optimizasyonu Sırasında Karşılaşılan Problemler	45
3.5.5. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Boyut Hesaplaması.....	46
3.5.6. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Yoğunluk Hesaplaması.....	47
3.5.7. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Yüzeydeki Gözeneklerin Çaplarının Hesaplanması	49
3.5.8. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Yüzey Yükünün Belirlenmesi	50
3.5.9. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Su Tutma Oranın Belirlenmesi.....	51
3.5.10. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Demir Analizi.....	52
3.5.11. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Kitosan ile Kaplanması.....	53
3.5.12. Kitosan Kaplı Bilyelerin Farklı pH Değerlerindeki Suyun İçindeki Boyut Analizi.....	56
3.6. CPC ve SDS Yüzey Aktif Maddelerinin Giderim Verimi	58
3.7. CPC ve SDS Yüzey Aktif Maddelerinin Kinetik ve İzoterm Hesaplamaları.....	62
3.8. BİOKAP-FeONP Malzemesinin Diğer Adsorban Malzemeler ile Karşılaştırılması.....	68
3.9. BİOKAP-FeONP ve Aktif Karbon Malzemelerinin Karşılaştırılmalı Gri Su Arıtımı.....	68

4.BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç	72
4.1.1. FeONP sentezi ve karakterizasyonuna ait sonuçlar.....	72

4.1.2. Alj-FeONP sentezi ve karakterizasyonuna ait sonuçlar	74
4.1.3. Bilye sentezi ve karakterizasyonuna ait sonuçlar.....	74
4.1.4. CPC ve SDS adsorpsiyon analizine ait sonuçlar	76
4.1.5. Çamaşır yıkamasından elde edilen gri suyun arıtımına ait sonuçlar	77
4.2. Öneriler	78
KAYNAKÇA.....	80
ÖZGEÇMİŞ	90



KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
FeONP	Demir oksit nanopartikülleri	-
Alj	Aljinat	-
Alj-FeONP	Aljinat- Demir oksit nanopartikülleri	-
Ca-Alj-FeONP	Kalsiyum aljinat bilye	-
BIOKAP-FeONP	Demir oksit nanopartikülleri içeren kitosan kaplı kalsiyum aljinat	-
SDS	Sodyum dodesil sülfat	-
CPC	Heksadesil piridinyum klorür	-
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı	mg/L
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu	-
EDX	Enerjiye Göre Dağılım	-
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu	-
BET	Yüzey Alanı Karakterizasyonu	-
XRD	X-Işınları Difraksiyonu	-
DLS	Dinamik Işık Saçılımı Spektroskopisi	-
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometre	-
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopisi	-
UV-Vis	Ultraviyole – Görünür Spektrofotometre	-
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS)	-
TAUM	Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi	-
ERNAM	Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi	-
ANOVA	Varyans Analizi	-

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Evsel kaynaklı gri su içeriği	4
Tablo 1.2.	Çamaşır yıkaması gri suyundaki kimyasal madde grupları	5
Tablo 2.1.	ALO marka toz deterjan ürün bileşimi.....	23
Tablo 3.1.	Taguchi L27 deney tasarımı	27
Tablo 3.2.	Taguchi Deney Tasarımı Sonucu.....	28
Tablo 3.3.	ANOVA Analizi	29
Tablo 3.4.	Bitki Ekstrakt (%5 – 20) ve FeONP çözeltinin FTIR Analizi	32
Tablo 3.5.	Alj-FeONP Sentezi İçin Taguchi Deney Tasarımı	34
Tablo 3.6.	Alj-FeONP Sentezi İçin Taguchi Analizi.....	34
Tablo 3.7.	Taguchi Deney Tasarımı Sonucu.....	34
Tablo 3.8.	FeONP ve %1,5 Alj- FeONP ait FTIR Analizi	40
Tablo 3.9.	Farklı Alj-FeONP ve CaCl ₂ Çözelti Konsantrasyonlarında Sentezlenen Bilyelerin Boyutları	43
Tablo 3.10.	Ca-Alj-FeONP Kuru Bilyelerin Boyut Dağılımı	47
Tablo 3.11.	Ca-Alj-FeONP Kuru Bilyelerin Yoğunluk Hesaplaması	48
Tablo 3.12.	Ca-Alj-FeONP Kuru Bilyelerin Gözenek Boyut Hesaplaması	49
Tablo 3.13.	NaCl çözeltilerinin ilk ve son pH değerleri.....	50
Tablo 3.14.	CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP malzemesi üzerine adsorpsiyonunun kinetik verisi.....	63
Tablo 3.15.	CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP üzerine adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm verisi.....	64
Tablo 3.16.	CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin adsorpsiyonunun termodinamik analiz sabitleri.....	67
Tablo 3.17.	Çamaşır yıkama gri suyunda bulunan anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin gideriminde kullanılan malzemelerin karşılaştırması	68
Tablo 3.18.	Çamaşır yıkama gri suyunun giderim fizikokimyasal ve element parametreleri analizi.....	69
Tablo 3.19.	Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	FeONP Sentezi.....	12
Şekil 2.2.	BIOKAP-FeONP bilye sentezinin aşamaları ile şematik gösterimi	15
Şekil 2.3.	Aljinat jel oluşumu için yumurta- kabuğu modelinin şematik çizimi.....	15
Şekil 2.4.	(a) Hekzadesilpridinyum klorür ve (b) Metil Oranj kimyasal yapısı.. ...	19
Şekil 2.5.	UV-Vis spektrofotometrede oluşturulan CPC kalibrasyon eğrisi.....	20
Şekil 2.6.	(a) Sodyum dodesil Sülfat ve (b) Metilen Mavisi kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.7.	UV-Vis spektrofotometrede oluşturulan SDS kalibrasyon eğrisi.....	21
Şekil 2.8.	(a) Tez çalışmasının üçüncü dönemindeki prosedüre göre elde edilen bilyelerin ve (b) yeni geliştirilen metot ile elde edilen bilyelerin gri suda 2 saatlik reaksiyonu sonrasındaki ıslak görünüşleri.	24
Şekil 3.1.	Demir oksit nanopartikül DLS analizi	30
Şekil 3.2.	Demir oksit nanopartiküllerinin UV-Vis spektroskopisi.....	31
Şekil 3.3.	Demir oksit nanopartiküllerin (a) SEM görüntüsü (b) EDX elementel analizi	31
Şekil 3.4.	%5 – 10 – 20 oranlardaki bitki ekstraktı ve demir oksit nanopartiküllerine ait FTIR analizi	32
Şekil 3.5.	Demir oksit nanopartiküllerinin XRD analizi.....	33
Şekil 3.6.	(a) %0,5 Alj-FeONP (b) %1 Alj-FeONP (c) %1,5 Alj-FeONP çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometre ile yapılan zamana bağlı dalga boyu taramaları.	36
Şekil 3.7.	(a) FeONP ve aljinat (%0,5 – 1 – 1,5) ile kaplı FeONP ait maksimum absorbans ve (b) farklı Alj çözeltileri ile kaplı FeONP normalize edilmiş absorbans – zaman λ_{max} değişim grafiği.....	37
Şekil 3.8.	(a) %0,5 Alj-FeONP (b) %1 Alj-FeONP (c) %1,5 Alj-FeONP çözeltilerinin boyut dağılım grafikleri.....	38
Şekil 3.9.	(a) %10 Keçiboynuzu ekstraktı ve FeONP (b) %1,5 Aljinat ve %1,5 Aljinat ile kaplanmış olan FeONP (c) %1,5 Aljinat ile kaplanmış FeONP ve FeONP ait FTIR spektrumları.....	39

Şekil 3.10.	(a) Keçiboynuzu ekstraktı ile sentezlenen demir oksit nanopartikül ve (b) aljinat ile kaplanmış demir oksit nanopartikül şematik gösterimi.	41
Şekil 3.11.	FeONP ve Alj-FeONP ait XRD analizi.....	41
Şekil 3.12.	Ca-Alj-FeONP bilye sentezinin deneysel düzeneği	42
Şekil 3.13.	(a) Islak ve (b) kuru haldeki Ca-Alj-FeONP bilyeleri	43
Şekil 3.14.	(a) Buzdolabı sıcaklığında (+4 °C), (b) oda sıcaklığında (+22 ±2 °C) ve (c) dondurucu sıcaklığında (-20 °C) kurutulmuş olan Ca-Alj-FeONP bilyelerin FESEM görüntüleri	45
Şekil 3.15.	(a) Alj-FeONP çözeltisinin damlatılmasında geniş çaplı pipet kullanımı sonrasında oluşan kuyruklu bilyelerin ıslak ve kuru hali, (b) kuyruklu bilyelerin CaCl ₂ çözeltisinde düşük hızda karıştırılarak bekletildikten sonraki görüntüleri ve (c) vakum pompası kullanılarak kurutulan bilyelerin görüntüleri.....	46
Şekil 3.16.	Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin iPhone XR telefon kamerası ile çekilmiş görüntüsü	46
Şekil 3.17.	Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin boyut dağılım histogramı	47
Şekil 3.18.	Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin küresel formdaki FESEM görüntüleri	48
Şekil 3.19.	Ca-Alj-FeONP bilyesinin gözeneklerinin FESEM görüntüsü.....	49
Şekil 3.20.	Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin sıfır yük noktasının gösterimi	51
Şekil 3.21.	Ca-Alj-FeONP bilyelerinin (a) kuru ve (b) ıslak görüntüsü	52
Şekil 3.22.	İkiye ayrılmış olan Ca-Alj-FeONP kuru bilye FESEM görüntüsü	52
Şekil 3.23.	Kuru Ca-Alj-FeONP bilyesinin (a) dış yüzeyindeki ve (b) iç yüzeyindeki element analizi	53
Şekil 3.24.	(a) 609 µm boyutundaki kaplamasız kuru Ca-Alj-FeONP bilyenin küresel şekildeki görüntüsü, (b) kaplamasız kuru Ca-Alj-FeONP bilyenin yüzey görüntüsü, (c) 624 µm boyutundaki %2 Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyenin küresel şekildeki görüntüsü, (d) %2 Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyenin yüzey görüntüsü.	54
Şekil 3.25.	(a) Kaplamasız Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzey kesiti (b) %2 Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzey kesiti	55
Şekil 3.26.	Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin 24 saat içinde bulunduğu saf suyun UV – Vis spektrofotometre ile dalga boyu taraması	56

Şekil 3.27.	(a) Kaplamasız ve (b) %2 kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyelerinin farklı pH değerlerindeki (2-4-6-8-11) suda 72 saat bekletildikten sonraki görüntüsü.	57
Şekil 3.28.	CPC yüzey aktif maddesinin farklı (a) pH, (b) doz ve (c) sıcaklık değerlerindeki giderim verim grafikleri. (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).....	59
Şekil 3.29.	SDS yüzey aktif maddesinin farklı (a) pH, (b) doz ve (c) sıcaklık değerlerindeki giderim verim grafikleri. (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).....	60
Şekil 3.30.	(a) CPC ve (b) SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP tarafından giderim kapasiteleri. (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0.1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).	61
Şekil 3.31.	Optimum koşullarda CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP üzerine adsorpsiyonunun kinetik modelleri (a) yalancı birinci dereceden (b) yalancı ikinci dereceden (c) parçacık içi difüzyon (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0.1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C))......	64
Şekil 3.32.	CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri ile BİOKAP-FeONP malzemesi arasındaki adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafikleri (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0.1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).	65
Şekil 3.33.	CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri ile BİOKAP-FeONP malzemesi arasındaki adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafikleri (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0.1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).	66
Şekil 3.34.	(a) SDS ve (b)CPC maddelerinin Van't Hoff grafikleri.....	67
Şekil 3.35.	BİOKAP-FeONP ve aktif karbona ait yüzde giderim grafiği	70

GİRİŞ

Günlük olarak yapılan ve insan yaşamının ayrılmaz bir parçası haline gelen çamaşır yıkama işlemi önemli miktarda su tüketmektedir. Çamaşır yıkama işleminden atık olarak oluşan gri suyun içeriğindeki çamaşır deterjanlarından kaynaklı yüzey aktif maddelerin ise ekosistemi olumsuz etkileme potansiyeli vardır. Özellikle çamaşırhaneler tarafından yüzey aktif maddelerle kirlenmiş büyük miktarda atık su üretilmektedir. Ancak bu maddelerden arındırılıp geri kazanılan gri suyun tekrar sulamada ya da tuvaletlerdeki sifon sisteminde kullanımı mümkün olabilmektedir. Bu sebeple; adsorpsiyon prosesinde kullanım amacıyla hem anyonik hem de katyonik maddelerin giderimini yapabilecek geniş spektrumlu biyo kompozit malzeme üretilerek çamaşır gri suyunun kaynağında hızlı ve yüksek verimde arıtılarak geri kazanımı araştırılmıştır.

Çalışmanın amacı; birinci aşamada malzeme olarak yeşil sentez demir oksit nanopartiküllerinin içinde hapsedilip yüzeyi kitosan biyopolimeri ve hidroklorik asit ile modifiye edilmiş dayanıklı ve tekrar kullanılabilir kalsiyum aljinat (BIOKAP-FeONP) bilyelerini az enerji tüketerek, basit ve ekonomik sentez yöntemi ile üretmektir. İkinci aşamada ise BIOKAP-FeONP bilyeleri ile çamaşır deterjanlarında bulunan anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik heksadesil piridinyum klorür (CPC) yüzey aktif maddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyon prosesi ile gideriminin kinetiği ve kapasitesi çalışılarak yüzey aktif maddeleri ile BIOKAP-FeONP reaksiyon mekanizmasının ortaya konulması hedeflenmiştir. Üçüncü aşamada ise çamaşır gri suyunun BIOKAP-FeONP bilyeleri ile arıtılarak farklı fizikokimyasal ve elementel parametrelerin analizi ile geri kazanımı verimini tespit etmektir. BIOKAP-FeONP bilyelerinin su arıtımında sık kullanımı olan aktif karbon malzemesi ile performans kıyaslaması yapılarak malzeme açısından verimliliğini analiz etmektir.

Çalışma kapsamında birinci aşamada bitkisel nanopartikül sentezi kapsamında keçiboynuzu kabuğunun sulu ekstraktı kullanılarak demir oksit nanopartikülleri (FeONP) sentezlenmiştir. Nanopartiküllerin hidrodinamik çapının (<100 nm) ve boyut dağılımının ($<0,7$) minimum olması baz alınarak en iyi faktör kombinasyonu tespit edilmeye çalışılmıştır. Bunun için nanopartikül sentezine etkisi olan sıcaklık, pH, bitki oranı, demir iyon konsantrasyonu, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi faktörlerine göre Taguchi L27 ortogonal dizisi ile deney tasarımı yapılmıştır. Taguchi deney tasarımındaki faktörlerin etkisi ve anlamlılığı ANOVA Genel Doğrusal Modeli ile değerlendirilmiştir. İkinci aşamada ise demir oksit nanopartiküllerinin kolloid özelliği korunarak sodyum aljinat (Alj) ile homojen karışım haline getirilmiştir. İyi kolloid özelliği için en yüksek negatif değerlikli zeta potansiyelinin elde edilmesi amacıyla Alj konsantrasyonu ve FeONP çözeltisinin pH değeri deneysel faktör olarak tanımlanmış ve belirlenen üç farklı seviyede Taguchi L9 ortogonal dizisi ile deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. En yüksek zeta potansiyeli için en iyi kombinasyon saptanmıştır. Demir oksit nanopartiküllerin karakterizasyonu ise UV-Vis spektrofotometre, dinamik ışık saçılımı spektroskopisi (DLS), zeta potansiyel ölçümü, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), enerjiye göre dağılım (EDX), fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FTIR), X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri ile Erciyes Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Merkezi (TAUM) ve Nanoteknoloji ve Araştırma Merkezi (ERNAM) merkezlerinde yapılmıştır.

Üçüncü aşamada sentezlenen aljinat-demir oksit nanopartikülleri (Alj-FeONP) kalsiyum klorür çözeltisi içinde küresel şekilde mikrometre boyutunda bilye (Ca-Alj-FeONP) formuna getirilmiştir. Oda sıcaklığında kurutularak sonrasında yüzeyi kitosan biyopolimeri ile kaplanmıştır. Bilyelerin küresel şekilde sentezlenmesi ve mikro boyutta olması için kalsiyum klorür konsantrasyonu, sodyum aljinat konsantrasyonu, damlacık oluşturma için kullanılan pipet ucu, kurutma sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Küresel şekilde en küçük bilye boyutu için en iyi kombinasyon araştırılmıştır. Bilyelerin mukavemetinin artırılması için düşük molaritedeki hidroklorik asit ile modifikasyonu yapılmıştır. Bilyelerin karakterizasyonu ise FESEM, EDX, atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) analizleri ise Erciyes Üniversitesi TAUM ve ERNAM merkezlerinde yapılmıştır.

Son aşamada ise BOKAP-FeONP bilyeleri ile anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik hegzadesilpridinyum klorür (CPC) yüzey aktif maddelerinin sıcaklık,

konsantrasyon ve doz parametrelerindeki giderim verimi araştırılarak adsorpsiyon kinetik ve termodinamik analizi yapılmıştır. Ayrıca elde çamaşır yıkaması yapılarak üretilen gri suyun BİOKAP-FeONP bilyeleri ve aktif karbon malzemeleri ile arıtım verimi fizikokimyasal ve elementel parametreler analiz edilerek tespit edilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, bulanıklık, askıda katı madde, toplam çözünmüş katı madde, iletkenlik, pH, sıcaklık gibi fizikokimyasal parametrelerin tayini Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümündeki çevre kimyası laboratuvarında bulunan cihazlar ile yapılmıştır.



1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Problem Durumu

Su kaynaklarının aşırı ya da yanlış kullanımı, insan sağlığı ve refahı için ciddi sonuçları olan su kıtlığı ve kirli su artışı gibi sorunlara yol açmaktadır. Dünya nüfusunun neredeyse yarısı farklı dönemlerde ya da mevsimsel zamanlarda su kıtlığı ile karşı karşıya kalmaktadır. Ayrıca dünya genelinde kirli suya bağlı hastalıklardan dolayı hastanelerde yatan hastalar yüksek oranda bulunmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü ise güvenli içme suyuna erişimin sağlanması ile kirli su kaynaklı küresel hastalık yükünün %9 oranında önlenebileceğini bildirmektedir [1]. Gri su, evsel faaliyetler ile üretilen tuvalet suyu haricindeki duş, lavabo, bulaşık ve çamaşır makinesi kullanımı ile oluşan atık sulara verilen genel isimdir. Tablo 1.1’de gösterildiği üzere günlük kullanılan evsel suyun %60 – 70 oranı gri suya dönüşmektedir.

Tablo 1.1. Evsel kaynaklı gri su içeriği [2]

Atıksu tipi	Toplam Atıksu		Toplam Gri Su	
	Toplam (%)	L/gün	Toplam (%)	L/gün
Tuvalet	32	186	-	-
Lavabo	5	28	8	28
Banyo/Duş	33	193	54	193
Mutfak	7	44	-	-
Çamaşır Yıkama	23	135	38	135
Toplam	100	586	100	356

Özellikle banyo kaynaklı gri su içeriğinde kişisel bakım ürünleri, sabun, şampuan, diş macunu, deterjan kaynaklı organik ve inorganik madde gibi çeşitli kirletici maddeler bulunmaktadır. Çamaşır yıkamasından kaynaklı gri su içerisindeki kirletici madde grupları Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Çamaşır yıkaması gri suundaki kimyasal madde grupları [3]

Atıksu kaynağı	Kirletici Madde Grubu
Çamaşır yıkaması	Anyonik yüzey aktif madde Katyonik yüzey aktif madde İyonik olmayan yüzey aktif madde Ağartıcı Çözücüler Yumuşatıcı Enzim Parfüm

Patojen içeriği düşük olması sebebi ile gri suyun geri kazanımı yapılarak kullanımı mümkün olabilmektedir. Geri kazanılan gri su ise sulamada, tuvaletlerdeki sifon sisteminde, araba yıkamasında tekrar kullanımı mümkün olabilmektedir [4]. Suyun geri kazanımı söz konusu olduğu zaman dört ana kritere bakılmaktadır. Bunlar geri kazanılan suyun hijyenik açıdan güvenilir olması, estetik olarak uygunluğu, gri su geri kazanım standartlarına uygunluğu, geri kazanım prosesinin maliyetidir [5].

Gri su içeriğindeki ana kimyasal bileşenler temizleme ve yıkama faaliyetlerinden ötürü oluşan yüzey aktif maddelerdir. Yüzey aktif maddeleri çoğu temizleme maddesindeki temel aktif ajanlardır. Suyun yüzey gerilimini azaltarak temizleyici özelliğini artırmaktadır. Hem hidrofilik hem de hidrofobik bileşen içeren yüksek molekül ağırlığına sahip karmaşık yapıdadırlar. Yüzey aktif maddeler için küresel pazarın 2022 yılı itibari ile yıllık 16,60 milyon tona çıkacağı tahmin edilmiştir [6]. Çamaşır deterjan ürünleri içerisindeki yüzey aktif madde tipi anyoniktir. Anyonik yüzey aktif maddeleri sülfonat ve sülfat bileşenli olmaktadır. Katyonik yüzey aktif maddeleri ile beraber kullanılamazlar. Katyonik yüzey aktif maddeleri ise pozitif yüklü amonyum bileşiklerini içerirler ve genellikle çamaşır yumuşatıcısı olarak kullanılan ürünlerin içeriğinde bulunurlar.

Yüzey aktif maddeleri çok uzun hidrolik bekletme süreleri ile arıtımı mümkün olabileceği için geleneksel evsel atıksu arıtma tesisinde arıtılmadan doğaya geri karışmakta ve

canlılar için toksik etkilere sahip olmaktadır. Ayrıca arıtma tesisindeki aktif çamur ünitesinden çıkan çamur içeriğinde de yüksek miktarda yüzey aktif maddesi bulunmaktadır. Bu çamurun tarımsal arazilerde gübre olarak kullanımı da içeriğindeki yüksek miktardaki yüzey aktif madde olması sebebiyle canlılar için toksiklik oluşturmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddelerinin kronik toksiklik konsantrasyonu 0,1 mg/L 'nin üzerinde oluşmaktadır. Yeniden kullanım potansiyeline rağmen, özellikle gri suyun yetersiz arıtılması durumunda içeriğinde bulunan toksik bileşiklere doğrudan veya dolaylı maruz kalma riskleri ile ilgili bazı endişeler vardır. Özellikle çevre için oluşabilecek sorunlar içinde örneğin yüzey aktif maddeler, bor ve yüksek konsantrasyonlarda sodyum içeren sularla sulama yapılması sonucunda toprak ve su kirliliği oluşturabilir [7].

1.2. Araştırmanın Amacı

Çamaşır yıkaması ile oluşan atık sudaki yüzey aktif maddelerin gideriminde biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler genellikle beraber kullanılmaktadır. Bunun sebebi ise atıksudaki yüzey aktif maddelerinin çeşitliliği ve farklı fizikokimyasal özellikte oluşlarıdır [8].

Fiziksel yöntem olarak gri suyun gideriminde toprak, kum ve membran filtrasyonu kullanılmaktadır [9, 10, 11]. March vd. tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada düşük kirlilik seviyesine sahip olan banyo gri suyu toprak filtre sistemi, çöktürme ve dezenfeksiyon prosesleri kullanılarak KOİ değeri 171 mg/L'den 78 mg/L'ye düşürülmüştür. Gri suyun sifon sisteminde >1 mg/L bakiye klor ile tekrar kullanılabilirliğinden bahsedilmiştir [9]. Itayama vd. 2004 yılında ise silika ve alüminyum içerikli toprak filtresi kullanarak mutfak lavabosu gri suyunun KOİ değerini 271 mg/L'den 40,6 mg/L'ye indirmişlerdir [10]. Toprak filtrasyon sistemi ile yapılan bu uygulamalar "gri su geri kazanım standartlarını" karşılamamaktadır. Suda bulunan organik yük sebebiyle toprak filtre ile beraber biyodegradasyon sisteminin beraber kullanımı gerekmektedir. Gözenek çapı 0,05 μm olan ultrafiltrasyon (UF) sistemi ile çamaşır yıkama gri su geri kazanımının çalışıldığı başka bir çalışmada ise çözünmüş maddelerin (azot, fosfor) filtreden geçebildiği tespit edilmiştir. UF ile %56 oranında BOİ giderimi sağlanabilmiştir. Aynı çalışmada nanofiltrasyon ile BOİ giderimi %93 olarak elde edilmiştir [11]. Bir başka çalışmada ise çamaşır makinesi gri suyunda nanofiltrasyon

ile anyonik yüzey aktif madde %92-98 ve iyonik olmayan yüzey aktif madde %88-92 oranında giderilmiştir [12]. Membran sistemlerinin en büyük kullanım kısıtlayıcı özellikleri ise yüksek kullanımı ve membran tıkanıklığıdır. Membran tıkanıklığı bakım ve işletim maliyetini artırmaktadır.

Kimyasal yöntem olarak gri su arıtımı ve geri kazanımında koagülasyon, oksidasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleri kullanılmaktadır. Lin vd. tarafından 2005 yılında kimyasal gri suda elektrokoagülasyon ve dezenfeksiyon prosesleri beraber kullanılarak yapılan çalışmada KOİ değeri 55 mg/L den 22 mg/L ye indirilmiştir [13]. Pidou vd. tarafından 2008 yılında banyo gri suyunda koagülasyon ve manyetik iyon değişimi prosesleri beraber kullanılmıştır. KOİ değerinin 791 mg/L den 287 mg/L değerine indiğini belirtmişlerdir [14]. Anyonik yüzey aktif maddelerinin flokulasyon ile gideriminin çalışıldığı bir başka çalışmada ise KOİ değeri ortalama %80 arasında azalmıştır [15]. Çamaşır yıkama gri suyunda koagülasyon, kum filtre ve granül aktif karbon adsorpsiyon prosesleri beraber kullanılarak KOİ değeri 280 mg/L den 20 mg/L ye indirilmiştir. Titanyum dioksit ve UV bulunduğu ileri oksidasyon prosesi ile %90 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır [16].

Biyolojik arıtım proseslerinden bazıları yine gri su arıtımında kullanılmıştır. Çalışmaların genelinde biyolojik proses ile filtrasyon beraber kullanılmıştır. Gri suyun BOİ/ KOİ oranına göre biyolojik arıtım tercih edilmiştir. Hidrolik bekletme süresi 15 gün olarak uygulanmıştır. KOİ değeri ise 830 mg/L den 91 mg/L 'ye indirilmiştir [17]. Yapay sulak alanları ile yapılan çalışmada KOİ giderimi 839 mg/L den 10,8 mg/L ye indirilerek sağlanmıştır. Yüzey akışlı yapay sulak alan prosesi ile gri sudaki giderim yüksek elde edilmiştir [18]. Membran biyoreaktör kullanılarak banyo gri suyunun içeriğindeki anyonik yüzey aktif maddelerinin %95 giderimi sağlanmıştır [19].

Gri su karakteristiğine bağlı olarak arıtım için tek bir prosesin yeterli olmadığı görülmektedir. Proses verimi, maliyeti, bakım gibi etkenlere göz önüne alındığı takdirde farklı proseslerin bir arada kullanımı ile gri suyun ekonomik olarak geri kazanımı da mümkün olmamaktadır. Bunun için mevcut proseslerin verimliliğinin yenilikçi uygulamalar ve malzemeler ile artırılmasına ihtiyaç vardır.

Son 15 yıldır nano boyuttaki metalik demir pek çok kirleticilerin arıtımında kullanılmaktadır ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [20]. Demir nanopartikülleri; kirleticilerin gideriminde oksidasyon, adsorpsiyon, indirgeme gibi farklı reaksiyonların oluşmasına olanak sağlayan bir yapıdadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı ile giderim verim yüzdesindeki artış, azalan kullanım miktarı ve giderim süresi gibi avantajlar sebebi ile de diğer maddelere göre avantaj sağlamaktadır [21]. Demir nanopartiküllerinin sentezinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere farklı metotlar uygulanmaktadır. Biyolojik sentez “yeşil” bir metottur. Biyolojik sentezin, kimyasal senteze oranla uygulanmasını önemli kılan kriterler ise (i) toksik kimyasalların kullanılmaması, (ii) bitkisel atıkların geri dönüşümünün yapılabilmesi, (iii) düşük enerji tüketimi, (iv) enerji kaynağının az kullanımı, (v) toksik emisyon üretilmemesidir [22]. Biyolojik yöntemler arasında bitkilerin sap, yaprak, meyve, kök gibi birçok bileşenlerinden demleme yolu ile ekstrakt edilen biyomaddeler kullanılarak yapılan nanopartikül sentezi en çok uygulanan metottur [23].

Fakat demir nanopartiküllerinin oksitlenmeye uygun bir yapısı vardır. Bu sebeple de sulu ortamda hızlı bir şekilde oksitlenip stabiliteleri azalarak kümeleşirler ve kirletici gideriminde yüzey alanı kaybı olarak aktifliklerini yitirmeye başlarlar. Bu negatif etki ise demir nanopartiküllerinin kaplanması ile çözülebilmektedir. Genellikle de kaplama maddesi olarak biyopolimer olarak nitelendirilen polisakkaritler; biyo uyumlu ve yenilebilir oluşu, toksik olmayışı, nanopartiküllerin yüzeyinde farklı kimyasal grupların bağlanmasını sağlayarak kirletici spesifik fonksiyonellik sağlaması sebebi ile tercih edilmektedirler. Biyopolimerlere örnek olarak aljinat, kitosan, pektin, nişasta, selüloz verilebilir. Biyopolimerlerin düşük maliyetli ve kolay elde edilmesi, doğadaki organik maddelerden geri dönüşüm prosesi ile sentezlenebilmesi bu maddelerin kullanımını da artırmıştır [24].

Demir nanopartikülün metalik yüzeyi oksitlenmeden korunarak kullanım ömrü ve reaksiyon açısından (adsorpsiyon/indirgeme) fonksiyonelliği artırılmaktadır. Kaplama olarak kullanılan maddelerin toksikliği, güvenliği, ekonomik ve pratik olarak uygulanabilirliği söz konusu olduğu zaman aljinat ve kitosan gibi organik maddeler ön plana çıkmaktadır. Aljinat ise kahverengi yosundan ekstrakt edilen anyonik biyolojik olarak parçalanabilir bir biyopolimerdir. Karboksilik asit içeriği nedeniyle farklı pH değerlerinde polimerin negatif yüklü olmasına sebep olmaktadır. Özellikle zengin

karboksil grup içeriği ve biyo bozunur oluşu sebebi ile de kirletici giderimi için uygun doğal bir maddedir [25]. Aljinat ise aljinik asidin sodyum tuzudur ve iki ve üçü değerlikli katyonlar ile sağlam çapraz-bağlantılı jel oluşturmaktadır. Aljinatın manyetik formu ise demir oksit ile oluşturulmaktadır. Jel formundaki demir oksit formlar hem sudan manyetik olarak ayrılma hem de doğal ortam şartlarında stabil kalma özelliklerine sahip olmaktadır [26]. Aljinat ise iki değerlikli kalsiyum gibi katyonlar ile karıştırıldığı zaman çapraz bağlanma reaksiyonu meydana gelerek üç boyutlu yapıda hidrojel oluşmaktadır. Bu hidrojel yapıya da farklı biyopolimerler ile birleştirilerek fonksiyonellik katılıp bağlayıcı ve seçicilik özelliği kazandırılabilir [27].

Adsorpsiyon prosesi ise yüzey aktif maddelerin gideriminde yüksek verim sağlaması, kolay uygulanması ve işletilmesi, çevre dostu ve ekonomik olması sebebiyle daha uygundur [28]. Çok çeşitli madde adsorban olarak kullanılmaktadır fakat adsorpsiyonda kullanılan adsorbanların rejenere edilememesi ya da seçiciliğinin az olması sebebi ile de geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Demir oksit nanopartikül hapsolmuş kalsiyum aljinat bilyeleri ise adsorban madde olarak farklı kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır ve yüksek giderim elde edilmektedir. Polimerik maddeler ile kaplanan demir oksit nanopartiküllerinin bilye formuna getirilip arsenik (V) gideriminde kullanıldığı bir çalışmada %98 giderim elde edilirken kullanılan adsorban dayanıklı olup tekrar kullanılabilirliği ortaya konmuştur. Elde edilen bilyelerin gözenekli formda oluşu da kirletici giderimine pozitif etki etmektedir [29]. Kadmiyum gideriminin çalışıldığı bir başka çalışmada ise elde edilen kalsiyum aljinat bilyelerinin gözenekleri içinde manyetik gözlemlenmiş ve bu yapının gözeneklere giren kadmiyumun gideriminde etkili olduğu belirtilmiştir [30]. Organik boya gideriminin manyetik aljinat bilyeleri ile gideriminin yapıldığı çalışmada ise pozitif yüklü metil mavisi ile negatif yüklü metil turuncusu kirletici olarak çalışılmıştır. Bilyelerin yüzey yüküne bağlı olarak elektrostatik etkileşimin değiştiği bunun da adsorpsiyona etki ettiği belirtilmiştir. Ayrıca aktif karbonun aljinat bilyesi haline getirilmesi ile kirletici seçiciliği olduğu saptanmıştır [31]. Obeid vd. tarafından yapılan manyetik aljinat bilyeleri ile katyonik yüzey aktif maddesi giderim çalışmasında başlangıç pH, etki süresi ve başlangıç yüzey aktif madde konsantrasyonu parametreleri incelenmiştir. Adsorpsiyon veriminin çözelti pH'ı ile etkileşimi ortaya konulmuştur. Manyetik aljinat bilyelerinin üzerinde çökerek misel

benzeri oluşan yapı sebebi ile hidrofobik kirleticiler için yeni bir adsorban maddesi olarak kullanımının mümkün olacağı belirtilmiştir [32].

Araştırmanın amacı, biyolojik malzemeler kullanarak az enerji tüketime sahip, ekonomik ve basit bir üretim yöntemi ile yeni nesil bir biyo kompozit malzeme üreterek adsorpsiyon prosesi ile çamaşır gri suyunun geri kazanımındaki verimi analiz etmektir.

1.3. Araştırmanın nemi

Bu alışma; çamaşır yıkama gri suyunun yerinde ve hızlı geri kazanımını sağlayacak olan malzemenin biyolojik malzemeler ile basit, ekonomik, az enerji ihtiyacı olan üretim yöntemi ile geliştirilmesi açısından öneme sahiptir. Hem anyonik hem de katyonik yüzey aktif maddeler ile hızlı ve yüksek verimde giderim sağlaması sebebi ile yeni nesil geniş spektrum adsorban madde kategorisinde yer alabilir. Hibrit yapısı sebebiyle yüksek mekanik stabilite, seçicilik, manyetik özelliği ile ayırım kolaylığı, rejenerasyon ve tekrarlı kullanım gibi özelliklere sahip olabilecektir. Çamaşır yıkamasından üretilen gri su, BIOKAP-FeONP bilyeleri ile arıtmadan sonra, içilebilir olmayan uygulamalar için yeniden kullanım potansiyeline sahip olabilir. BIOKAP-FeONP bilyeleri ile çamaşır gri suyunun hızlı ve tek bir proses ile arıtılmasını sağlayabilecek bir konsept geliştirilebilir.

Bu araştırmanın literatürdeki çalışmalardan farkı gri su geri kazanımının ekolojik ve ekonomik boyutlarda bir malzeme üretimi ile yapılacak olmasıdır. Malzemenin retiminde kullanılan maddeler ve üretim prosesinde az enerji tüketime sahip olması yeşil kimya on iki ilkelerinden ikisine uymaktadır. Malzemenin yeşil kimya, homojen hibrit dayanıklı yapı, tekrarlı kullanımı olan geniş spektrum olarak tabir edilen hem anyonik hem de katyonik maddeler ile reaksiyon özelliği olan yüksek kapasiteli malzeme olması da yeni nesil adsorban madde olarak sınıflandırılmasını sağlayabilir.

Ticari olarak özellikle amaşırhane ve de tatil köyleri gibi çamaşır yıkmasında yüksek su tüketime bulunan yerlerde suyun geri kazanımı sağlanarak tekrar kullanımının yapılması ekonomik olarak sektörel fayda sağlaması beklenebilir.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Çalışma kapsamında izlenen yöntem, kullanılan kimyasal madde, çözelti ve cihazlar bu bölümde açıklanmıştır.

2.1. FeONP Sentezi İçin Gereç ve Yöntem

2.1.1. FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu İçin Gereçler

Keçiboynuzu yerel marketten alınmıştır. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl ve NaOH kimyasalları Sigma Aldrich' ten temin edilmiştir. Analitik işlemler için Shimadzu ATX-224 tartı, Inolab pH7110 pH metre, çoklu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, vorteks karıştırıcı kullanılmıştır. Hidrodinamik çap ve partikül dağılım ölçümü için Horiba SZ-100V2 cihazı kullanılmıştır. FeONP karakterizasyonu için Hach DR 6000 UV-Vis Spektrofotometre kullanılmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi ise demir oksit nanopartiküllerinin çevresindeki kaplama maddeleri tespiti için kullanılmıştır. X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi ile demir oksit form oluşumu gösterilmiştir. FESEM- EDX analizi ile nanopartiküllerin elementel içerik analizi yapılmıştır. FESEM-EDX, FTIR ve XRD analizleri Erciyes Üniversitesi TAUM 'da yapılmıştır.

2.1.2. FeONP Sentez Yöntemi

Marketten alınan keçiboynuzu yıkanarak temizlenir. 10 gr. keçiboynuzu bitkisinin kabuğu küçük parçalara bölünür. 100 ml ultra saf su 100 °C ye getirilir. Keçiboynuzu suyun içine atılarak ağzı kapalı şekilde 2 saat demlenir. Whatman No.1 filtre kağıdından süzülerek posasından bitki ekstraktı ayrılır. Demir çözeltisi için ise 3,8 gr. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hassas terazide tartılır ve 100 ml ultra saf su içinde 15 dakika karıştırılarak çözünür. Bitki ekstraktı ile ultra saf su 1:1 hacimsel oranda karıştırılır. Demir çözeltisine bitki ekstraktı

bir seferde eklenir ve çözeltinin rengi altın sarısından koyu kahverengiye dönüşür. Reaksiyon süresince ağzı kapalı bir şekilde karıştırılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. FeONP Sentezi

2.2. Alj-FeONP Sentezi İçin Gereç ve Yöntem

2.2.1. Alj-FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu İçin Gereçler

Sodyum aljinat kimyasalı Alfasol kimyadan alınmıştır. HCl ve NaOH kimyasalları Sigma Aldich'ten temin edilmiştir. Analitik işlemler için Shimadzu ATX-224 tartı, Inolab pH7110 pH metre, çoklu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, vorteks karıştırıcı kullanılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümü için Horiba SZ-100V2 cihazı kullanılmıştır. Alj-FeONP çözeltilerinin stabilitesi için Hach DR 6000 UV-Vis Spektrofotometre kullanılmıştır. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi ise demir oksit nanopartiküllerinin çevresindeki kaplama maddeleri tespiti için kullanılmıştır. X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi ile demir oksit form oluşumu gösterilmiştir. FTIR ve XRD analizleri Erciyes Üniversitesi TAUM 'da yapılmıştır.

2.2.2. Alj-FeONP Sentez Yöntemi

Tez önerisinde FeONP çözeltisi ile sodyum aljinat çözeltisinin karıştırılması için aşağıdaki adımların uygulanacağı belirtilmiştir fakat deneysel çalışma aşamasında önerilen metot ile Alj-FeONP çözelti karışımının “jelleşmesi” sebebi ile metotta değişiklik yapılmıştır. Hazırlanan FeONP çözeltisinin pH değeri 4 M NaOH çözeltisi ile 12 değerine getirilip demir oksit nanopartikülleri çöktürülür. Çöken kısım ayrılıp hazırlanan sodyum aljinat (Alj) çözeltisi ile 1:1 oranında 600 rpm ‘de 1 saat süre ile karıştırılır.

Demir oksit nanopartiküllerinin aljinat ile karıştırılmasında deneysel parametre olarak sodyum aljinat çözelti konsantrasyonu (%0,5 – 1 – 1,5) ve FeONP çözeltisinin pH değeri (8 – 11 – 14) seçilmiştir. Taguchi deneysel tasarımı ile en yüksek negatif zeta değeri için en iyi faktör kombinasyonu araştırılmıştır.

Yeni metot için bazı kısıtlayıcı koşullar bulunmaktadır. Bunlar aşağıdaki maddelerde sebepleri ile belirtilmiştir.

- FeONP çözeltisi pH değeri 8’in altında Alj çözeltisi ile jelleşme oluşturmaktadır. Bu sebeple çalışma için pH değeri 8 ve üzerindeki değerler analiz için uygulanmıştır.
- Aljinat çözeltisi konsantrasyonu %2’nin üzerinde olduğu takdirde yüksek viskoziteye sahip bir çözelti oluşmaktadır. Alj çözeltisi ($\geq$ %2) ile FeONP çözeltisi homojen bir şekilde karışmamakta ve karışım çözeltisinde faz farkı oluşturmaktadır. Bu sebeple %2’nin altındaki oranlardaki aljinat çözeltileri deneyde kullanılmıştır.

Demir oksit nanopartiküllerinin aljinat ile karıştırılmasındaki oran ve stabilite için kritik aljinat konsantrasyon değerinin saptanması için karışımın dalga boyu taraması UV-Vis Spektrofotometre ile yapılmıştır. Maksimum dalga boyunun zamanla azalması gözlemlenmiştir. Bu şekilde Alj-FeONP karışımının kısa süreli stabilitesi ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca Alj-FeONP karışımının en yüksek negatif zeta değerine ulaştığı aljinat konsantrasyonunun tespiti ise DLS ve Zeta analizleri ile yapılmıştır. DLS ve Zeta analizleri NanoBiotech Arge firmasında yapılmıştır.

2.3. Bilye Sentezi İçin Gereç ve Yöntem

2.3.1. Bilye Sentezi ve Karakterizasyonu İçin Gereçler

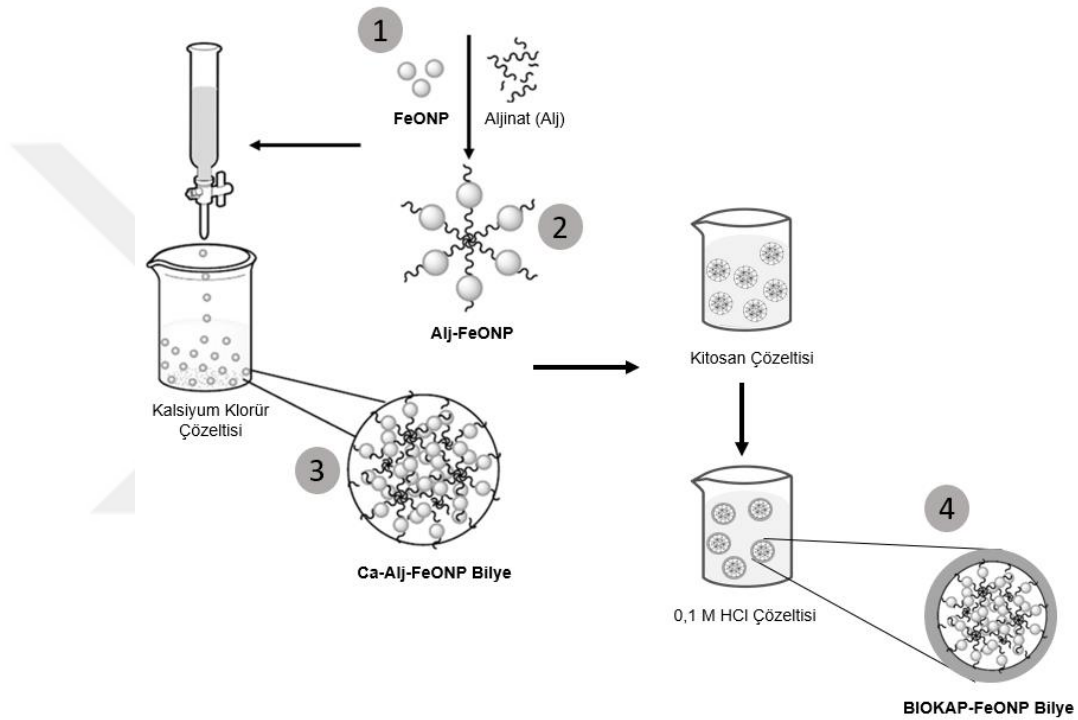
Sodyum aljinat ve kalsiyum klorür kimyasalı Alfasol Kimya ve kitosan ise Ruber Biyoteknoloji 'den alınmıştır. HCl ve NaOH kimyasalları Sigma Aldich'ten temin edilmiştir. Bilye oluşturma işlemi için büret standı, 500 mL silindirik cam ayırma hunisi, otomatik pipet ucu kullanılmıştır. Analitik işlemler için Shimadzu ATX-224 tartı, Inolab pH7110 pH metre, çoklu ısıtıcılı manyetik ve vorteks karıştırıcı kullanılmıştır. Kalsiyum aljinat bilyelerin ıslak ve kuru boyut ölçümleri cetvel ile ölçeklendirilmiş ortamda iPhone XR (Apple Inc.) telefon kamerası ile çekilerek sonrasında ImageJ (National Institutes of Health Inc.) programı kullanarak ölçülmüştür. Bilyelerin yüzey morfoloji ve karakterizasyonu ise Zeiss Gemini 500 alan emisyonlu taramalı mikroskobu (FESEM) ve Veeco Multimode8 atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. FESEM ve AFM analizleri Erciyes Üniversitesi TAUM'da yapılmıştır.

2.3.2. Bilye Sentez Yöntemi

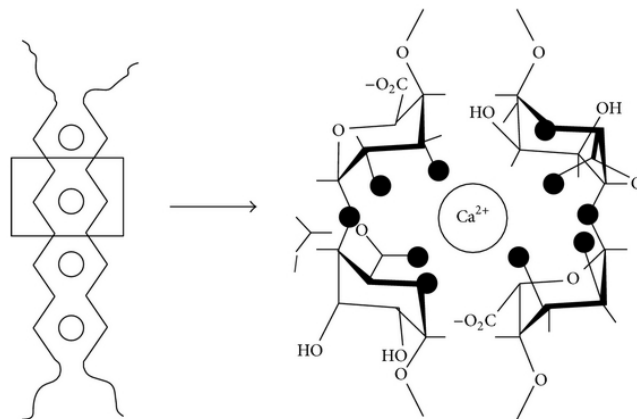
Ca-Alj-FeONP bilyelerinin oluşturulması için kullanılan yöntem literatürdeki çalışmalarda sıklıkla kullanılmakta olan geleneksel harici jelleşme metodudur. Aljinat çözeltisi jelleşme oluşması için Ca^{+2} iyonlarının bulunduğu çözeltiye eklenir. Aljinattaki gulunorik asitte bulunan karboksil grupları hızlı bir şekilde Ca^{+2} iyonları ile reaksiyona girerek hidrojel oluşturur [33] (Şekil 2.2).

Sodyum aljinatın bilye formuna getirilmesindeki temel süreç ise sodyum aljinat ile iki değerlikli katyonlar veya katyonik polimerler arasındaki etkileşimdir. Sodyum aljinat molekülünde bulunan $-\text{COO}^-$ grubu iki değerlikli bir katyon eklendiğinde çapraz bağlanma reaksiyonuna girer. Guluronik asit (G) bloklarındaki Na^+ , bu iki değerlikli katyonlarla değiştirilir ve suda çözünmeyen karakteristik “yumurta- kabuğu (egg-box)” formu oluşur (Şekil 2.3). Farklı katyonların sodyum aljinata bağlanma sırası; $\text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ olarak belirtilmektedir. Bu iyonik çapraz bağlama işleminde çözelti konsantrasyonu, pH değeri ve metal iyon yoğunluğu ise aljinat bilyelerinin stabilitesini, mekanik gücünü, şeklini ve yapısını etkiler [34].

Ca^{+2} iyon kaynağı olarak ise CaCl_2 çözeltisi seçilmiştir. Jelleşme için kalsiyum klorür çözeltisindeki çapraz bağlanmanın diğer çözeltilere (kalsiyum glukonat, kalsiyum nitrat, kalsiyum propiyonat) göre daha iyi olduğu belirtilmektedir [35]. 20°C 'de en yüksek çözünürlüğe sahip olan kalsiyum klorür (75 g/100 mL) çözeltisidir ve Ca^{+2} konsantrasyonu ile jelleşme hızı doğru orantılıdır [36].



Şekil 2.2. BIOKAP-FeONP bilye sentezinin aşamaları ile şematik gösterimi



Şekil 2.3. Aljinat jel oluşumu için yumurta- kabuğu modelinin şematik çizimi [37].

Alj-FeONP çözeltisi cam ayırma hunisi içine konulmuştur. 5 cm yükseklikten 1 damla/s hızında 0,5 mm çapındaki pipet ucundan damla damla kalsiyum klorür (CaCl_2) çözeltisine eklenmiştir. Alj-FeONP ve CaCl_2 çözeltileri 1:1 (v/v) hacimsel oranda karıştırılmıştır. Bilyeler %2 (w/v) CaCl_2 çözeltisi içinde 600 rpm hızda 5 saat karıştırılmış ve çözeltiden ayrılan Ca-Alj-FeONP bilyeleri 3 defa saf su ile yıkandıktan sonra 24 saat saf su içinde bekletilerek fazla polimerden arındırılmıştır. Bilyeler kurutma kağıdında 24 saat süre ile açık havada oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur. Kaplama işlemi için elde edilen kuru Ca-Alj-FeONP bilyeleri 3 saat süre ile 600 rpm hızda karıştırılan %2 (w/v) kitosan çözeltisi içinde kitosan ile muamele edilmişlerdir. Çözeltiden çıkarılan Ca-Alj-FeONP bilyeleri 3 defa saf su ile yıkanarak 0,10 M HCl asit içinde 12 saat bekletilmişlerdir. Bu şekilde BİOKAP-FeONP bilyeleri malzeme olarak kullanım için hazır hale gelmişlerdir.

Aljinat jel oluşumu oldukça karmaşık bir süreçtir. Polimerik zincirdeki guluronik asit bloğunun (G-blokları) oranı ve uzunluğu, iki değerlikli iyonların sayısı ve bağlama kapasitesi, jelleşme iyonlarının tipi ve jelleşme koşulları aljinatın bilye (mikro küre) oluşturmasını etkilemektedir [38]. Bu çalışmada, Ca-Alj-FeONP bilyelerinin sentezlenmesinde CaCl_2 çözeltisinin karıştırma hızı, Alj-FeONP çözeltisinin CaCl_2 çözeltisine damlatma yüksekliği [39], damlatma hızı ve CaCl_2 çözeltisinde bilyelerin bekletme süresi [40] literatürde yapılmış olan benzer çalışmalarda kullanılan değerlere yakın olarak belirlenmiştir.

Damlatma hızı 1 damla/s, damlatma yüksekliği 5 cm, CaCl_2 çözeltisinin karıştırma hızı 600 rpm ve CaCl_2 çözeltisinde bilyelerin bekletme süresi 5 saat olarak uygulanmıştır. Alj-FeONP çözeltisinin CaCl_2 çözeltisine damlatmak için 3 farklı tipteki otomatik pipet ucu (şeffaf 1250 μl - mavi 1000 μl - sarı 200 μl) test edilmiştir. Islak bilyelerin boyutları iPhone XR telefon kamerası ile cetvel ölçeğinde (mm) çekilerek sonrasında ImageJ programında ölçülerek karşılaştırılmıştır. Bilye sentezinde Alj-FeONP çözeltisi (%2 ve %3) ve CaCl_2 (%1- %2- %3) çözeltisi farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak 1:1 (v/v) hacimsel olarak karıştırılmıştır.

Küresel şekilde en düşük bilye boyutu için en iyi kombinasyon boyut analizi ve FESEM analizi ile tespit edilmiştir. FESEM analizi Erciyes Üniversitesi TAUM 'da yapılmıştır. Bilyelerin kurutulması esnasında boyutlarının önemli ölçüde küçülmesi ve şekillerinin değişmesi beklenmektedir. Kurutma tipine göre bilyelerin şekilleri yassı, elipsoit, küresel

ya da içi oyuk olabilmektedir. Bu çalışmada oda sıcaklığında (+22 ±2 °C), buzdolabı sıcaklığında (+4 °C) ve dondurucu sıcaklığında (-20 °C) bilyeler kurutulmuştur. Kurutma sıcaklığının şekil ve yapı üzerindeki etkisi FESEM analizi kullanılarak gözlemlenmiştir.

Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzeyindeki kaplama analizi ise AFM, FESEM-EDX analizleri Erciyes Üniversitesi TAUM 'da yapılmıştır. Ca-Alj-FeONP ve BİOKAP-FeONP bilyelerinin şişme analizleri ve sıfır değerlikli (pH_{zpc}) yüzey yükü analizleri yapılmıştır. Farklı pH (2-11) değerlerindeki boyut analizleri yapılmıştır.

Yoğunluk hesaplaması için bilyelerin önce iPhone XR telefon kamerası ile cetvel ölçeğinde (mm) fotoğrafı çekilmiş ve sonrasında ImageJ programında boyutları hesaplanmıştır. Ağırlıkları ise dijital terazi (Shimadzu ATX-224) kullanılarak ölçülmüştür. Aşağıdaki denklem 2.1'e göre yoğunluk hesaplaması yapılmıştır. Bilyelerin yoğunluğu ortalama 0,181 ± 0,02 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. D, yoğunluk (g/cm³); M, kütle (g); V, hacim (cm³); $\pi = 3,14$; r, çap (cm) olarak belirtilmiştir.

$$D = \frac{M}{V}, V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (2.1)$$

Bilyelerin boyutlarının belirlenmesi için 800 adet kuru bilye iPhone XR telefon kamerası ile cetvel ölçeğinde (mm) fotoğrafı çekilerek sonrasında ImageJ programında boyutları hesaplanmıştır. MS Excel programında ise normal dağılım histogramı çizilmiştir. Bilyelerin yüzey yükünün değiştiği pH noktasının (pH_{zpc}) tespiti için "Drift Metodu" kullanılmıştır. Lihare vd. 'nin uygulamış olduğu metot kullanılmıştır [41]. 50 mL beher içinde 0,01 M NaCl çözeltilerinin başlangıç pH değeri 2 – 4 – 6 – 8 – 10 olarak ayarlanmıştır. 0,1 g bilye beherlere eklenerek 24 saat boyunca 300 rpm 'de karıştırılmış ve son pH değerleri ölçülmüştür. Son pH değerinin (Y) eksen ve ilk pH değeri (X) grafiği çizilerek başlangıç 0 noktasından çizilen doğrunun grafiği kestiği nokta yüzeydeki sıfır değerlikli pH noktası olarak belirlenmiştir.

Bilyelerin şişme davranışlarını belirlemek için şişme (su absorpsiyon) kapasiteleri denklem 2.2'ye göre hesaplanmıştır. Segale vd. 'nin uygulamış olduğu metot kullanılmıştır [42]. W_t, t süresince suyu absorbe etmiş bilye ağırlığı (g); W_o, başlangıçtaki kuru bilye ağırlığı (g); S_w t süresince bilyelerin şişme değeri olarak belirtilmiştir.

$$\% S_w = \frac{W_t - W_o}{W_t} \times 100 \quad (2.2)$$

Kuru Ca-Alj-FeONP bilyelerindeki demir oranının tespiti için FESEM-EDX analizi yapılmıştır. Yüzey ve kesitten alınan örnekler ile bilyelerdeki demir oranı bulunmuştur. UV-Vis spektrofotometresinde (Hach DR 6000) %2 Kitosan çözeltilerinin dalga boyu taraması yapılmıştır. Kitosan için 305 nm dalga boyunda maksimum absorbans tespit edilmiştir. Nayak vd.nin [43] uyguladığı metot kullanılarak kitosan ile kaplanmış bilyeler pH değeri 6,2'deki saf su içinde 24 saat 300 rpm 'de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bilyelerin bulunduğu su örneklerinden 24 saat sonrasında süpernatant kısımdan alınan suyun dalga boyu taraması yapılmıştır ve 305 nm dalga boyunda herhangi bir pik oluşup oluşmadığı gözlemlenmiştir.

2.4.CPC ve SDS Giderimi ve Gri Suyun Geri Kazanım Analizi İçin Gereç ve Yöntem

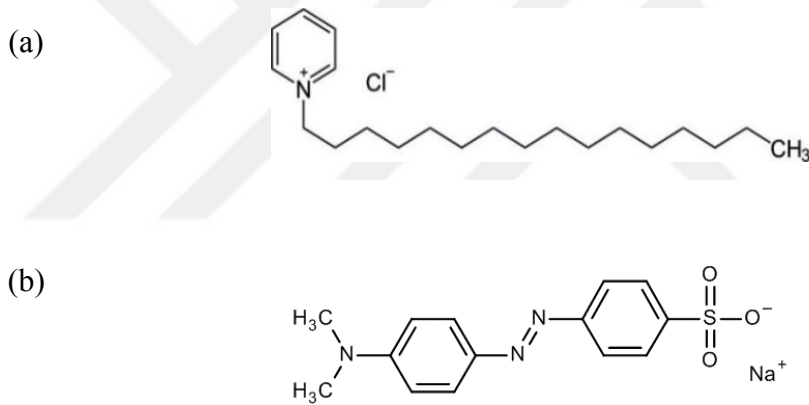
2.4.1. CPC ve SDS Giderimi ve Gri Suyun Geri Kazanım Analizi İçin Gereçler

Hekzadesilpridinyum klorür (CPC), sodyum dodesil sülfat (SDS), potasyum permanganat, sülfürik asit, hidroklorik asit, sodyum hidroksit kimyasalları Merck'ten temin edilmiştir. Kloroform (%99) kimyasalı İzmir Teknik Kimya'dan alınmıştır. Metil oranj ve metilen mavisi kimyasalları Tekkim Kimya'dan alınmıştır. Granül aktif karbon WaterGold markasına aittir.

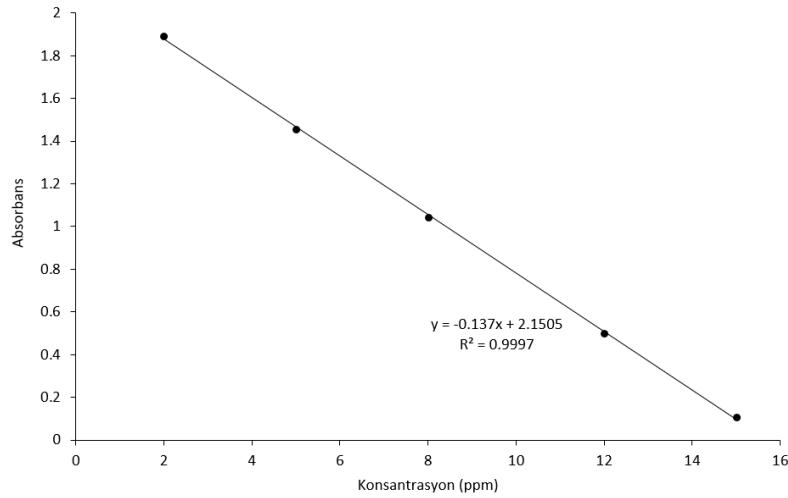
Analitik işlemler için Hach DR 6000 Spektrofotometre, Hach SensION5 ölçer, Shimadzu ATX-224 tartı, Inolab pH7110 pH metre, çoklu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, KOİ reaktörü ve vorteks karıştırıcı kullanılmıştır. Analizlerde çözelti hazırlamada saf su (ELGA Purelab Option-Q) ve Whatman No1 filtre kâğıdı kullanılmıştır. Fizikokimyasal parametrelerin ölçümü için Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümündeki çevre kimyası laboratuvarında bulunan aletler kullanılmıştır. Elementel analiz; AGILENT 7500A marka model ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS)) cihazı ile yapılmıştır. MICROMERITICS Gemini VII marka model cihazı ile BET (Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı ölçümü) analizi yapılmıştır. ICP-MS, FTIR ve BET cihaz analizleri; Erciyes Üniversitesi TAUM'da yapılmıştır.

2.4.2. CPC ve SDS Yüzey Aktif Madde Analiz Metodu

Katyonik hekzadesilpridinyum klorür (CPC) (Şekil 2.4a) yüzey aktif maddesinin spektrofotometre ile kolorimetrik analizinin yapılabilmesi için anyonik metil oranj boyası (Şekil 2.4b) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde ile boya arasındaki etkileşime bağlı olarak metil oranj boyasının absorpsiyon spektrasi etkilenmektedir. 1 – 15 ppm arasındaki CPC çözeltisi hazırlanarak 1000 ppm metilen oranj boyasından 250 μ L eklenmiştir. Spektrofotometrede 464 nm’de alınan sinyale göre kalibrasyon eğrisi (Şekil 2.5) oluşturulmuştur. Yüzey aktif maddesinin konsantrasyonun artmasına bağlı olarak azalan renk sebebiyle 464 nm’de alınan sinyal azalmıştır. Bu azalma ise elektrostatik etkileşim nedeniyle katyonik yüzey aktif madde ve anyonik metil oranj molekülleri arasındaki moleküler kompleks oluşumuna atfedilmektedir [44].

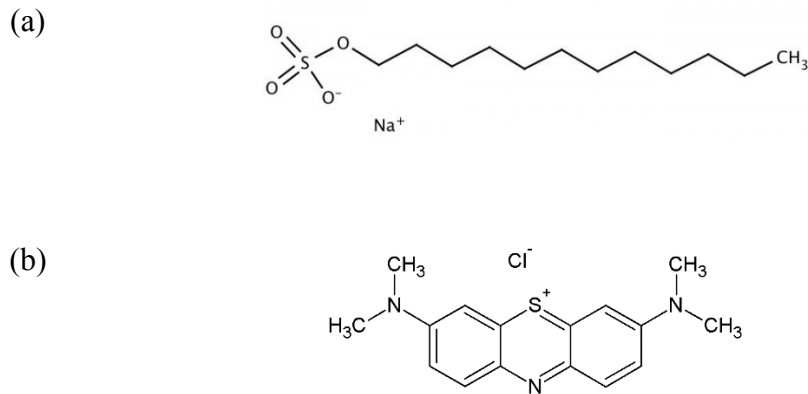


Şekil 2.4. (a) Hekzadesilpridinyum klorür ve (b) Metil Oranj kimyasal yapısı

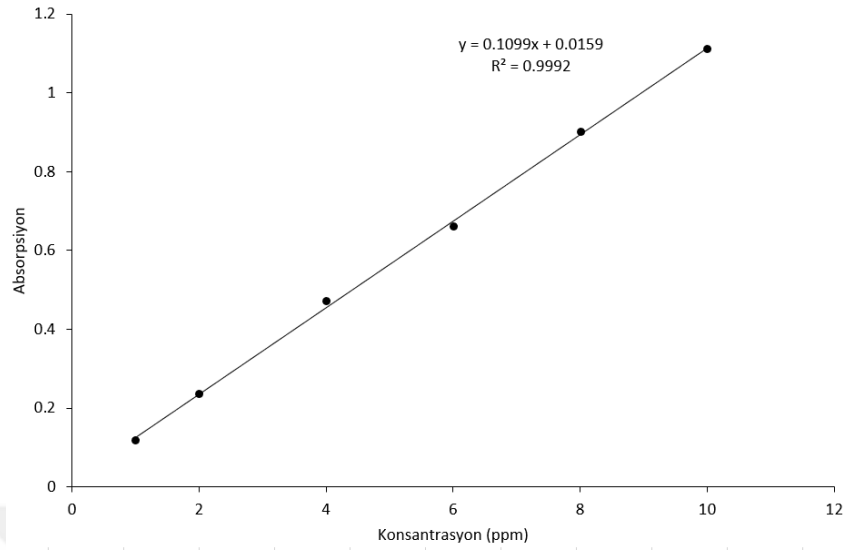


Şekil 2.5. UV-Vis spektrofotometrede oluşturulan CPC kalibrasyon eğrisi

Sodyum dodesil Sülfat (SDS) (Şekil 2.6a) yüzey aktif maddesinin spektrofotometre ile kolorimetrik analizinin yapılabilmesi için metilen mavisi aktif maddesi (MBAS) yöntemi kullanılmıştır. 1 mL metilen mavisi (Şekil 2.6b) (1000 ppm) 5 mL yüzey aktif maddesine eklenmiş ve sonrasında 10 mL kloroform eklenerek ekstrakt edilen mavi rengin şiddeti spektrofotometrede ölçülmüştür. 1 – 10 ppm SDS konsantrasyonu ile orantılı olarak 631 nm’de artarak alınan sinyale göre kalibrasyon eğrisi (Şekil 2.7) oluşturulmuştur. Yüzey aktif maddesinin konsantrasyonun artmasına bağlı olarak 631 nm’de alınan sinyal artmıştır. Bu artma ise elektrostatik etkileşim sonucunda anyonik yüzey aktif madde ve katyonik metilen mavisi molekülleri arasındaki moleküler kompleksin kloroform ekstraksiyonu sonucuna bağlanmaktadır [45].



Şekil 2.6. (a) Sodyum dodesil sülfat ve (b) Metilen Mavisi kimyasal yapısı



Şekil 2.7. UV-Vis spektrofotometrede oluşturulan SDS kalibrasyon eğrisi

2.4.3. CPC ve SDS Yüzey Aktif Madde Giderim Verimi, Kinetik ve Termodinamik Analizi

SDS ve CPC yüzey aktif maddeleri ile hazırlanan çözeltilerde BİOKAP-FeONP ile giderim reaksiyonu tam karışımlı kesikli reaktörlerde çalışılmıştır. BİOKAP-FeONP dozu, yüzey aktif çözeltisi başlangıç pH, başlangıç sıcaklığı ve reaksiyon süresi olmak üzere belirlenen deney parametrelerinde 3 farklı seviyede giderim verimi R (%) denklem 2.3'deki hesaplamaya göre yapılmıştır.

$$R (\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (2.3)$$

BİOKAP-FeONP ile yüzey aktif madde gideriminde adsorblanan madde miktarı q_t (mg g^{-1}) t zamanında denklem 2.4'e göre hesaplanmıştır. t ve başlangıç anındaki yüzey aktif madde konsantrasyonu C_t ve C_o (mg L^{-1}), V çözelti hacmi (L) ve m ise BİOKAP-FeONP (g) kütlesi' dir.

$$q_t = (C_o - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (2.4)$$

Adsorpsiyon kinetiği analizi için ise yalancı (pseudo) birinci dereceden, yalancı (pseudo) ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Yalancı birinci dereceden denklem 2.5, katı-sıvı sistemlerde katının adsorblanma kapasitesini açıklamak için kullanılır. Yalancı ikinci dereceden denklem 2.6 ise çözeltiden katının üzerine kimyasal sorpsiyon için kullanılır. k_1 (dak^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{dak}^{-1}$) sırasıyla birinci ve ikinci dereceden denklemlerin hız sabitidir. Adsorpsiyon mekanizma analizi için veri bu denklemlere koyulur ve yüksek R^2 korelasyon katsayısına göre analiz yapılır.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (2.6)$$

Parçacık içi difüzyon modeline göre q_t nin zamanın kareköküne ($t^{1/2}$) karşı grafiği çizilerek adsorpsiyonun gözeneklere giriş analiz yapılır. Adsorpsiyon izotermi için Freundlich ve Langmuir modellerine göre analiz yapılmıştır. Freundlich modeli çok katmanlı adsorpsiyonu belirtirken [46], Langmuir modeli ise tek katmanlı zayıf bağlar ile oluşan adsorpsiyonu [47] göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izotermi denklemleri 2.7 ve 2.8'de sırasıyla görülmektedir. Dengedeki yüzey aktif madde konsantrasyonu C_e (mg L^{-1}); maksimum adsorblanan madde miktarı q_m (mg g^{-1}), Langmuir sabiti K_L (L mg^{-1}), Freundlich sabiti K_F ve n_f 'dir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.7)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n_f} \ln C_e + \ln K_F \quad (2.8)$$

Adsorpsiyon prosesinde hangi sürecin meydana geleceğini belirlemek için entropi ve Gibbs serbest enerji faktörleri de dikkate alınır. Entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak tahmin edilebilir. Adsorpsiyon reaksiyonunun Gibbs serbest enerji değişimi aşağıdaki denklem 2.9 ile saptanır. R evrensel gaz sabitidir ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ve T mutlak sıcaklıktır [48]. K ise denge sabitidir ve sıcaklığın denge sabiti K üzerindeki etkisi ΔH işaretiyle belirlenir. Bu

nedenle, ΔH° pozitif olduğunda, yani adsorpsiyon endotermik olduğunda, T'deki bir artış K'da bir artışa neden olur. Tersine, ΔH° negatif olduğunda, yani adsorpsiyon ekzotermik olduğunda, T'deki bir artış, K'da bir artışa neden olur. Serbest enerji değişiminin sıcaklıkla değişimi ve denge sabiti arasındaki bağlantı denklem 2.10 ve 2.11'deki gibi gösterilebilir. ΔH ve ΔS değerleri, $\ln K$ ile $1/T$ arasındaki Van't Hoff grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından belirlenebilir [49].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.9)$$

$$-RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.10)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.11)$$

2.4.4. Çamaşır Yıkama Gri Suyunun Hazırlanması

Çamaşır yıkama gri suyunun hazırlanmasında ALO marka (Procter&Gamble Tüketim Malları Sanayi A.Ş., İstanbul) toz deterjan kullanılmıştır. ALO toz deterjan ürün bileşimi Tablo 2.1'de verilmiştir. Çamaşır yumuşatıcısı kullanılmamıştır. 30°C'deki 3 litre suda 3 gr. deterjan (%0,1 g/g) çözülerek elde 30 dakika çamaşır yıkaması yapılmıştır. Yıkama işleminden elde edilen gri su öncelikle 30 dakika yıkama yapılan kapta bekletilerek çöktürme işlemi yapılmış ve Whatman No1 filtre kağıdından süzülerek analiz için kullanılmıştır. Durulama suyu ise yıkama suyuna eklenmemiştir. Gri suyun gideriminin analizi için kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam çözünmüş katı madde (TÇK), askıda katı madde (AKM), bulanıklık ve pH analizleri yapılmıştır.

Tablo 2.1. ALO marka toz deterjan ürün bileşimi

Ürün bileşen adı	Ürün Özelliği
%5 – 15 Anyonik yüzey aktif madde	Temizleyici maddedir. Sülfatlanmış veya fosforile edilmiş düz zincirli hidrokarbonlardır.
<%5 Noniyonik yüzey aktif madde	Yağ giderici olarak kullanılır. Anyonik yüzey aktif madde ile birleşerek sert sulara karşı dayanıklılık sağlar.
Fosfonat	Su yumuşatıcısıdır. Ca^{+2} ve Mg^{+2} ile bağlanır.
Polikarboksilat	Renk koruyucudur.
Zeolit	Su yumuşatıcısıdır. Fosfat yerine kullanılmaktadır.

Enzim	Leke çıkarıcıdır. Su ile leke arasındaki reaksiyonu katalize eder.
Optik parlatici	Sentetik kimyasaldır. Çamaşırın parlak görünmesini sağlar.
Parfüm	Yüzey aktif maddeleri kötü kokusunu örter.
Hexyl cinnamal	Çiçek kokusu verir.

2.4.5. BİOKAP-FeONP Malzemesinin Üretim Metodu Revizyonu

BİOKAP-FeONP malzemesi, çamaşır yıkama gri suyunun kompleks yapısı içinde ön çalışmalarda bozulmuştur. Bunun neticesinde literatür taraması ile malzemenin stabilitesinin artırılması için yöntem araştırılmıştır. Şekil 2.8a'da sentezlenen bilyenin gri sudaki 2 saatlik reaksiyonu sonucundaki görüntüsü görülmektedir. Reaksiyon sonrasında bilyeler yapışkan bir hal alarak birleşmişlerdir. Ayrıca malzemede deterjan kaynaklı koku oluşmuştur. Şekil 2.8b'de ise 0,1 M hidroklorik asit ile modifiye edilen malzemenin gri sudaki 2 saatlik reaksiyon sonrasındaki görüntüsü bulunmaktadır. Malzemede koku ve yapışma olmamıştır.

(a)



(b)



Şekil 2.8. (a) Tez çalışmasının üçüncü dönemindeki prosedüre göre elde edilen bilyelerin ve (b) yeni geliştirilen metot ile elde edilen bilyelerin gri suda 2 saatlik reaksiyonu sonrasındaki ıslak görünüşleri.

Sentez metodunun son hali 6 aşamadan oluşmuştur.

1. Keçiboynuzu ekstraktı kullanılarak sentezlenen demir oksit nanopartiküllerinin (FeONP) çözelti pH değeri 4 M NaOH ile 11,5 – 12,00 arasında ayarlanır.
2. %2'lik sodyum aljinat (Alj) çözeltisi ile FeONP çözeltisi hacimsel olarak 2:1 (Alj: FeONP) oranında karıştırılır.
3. %2'lük kalsiyum klorür (CaCl_2) çözeltisine Alj-FeONP karışımı 1:1 oranında damlatılarak (1 damla/saniye) eklenir.
4. Elde edilen küresel formdaki bilyeler CaCl_2 çözeltisinde 24 saat bekletilir.
5. Oda sıcaklığında kurutulan bilyeler %2 kitosan çözeltisinde 3 saat karıştırılarak kaplanır.
6. Kitosan çözeltisinden çıkarılan bilyeler distile su ile yıkanarak 0,1 M hidroklorik asit içinde 12 saat bekletilir. Distile su ile yıkanan bilyeler açık havada kurutularak ağzı kapalı kapta saklanır.

2.4.6. KOİ Analizi

2,5 mL şahit olarak kullanılacak olan saf su ve çamaşır gri suyuna sırasıyla 1,5 mL potasyum dikromat ve 3,5 mL sülfürik asit eklenerek ağzı kapalı deney tüplerinde önceden ısıtılmış 150 °C'deki reaktörde 2 saat süre ile reaksiyona sokulur. Numuneler Hach DR 6000 UV-Vis spektrofotometrede analiz edilerek KOİ değeri ölçülmüştür.

2.4.7. ICP Analizi

BIOKAP-FeONP ve aktif karbon malzemelerinin gri sudaki reaksiyonu öncesinde ve sonrasında bulunması olası olan sodyum, sülfür, potasyum ve kalsiyum elementlerinin analizi ise indüktif eşleşmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) ile yapılmıştır. Erciyes Üniversitesi TAUM'da analiz yapılmıştır.

2.4.8. Diğer Analizler

Hach DR 6000 UV-Vis spektrofotometrede bulanıklık tayini radyant akının zayıflamasının ölçümü (EN ISO 7027) baz alınarak oluşturulmuş olan standart test no 747 ve askıda katı madde (AKM) tayini fotometrik metot no 8006 baz alınarak yapılmıştır. Toplam çözünmüş katı madde (TÇK) ve iletkenlik ölçümü ise Hach SensION5 ölçer ile yapılmıştır. Asitlik ve bazlık derecesi (pH) ölçümü için Inolab pH7110 kullanılmıştır.

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Araştırma Modeli

Niceliksel araştırma modeli kullanılarak çalışma yapılmıştır. Yeşil sentez demir oksit nanopartiküllerinin içinde hapsedilip yüzeyi kitosan biyopolimeri ve hidroklorik asit ile modifiye edilmiş dayanıklı ve tekrar kullanılabilir kalsiyum aljinat (BIOKAP-FeONP) bilyelerinin üretilmesinde ölçmeye dayalı bir sistem ile karakterizasyon ve analiz yapılmıştır. Taguchi deneysel dizayn yöntemi kullanılarak ANOVA (Varyans analizi) ile deneysel faktörler incelenmiştir. Sonuca etki eden faktörler sinyal (S) olarak değerlendirilmiştir. Diğer faktörler ise gürültü (N) olarak belirtilmiştir. Yüzey aktif maddelerin üç tekrarlı adsorpsiyon çalışmasında deneysel sonuçları ile adsorpsiyon modellerine göre kinetik hesaplamaları karşılaştırılarak analiz yapılmıştır. Gri suyun geri kazanımı için BIOKAP-FeONP bilyesinin malzeme olarak geri kazanım verimi pozitif kontrol olarak seçilen aktif karbon malzemesi ile karşılaştırma yapılarak analiz edilmiştir.

3.2. Evren ve Örneklem

Biyolojik sentez yöntemi için kullanılabilecek bitki ve biyopolimer kategorisine giren maddelerden seçim yapılmıştır. Demir oksit nanopartiküllerinin sentezinde keçiyoynuzu meyvesinin sulu ekstraktı kullanılmıştır. Hidrojel yapı, aljinat ve kalsiyum klorür ile oluşturulmuştur. Kaplama işlemi için biyopolimer grubundan kitosan maddesi seçilmiştir. Kirletici olarak çamaşır gri suyunun yapısında bulunan deterjanların içeriğindeki yüzey aktif madde grubundan seçim yapılarak anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik heksadesil piridinyum klorür (CPC) maddeleri belirlenmiştir.

3.3. FeONP Bitkisel Sentezi ve Karakterizasyonu

Demir oksit nanopartiküllerinin keçi boynuzu sulu ekstraktı ile bitkisel sentezi için; sıcaklık, pH, reaksiyon süresi, bitki oranı, demir iyon konsantrasyonu, karıştırma hızı olmak üzere 6 parametre 3 seviyede Taguchi L27 ortogonal dizisi ile deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Faktörler sonuca etki eden sinyaller (S) olarak değerlendirilip, sonuca etki edebilecek bitki içeriğindeki madde tipi ve miktarı gibi değişimler ise gürültü (N) olarak değerlendirilmektedir. Deneysel analizler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. L27 deney tasarımı ve elde edilen hidrodinamik çap ve partikül dağılımı (PI) Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Taguchi L27 deney tasarımı

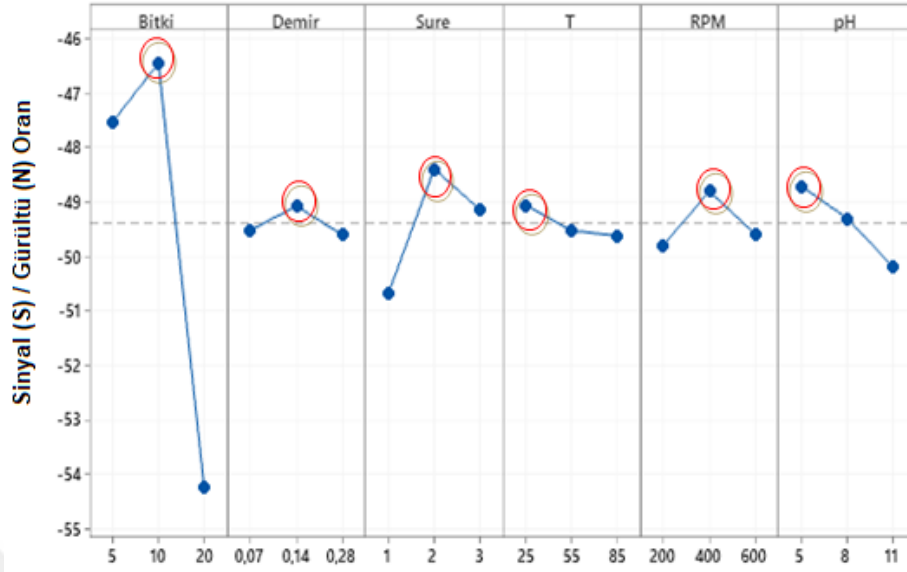
No	Bitki Oranı (%g/g)	Fe ⁺³ (M)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	pH	Hidrodinamik Çap (nm)	PI
1	5	0,07	1	25	200	5	302,6±13	6,4±0,4
2	5	0,07	1	25	400	8	401±27	5,6±0,1
3	5	0,07	1	25	600	11	448,8±16,9	5,3±1
4	5	0,14	2	55	200	5	384,7±8,5	3,7±0,3
5	5	0,14	2	55	400	8	256,3±9,7	4,3±0,1
6	5	0,14	2	55	600	11	254,1±9	4,1±0,1
7	5	0,28	3	85	200	5	317,9±5,7	2,4±0,4
8	5	0,28	3	85	400	8	330±7,8	3,3±0,1
9	5	0,28	3	85	600	11	384±7,8	3,1±0,2
10	10	0,07	2	85	200	8	268,3±7,8	3,1±0,1
11	10	0,07	2	85	400	11	279,7±9	2,9±0,02
12	10	0,07	2	85	600	5	277,2±14,5	2,9±0,2
13	10	0,14	3	25	200	8	237,6±5	0,6±0,06
14	10	0,14	3	25	400	11	288±3	0,4±0,08
15	10	0,14	3	25	600	5	278,2±7,2	0,7±0,1
16	10	0,28	1	55	200	8	373,5±11	7,5±0,4
17	10	0,28	1	55	400	11	372,7±24	8,5±1,2
18	10	0,28	1	55	600	5	325,8±9	8,4±1
19	20	0,07	3	55	200	11	800,6±39,5	7,5±0,4

No	Bitki Oranı (%g/g)	Fe ⁺³ (M)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	pH	Hidrodinamik Çap (nm)	PI
20	20	0,07	3	55	400	5	661±8	4,9±1
21	20	0,07	3	55	600	8	721,4±30	7,1±0,6
22	20	0,14	1	85	200	11	1074,1±7,8	5,0±1
23	20	0,14	1	85	400	5	645,7±5,8	3,1±0,3
24	20	0,14	1	85	600	8	826,9±3	4,4±0,3
25	20	0,28	2	25	200	11	766±3,8	3,9±0,5
26	20	0,28	2	25	400	5	472,5±2,5	3,0±0,4
27	20	0,28	2	25	600	8	714,9±5	5,7±0,6

Minitab 2.0 programı kullanılarak Taguchi Deney Tasarımı (DOE) yapılmış ve ANOVA Genel Doğrusal Modeli ile hidrodinamik çap ve boyut dağılımı için P değeri (anlamlılık) hesaplanmıştır. P değeri <0,05 altında olan faktörlerin minimum hidrodinamik çap ve partikül dağılımına etkisi olduğu kabul edilmiştir. Ön çalışmalarda demir oksit nanopartiküllerinin başlangıç sıcaklığı 25°C'nin ve pH değeri 5'in altında ayarlandığı zaman deneysel olarak nanopartikül oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu sebeple düşük değerler araştırılmamıştır.

Tablo 3.2. Taguchi Deney Tasarımı Sonucu

Seviye	Bitki	Demir	Süre	T	RPM	pH
1	-47,52	-49,51	-50,66	-49,05	-49,80	-48,71
2	-46,44	-49,07	-48,39	-49,52	-48,80	-49,29
3	-54,22	-49,60	-49,14	-49,62	-49,59	-50,18
Delta	7,77	0,53	2,27	0,56	1,00	1,48
Sıra	1	6	2	5	4	3



(Küçük değer en iyidir.)

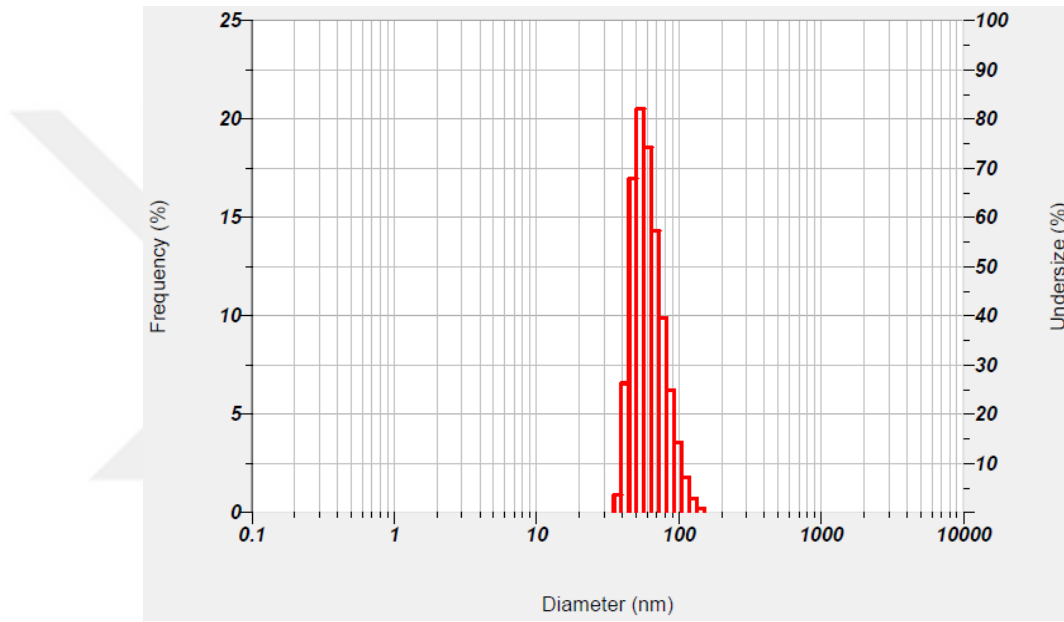
Tablo 3.3. ANOVA Analizi

Faktör	% Etki	F-Değeri	P-Değeri
Bitki	4,34	5,36	0,019
Demir	20,34	26,29	0,000
Sure	29,31	36,58	0,000
T	36,80	45,97	0,000
RPM	1,56	1,78	0,204
pH	2,07	2,42	0,125
Hata	5,58		
Toplam	100		

Deneyisel analiz sonucunda nanopartikül boyut ve dağılımı en küçük değer için en iyi kombinasyon; %10 bitki oranı, 0,14 M demir iyon konsantrasyonu, 2 saat reaksiyon süresi, 25°C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı ve pH 5 olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.2). Nanopartikül hidrodinamik çapının ve PI değerinin minimum elde edildiği kombinasyonda her bir parametrenin etki oranları ANOVA analizi sonucu bulunmuştur. Varyans analizine göre %4,34 bitki oranı, %20,34 demir iyon konsantrasyonu, %29,31

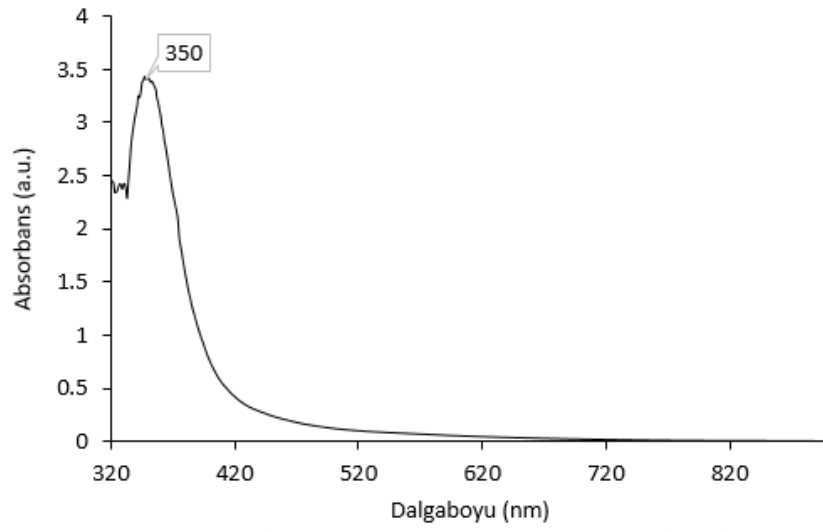
reaksiyon süresi, %36,8 sıcaklık, %1,56 karıştırma hızı ve %2,07 pH etkisi hesaplanmıştır (Tablo 3.3).

En iyi parametre kombinasyonu doğrulamak için yapılan DLS analizi ile ortalama hidrodinamik çapı 68 ± 2 nm ve PI değeri ise $0,48 \pm 0,06$ olarak bulunmuştur (Şekil 3.1). Zeta potansiyeli ise 11 ± 3 mV olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre partiküller arası düşük elektrostatik itme kuvvetleri bulunmaktadır [50].



Şekil 3.1. Demir oksit nanopartikül DLS analizi

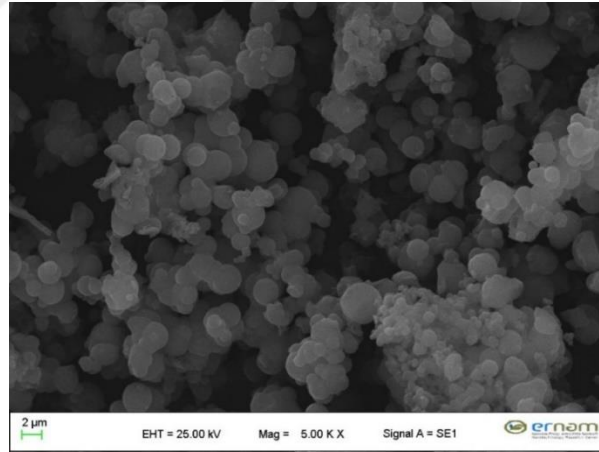
Keçiboynuzu ekstraktı ile sentezlenen demir nanopartiküllerin oksit formlarının oluşumu karakterizasyon analizleri yapılarak gözlemlenmiştir. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan analiz ile demir oksit nanopartiküllere (FeONP) ait absorpsiyon sinyali 350 nm de elde edilmiştir (Şekil 3.2). Bu sinyalin manyetit (Fe_3O_4) nanopartiküllerinden kaynaklı olduğu literatürde belirtilmektedir [51].



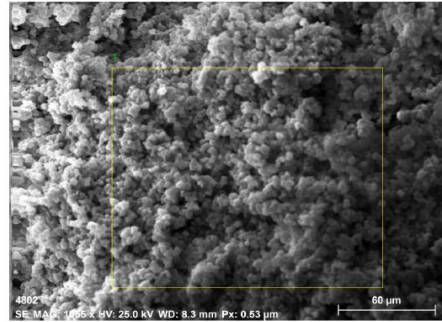
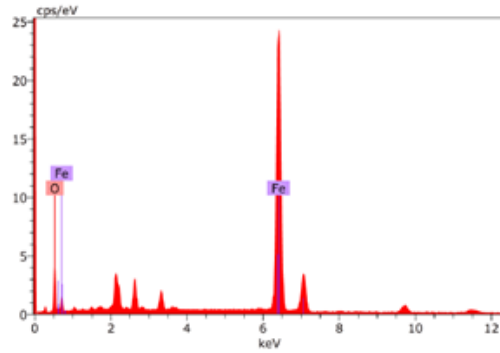
Şekil 3.2. Demir oksit nanopartiküllerinin UV-Vis spektroskopisi.

SEM (Şekil 3.3a) ve EDX (Şekil 3.3b) analizleri neticesinde küresel şekilli demir oksit nanopartiküllerinin sentezlenmiş olduğu görülmüştür.

(a)



(b)

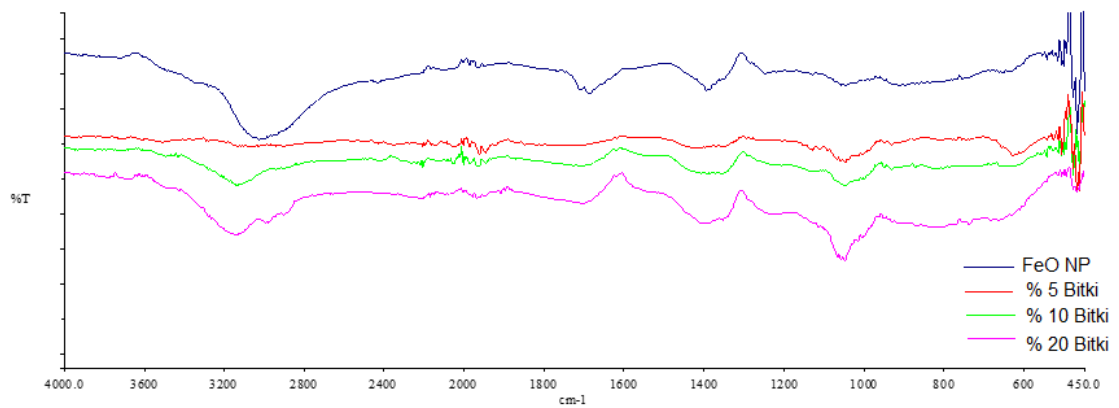


Şekil 3.3. Demir oksit nanopartiküllerin (a) SEM görüntüsü (b) EDX elementel analizi

Farklı bitki oranlardaki bitki ekstraktları (%5 – 10 – 20) ile demir oksit nanopartiküllerine ait FTIR analiz sonuçları ise Tablo 3.4'te verilmiştir. Ayrıca çakışık olarak FTIR spektrumları Şekil 3.4 'te gösterilmiştir. Bitki içeriğinden gelen fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Demir oksit nanopartikül sentezine dair sinyal alınmıştır.

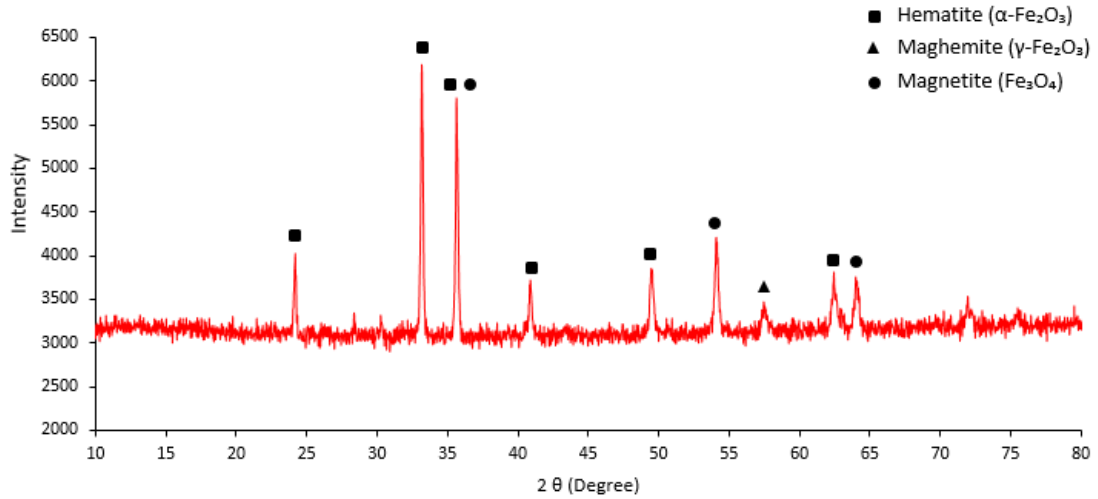
Tablo 3.4. Bitki Ekstrakt (%5 – 20) ve FeONP Çözeltilerinin FTIR Analizi

Numune	Sinyaller	Referans
% 5 Bitki Ekstraktı	1698 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{O}$ – Sakarin	[52]
% 10 Bitki Ekstraktı	3521 cm^{-1} $\text{stO}-\text{H}$ – Fruktoz	
% 20 Bitki Ekstraktı	3120 cm^{-1} $\text{stO}-\text{H}$ – Galaktoz	
	2896 cm^{-1} – C-H Ethanol	[53]
	1677 -1708 -1744 cm^{-1} - C=O Karbonil grubu	[54,55]
	1407 cm^{-1} – Karboksil iyonu (COO^-)	[56]
	1040 cm^{-1} - Polifenol C-N fonksiyonel grubu	[57]
	918 cm^{-1} – Karboksilik asit ($\text{O}-\text{H}$ bükülme)	[58]
	626 cm^{-1} – Fenil halkası $=\text{C}-\text{H}$ bükülmesi	[59]
FeO NP Çözeltilisi	443 cm^{-1} – Demir Oksit	[60]



Şekil 3.4. %5 – 10 – 20 oranlardaki bitki ekstraktı ve demir oksit nanopartiküllerine ait FTIR analizi

XRD analizi ile 24°, 33°, 35°, 40°, 49°, 54°, 57°, 62°, 64° 'de alınan sinyaller sonucu demir oksit nanopartiküllerin oluştuğu doğrulanmıştır (Şekil 3.5) [61,62].



Şekil 3.5. Demir oksit nanopartiküllerinin XRD analizi

3.4. Alj-FeONP Sentezi ve Karakterizasyonu

Alj-FeONP karışımın homojen bir şekilde oluşabilmesi için öncelikle FeONP çözeltisine zeta analizi yapılmıştır. pH 8 ve üzerindeki değerlerde zeta potansiyel değerieksi yüklü ölçülmüştür. Ayrıca farklı pH (2 – 4 – 6 – 8 – 11 – 14) değerlerinde FeONP çözeltisi ayarlanıp aljinat çözeltisi ile karıştırıldığı zaman pH değerinin 8'in altındaki FeONP çözeltilerinin jelleşmeye sebep olduğu görülmüştür. Bu sebep ile FeONP çözeltisi için pH değeri 8 – 11 – 14 olarak belirlenmiştir.

Aljinat çözeltisinin konsantrasyonu (%0,5-1-1,5) ve FeONP çözeltisinin pH değeri (8-11-14) olmak üzere 2 faktör 3 seviyede Taguchi ortogonal dizi ile deney tasarımı gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.5). L9 deney tasarımına göre ölçülen zeta potansiyelinin sonuçları Tablo 3.6 'da verilmiştir. En yüksek negatif zeta potansiyel değeri için en iyi faktör kombinasyonu %1,5 Alj ve pH 14 olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.6).

Tablo 3.5. Alj-FeONP Sentezi İçin Taguchi Deney Tasarımı

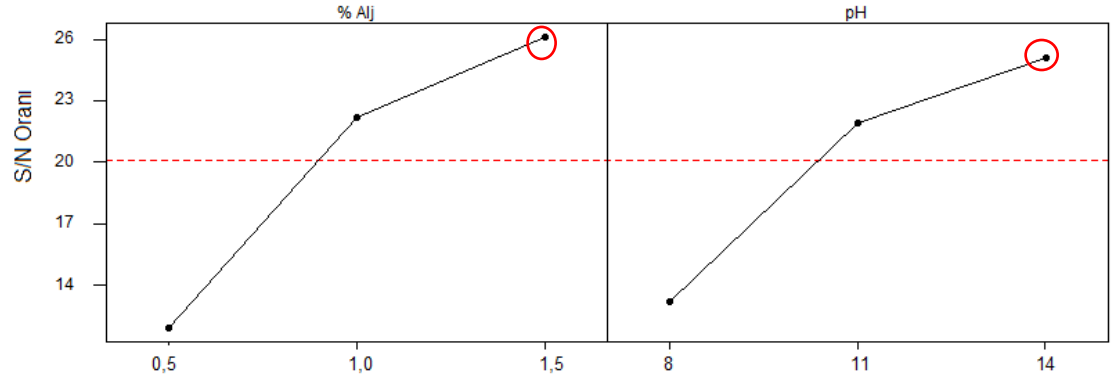
Parametre	Düşük	Orta	Yüksek
Alj Konsantrasyonu	0,5	1	1,5
FeONP pH değeri	8	11	14

Tablo 3.6. Alj-FeONP Sentezi İçin Taguchi Analizi

pH	% Alj	Zeta Potansiyeli (mV)
8	0,5	-0,5±0,0
8	1,0	-8,2±0,1
8	1,5	-15,2±0,4
11	0,5	-10,6±1
11	1,0	-12,4±0,5
11	1,5	-16,2±0,3
14	0,5	-18,1±0,5
14	1,0	-19,3±0,3
14	1,5	-23,3±0,1

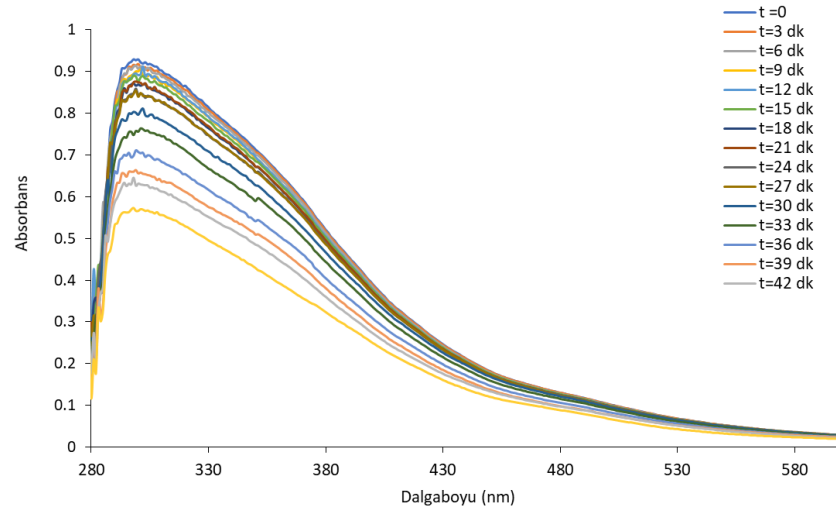
Tablo 3.7. Taguchi Deney Tasarımı Sonucu

Seviye	% Aljinat	pH
1	11,96	13,21
2	22,19	21,95
3	26,07	25,06
Delta	14,11	11,84
Sıra	1	2

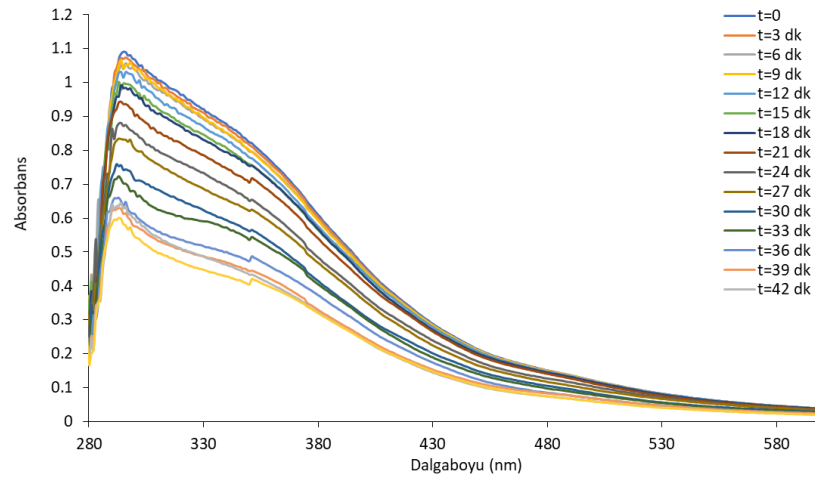


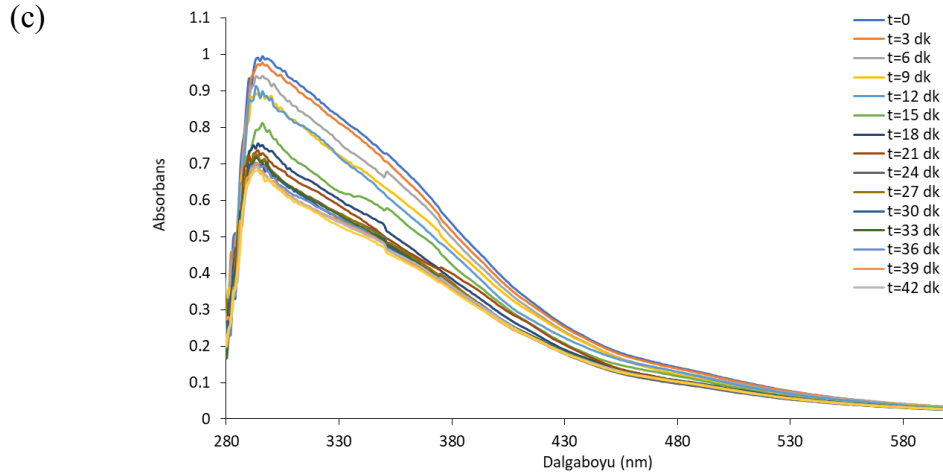
(Büyük değer en iyidir.)

(a)



(b)



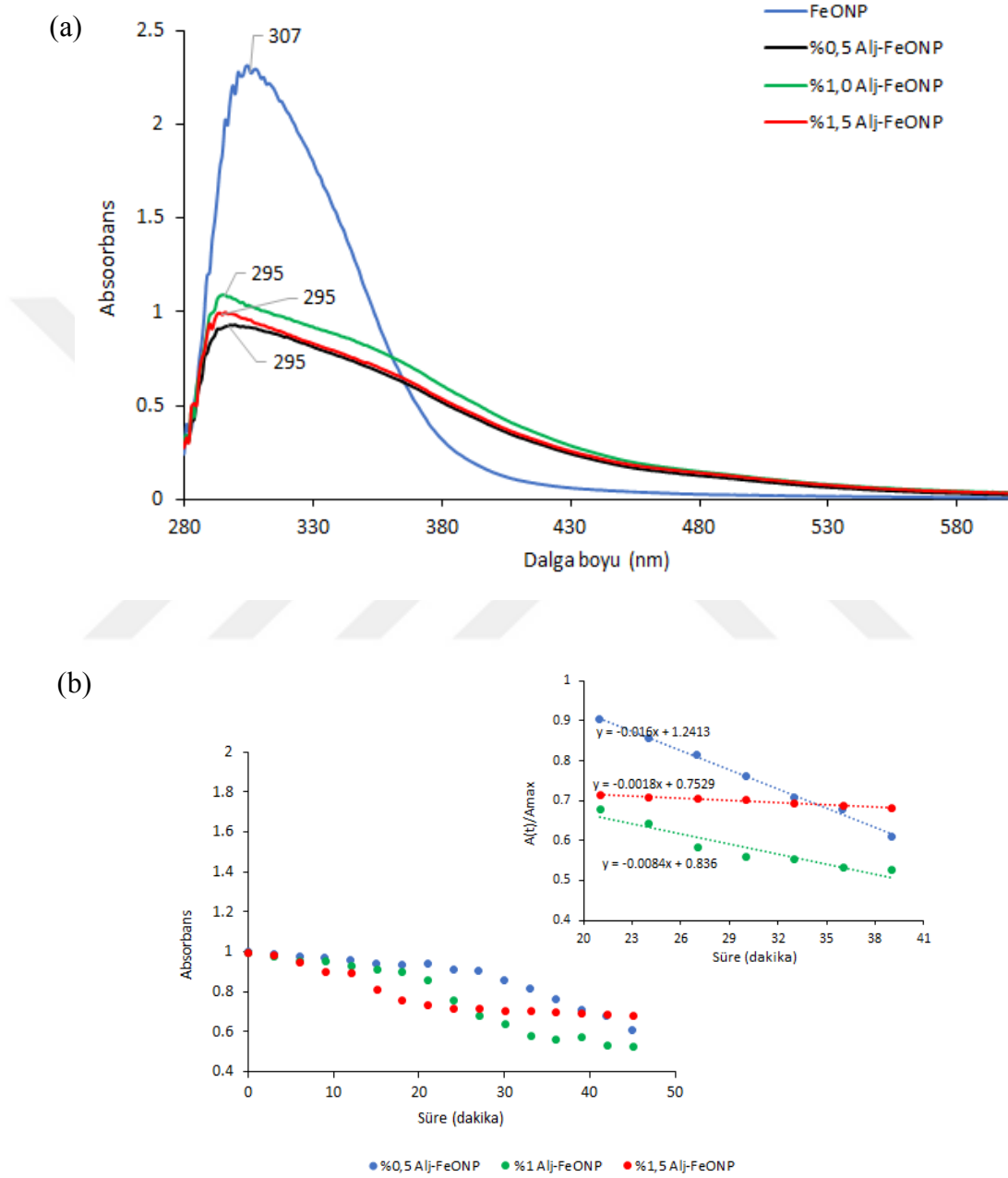


Şekil 3.6. (a) %0,5 Alj-FeONP (b) %1 Alj-FeONP (c) %1,5 Alj-FeONP çözeltilerinin UV-Vis spektrofotometre ile yapılan zamana bağlı dalga boyu taramaları.

%0,5 – 1 – 1,5 aljinat ile 1:1 (v/v) hacimsel oranda karıştırılan demir oksit nanopartiküllerinin zamana bağlı olarak maksimum dalga boyundaki pike ait absorbans değişimi UV-Vis Spektrofotometrede dalga boyu taraması ile analiz edilmiştir (Şekil 3.6 a-b-c). Absorbans değerinin zamanla azalması karışımın zamana bağlı olarak azalması karışım stabilitesinin düşük olduğu yani zamanla çökelerek faz oluşumun gözlemlenebileceğini işaret etmektedir. %1,5 Alj-FeONP karışımının stabilitesinin maksimum pikin 18. dakikadan sonra azalmamasından dolayı daha stabil olduğu tespit edilmiştir. Karışımların tespit edilen maksimum absorbans değerlerine göre (Şekil 3.7a). normalize edilen absorbans – zaman grafiği (Şekil 3.7b) çizilmiştir. Absorbans değişim hızı ($0,0018 \text{ dak.}^{-1}$) en düşük %1,5 Alj-FeONP çözeltisi için hesaplanmıştır.

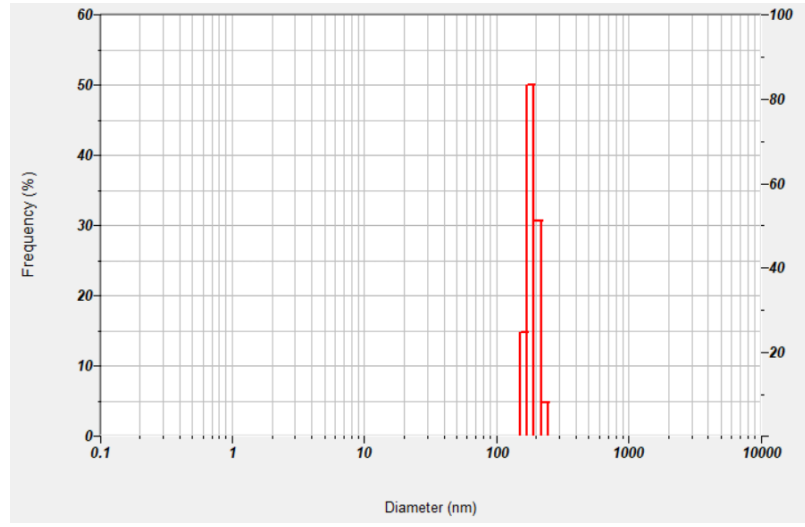
FeONP nanopartiküllerinin aljinat ile karışımı sonrasında boyutunun ($<100 \text{ nm}$) ve dağılımının (<1) stabilite açısından küçük kalması gerekmektedir. DLS ile yapılan Alj-FeONP karışımlarının hidrodinamik çap ve boyut dağılım (PI) analiz edilmiştir. %0,5 Alj oranındaki Alj-FeONP çözeltisinde ortalama boyut $188,5 \text{ nm}$ ve PI değeri 2,345 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.8a). %1 Alj oranındaki Alj-FeONP çözeltisinde ortalama boyut $80,1 \text{ nm}$ ve PI değeri 1,846 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.8b). %1,5 Alj oranındaki Alj-FeONP çözeltisinde ortalama boyut $69,9 \text{ nm}$ ve PI değeri 0,665 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.8c). En küçük boyut ve dağılım %1,5 Alj oranındaki Alj-FeONP çözeltisinde gözlemlenmiştir. Aljinat konsantrasyonun artması ile hidrodinamik çap küçülmüştür. Lowry vd. tarafından bunun açıklaması ise artan yük sebebi ile partikül etrafındaki

katmanın çekim kuvveti sebebiyle sıkılaşması sonucunda hidrodinamik çapın küçülmesidir [63].

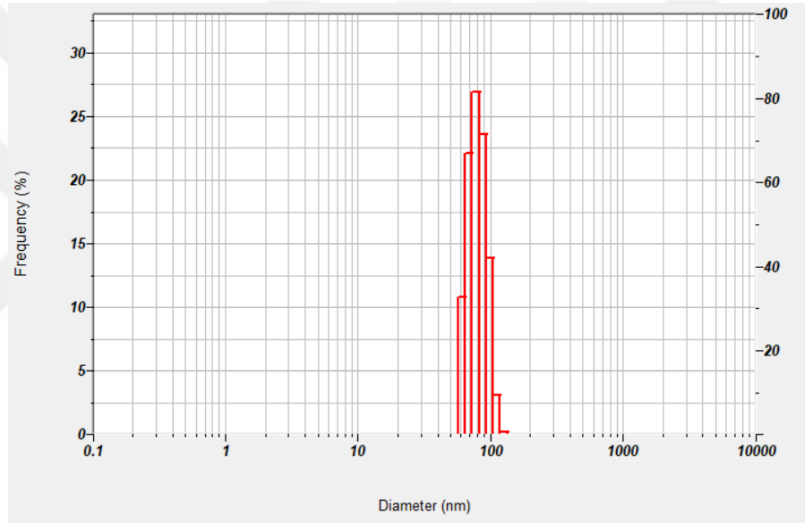


Şekil 3.7. (a) FeONP ve aljinat (%0,5 – 1 – 1,5) ile kaplı FeONP ait maksimum absorbands ve (b) farklı Alj çözeltileri ile kaplı FeONP normalize edilmiş absorbands – zaman λ_{max} değişim grafiği.

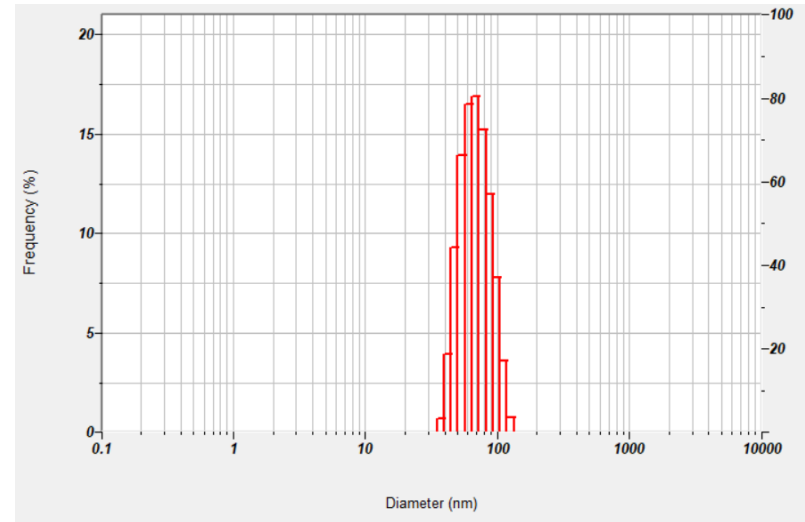
(a)



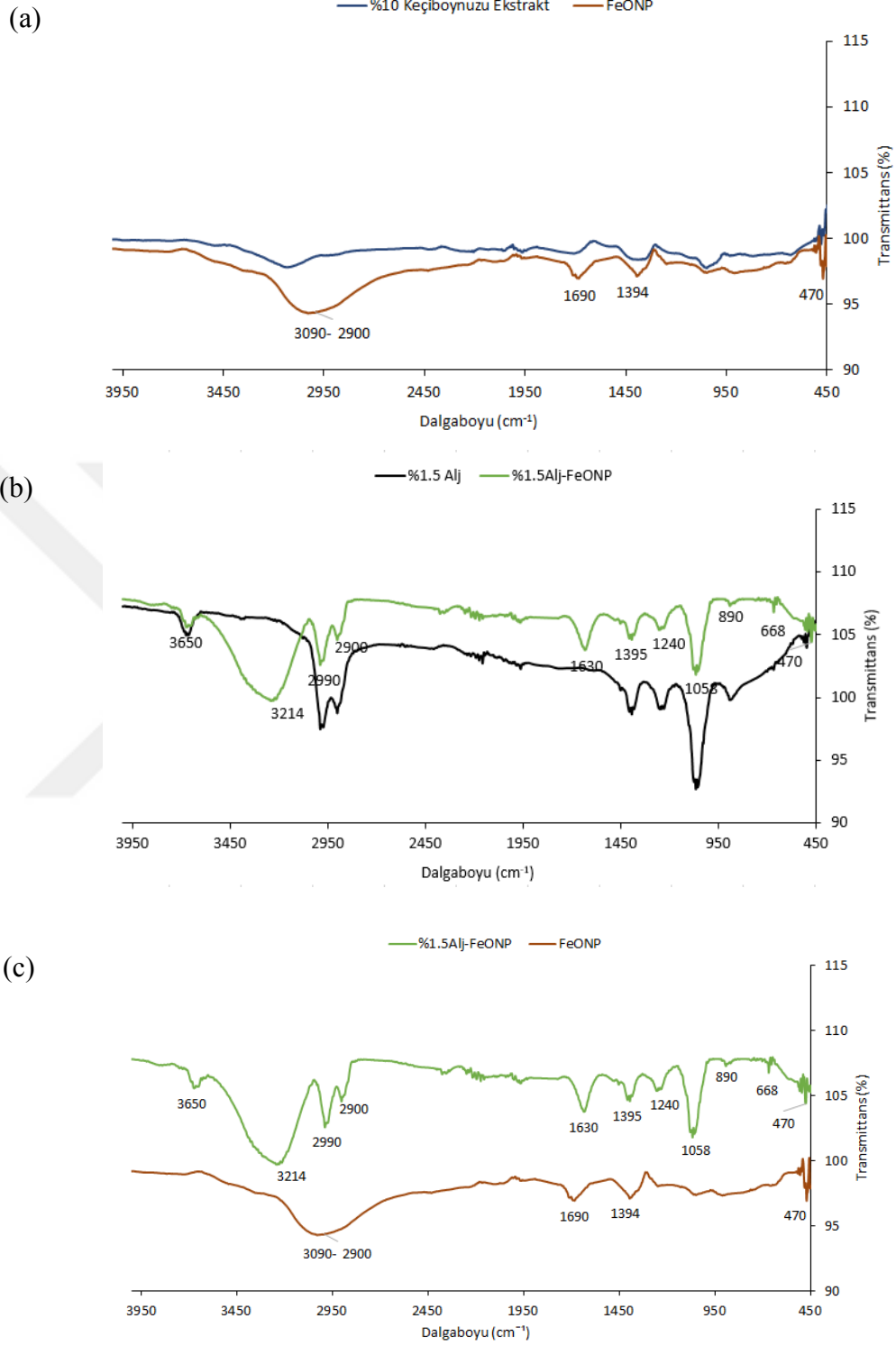
(b)



(c)



Şekil 3.8. (a) %0,5 Alj-FeONP (b) %1 Alj-FeONP (c) %1,5 Alj-FeONP çözeltilerinin boyut dağılım grafikleri

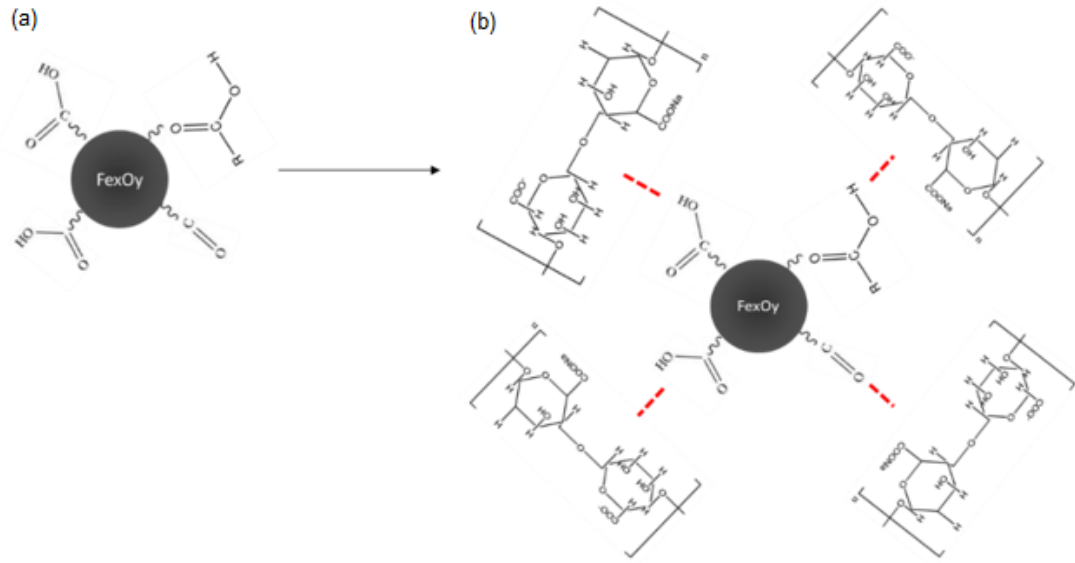


Şekil 3.9. (a) %10 Keçiboynuzu ekstraktı ve FeONP (b) %1,5 Aljinat ve %1,5 Aljinat ile kaplanmış olan FeONP (c) %1,5 Aljinat ile kaplanmış FeONP ve FeONP ait FTIR spektrumları

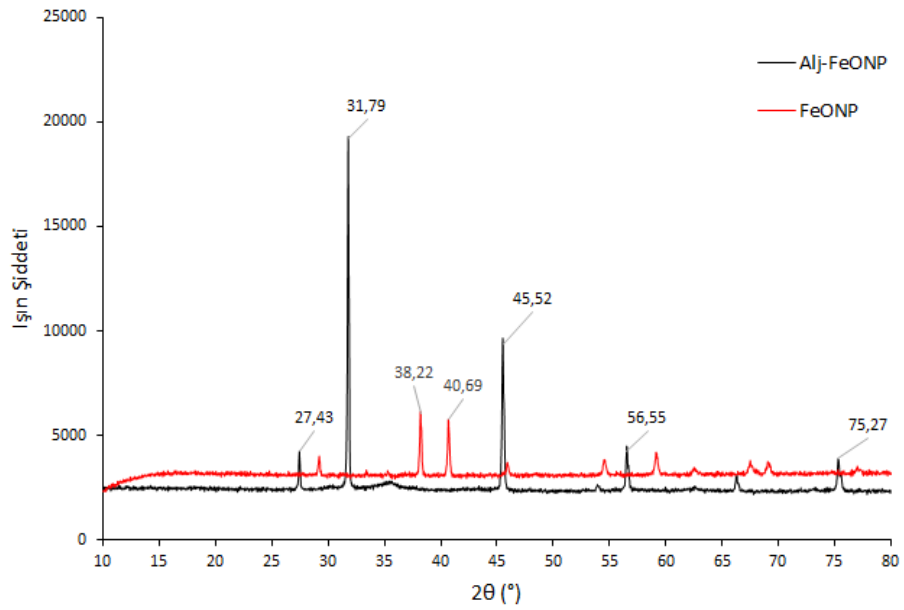
FTIR analizi ile demir oksit nanopartiküllerinin çevresinin öncelikle keçiboynuzu bitkisinden kaynaklı biyolojik maddeler ile kaplandığı (Şekil 3.9a) sonrasında ise aljinat ile kaplandığı (Şekil 3.9b) tespit edilmiştir. Şekil 3.9c’de ise demir oksit nanopartiküllerin ilk sentez sonrasındaki yüzeyinin aljinat ile kaplanması ile değişimi görülmektedir. Tablo 3.8’de sinyallerin ait olduğu kimyasal gruplar belirtilmiştir. Şekil 3.10’da ise FTIR analizine göre tespit edilen maddeler şematik olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.8. FeONP ve %1,5 Alj- FeONP ait FTIR Analizi

Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Açıklama
%1,5 Alj-FeONP	
2990 – 2900	Alifatik esneme titreşimleri [64]
3650	Bağlanmamış O–H esneme titreşimi
3214	H-bağlı OH esnemesi
1630	Alkenil C=C esnemesi
1395	Karboksilat
1240	Aril-O esnemesi (Fenolik Asit)
1058	Asimetrik C-C-O esnemesi
890	-C-O-O- esnemesi [65]
668	Maghemit (γ -Fe ₂ O ₃)
470	Hematit (α -Fe ₂ O ₃) [66]
KÇB Sentez FeONP	
2900-3090	(Manyetit) Fe ₃ O ₄ – COOH [67]
1690	Hidrojen bağı karboksilik Asit- C=O esnemesi [68]
1394	COO-Fe bağı [69]



Şekil 3.10. (a) Keçiboynuzu ekstraktı ile sentezlenen demir oksit nanopartikül ve (b) aljinat ile kaplanmış demir oksit nanopartikül şematik gösterimi.



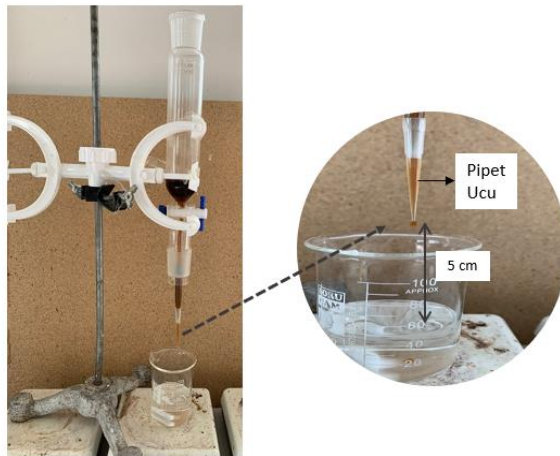
Şekil 3.11. FeONP ve Alj-FeONP ait XRD analizi.

XRD analizi ile demir oksit formlarının aljinat ile kaplanması sonucunda değiştiği görülmektedir. Aljinat ile kaplanmadan önce 38,22 ° ve 40,69 °'de alınan manyetite ait olan sinyaller kaybolmuş ve 27,43°, 31,79°, 45,52°, 56,55° ve 75,27° olan maghemite ait sinyaller oluşmuştur (Şekil 3.11) [70,71].

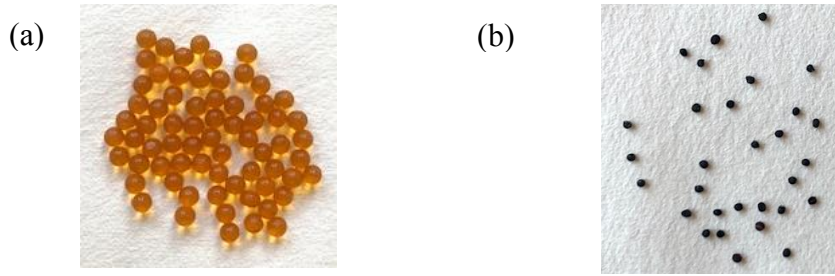
3.5. Ca-Alj-FeONP ve BIOKAP-FeONP Bilye Sentezi ve Karakterizasyonu

Ca-Alj-FeONP bilyelerinin oluşturulması için kullanılan yöntem literatürdeki çalışmalarda sıklıkla kullanılmakta olan geleneksel harici jelleşme metodudur. Aljinat çözeltisi jelleşme oluşması için Ca^{+2} iyonlarının bulunduğu çözeltiye eklenir. Aljinattaki gulunorik asitte bulunan karboksil grupları hızlı bir şekilde Ca^{+2} iyonları ile reaksiyona girerek hidrojel oluşturur. Ca^{+2} iyon kaynağı olarak ise CaCl_2 çözeltisi seçilmiştir. Jelleşme için kalsiyum klorür çözeltisindeki çapraz bağlanmanın diğer çözeltilere (kalsiyum glukonat, kalsiyum nitrat, kalsiyum propiyonat) göre daha iyi olduğu belirtilmektedir. 20°C 'de en yüksek çözünürlüğe sahip olan kalsiyum klorür (75 g/100 mL) çözeltisidir ve Ca^{+2} konsantrasyonu ile jelleşme hızı doğru orantılıdır.

Bu çalışmada da Alj-FeONP çözeltisi cam ayırma hunisi içine konulmuştur. 5 cm yükseklikten 1 damla/s hızında 0,5 mm çapındaki pipet ucundan damla damla kalsiyum klorür (CaCl_2) çözeltisine eklenmiştir (Şekil 3.12). Alj-FeONP ve CaCl_2 çözeltileri 1:1 (v/v) hacimsel oranda karıştırılmıştır. Bilyeler %2 (w/v) CaCl_2 çözeltisi içinde 600 rpm hızda 5 saat karıştırılmış ve çözeltiden ayrılan Ca-Alj-FeONP bilyeleri 3 defa ultra saf su ile yıkandıktan sonra 24 saat saf su içinde bekletilerek fazla polimerden arındırılmıştır. Bilyeler kurutma kağıdında 24 saat süre ile açık havada oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur. Şekil 4'te bilye sentezinin düzeneği görülmektedir. Şekil 3.13'te ise yeni sentez ıslak ve kuru bilyeler görülmektedir.



Şekil 3.12. Ca-Alj-FeONP bilye sentezinin deneysel düzeneği



Şekil 3.13. (a) Islak ve (b) kuru haldeki Ca-Alj-FeONP bilyeleri

3.5.1. Alj-FeONP Çözeltisinin Damlatılmasında Kullanılan Pipet Ucunun Seçilmesi

Alj-FeONP çözeltisinin CaCl_2 çözeltisine damlatmak için 3 farklı tipteki otomatik pipet ucu (şeffaf 1250 μl - mavi 1000 μl - sarı 200 μl) test edilmiştir. Islak bilyelerin boyutları iPhone XR telefon kamerası ile cetvel ölçeğinde (mm) çekilerek sonrasında ImageJ programında ölçülerek karşılaştırılmıştır. Şeffaf ve mavi tipteki pipet uçları ile oluşturulan ıslak bilyelerin ortalama çapları sırasıyla $936 \pm 55 \mu\text{m}$ ve $788 \pm 42 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Sarı tipteki pipet ucu kullanılarak elde edilen bilyelerin ortalama çapı ise $417 \pm 18 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Aljinatin viskoz yapısından dolayı bilye oluşumu mavi ve sarı pipette çok yavaş olduğu için şeffaf tipteki pipet seçilmiştir.

3.5.2. Alj-FeONP ve CaCl_2 Çözeltilerinin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

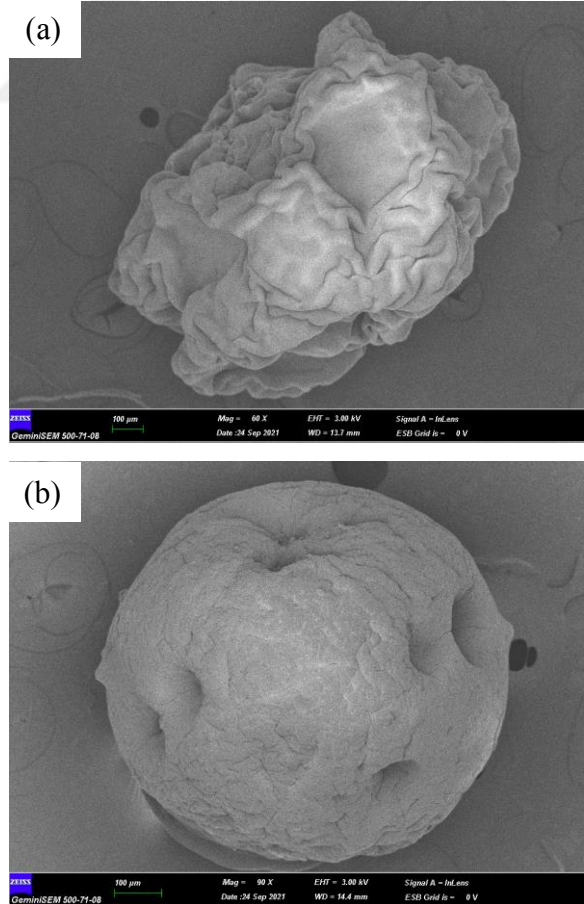
Bilye sentezinde Alj-FeONP çözeltisi (%2 ve %3) ve CaCl_2 (%1- %2- %3) çözeltisi farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak 1:1 (v/v) hacimsel olarak karıştırılmıştır (Tablo 3.9). En düşük ıslak bilye boyutu $899 \pm 15 \mu\text{m}$ olup, %2 Alj-FeONP ve %2 CaCl_2 çözeltileri ile elde edilmiştir.

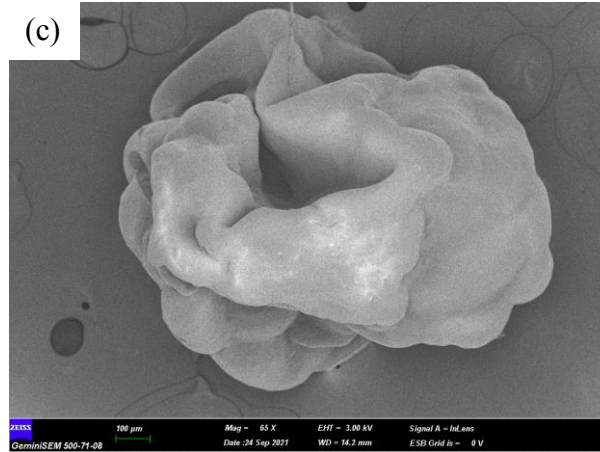
Tablo 3.9. Farklı Alj-FeONP ve CaCl_2 Çözelti Konsantrasyonlarında Sentezlenen Bilyelerin Boyutları

Aljinat (%)	CaCl_2 (%)	Çap (μm)
3	1	1155 ± 15
3	2	1091 ± 8
3	3	1003 ± 26
2	1	977 ± 18
2	2	899 ± 15
2	3	967 ± 21

3.5.3. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Kurutma Sıcaklığının Belirlenmesi

Bilyelerin kurutulması esnasında boyutlarının önemli ölçüde küçülmesi ve şekillerinin değişmesi beklenmektedir. Kurutma tipine göre bilyelerin şekilleri yassı, elipsoit, küresel ya da içi oyuk olabilmektedir. Bu çalışmada oda sıcaklığında ($+22 \pm 2$ °C), buzdolabı sıcaklığında ($+4$ °C) ve dondurucu sıcaklığında (-20 °C) bilyeler kurutulmuştur. Kurutma sıcaklığının şekil ve yapı üzerindeki etkisi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak gözlemlenmiştir (Şekil 3.14). Kurutma sıcaklığının ve ortamının yüksek oranda bilyelerin şekline olan etkisi görülmüştür. Oda sıcaklığında yavaş yavaş kuruyan bilyelerin şekilleri küresel olarak kalmıştır (Şekil 3.14b). Buzdolabında ve dondurucudaki bilyeler büzülerek şekilsiz bir hal almıştır (Şekil 3.14a-c). Büzüşmelerinin sebebi ise iç kısımdaki suyun donması sonucu moleküllerin hareketine bağlı olarak şekil bozukluğu oluşmuştur. Hava ile kuruyan bilyelerdeki suyun bilyeden çıkışı daha yavaş olduğu için bilye küreselliği korunmuştur [72,73].



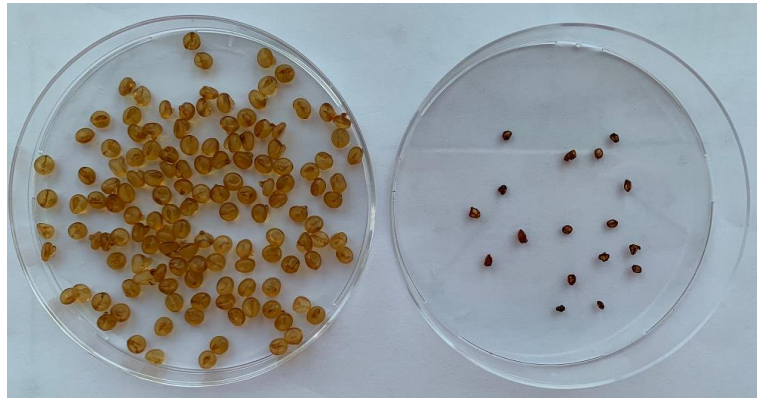


Şekil 3.14. (a) Buzdolabı sıcaklığında ($+4\text{ }^{\circ}\text{C}$), (b) oda sıcaklığında ($+22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve (c) dondurucu sıcaklığında ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) kurutulmuş olan Ca-Alj-FeONP bilyelerin FESEM görüntüleri

3.5.4. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Optimizasyonu Sırasında Karşılaşılan Problemler

Ca-Alj-FeONP bilyelerinin sentez çalışmaları esnasında karşılaşılan problemler aşağıdaki şekillerde görülmektedir (Şekil 3.15). Sentez esnasında bilyelerin kuyruklu elde edilmesi ve kurutuldukları zaman içe çökük bir hal alması gibi bazı problemler literatür araştırması yapılarak elde edilen bilgiler sonucunda yapılan birçok deneme sonucunda çözüm getirilmiştir.

(a)



(b)



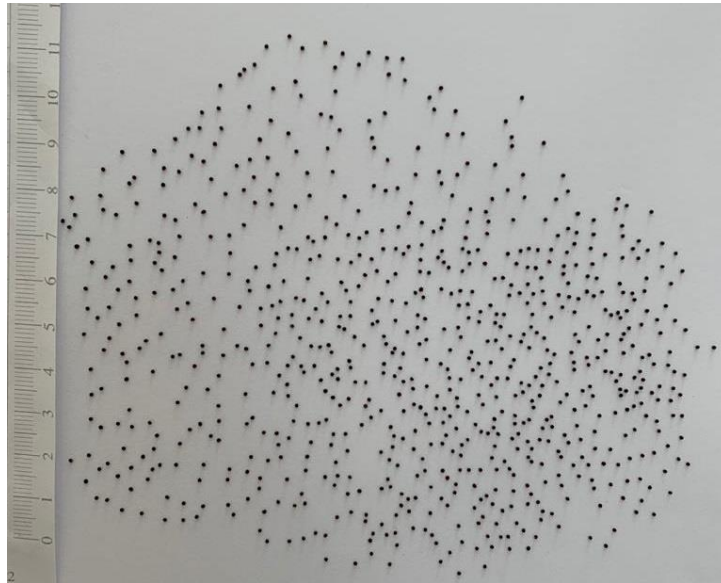
(c)



Şekil 3.15. (a) Alj-FeONP çözeltisinin damlatılmasında geniş çaplı pipet kullanımı sonrasında oluşan kuyruklu bilyelerin ıslak ve kuru hali, (b) kuyruklu bilyelerin CaCl_2 çözeltisinde düşük hızda karıştırılarak bekletildikten sonraki görüntüleri ve (c) vakum pompası kullanılarak kurutulan bilyelerin görüntüleri

3.5.5. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Boyut Hesaplaması

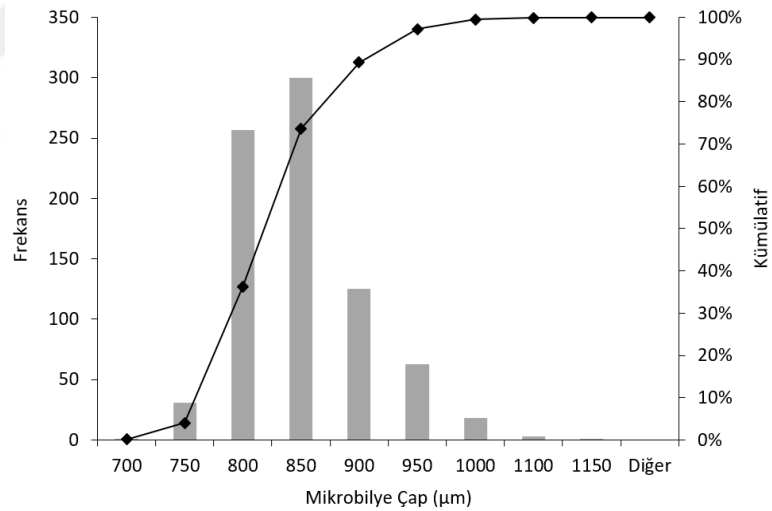
Bilyelerin boyutlarının belirlenmesi için 800 adet kuru bilye cetvel ölçesinde (mm) iPhone XR telefon kamerası ile cetvel ölçeğinde (mm) çekilerek (Şekil 3.16) sonrasında ImageJ programında boyutları hesaplanmıştır (Tablo 3.10). MS Excel programında ise normal dağılım histogramı (Şekil 3.17) çizilmiştir. Kurumuş bilyelerin boyutu ortalama $831 \pm 55 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.16. Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin iPhone XR telefon kamerası ile çekilmiş Görüntüsü

Tablo 3.10. Ca-Alj-FeONP Kuru Bilyelerin Boyut Dağılımı

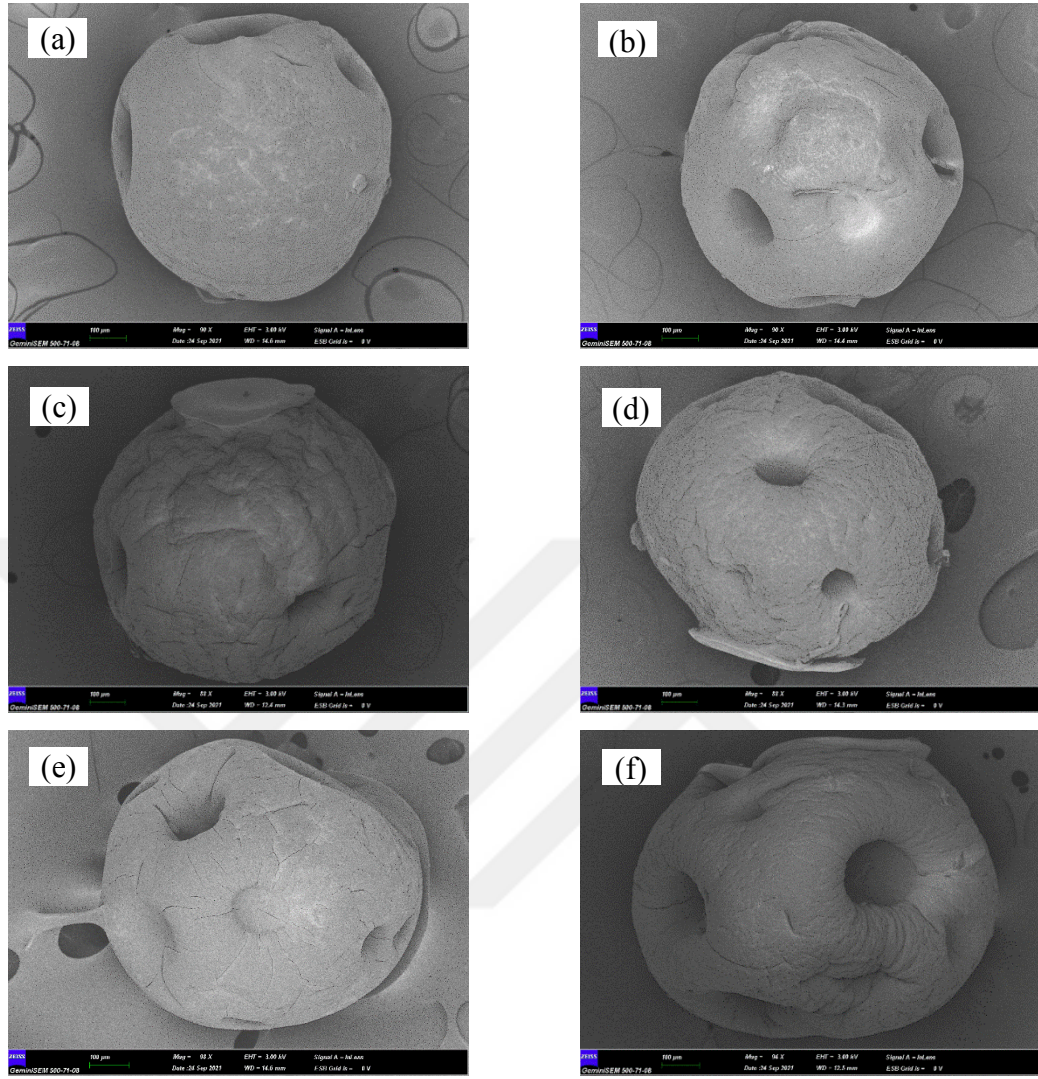
Bilye (μm)	Frekans	Kümülatif (%)
700	1	0,13
750	31	4,01
800	257	36,17
850	300	73,72
900	125	89,36
950	63	97,25
1000	18	99,50
1100	3	99,87
1150	1	100,00
Diğer	0	100,00



Şekil 3.17. Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin boyut dağılım histogramı

3.5.6. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Yoğunluk Hesaplaması

FESEM cihazı ile bilye şekilleri küresel olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.18). Yoğunluk hesaplaması için bilyelerin tek olarak önce iPhone XR telefon kamerası ile cetvel ölçeğinde (mm) fotoğrafı çekilmiş ve sonrasında ImageJ programında boyutları hesaplanmıştır. Ağırlıkları ise dijital terazi (Shimadzu ATX-224) kullanılarak ölçülmüştür. Yoğunluk hesaplama sonuçları Tablo 3.11’de verilmiştir. Bilyelerin yoğunluğu ortalama $0,181 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır.



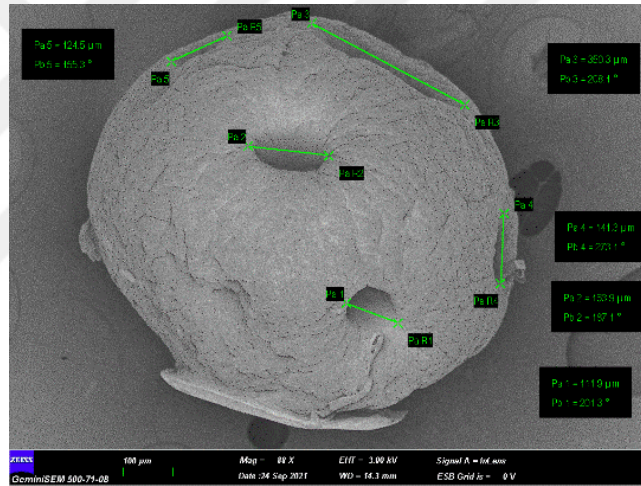
Şekil 3.18. Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin küresel formdaki FESEM görüntüleri

Tablo 3.11. Ca-Alj-FeONP Kuru Bilyelerin Yoğunluk Hesaplaması

Ağırlık (g)	Çap (cm)	Hacim (cm ³)	Yoğunluk (g/cm ³)
0,00043	0,0866	0,002712	0,159
0,00040	0,0759	0,001826	0,219
0,00040	0,0783	0,002004	0,200
0,00042	0,0835	0,002431	0,173
0,00044	0,0849	0,003569	0,172
0,00042	0,0846	0,002529	0,166

3.5.7. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Yüzeydeki Gözeneklerin Çaplarının Hesaplanması

Kalsiyum klorür ve Alj-FeONP çözeltileri 1:1 (v/v) hacimsel oranda karıştırıldığı zaman oluşan bilyelerde gözenekler olduğu FESEM analizi ile belirlenmiştir (Şekil 3.19). Literatürdeki sentezlenen kalsiyum aljinat bilyelerinde bazı araştırmacılar farklı şekillerde birbiriyle bağlantılı makro gözenekler ($>100 \mu\text{m}$) [74] ya da birbirine bağlantılı olmayan %1 CaCl_2 çözeltisinde $5 - 10 \mu\text{m}$ ve %5 CaCl_2 çözeltisinde $0,75 - 1,75 \mu\text{m}$ boyuttaki gözenekler [75] elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise elde edilen bilyelerdeki gözenekler birbirine bağlantılı olmayan yapıda olup ortalama $212 \pm 63 \mu\text{m}$ (Tablo 3.12) boyuttaki makro gözenekler [76] olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.19. Ca-Alj-FeONP bilyesinin gözeneklerinin FESEM görüntüsü

Tablo 3.12. Ca-Alj-FeONP Kuru Bilyelerin Gözenek Boyut Hesaplaması

No	Gözenek Boyutu (μm)	No	Gözenek Boyutu (μm)
1	222	14	185
2	200	15	186
3	261	16	206
4	202	17	287
5	341	18	259

6	255	19	153
7	310	20	197
8	124	21	179
9	350	22	166
10	141	23	253
11	163	24	146
12	111	25	196
13	214		

Ortalama 212

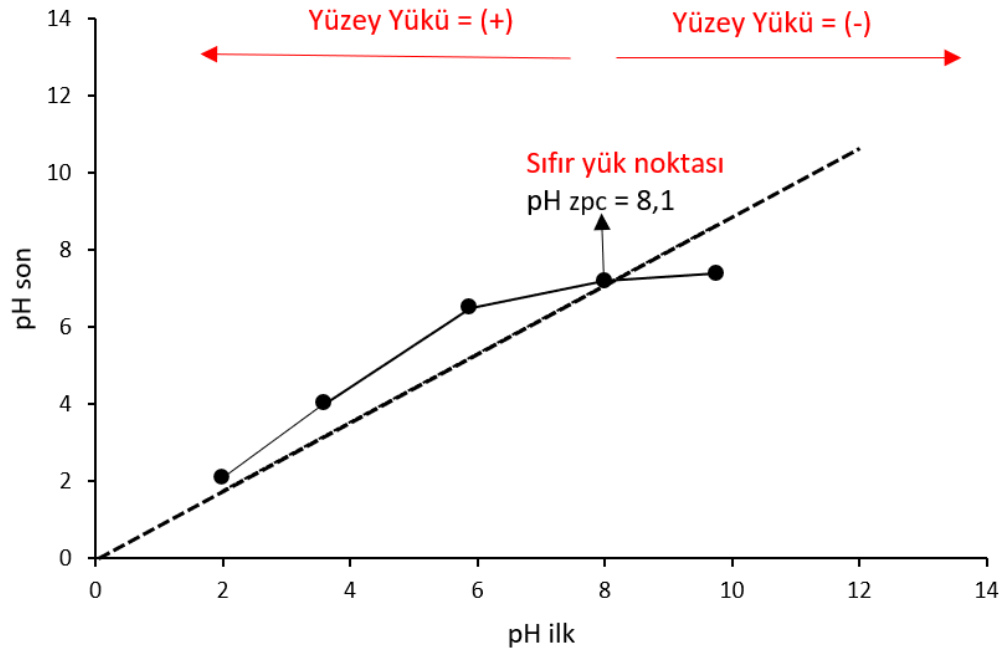
Sapma 63

3.5.8. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Yüzey Yükünün Belirlenmesi

Bilyelerin yüzey yükünün değiştiği pH noktasının (pH_{zpc}) tespiti için “Drift Metodu” kullanılmıştır. 0,1 g Ca-Alj-FeONP bilye beherlere eklenerek 24 saat boyunca 300 rpm’de karıştırılmış ve son pH değerleri ölçülmüştür (Tablo 3.13). Son pH değerinin (Y) eksen ve ilk pH değeri (X) grafiği çizilerek başlangıç 0 noktasından çizilen doğrunun grafiği kestiği nokta yüzeydeki sıfır değerlikli pH noktası olarak belirlenmiştir (Şekil 3.20). Sıfır yük noktası 8,1 olarak belirlenmiştir. pH değerinin 8,1 ‘den yüksek olan çözeltilerde yüzey yükü negatif, pH değerinin 8,1’den düşük olan çözeltilerde yüzey yükü pozitif olacaktır [77].

Tablo 3.13. NaCl çözeltilerinin ilk ve son pH değerleri

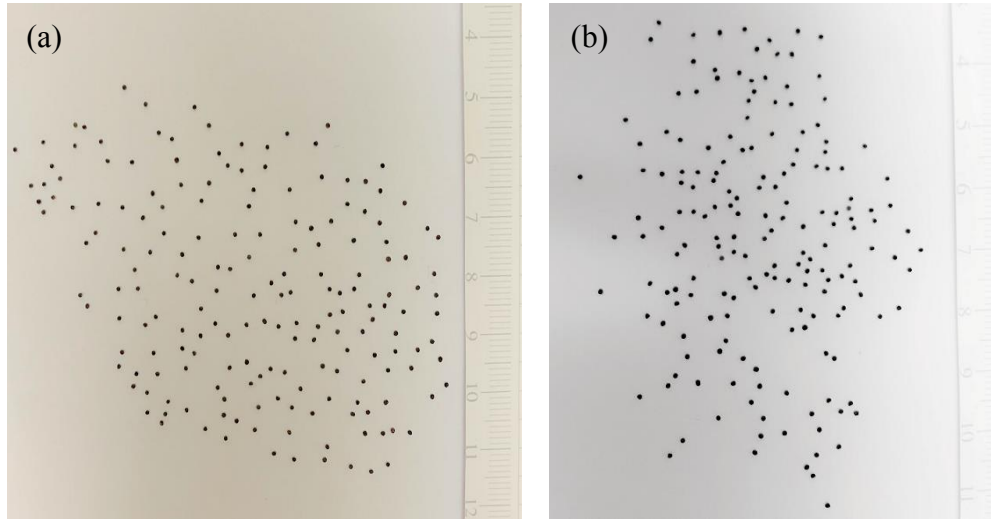
pH_{ilk}	pH_{son}
1,99	2,1
3,6	4,02
5,88	6,5
8	7,2
9,76	7,4



Şekil 3.20. Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin sıfır yük noktasının gösterimi

3.5.9. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Su Tutma Oranın Belirlenmesi

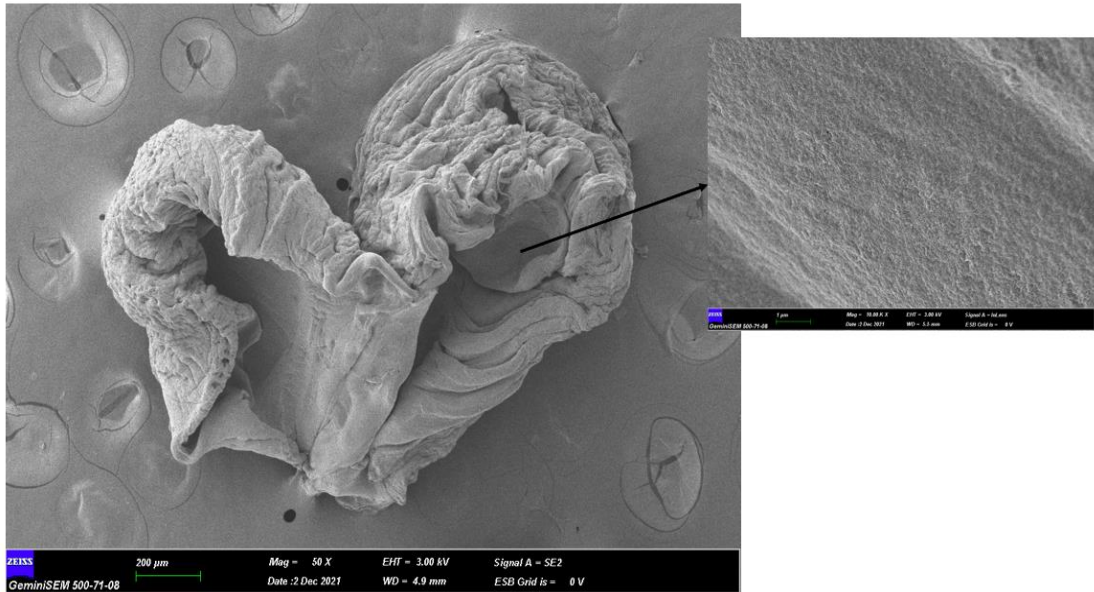
Bilyelerin şişme davranışlarını belirlemek için şişme (su absorpsiyon) kapasiteleri hesaplanmıştır. Bilyelerin kuru ağırlığı $825 \pm 70 \mu\text{g}$, ıslak ağırlığı ise $1121 \pm 70 \mu\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bilyelerin görsel olarak büyüklükleri arasında fark görülmemiştir (Şekil 3.21). Şişme değeri %36 olarak bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında düşük bir değerdir [78,79]. Bu da Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüksek oranda çapraz bağlı ve rijit bir yapıya sahip olduğunu ve bu yapının da su absorpsiyonunu nispeten güçleştirdiğini göstermektedir [80].



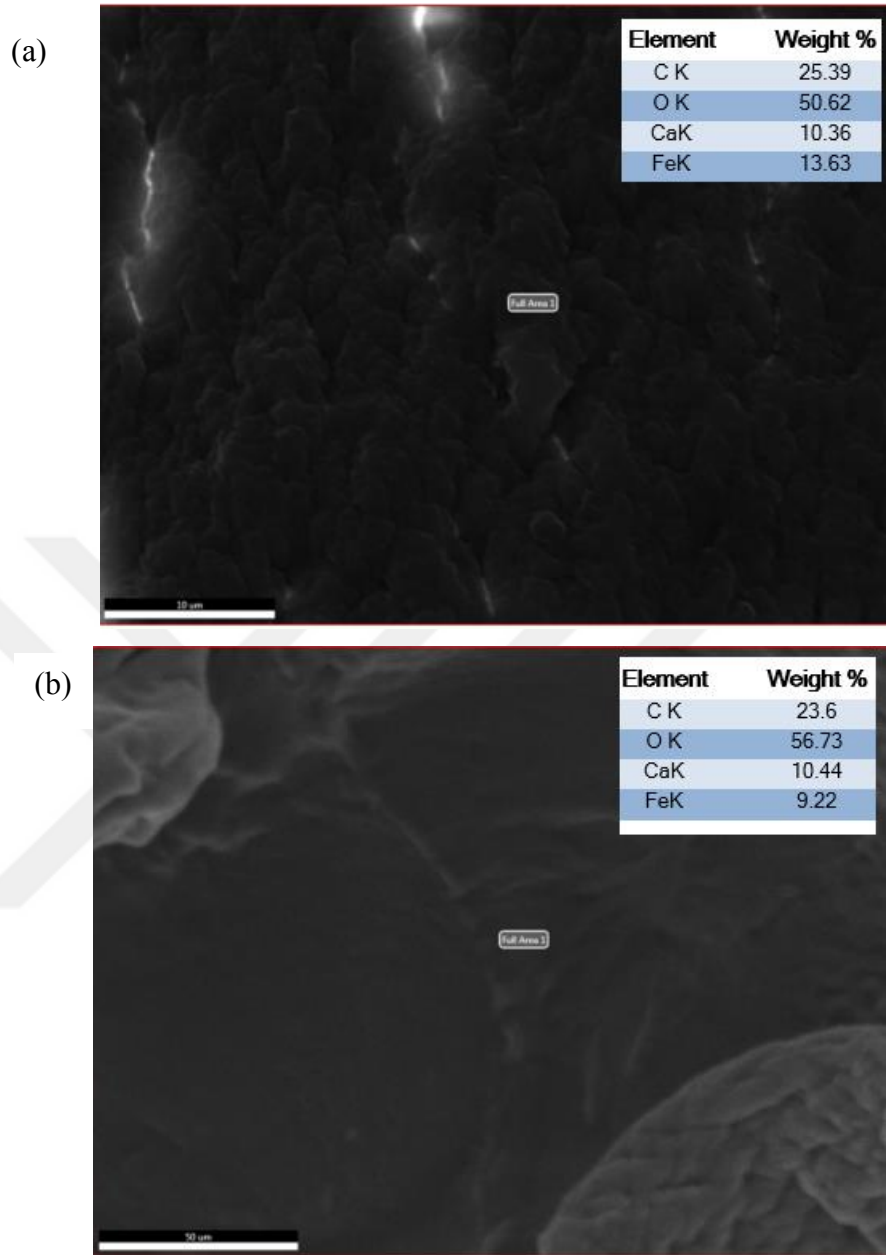
Şekil 3.21. Ca-Alj-FeONP bilyelerinin (a) kuru ve (b) ıslak görüntüsü

3.5.10. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Demir Analizi

Kuru Ca-Alj-FeONP bilyelerindeki demir oranının tespiti için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Yüzey ve kesitten alınan örnekler ile bilyelerdeki demir oranı bulunmuştur. Şekil 3.22' kesit ve yüzeyden analiz yapılan bilye gösterilmiştir. Bilye kurutulmadan önce kesilerek bölünmüştür. Kuru bilyenin yüzeyindeki ve iç kesitindeki demir oranı sırasıyla %13,6 ve %9,2 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.22. İkiye ayrılmış olan Ca-Alj-FeONP kuru bilye FESEM görüntüsü

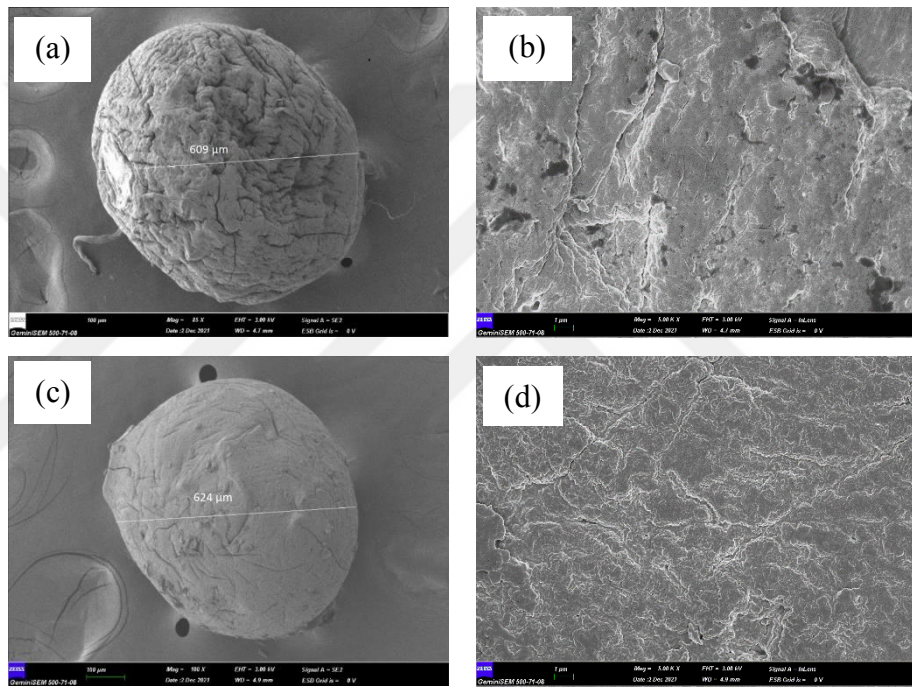


Şekil 3.23. Kuru Ca-Alj-FeONP bilyesinin (a) dış yüzeyindeki ve (b) iç yüzeyindeki element analizi

3.5.11. Ca-Alj-FeONP Bilyelerinin Kitosan ile Kaplanması

Bu çalışmada Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzeyinin kaplanarak modifiye edilmesi için hidrofilik özellikteki polimer olan kitosan seçilmiştir. Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzeyindeki kaplama sonucu oluşan değişimler FESEM ve atomik yüzey mikroskobu (AFM) analizleri ile görüntülenmiştir. AFM incelenmesi ile yüzeyin fiziksel özelliği ve topografisi yüksek çözünürlükte iki ve üç boyutlu görüntülenebilmektedir. FESEM EDX elementel içerik tespit edilmiş ve görüntülenmiştir.

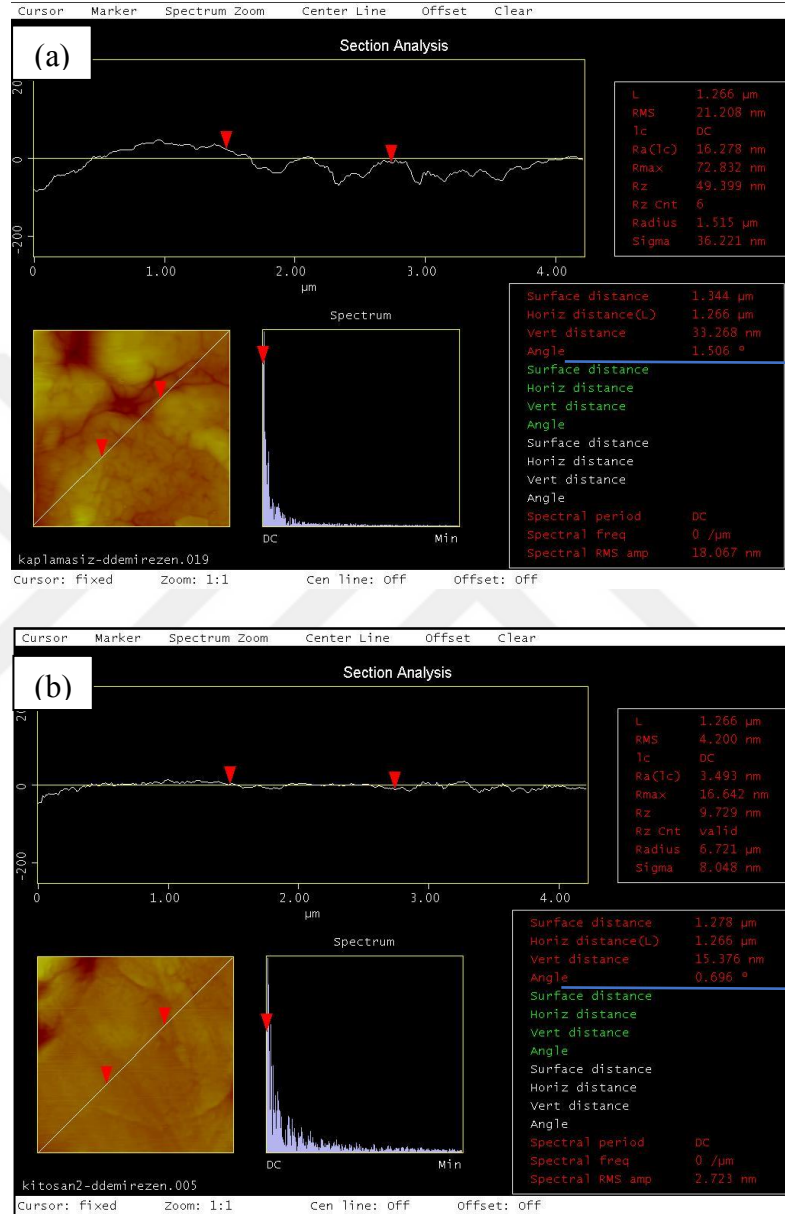
Kitosan çözeltisi (%2 (m/v)) 2 gram kitosan tozunun 100 mL saf su ve 1 mL asetik asit içinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Çözelti ısıtıcıli manyetik karıştırıcıda tamamen çözünüp berrak bir renk olana kadar karıştırılmıştır. Kaplama işlemi ise Teixeira vd. [81] tarafından uygulanan metot ile yapılmıştır. Kitosan çözeltisinin pH 5,2'ye ayarlanması NaOH ile yapılmış ve Ca-Alj-FeONP bilyeleri kitosan çözeltisinde 3 saat 300 rpm' de karıştırılmıştır. Kitosan çözeltisinden ayrılan bilyeler 24 saat hava ile temas ettirilerek kurutulmuşlardır.



Şekil 3.24. (a) 609 µm boyutundaki kaplamasız kuru Ca-Alj-FeONP bilyenin küresel şekildeki görüntüsü, (b) kaplamasız kuru Ca-Alj-FeONP bilyenin yüzey görüntüsü, (c) 624 µm boyutundaki %2 Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyenin küresel şekildeki görüntüsü, (d) %2 Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyenin yüzey görüntüsü.

Kurutulmuş Ca-Alj-FeONP bilyelerinin kaplamasız ve kitosan kaplı FESEM görüntüleri Şekil 3.24' te görülmektedir. FESEM görüntülerinde kaplamasız haldeki Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzeyi pürüzlü (Şekil 3.24a) iken yüzeyin kaplanması ile daha pürüzsüz (Şekil 3.24c) bir hale geldiği görülmüştür. AFM görüntüleri de bunu desteklemektedir. Kesit analizinde yüzeydeki çukur ve düz alanlar görülmektedir (Şekil 3.25). Bilyelerin yüzeyinde belirlenen iki nokta arasındaki düşey mesafe kaplamasız olan bilye için 33 nm (Şekil 3.25a) ve kitosan kaplı bilye için 15 nm (Şekil 3.25b) olarak tespit edilmiştir. Bilye

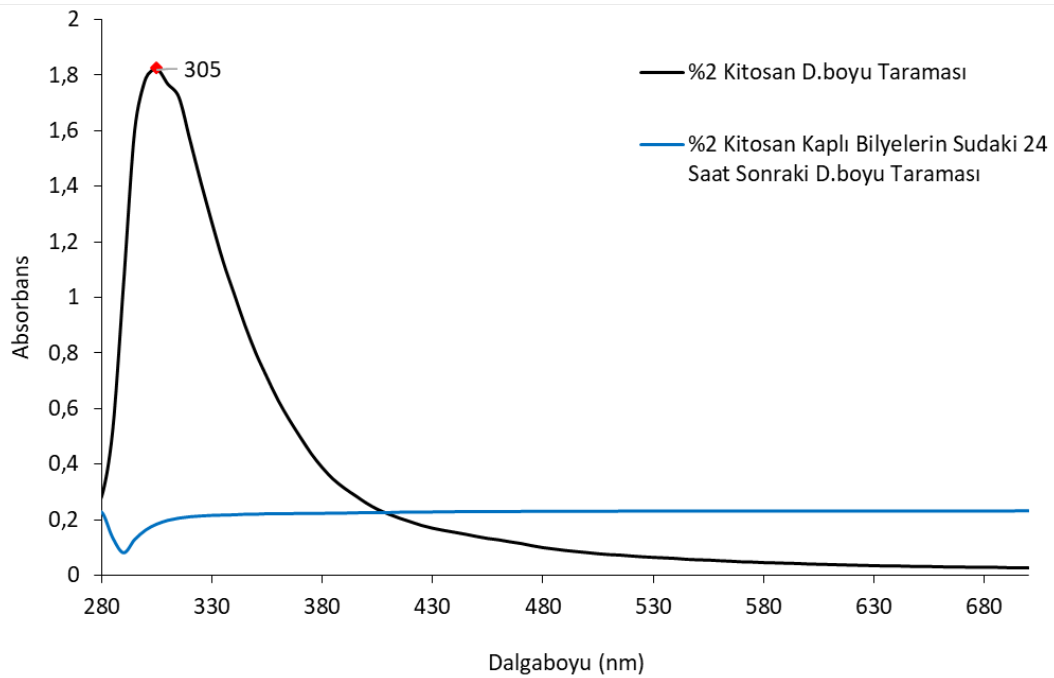
yüzeylerinin pürüzlülük oranları sırasıyla kaplamasızda %11 ve kitosan kaplamalıda %5 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.25. (a) Kaplamasız Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzey kesiti (b) %2 Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzey kesiti

Yüzeyi kitosan ile kaplı Ca-Alj-FeONP bilyelerin dış yüzeyindeki demir oranının tespiti için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Kitosan kaplı bilyenin yüzeyindeki demir oranı sırasıyla %10,82 olarak tespit edilmiştir. Kitosan kaplı bilyelerin hidroklorik asit içinde bekletildikten sonra sıfır değerlik yük pH değeri 5,6 olarak hesaplanmıştır. UV-Vis spektrofotometresinde (Hach DR 6000) %2 kitosan çözeltisinin dalga boyu taraması

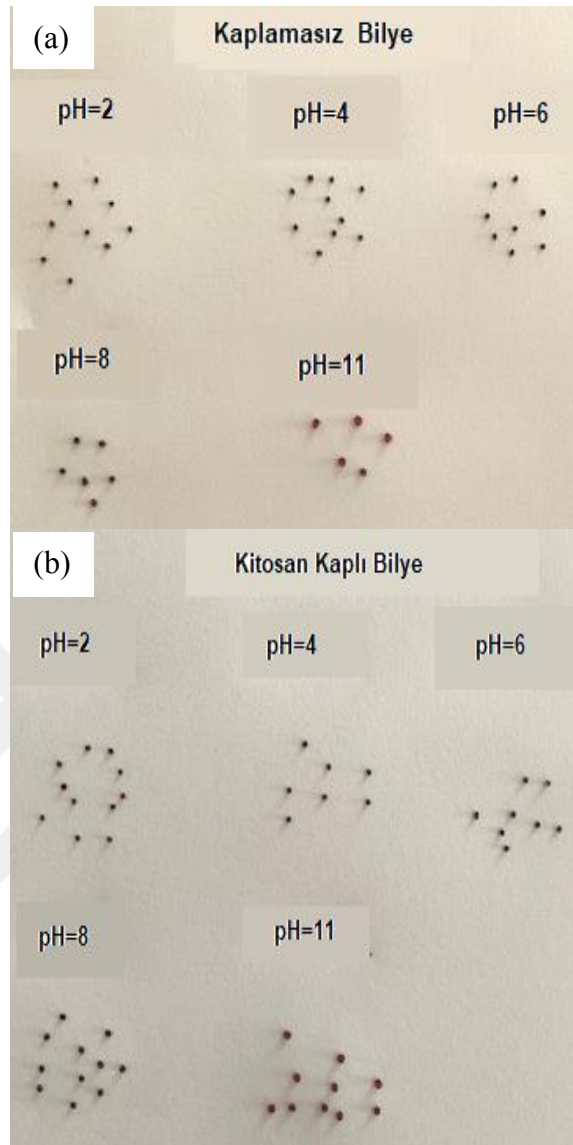
yapılmıştır. Kitosan için 305 nm’de maksimum absorbans tespit edilmiştir. Bilyelerin farklı pH (2-4-6-8-11) değerlerinde bulunduğu su örneklerinden 24 saat sonrasında süpernatant kısımdan alınan suyun dalga boyu taraması yapılmıştır ve 305 nm’de herhangi bir pik oluşmamıştır. Suya geçen kaplama maddesinin var yok analizi sonucunda bilyelerden koparak suya polimer geçişi olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.26. Kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP kuru bilyelerinin 24 saat içinde bulunduğu saf suyun UV – Vis spektrofotometre ile dalga boyu taraması

3.5.12. Kitosan Kaplı Bilyelerin Farklı pH Değerlerindeki Suyun İçindeki Boyut Analizi

İleriki aşamada kirletici gideriminde farklı pH değerlerinde çalışma yapılacağı için bilyeler 72 saat süre ile pH 2 – 4 – 6 – 8 – 11 değerliğindeki suda bekletilerek boyut analizi yapılmıştır. pH değerlerinin ayarlanmasında 2 M HCl ve 4 M NaOH kullanılmıştır. 72 saat sonrasında bilyelerin öncelikle tüm pH değerlerinde formu bozulup jelleşme olmamıştır. Bu da sıkı bir yapıda olduklarının göstergesidir.



Şekil 3.27. (a) Kaplamasız ve (b) %2 kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyelerinin farklı pH değerlerindeki (2-4-6-8-11) suda 72 saat bekletildikten sonraki görüntüsü.

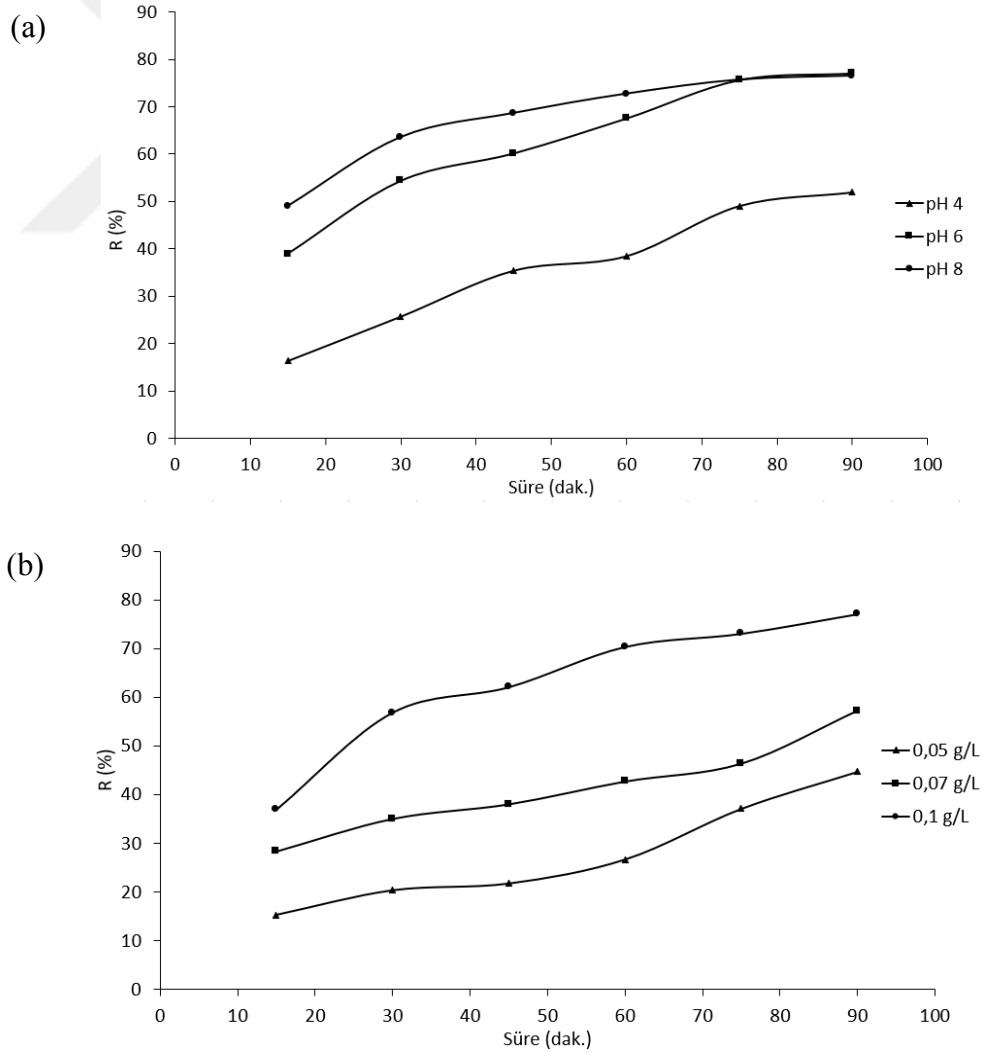
Ortalama boyutu başlangıçta $266 \pm 54 \mu\text{m}$ olan kaplamasız bilyeler pH 2 – 4 – 6 değerindeki suyun içinde ortalama %10 oranında küçülmüşlerdir. pH 8 ve 11 değerlerinde ortalama %22 oranında şişmişlerdir (Şekil 3.27a). Ortalama boyutu başlangıçta 256 ± 24 olan kitosan kaplı bilyeler pH 2 – 4 – 6 değerindeki suyun içinde ortalama %12 küçülmüşlerdir. pH 8 ve 11 değerlerinde ortalama %16 oranında şişmişlerdir (Şekil 3.27b). Bilyelerin büzüşme ve şişmesinde yerleştirildiği çözeltinin pH'ının etkisi olduğu benzer çalışmalarda da görülmüştür [82]. Bilyelerin şişerek büyümesinin sebebi genellikle hidrofilik grupların hidrasyonundan dolayı polimer ağının gevşemesiyle

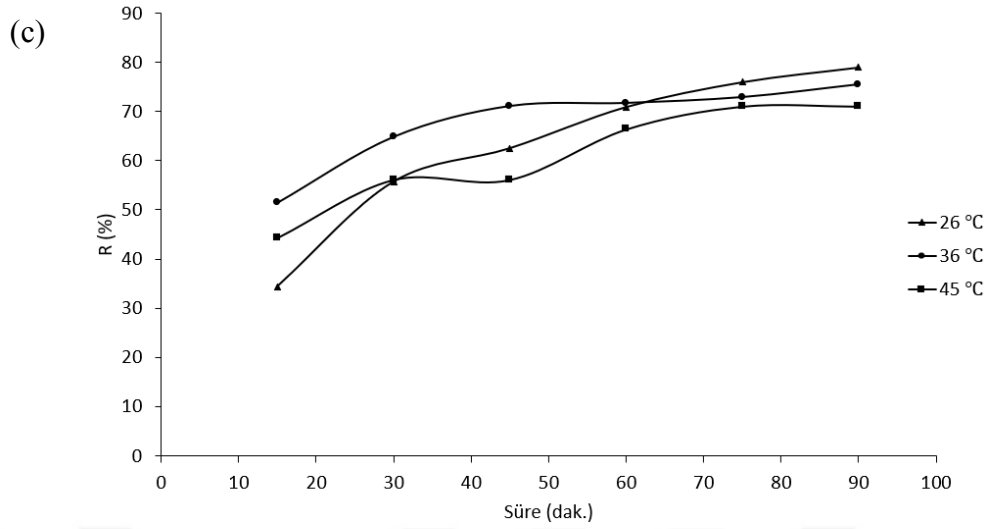
olduğu belirtilmiştir [83]. Asidik ortamda ise H^+ ve Ca^{+2} iyon değişimine bağlı olarak aljinik asit oluşumu ile büzüşme olabildiği belirtilmiştir [84].

3.6. CPC ve SDS Yüzey Aktif Maddelerinin Giderim Verimi

Katyonik CPC ve anyonik SDS ve yüzey aktif maddelerinin farklı pH (4 – 6 – 8), doz (5 – 7 – 10 g/L), başlangıç sıcaklık (26 – 36 – 45 °C) parametrelerinde giderim verimi çalışılmıştır. 50 mL sulu çözeltide 10 mg/L başlangıç yüzey aktif madde konsantrasyonunda 90 dakika sürede deneysel çalışma yapılmıştır. 15 dakika ara ile numune alınmıştır.

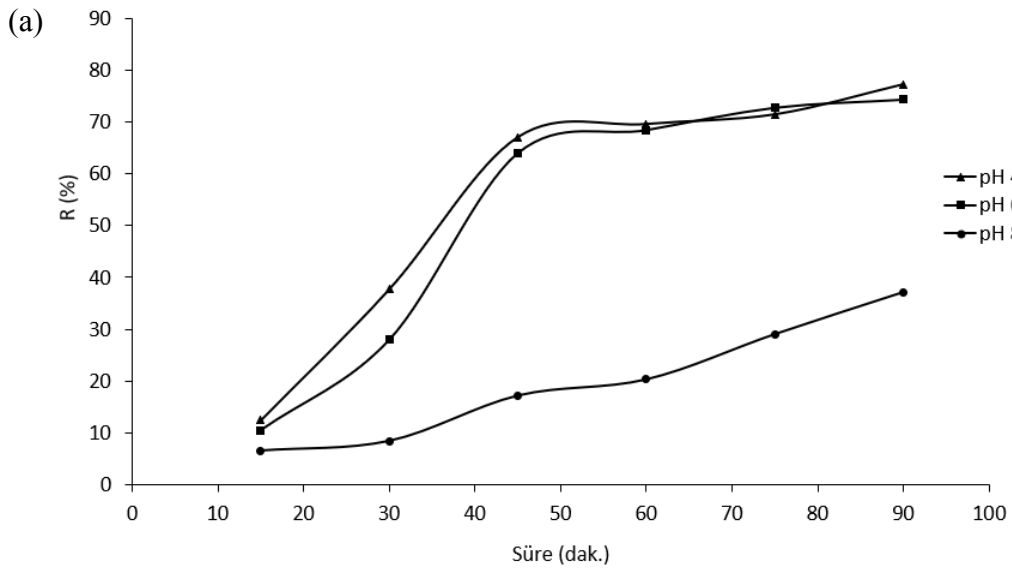
CPC yüzey aktif maddesi için en yüksek %79 giderim verimi ise 90 dakika sürede optimum parametre koşulları pH 8, 10 g/L doz ve 26 derece olarak belirlenmiştir (Şekil 3.28).

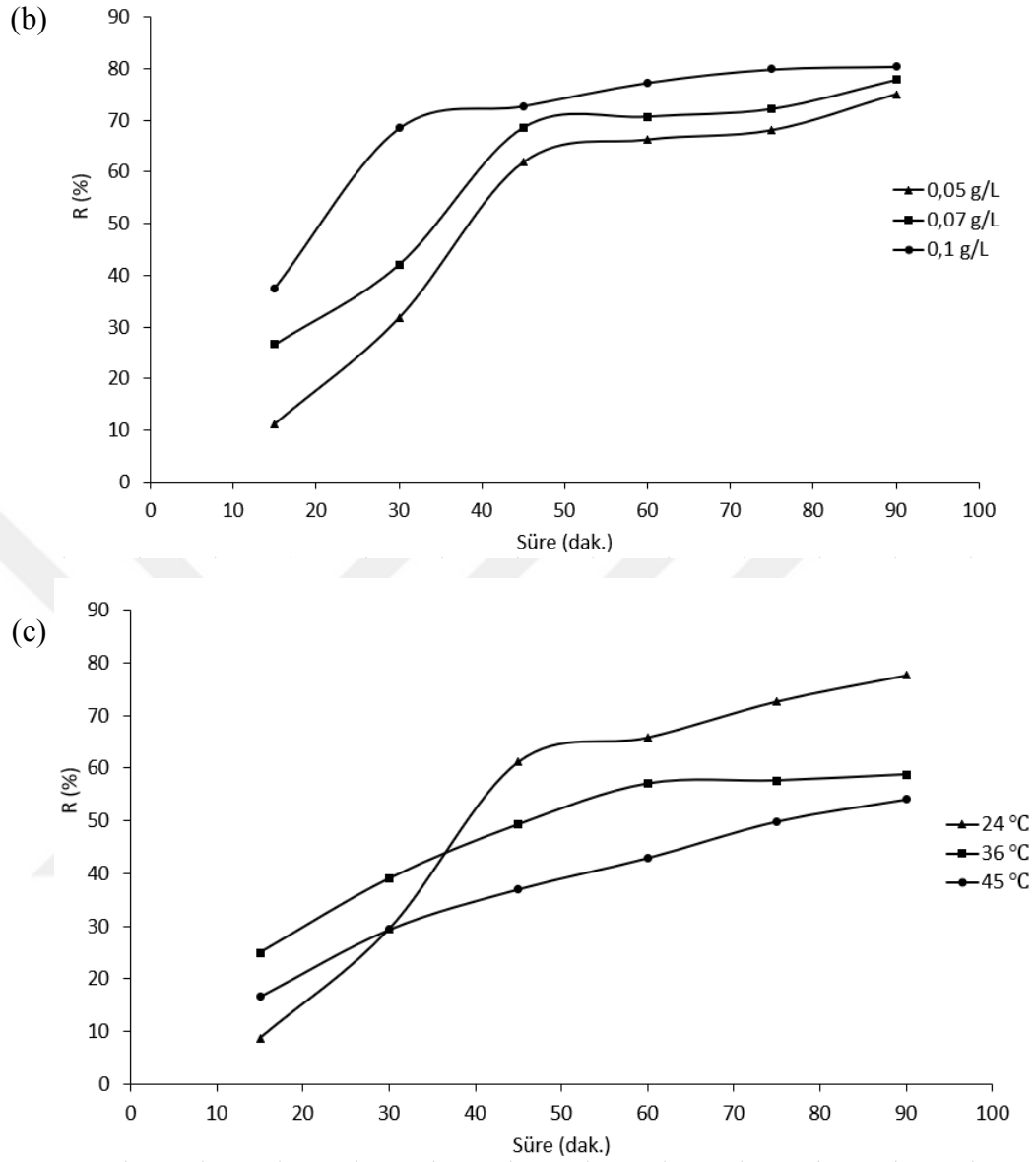




Şekil 3.28. CPC yüzey aktif maddesinin farklı (a) pH, (b) doz ve (c) sıcaklık değerlerindeki giderim verim grafikleri. (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).

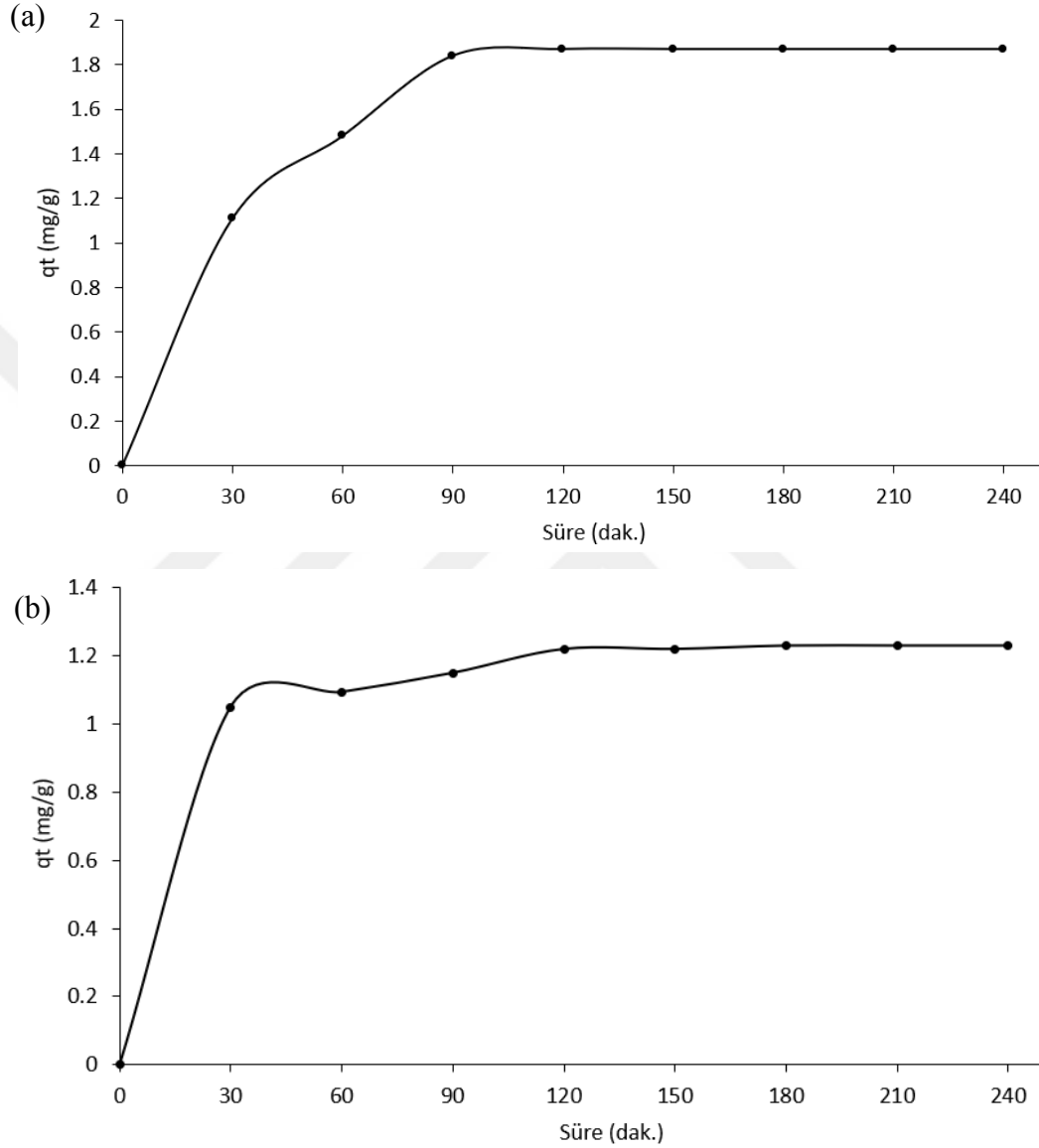
SDS yüzey aktif maddesi için en yüksek %78 giderim verimi 90 dakika sürede optimum parametre koşulları pH 4, 10 g/L doz ve 24 derece olarak belirlenmiştir (Şekil 3.29).





Şekil 3.29. SDS yüzey aktif maddesinin farklı (a) pH, (b) doz ve (c) sıcaklık değerlerindeki giderim verim grafikleri. (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L).

Adsorpsiyon kapasitesi CPC için 1,87 mg/g ve SDS için 1,23 mg/g olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.30).



Şekil 3.30. (a) CPC ve (b) SDS yüzey aktif maddelerinin BIOKAP-FeONP tarafından giderim kapasiteleri. (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0,1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).

BIOKAP-FeONP malzemesinin sıfır değerli pH noktası (pH_{zpc}) 5,6 olarak tespit edilmiştir. Çözeltinin pH değeri 5,6'nın altındaki pH değerlerinde BIOKAP-FeONP yüzey yükü artı (+) olurken üstündeki pH değerlerinde yüzey yükü eksi (-) olmaktadır [85]. Bunun neticesinde anyonik SDS ve katyonik CPC ile olan elektrostatik etkileşim

değişerek pH 4'te CPC ve SDS için sırasıyla %52 ve %77 olarak giderim verimi elde edilmiştir. Artan BIOKAP-FeONP dozu ile giderim verimi artışı Şekil 3.28b ve Şekil 3.29b'de görülmektedir. Şekil 3.30'da görülmekte olan adsorpsiyon denge grafiklerine göre 90 dakikada CPC maddesinin, 120 dakikada ise SDS maddesinin dengeye ulaştığı görülmektedir. SDS maddesinin ise ilk 30 dakikada CPC maddesine göre daha dik bir şekilde grafik eğrisi ile adsorbe olduğu bunun sebebinin yüzeydeki aktif alanların anyonik SDS maddesini yakalamak için daha uygun olduğuna işaret etmektedir [86]. Şekil 3.28c ve Şekil 3.29c grafiklerinde ilk 15 dakikada artan sıcaklık ile giderim verimi artmış fakat ilerleyen süre ile azalma göstermiştir. Bu da adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik yapıda olduğunu gösterir.

3.7. CPC ve SDS Yüzey Aktif Maddelerinin Kinetik ve İzoterm Hesaplamaları

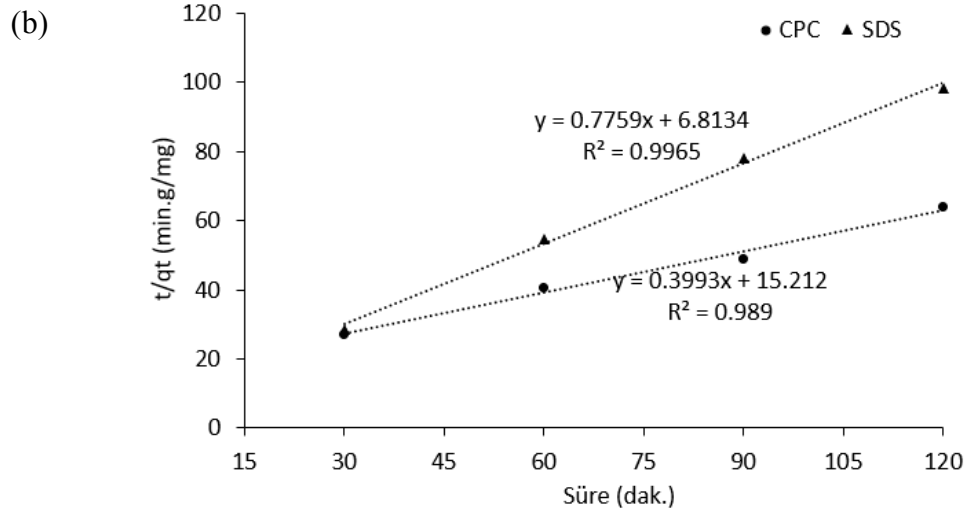
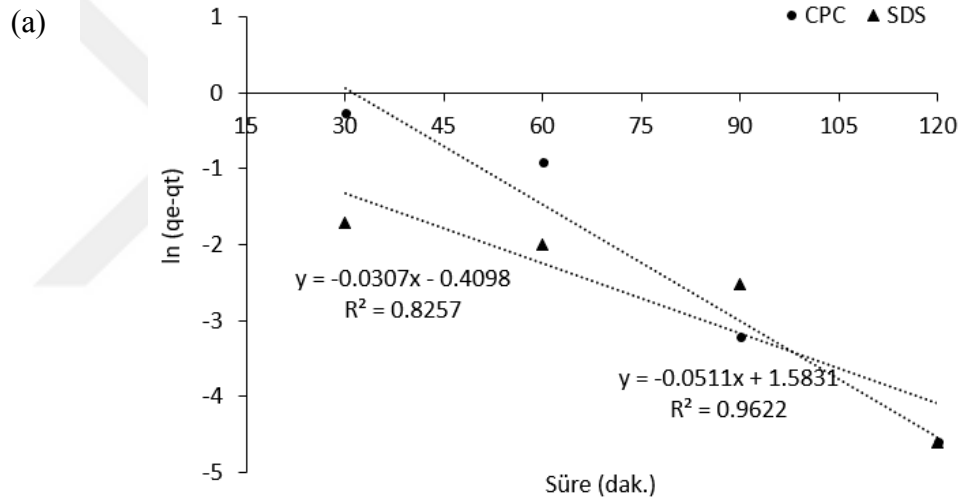
Adsorpsiyon kinetik analizleri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık için difüzyon hız modellerine göre yapılmıştır. Şekil 3.31 ve Tablo 3.14'te denklem, hız sabitleri ve korelasyon katsayı (R^2) değerleri görülmektedir.

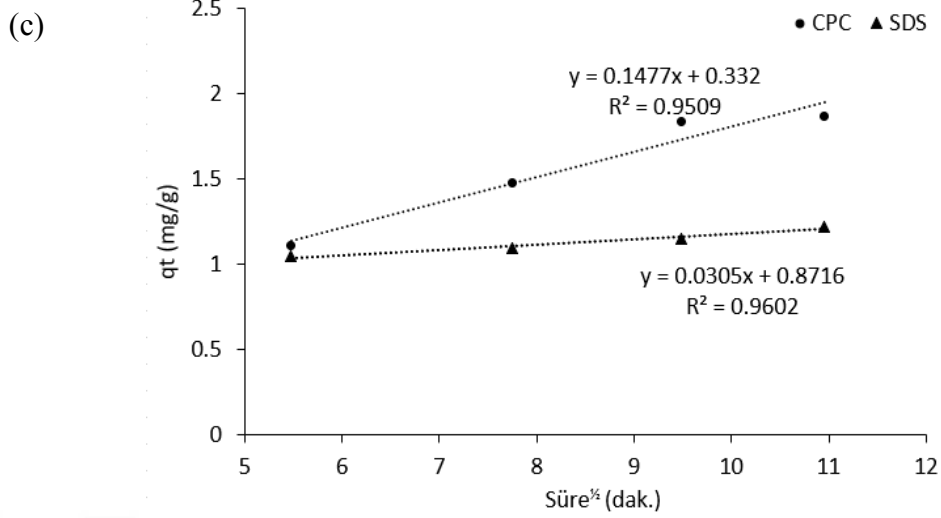
Üç kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BIOKAP-FeONP malzemesi üzerine olan adsorpsiyonu en iyi yalancı (pseudo) ikinci dereceden modeline uymaktadır. Hız sınırlayıcı adım, esas olarak elektron paylaşımı veya alışverişi yoluyla kovalent bağları içeren kimyasal adsorpsiyondur [87].

Deneysel elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri için sırasıyla $1,87 \text{ mg g}^{-1}$ ve $1,23 \text{ mg g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. CPC (q_e , hesap = $2,5 \text{ mg g}^{-1}$) ve SDS (q_e , hesap = $1,29 \text{ mg g}^{-1}$) için yalancı ikinci derece modelin hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ise deneysel olarak bulunan kapasitelere yakın bulunmuştur. Parçacık içi difüzyon modeline göre çizilen grafik doğrusal elde edilmediği için parçacık içi difüzyon adsorpsiyon sürecinde yer almadığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.14. CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP malzemesi üzerine adsorpsiyonunun kinetik verisi

	Yalancı (Pseudo) Birinci dereceden			Yalancı (Pseudo) İkinci dereceden			Parçacık içi Difüzyon	
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_d (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R^2
CPC	4,87	0,0511	0,9622	2,5	0,0105	0,989	0,1477	0,9509
SDS	0,66	0,0164	0,8257	1,29	0,0882	0,9965	0,0305	0,9602



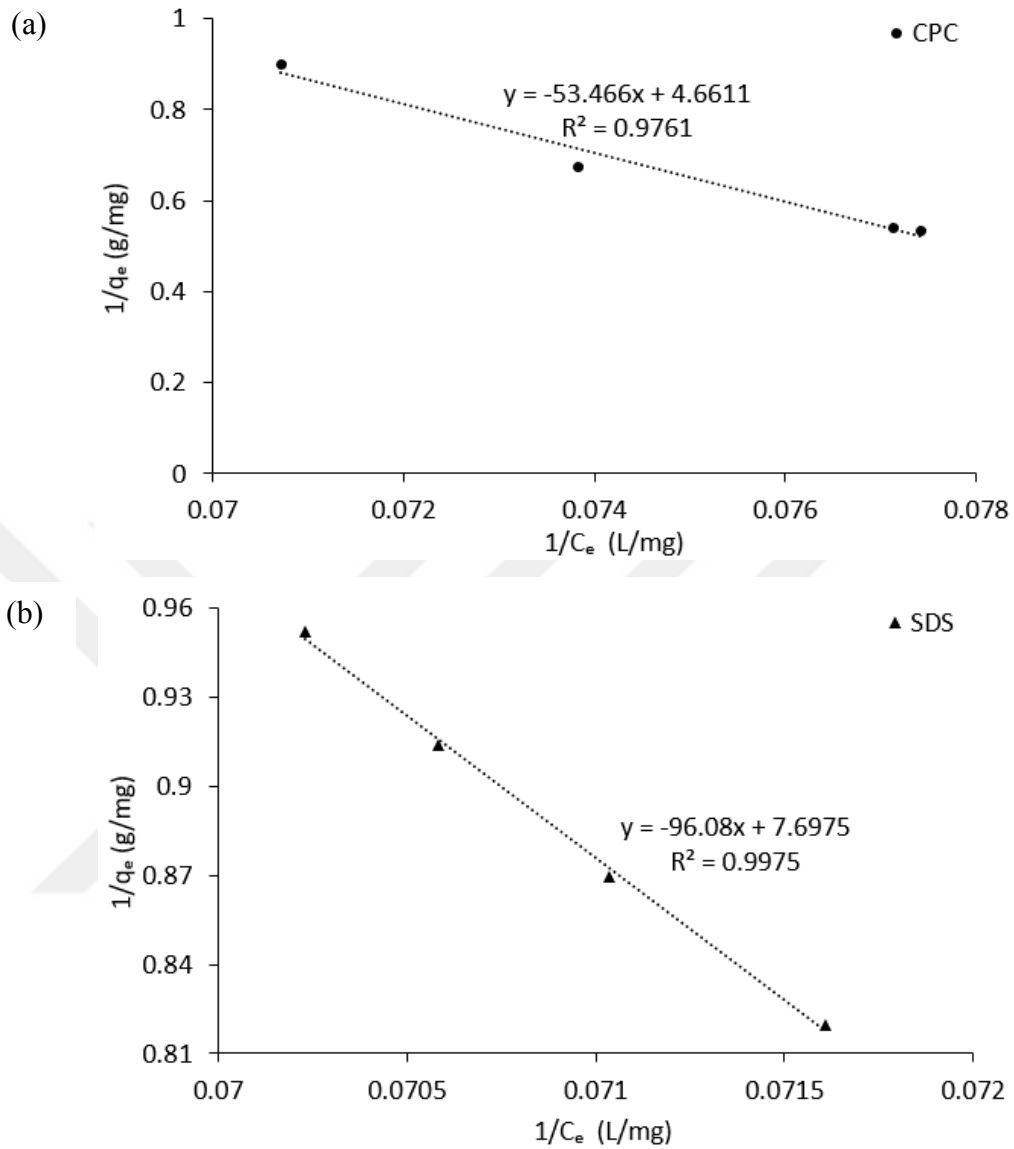


Şekil 3.31. Optimum koşullarda CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BIOKAP-FeONP üzerine adsorpsiyonunun kinetik modelleri (a) yalancı birinci dereceden (b) yalancı ikinci dereceden (c) parçacık içi difüzyon (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0.1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).

Bu çalışmada CPC ve SDS yüzey aktif maddesi (adsorbat) ile BIOKAP-FeONP adsorban maddesi arasındaki bağlantıyı açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon izoterm çizimleri Şekil 3.32 ve Şekil 3.33’de ve hesaplanmış olan sabitleri Tablo 3.15’te verilmiştir.

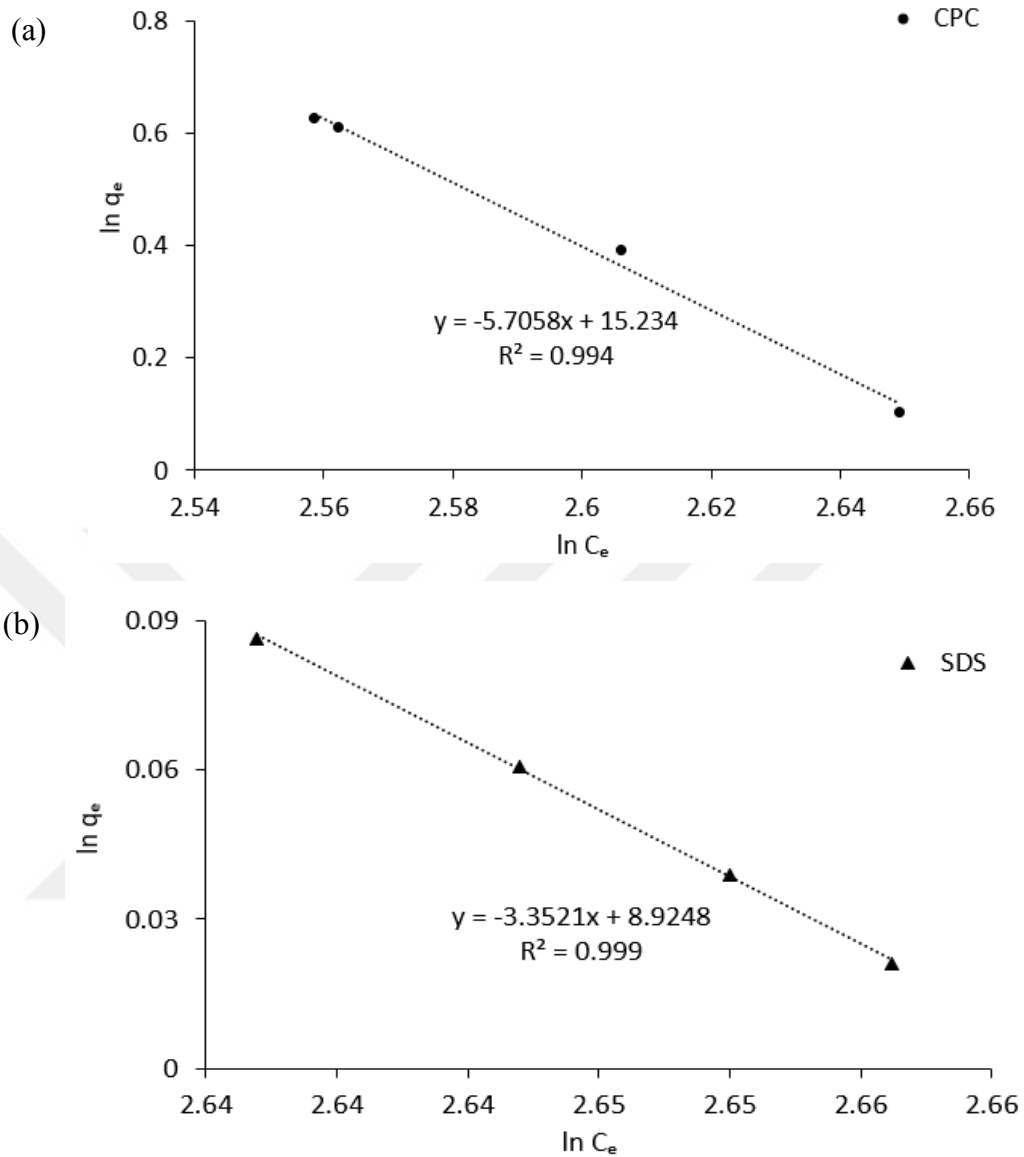
Tablo 3.15. CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BIOKAP-FeONP üzerine adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izoterm verisi

	Langmuir Isotherm		Freundlich Isotherm	
	$K_L(L.mg^{-1})$	R^2	K_F	R^2
CPC	0,01	0,976	4130876	0,994
SDS	0,0085	0,998	7516	0,999



Şekil 3.32. CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri ile BIOKAP-FeONP malzemesi arasındaki adsorpsiyonunun Langmuir izoterm grafikleri (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0,1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).

Freundlich izoterminin doğrusal korelasyon katsayısını (R^2) sırasıyla CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri için 0,994 ve 0,999 olarak en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Freundlich izoterm modelinin iyi uyumu, CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BIOKAP-FeONP malzemesi heterojen yüzeyi üzerine çok katmanlı adsorbe edildiği anlamına gelmektedir [88].



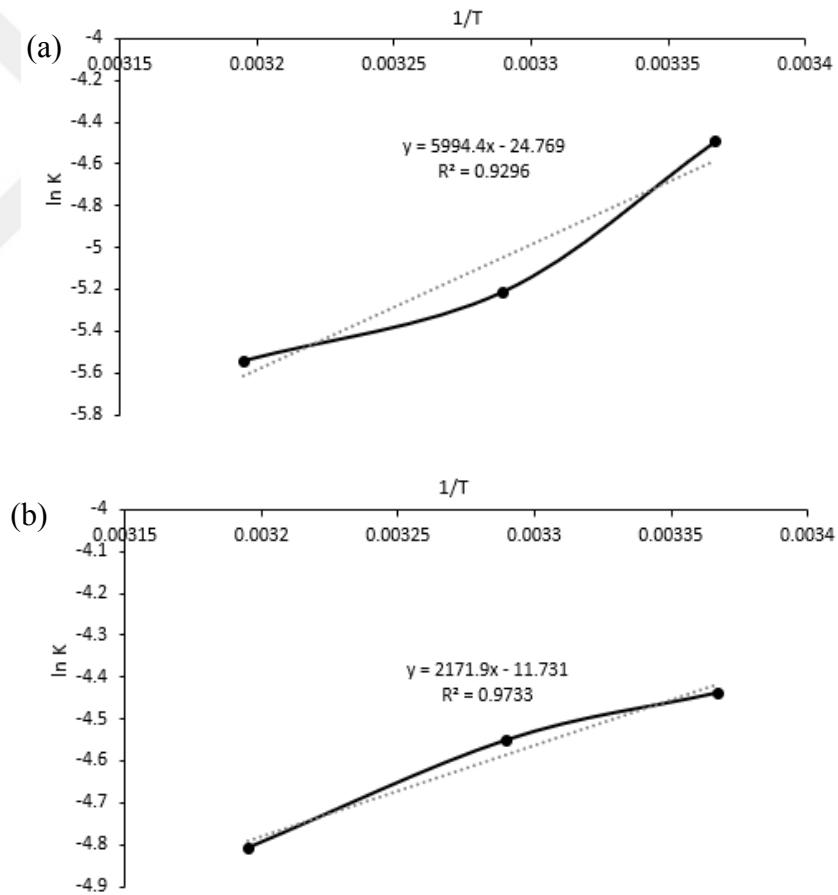
Şekil 3.33. CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri ile BİOKAP-FeONP malzemesi arasındaki adsorpsiyonunun Freundlich izoterm grafikleri (50 mL yüzey aktif madde çözeltisi, başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L, 0.1 g doz, pH 6, oda sıcaklığı (~ 25°C)).

Termodinamik analiz için SDS ve CPC yüzey aktif maddelerinin her biri için farklı sıcaklıklarındaki K değeri hesaplanmıştır. Van't Hoff grafiğinden (Şekil 3.34) tespit edilen entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri ile hesaplanan standart Gibbs serbest enerjisine (ΔG°) ait sabitler Tablo 3.16'da verilmiştir. ΔG° 'nin negatif değeri, adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu doğrulamaktadır. SDS ile BİOKAP-FeONP malzemesi arasındaki adsorpsiyonun yüksek negatif ΔG° değerinde olması ise yüzeydeki olası güçlü π - π etkileşimli bağlanmayı da işaret etmektedir [89]. ΔH° 'ın negatif değerde

oluşu ise adsorpsiyonun ekzotermik tepkimede gerçekleştiğini göstermiştir. Pozitif ΔS değerleri, adsorbanın çözeltideki yüzey aktif maddeye olan afinitesini ve adsorbat ve absorbandaki bazı yapısal değişiklikleri gösterir [90].

Tablo 3.16. CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin adsorpsiyonunun termodinamik analiz sabitleri

Yüzey Aktif Madde	Entropi	Entalpi	Gibbs Serbest Enerjisi
CPC	0,098	-18,06	$-47,77 \pm 0,64$
SDS	0,21	-49,84	$-112,58 \pm 1,34$



Şekil 3.34. (a) SDS ve (b)CPC maddelerinin Van't Hoff grafikleri

3.8. BİOKAP-FeONP Malzemesinin Diğer Adsorban Malzemeler ile Karşılaştırılması

Literatürdeki farklı malzemeler kullanılarak yüzey aktif madde gideriminin yapıldığı çalışmalarda adsorpsiyon kapasite miktarları Tablo 3.17’de verilmiştir. BİOKAP-FeONP malzemesinin, anyonik yüzey aktif madde için karşılaştırılabilir bir performansa sahip olduğu görülürken katyonik yüzey aktif madde için düşük seviyede kaldığı görülmektedir.

Tablo 3.17. Çamaşır yıkama gri suyuunda bulunan anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerinin gideriminde kullanılan malzemelerin karşılaştırması

Malzeme	pH	Yüzey Aktif Malzeme	Adsorpsiyon Kapasite (mg/g)	Kaynak
Tanfloc	4,0	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat	1,36	[91]
Moringa oleifera	5,0	Sodyum Lauril Sülfat	0,61	[92]
SilvaFLOC	5,8	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat	1,15	[93]
Granite	6,25	Sodyum Dodesil Sülfat	1,205	[94]
Manyetik aljinat bilye	3,2 – 12,0	Setilpiridinyum Klorür	609	[95]
Granül Kömür	6,8	Setilpiridinyum Klorür	102	[96]
BİOKAP-FeONP	6,00	Sodyum Dodesil Sülfat	1,87	Bu çalışma
		Setilpiridinyum Klorür	1,23	Bu çalışma

3.9. BİOKAP-FeONP ve Aktif Karbon Malzemelerinin Karşılaştırılmalı Gri Su Arıtımı

Elde yıkama yapılarak edilen gri suyun arıtılmasında BİOKAP-FeONP ve aktif karbon malzemeleri karşılaştırılmıştır. Seçilen fizikokimyasal parametrelerdeki giderim verimleri saptanarak karşılaştırma yapılmıştır.

Her iki malzeme için öncelikle BET analizi yapılarak yüzey alanları ve gözenek boyutları tespit edilmiştir. BET analiz sonucuna göre BİOKAP-FeONP ve aktif karbon yüzey alanları sırasıyla 0,65 m²/g ve 519 m²/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon/ desorpsiyon

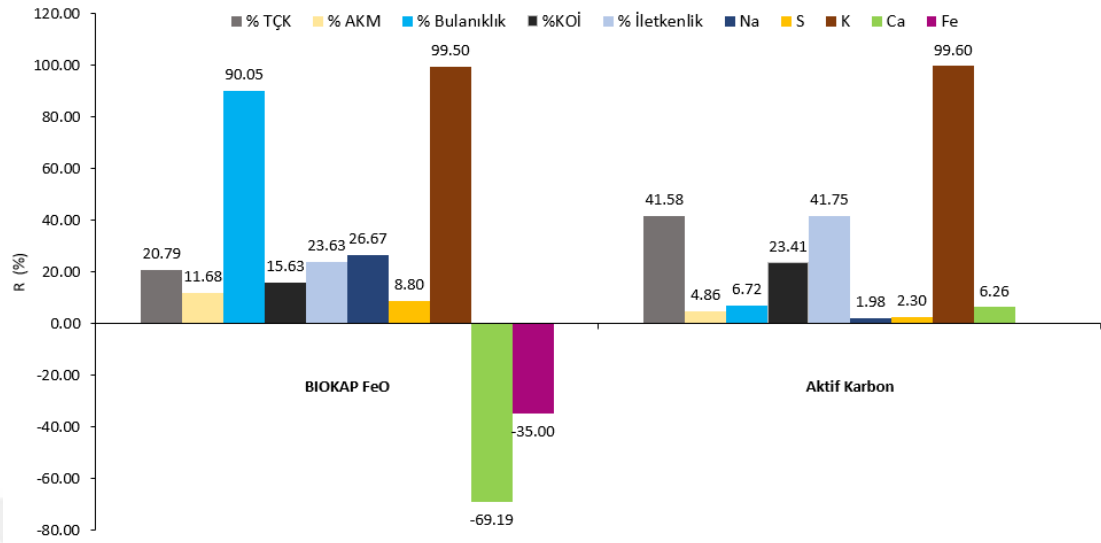
ortalama gözenek çapı BIOKAP-FeONP için 7,15/ 7,31 nm iken aktif karbon için ise 2,37/ 2,38 nm olarak tespit edilmiştir. İki malzeme de mezo gözeneklidir. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry - Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği) terminolojisine göre 2 ila 50 nm arasında çaplara sahip gözenekler içeren süper nano gözenekli malzemedir [97]. BJH adsorpsiyon/desorpsiyon toplam gözenek hacmi BIOKAP-FeONP ve aktif karbon için sırasıyla 0,0010/0,0012 cm³/g ve 0,014/0,015 cm³/g olarak ölçülmüştür.

Literatürdeki benzer kalsiyum aljinat bilye sentezi yapılan çalışmalara göre BIOKAP-FeONP malzemesinin yüzey alanı karşılaştırıldığı zaman yüzey alanının yaklaşık ya da düşük alana sahip olduğu görülmüştür. Ravikumar vd.'nin sentezlediği NiFe nanopartiküllerinin enkapsüle edildiği aljinat bilyelerin yüzey alanı 0,77 m²/g [98], Kumar vd.'nin sentezlediği zirkonyum oksit içeren aljinat bilyelerinin yüzey alanı 2,4 m²/g [99], Lilhare vd.'nin sentezlediği glisin aminoasidi ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanopartikül içeren aljinat bilyelerinin yüzey alanı 15,37 m²/g [100] olarak tespit edilmiştir.

BIOKAP-FeONP ve aktif karbon malzemelerinin giderim verimi (%) de karşılaştırmalı olarak seçilen farklı parametreler (Tablo 3.18) için karşılaştırılmıştır. Şekil 3.35'te yüzde giderim grafikleri görülmektedir.

Tablo 3.18. Çamaşır yıkama gri suyunun giderim fizikokimyasal ve element parametreleri analizi

Parametreler	Gri Su	Aritılmış Gri Su	
		BIOKAP-FeONP	Aktif Karbon
pH	11,08	6,2	10,33
Bulanıklık (NTU)	80,4	8	75
İletkenlik (µs/cm)	1473	1125	858
Sıcaklık (°C)	28,00	27,0	27,2
KOİ (mg/L)	228	211	191,5
AKM (mg/L)	762	673	725
TÇK (mg/L)	101	80	59
Sodyum (Na) (ppb)	177.000	116.900	173.500
Potasyum (K) (ppb)	45,830	217,4	172,2
Kalsiyum (Ca) (ppb)	350	592	328
Sülfür (S) (ppb)	358	326,5	350



Şekil 3.35. BİOKAP-FeONP ve aktif karbona ait yüzde giderim grafiği.

BİOKAP-FeO malzemesinin aktif karbon ile karşılaştırıldığında pH değerini 7'nin altına indirdiği görülmektedir. Bulanıklık, AKM, iletkenlik giderimi BİOKAP-FeONP ile daha yüksek elde edilmiştir. Sodyum ve sülfür elementlerinde daha yüksek ve potasyum ise eşit şekilde giderilmiştir. Kalsiyum ise gri suyun arıtımı sonunda artış göstermiştir. Bunun sebebi malzemeden suya kalsiyum geçişi olmasına bağlanabilir. Suda bulunan potasyum ile malzemeden kaynaklı kalsiyum arasında iyon değişimi oluşmuş olabilir. Literatürde potasyum – kalsiyum (K-Ca) iyon değişimi belirtilmiş olan çalışmalar bulunmaktadır [101,102]. KOİ ve toplam çözünmüş katı madde değerleri ise aktif karbona göre daha düşük giderim veriminde saptanmıştır.

BİOKAP-FeONP malzemesinin gri su ile reaksiyonundan geri kazanılan suyun “Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği / EK7- Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri” (Tablo 3.19) parametre değerleri ile karşılaştırıldığında BİOKAP-FeONP malzemesinin standardı karşılayabilmesi için geliştirilmesi gerektiği görülmektedir. BİOKAP-FeONP malzemesinden elde edilen en belirgin sonuç ise pH değerinin gri sudaki reaksiyon sonucunda 6-9 aralığına inmesidir. Çamaşır yıkamasından oluşan gri suyun geri kullanımı söz konusu olduğunda pH ayarlamak için ek prosese ihtiyaç duyulmaması öngörülebilir.

Tablo 3.19. Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri

Parametreler	1.Sınıf Su	2.Sınıf Su	3.Sınıf Su
İletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	<700	700-3000	>3000
TÇK (mg/L)	<500	500-2000	>2000
Na (mg/L) (Yüzey sulaması)	<3	3-9	>9
Yüzeysel ve yağmurlama sulama ile sulanan ve ham olarak direkt olarak yenilebilen her tür gıda ürünü			
pH	6-9		
BOİ (mg/L)	<20 mg/L		
Bulanıklık (NTU)	<2		

4. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç

Tez çalışması kapsamında malzeme üretimi, yüzey aktif madde adsorpsiyonu ve gri su geri kazanımı ile ilgili yapılan çalışmaların sonuçları bölümlere ayrılarak sunulmuştur. Bu bölümler ise (i) demir oksit nanopartiküllerin yeşil sentezi, boyut optimizasyonu ve karakterizasyonu, (ii) demir oksit nanopartiküllerin aljinat ile kaplanarak homojen çözelti elde edilmesi, optimizasyonu ve karakterizasyonu, (iii) kalsiyum klorür çözeltisinde bilye formunda malzeme üretilmesi, bilyenin yapısal optimizasyonu, kitosan ve hidroklorik asit ile yüzey modifikasyonu ve bilye karakterizasyonu, (iv) CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin adsorpsiyonuna ait deneysel sonuç, kinetik hesaplama, termodinamik ve model analizi, (v) çamaşır yıkamasından elde edilen gri suyun BİOKAP-FeONP malzemesi ile arıtımı ve aktif karbon ile karşılaştırmalı gideriminin hesaplanması gibi yapılan çalışmaların sonuçlarını içermektedir.

4.1.1. FeONP sentezi ve karakterizasyonuna ait sonuçlar

1. Demir oksit nanopartiküllerinin 1 -100 nm aralığında ve PI değeri $<0,7$ 'nin altında farklı faktörlerin kombinasyon etkisi ile sentezlenmesinin analizi Taguchi deney tasarımı ile yapılmıştır. Deney tasarımına göre L27 matrisinde üç tekrarlı deneyler yapılarak sentez için en iyi kombinasyon tespit edilmiştir.
2. Nanopartikül boyut ve dağılımı için en iyi kombinasyon; %10 bitki oranı, 0,14 M demir iyon konsantrasyonu, 2 saat reaksiyon süresi, 25°C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı ve pH 5 olarak tespit edilmiştir.

3. Nanopartikül hidrodinamik çapının ve PI değerinin minimum elde edildiği kombinasyonda her bir parametrenin etki oranları ANOVA analizi sonucu bulunmuştur. Sonuç olarak %4,34 bitki oranı, %20,34 demir iyon konsantrasyonu, %29,31 reaksiyon süresi, %36,8 sıcaklık, %1,56 karıştırma hızı ve %2,07 pH etkisi hesaplanmıştır.
4. Karakterizasyon çalışması ile en iyi faktör kombinasyonunda 68 ± 2 nm hidrodinamik çapında, $0,48 \pm 0,06$ PI değerinde, 11 ± 3 mV zeta potansiyelinde küresel şekilli demir oksit nanopartikülleri sentezlenmiştir.
5. Demir oksit nanopartiküllerinin keçiyoynuzu ekstraktı ile sentezlenmesinin ekzotermik bir reaksiyon olduğu ve 2 saatlik sürede ortalama $3,9 \pm 0,1$ sıcaklık artışının olduğu gözlemlenmiştir.
6. Sentez süresince artan başlangıç sıcaklığına göre nanopartikül boyut ve dağılımı artmıştır. Taguchi deneysel tasarım analizi (S/N ve ortalama grafikleri) ile sıcaklık 25°C tespit edilmiştir. Nanopartikül sentezine %36,8 değerinde en yüksek oranda etki eden faktörün sıcaklık olduğu ANOVA analizi sonucunda bulunmuştur. Sentez başlangıcında pH ayarlaması yapılmıştır. Taguchi deneysel tasarım analizi (S/N ve ortalama grafikleri) ile pH 5 tespit edilmiştir. Nanopartikül sentezine %2,07 oranında pH etkisinin olduğu ANOVA analizi sonucu bulunmuştur.
7. Taguchi deneysel tasarım analizi (S/N ve ortalama grafikleri) ile demir iyon konsantrasyonu 0,14 M ve bitki oranı %10 tespit edilmiştir. Bitki maddelerinin uygun miktarda demir iyonu ile etkileşiminin önemli olduğu ANOVA analizi sonucu bulunmuştur Etki oranları %4,34 bitki oranı ve %20,34 demir iyon konsantrasyonu için hesaplanmıştır.
8. Reaksiyon süresi, nanopartikül oluşumundaki çekirdeklenme ve büyüme proseslerinin tamamlanması için Taguchi deneysel tasarım analizi (S/N ve ortalama grafikleri) ile 2 saat olarak tespit edilmiştir. %29,31 etki oranı ANOVA analizi sonucu bulunmuştur.
9. Karıştırma hızı, nanopartikül çekirdeklenme ve büyüme prosesleri için iyi bir etkileşim ortamı sağlanması için Taguchi deneysel tasarım analizi (S/N ve ortalama grafikleri) ile 400 rpm olarak tespit edilmiştir. %1,56 etki oranı ANOVA analizi sonucu bulunmuştur.

4.1.2. Alj-FeONP sentezi ve karakterizasyonuna ait sonuçlar

1. FeONP çözeltisinin pH değerinin 12 'e çıkarılarak %1,5 Aljinat çözeltisi ile karıştırılması sonucunda 69,9 nm hidrodinamik çapında, 0,665 PI değerinde, -23,3 mV zeta potansiyeline sahip iyi özellikte kolloid Alj-FeONP çözeltisi elde edilmiştir.
2. Aljinat konsantrasyonunun %0,5'ten %1,5 değerine artırılması ile hidrodinamik çapta küçülme elde edilmiştir ki bu da sentezlenen demir oksit nanopartiküllerinin boyutunun <100 nm altında kalmasını sağlamıştır.
3. UV-Vis spektrofotometre ile yapılan kısa süreli stabilite analizinde %1,5 Aljinat çözeltisi ile kaplanan FeONP 'nin maksimum pikteki absorbans değerinin azalmasının önlendiği ve çözelti stabilitesinin sağlandığı tespit edilmiştir.

4.1.3. Bilye sentezi ve karakterizasyonuna ait sonuçlar

1. Küresel şekilli mikrometre boyutundaki ıslak Ca-Alj-FeONP bilyelerinin en düşük bilye boyutu $936 \pm 55 \mu\text{m}$ olarak %2 Alj-FeONP ve %2 CaCl_2 çözeltileri ile elde edilmiştir.
2. Küresel şekilli mikrometre boyutunda Cal-Alj-FeONP bilyeler sentezlenirken Alj-FeONP çözeltisi, 5 cm yükseklikteki şeffaf 1250 μl lik pipet ucundan 1 damla/s hızında 600 rpm hızında karışmakta olan CaCl_2 çözeltisine damla damla eklenmiştir. 1:1 hacimsel oranda karıştırılan çözeltilerde oluşan bilyeler ise 24 saat CaCl_2 çözeltisi içinde bekletilerek sağlam yapıda elde edilmiştir.
3. Cal-Alj-FeONP bilyeler oda sıcaklığında 24 saat bekletilerek kurutulduğu zaman küresel şekillerinde bozulma olmamıştır.
4. Kuru bilyelerin boyutu ortalama $831 \pm 55 \mu\text{m}$ ($n=800$) olarak hesaplanmıştır.
5. Kuru bilyelerin yoğunluğu ortalama $0,181 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır.
6. Kuru bilyelerdeki gözenekler birbirine bağlantılı olmayan yapıda olup ortalama $212 \pm 62 \mu\text{m}$ boyuttaki makro gözenekler olarak tespit edilmiştir.
7. Cal-Alj-FeONP kuru bilyelerin sıfır yük noktası pH 8,1 olarak belirlenmiştir.
8. Kuru bilyelerin şişme (su absorpsiyon) değeri %36 olarak bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalara bakıldığı zaman düşük bir değerdir. Bu da Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüksek oranda çapraz bağlı ve rijit bir yapıya sahip olduğunu ve bu yapının da su adsorpsiyonunu nispeten güçleştirdiğini göstermektedir.

9. Kuru Cal-Alj-FeONP bilyelerin yüzeyindeki ve iç kesitindeki demir oranı sırasıyla %13,6 ve %9,2 olarak tespit edilmiştir.
10. Kuru Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzeyinin adsorpsiyon özelliğini artırıcı hidrofilik özellikteki biyopolimer ile kaplanmasında %2 kitosan kullanılmıştır. Yüzeydeki kaplama, FESEM ve AFM görüntüleri ile tespit edilmiştir.
11. Kaplamasız haldeki Ca-Alj-FeONP bilyelerinin yüzeyi pürüzlü iken yüzeyin kitosan ile kaplanması sonucunda daha pürüzsüz bir hale gelmiştir. AFM görüntüleri de bunu desteklemiştir. Bilyelerin yüzeyinde belirlenen iki nokta arasındaki düşey mesafe kaplamasız olan bilye için 33 nm ve kitosan kaplı bilye için 15 nm olarak tespit edilmiştir.
12. Bilye yüzeylerinin pürüzlülük oranları sırasıyla kaplamasızda %11 ve kitosan kaplamalıda %5 olarak tespit edilmiştir.
13. Yüzeyi kitosan kaplı Ca-Alj-FeONP bilyelerin dış yüzeyindeki demir oranının tespiti için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Kitosan kaplı bilyenin yüzeyindeki demir oranı % 10,85 olarak tespit edilmiştir.
14. Sıfır yük noktası % 2 kitosan kaplı bilye için 5,6 olarak hesaplanmıştır.
15. Yüzeyi kitosan ile kaplı bilyeler, pH değeri pH 6,2 olan suda 24 saat bekletilerek yüzeyden kitosan polimerinin kopma analizi UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır. Var-yok analizine göre kitosan polimerine ait sinyal alınmadığı için bilyelerden koparak suya polimer geçişi olmadığı tespit edilmiştir.
16. İleriki aşamada kirlletici gideriminde farklı pH değerlerinde çalışma yapılacağı için bilyeler 72 saat süre ile pH 2 – 4 – 6 – 8 – 11 değerliğindeki saf suda bekletilerek boyut ölçülerek şişme analizi yapılmıştır. 72 saat sonrasında bilyelerin öncelikle tüm pH değerlerinde formu bozulup jelleşme olmamıştır. Ortalama boyutu başlangıçta $266 \pm 54 \mu\text{m}$ olan kaplamasız bilyeler pH 2 – 4 – 6 değerindeki suyun içinde ortalama %10 oranında küçülmüşlerdir ve pH 8 – 11 değerinde ortalama %22 oranında şişmişlerdir. Ortalama boyutu başlangıçta 256 ± 24 olan kitosan kaplı bilyeler pH 2 – 4 – 6 değerindeki suyun içinde ortalama %12 küçülmüşlerdir ve pH 8 – 11 değerinde ortalama %16 oranında şişmişlerdir. Kitosan kaplamasının bilye mukavemetini artırmış olduğu deneysel çalışma ile gözlemlenmiştir.
17. BİOKAP-FeONP malzemesinin sentez prosedürü; gri su ile yapılan ön çalışmalarda morfolojisinin bozulması neticesinde revize edilmiştir. Son aşama olarak 0,1 M HCl içinde 12 saat bekletilme aşaması eklenmiştir. Bu şekilde BİOKAP-FeONP

bilyelerinin özellikle yüksek pH değeri (>10) olan %0,1'lik (w/v) deterjan içerikli gri suda bozulması ve kokması engellenmiştir.

18. Modifiye edilen metot ile BİOKAP-FeONP malzemesinin sıfır değerlikli pH noktası (pH_{zpc}) 5,6 olarak tespit edilmiştir. Çözeltilerin pH değeri 5,6'nın altında iken BİOKAP-FeONP yüzey yükü artı (+) olurken üstündeki pH değerlerinde yüzey yükü eksi (–) olmaktadır.

4.1.4. CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin adsorpsiyon analizine ait sonuçlar

1. Katyonik hekzadesilpridinyum klorür(CPC) ve anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) yüzey aktif maddelerinin farklı pH (4 – 6 – 8), doz (5 – 7 – 10 g/L), başlangıç sıcaklık (26 – 36 – 45 °C) parametrelerinde giderim verimi çalışılmıştır.
2. CPC yüzey aktif maddesi için en yüksek %79 giderim verimi ise 90 dakika sürede optimum parametre koşulları pH 8, 10 g/L doz ve 26 derece olarak belirlenmiştir.
3. SDS yüzey aktif maddesi için en yüksek %78 giderim verimi 90 dakika sürede optimum parametre koşulları pH 4, 10 g/L doz ve 24 derece olarak belirlenmiştir.
4. BİOKAP-FeONP malzemesinin adsorpsiyon kapasitesi SDS için 1,23 mg/g ve CPC için ise 1,87 mg/g olarak tespit edilmiştir.
5. Adsorpsiyon denge grafiklerine göre 90 dakikada CPC maddesinin, 120 dakikada ise SDS maddesinin dengeye ulaştığı görülmüştür. SDS maddesinin ise ilk 30 dakikada CPC maddesine göre daha dik bir şekilde grafik eğrisi ile adsorbe olduğu bunun sebebinin yüzeydeki aktif alanların anyonik SDS maddesini yakalamak için daha uygun olduğuna işaret etmektedir.
6. Adsorpsiyon kinetik analizleri yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve parçacık için difüzyon hız modellerine göre yapılmıştır. 3 kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP malzemesi üzerine olan adsorpsiyonu en iyi yalancı (pseudo) ikinci dereceden modeline uymaktadır. Hız sınırlayıcı adım, esas olarak elektron paylaşımı veya alışverişi yoluyla kovalent bağları içeren kimyasal adsorpsiyondur.
7. Deneysel elde edilen adsorpsiyon kapasitesi, CPC ve SDS yüzey aktif maddeleri için sırasıyla 1,87 mg g⁻¹ ve 1,23 mg g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. CPC (q_e , hesap = 2,5 mg g⁻¹) ve SDS (q_e , hesap = 1,29 mg g⁻¹) için yalancı ikinci derece modelin hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ise deneysel olarak bulunan kapasitelere yakın bulunmuştur.

8. Parçacık içi difüzyon modeline göre çizilen grafik doğrusal elde edilmediği için parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon sürecinde yer almadığı tespit edilmiştir.
9. CPC ve SDS yüzey aktif maddesi (adsorbat) ile BİOKAP-FeONP adsorban maddesi arasındaki bağlantıyı açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır.
10. Freundlich izoterm modelinin iyi uyumu, CPC ve SDS yüzey aktif maddelerinin BİOKAP-FeONP malzemesi heterojen yüzeyi üzerine çok katmanlı adsorbe edildiği anlamına gelmektedir.
11. Termodinamik analiz sonucunda tespit edilen ΔH ve ΔS değerleri ile hesaplanan standart Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) negatif değeri, adsorpsiyonunun kendiliğinden oluştuğunu doğrulamaktadır. SDS ile BİOKAP-FeONP malzemesi arasındaki adsorpsiyonun yüksek negatif ΔG° değerinde olması ise yüzeydeki olası güçlü π - π etkileşimli bağlanmayı da işaret etmektedir.
12. CPC ve SDS için ΔG değeri sırasıyla $-47,77 \pm 0,64$ ve $-112,58 \pm 1,34$ olarak hesaplanmıştır.
13. ΔH 'ın negatif değerde oluşu ise adsorpsiyonun ekzotermik tepkimede gerçekleştiğini göstermiştir. Pozitif ΔS değerleri, adsorbanın çözeltideki yüzey aktif maddeye olan afinitesini ve adsorbat ve adsorbandaki bazı yapısal değişiklikleri gösterir.
14. Literatürdeki farklı malzemeler kullanılarak yüzey aktif madde gideriminin yapıldığı çalışmalarda adsorpsiyon kapasite miktarları ile karşılaştırıldığı zaman BİOKAP-FeONP malzemesinin, anyonik yüzey aktif madde için karşılaştırılabilir bir performansa sahip olduğu görülürken katyonik yüzey aktif madde için düşük seviyede kaldığı görülmektedir.

4.1.5. Çamaşır yıkamasından elde edilen gri suyun arıtımına ait sonuçlar

1. Elde çamaşır yıkaması yapılarak üretilen gri suyun arıtılmasında BİOKAP-FeONP ve aktif karbon malzemeleri karşılaştırılmıştır. Seçilen fizikokimyasal parametrelerdeki giderim verimleri saptanarak karşılaştırma yapılmıştır.
2. Her iki malzeme için BET analizi yapılarak yüzey alanları ve gözenek boyutları tespit edilmiştir. BET analiz sonucuna göre BİOKAP-FeONP ve aktif karbon yüzey alanları sırasıyla $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $519 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon/ desorpsiyon ortalama gözenek çapı BİOKAP-FeONP için $7,15/ 7,31 \text{ nm}$ iken aktif karbon için ise $2,37/ 2,38 \text{ nm}$ olarak tespit edilmiştir. İki malzeme de mezo gözeneklidir. IUPAC

(International Union of Pure and Applied Chemistry - Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği) terminolojisine göre 2 ila 50 nm arasında çaplara sahip gözenekler içeren süper nano gözenekli malzemedir. BJH adsorpsiyon/desorpsiyon toplam gözenek hacmi BİOKAP-FeONP ve aktif karbon için sırasıyla 0,0010/0,0012 cm³/g ve 0,014/0,015 cm³/g olarak ölçülmüştür.

3. Literatürdeki benzer kalsiyum aljinat bilye sentezi yapılan çalışmalara göre BİOKAP-FeONP malzemesinin yüzey alanı karşılaştırıldığı zaman yüzey alanının yaklaşık ya da düşük alana sahip olduğu görülmüştür.
4. BİOKAP-FeONP ve aktif karbon malzemelerinin giderim verimi (%) de karşılaştırmalı olarak pH, bulanıklık, iletkenlik, sıcaklık, KOİ, AKM, TÇK, Na, K, Ca ve S parametreleri için karşılaştırılmıştır.
5. BİOKAP-FeO malzemesinin aktif karbon ile karşılaştırıldığında çamaşır gri suyun pH değerini 7'nin altına indirdiği görülmüştür. Bulanıklık, AKM, iletkenlik giderim verimi, BİOKAP-FeONP bilyeleri ile daha yüksek oranda elde edilmiştir.
6. Element analizi ile deterjan kaynaklı olası maddelerin gri sudan gideriminin analizi yapılmıştır. Öncelikle arıtım sonrasında gri suda kalsiyum artışı görülmüştür. Bilye yapısındaki kalsiyum iyonlarının gri suya geçişinden kaynaklanmıştır.
7. Sodyum ve sülfür elementlerinin BİOKAP-FeONP bilyeleri ile daha yüksek verimde giderimi sağlanmıştır. Fakat KOİ ve toplam çözünmüş katı madde için aktif karbona göre daha düşük giderim veriminde saptanmıştır.
8. BİOKAP-FeONP malzemesinden elde edilen en belirgin sonuç ise pH değerinin gri sudaki reaksiyon sonucunda 6-9 aralığına inmesidir. Çamaşır yıkamasından oluşan gri suyun geri kullanımı söz konusu olduğunda pH ayarlamak için ek prosese ihtiyaç duyulmaması öngörülebilir.

4.2. Öneriler

1. BİOKAP-FeONP bilyelerinin adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla makro gözenekler (> 75 µm) oluşturmak için çalışma yapılabilir. Bu şekilde özellikle gri sudaki askıda katı maddelerin (> 2 µm) gözenekler içine alınarak giderim veriminde artış olabilir.
2. BİOKAP-FeONP bilyeleri hem anyonik hem de katyonik yüzey aktif madde giderimi yaptığı için geniş spektrum adsorban kategorisinde bir malzeme olarak yer alabilir.

Ek olarak yüzeyde farklı modifikasyonlar yapılarak giderim kapasitesinin artırılmasına yönelik geliştirilebilir.

3. BİOKAP-FeONP malzemesinin gri su ile reaksiyonundan geri kazanılan suyun “Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği / EK7- Arıtılmış Atıksuların Sulama Suyu Olarak Geri Kullanım Kriterleri” parametre değerleri ile karşılaştırıldığında BİOKAP-FeONP bilyelerinin sulama suyu standardını karşılayabilmesi için çözünmüş katı madde ve KOİ giderimi açısından geliştirilmesi gerektiği görülmüştür.



KAYNAKÇA

1. Corcoran, E., Nellemann, C., Baker, E., Bos, R., Osborn, D., Savelli, H., 2010. Sick water? The Central Role of Wastewater Management in Sustainable Development, UNEP, Nairobi, 88 pp.
2. World Health Organization. Regional Office for the Eastern Mediterranean, 2006. Overview of Greywater Management Health Consideration, Eco Design Ideal Amman, 49 pp.
3. Eva Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M., Ledin, A., 2002. Characteristics of grey wastewater. **Urban Water**, 4:85–104.
4. Friedler, E., Kovalio, R., Galil, N., 2005. On-site greywater treatment and reuse in multi-storey buildings. **Water Science and Technology**, 51 (10):187-194.
5. Nolde, E., 2005. Greywater recycling systems in Germany — results, experiences and guidelines. **Water Science and Technology**, 51 (10):203-210.
6. Walsh, S., 2017. The Future of Surfactants to 2022. (<https://www.smithers.com/services/market-reports/materials/the-future-of-surfactants-to-2022>), (Erişim tarihi: Eylül, 2022).
7. Castro, M. J. L., Ojeda, C., Cirelli, A. F., 2014. Advances in surfactants for agrochemicals. **Environmental Chemistry Letters**, 12:85-95.
8. Li, F., Wichmann, K., Otterpohl, R., 2009. Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses **Science of the Total Environment**, 407 (11):3439-3449.
9. March, J. G., Gual, M., Orozco, F., 2004. Experiences on greywater re-use for toilet flushing in a hotel (Mallorca Island, Spain). **Desalination**, 164 (3):241-247.
10. Itayama, T., Kiji, M., Suetsugu, A., Tanaka, N., Saito, T., Iwami, N., Mizuochi, M., Inamori, Y., 2004. On-site experiments of the slanted soil treatment systems for domestic gray water. **Water Science Technology**, 53 (9):193–201.
11. Sostar-Turk, S., Petrinic, I. Simonic, M., 2005. Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. **Resources, Conservation & Recycling**, 44 (2):185-196.
12. Funamizu N, Kikyo Y., 2007. Direct filtration of wastewater from washing machine,

- 1-8. *Proceedings of Advanced Sanitation Conference*, Aachen, Germany, 35.
13. Lin, C. J., Lo, S. L., Kuo, C. Y., Wu, C. H., 2005. Pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminum electrodes for on-site domestic greywater reuse. **Journal of Environmental Engineering**, **131**(3):491-495.
14. Pidou, M., Avery, T. S. L., Jeffrey, P., Parsons, S. A., Liu, S., Memon, F. A., Jefferson, B., 2008. Chemical solutions for greywater recycling. **Chemosphere**, **71** (1):147-155.
15. Chang, Y., Wagner, M., Cornel, P., 2007. Treatment of Grey Water for Urban Water Reuse. Technische Universität Darmstadt, Institut WAR, Darmstadt, Germany, 120 pp.
16. Parsons, S.A., Bedel, C., Jefferson, B., 2000. Chemical vs. biological treatment of grey water. 383-392. *Chemical Water and Wastewater Treatment VI Proceedings of the 9th Gothenburg Symposium*, 2000 October 02 - 04, Istanbul, Turkey.
17. Hernandez, L., Zeeman, G., Temmink, H., Buisman, C., 2007. Characterization and biological treatment of greywater. **Water Science and Technology**, **56** (5):193-200.
18. Gross, A., Shmueli, O., Ronen, Z., Raveh, E., 2007. Recycled vertical flow constructed wetland (RVFCW) — a novel method of recycling greywater for irrigation in small communities. **Chemosphere**, **66** (5):916 – 923.
19. Liu, R., Huang, H., Chen, L., Wen, X., Qian, Y., 2005. Operational performance of a submerged membrane bioreactor for reclamation of bath wastewater. **Process Biochemistry**, **40** (1):125 – 130.
20. Aragaw, T. A., Bogale, F. M.; Aragaw B. A., 2021. Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. **Journal of Saudi Chemical Society**, **25** (8):10128.
21. Kerkez-Kuyumcu, Ö. , Bayazit, Ş. S., AbdelSalam, M., 2016. Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **36**:198-205.
22. Iravani, S., 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, **13** (10):2638, 2011.
23. Saif, S., Tahir, A., Chen, Y., 2016. Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications. **Nanomaterials**, **6** (11): 209.

24. Gotoh, T., Matsushima, K., Kikuchi, K. I., 2004. Preparation of alginate–chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. **Chemosphere**, **55** (11):135 - 140.
25. Castelló, J., Gallardo, M., Busquets, M. A., Estelrich, J., 2015. Chitosan (or alginate)-coated iron oxide nanoparticles: A comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **468**:151 - 158.
26. Kroll, E., Winnik, F. M., 1996. In situ preparation of nanocrystalline Fe₂O₃ in iron(II) cross-linked alginate gels. **Chemistry of Materials**, **8** (8):1594-1596.
27. Ibanez, J. P., Umetsu, Y., 2004. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions using protonated dry alginate beads. **Hydrometallurgy**, **72** (3-4):327-334.
28. Zhang, R., Somasundaran, P., 2006. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, **123-126**:213 - 229.
29. Saif, S., Tahir, A., Asim, T., Chen, Y., Adil, S. F., 2019. Polymeric Nanocomposites of iron-oxide nanoparticles (IONPs) synthesized using terminalia chebula leaf extract for enhanced adsorption of arsenic(V) from water. **Colloids and Interfaces**, **3** (1):17.
30. Alves, L. d. C., Yáñez-Vilar, S., Piñeiro-Redondo, Y., Rivas, J., 2019. Novel magnetic nanostructured beads for cadmium (II) removal. **Nanomaterials**, **9** (3):356.
31. Rocher, V., Siaugue, J. M., Cabuil, A. B. V., 2008. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. **Water Research**, **42** (4-5):1290 - 1298.
32. Obeid, L., Kolli, N. E., Dali, N., Talbot, D., Abramson, S., 2014. Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads. **Journal of Colloid and Interface Science**, **432**:182-189.
33. Papajová, E., Bujdoš, M., Chorvát, D., Stach, M., Lacík, I., 2012. Method for preparation of planar alginate hydrogels by external gelling using an aerosol of gelling solution. **Carbohydrate Polymers**, **90** (1):472-482.
34. Chan, L. W., Jin, Y., Heng, P. W. S. 2002. Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, **242** (1-2):255-258.
35. Gennadios, A., Kurth, L., 1997. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: A review. **LWT - Food Science and Technology**, **30** (4):337-350.

36. Lee, P., Rogers, M., 2012. Effect of calcium source and exposure-time on basic caviar spherification using sodium alginate. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, **1** (2):96-100.
37. Sosnik, A., 2014. Alginate particles as platform for drug delivery by the oral route: state-of-the-art. **International Scholarly Research Notices**, 926157.
38. Tapia., M., Rojas-Graü, M., Carmona, A., Rodríguez, F., Soliva-Fortuny, R., Martín-Belloso, O., 2008. Use of alginate- and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya. **Food Hydrocoll**, **22** (8):1493–1503.
39. Smrdel, P., Bogataj, M., Mrhar, A., 2008. The Influence of selected parameters on the size and shape of alginate beads prepared by ionotropic gelation. **Scientia Pharmaceutica**, **76** (1):77-89.
40. Pereira, C. A. A., Nava, M. R., Walter, J. B., Scherer, C. E., Dalfovo, A. D. K., Barreto-Rodrigues, M., 2021. Application of zero valent iron (ZVI) immobilized in Ca-Alginate beads for C.I. Reactive Red 195 catalytic degradation in an air lift reactor operated with ozone. **Journal of Hazardous Materials**, **401**:123275.
41. Lilhare, S., Mathew, S. B., Singh, A. K., Carabineiro, S. A. C., 2021. Calcium alginate beads with entrapped iron oxide magnetic nanoparticles functionalized with methionine—A versatile adsorbent for arsenic removal. **Nanomaterials**, **11** (5):1345.
42. Segale, L., Giovannelli, L., Mannina, P., Pattarino, F., 2016. Calcium alginate and calcium alginate-chitosan beads containing celecoxib solubilized in a self-emulsifying phase. **Scientifica**, 5062706.
43. Nayak, A.K., Palb, D., Santra, K., 2016. Swelling and drug release behavior of metformin HCl-loaded tamarind seed polysaccharide-alginate beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, **82**:1023–1027.
44. Edbey, K., Ttaib, K. E., Benhmidi, A., Eltaboni, F., Imragaa, A., Alferjany, A., 2015. Spectrophotometric and conductometric study of methyl orange - cetylpyridinium chloride ion pair in aqueous solution. **Current Journal of Applied Science and Technology**, **13**:1-5.
45. Wang, L. K., Langley, D. F., 1977. Identification and determination of ionic surface active agents. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, **5** :447–456.

46. Juang, R. S., Wu, F. C., Tseng, R. L., 2010. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Environmental Technology**, **18**:525-531.
47. Unuabonah, E. I., Adebawale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Yang, L. Z., Kong, L. X., 2008. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. **Hydrometallurgy**, **93** (1-2):1-9.
48. Tewari, N., Vasudevan, P., Guha, B., 2005. Study on biosorption of Cr (VI) by mucor hiemalis. **Biochemistry Engineering Journal**, **23** (2):185-192.
49. Aksu, Z., Tunç, Ö., 2005. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. **Process Biochemistry**, **40** (2):831-847.
50. Samimi, S., Maghsoudnia, N., Eftekhari, R. B., Dorkoosh, F., 2019. Characterization and biology of nanomaterials for drug delivery, 47-76. *In: Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery* ((Eds. S. Mohapatra, S.Ranjan, N. Dasgupta, R. Mishra, S. Thomas). Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
51. Dash, A., Ahmed, R. M.T., 2019. Mesoporous magnetite nanoparticles synthesis using the Peltophorum pterocarpum pod extract, their antibacterial efficacy against pathogens and ability to remove a pollutant dye. **Journal of Molecular Structure**, **1178**:268-273.
52. Guven, B., Durakli-Velioglu, S., Boyacı, İ. H., 2019. Rapid identification of some sweeteners and sugars by attenuated total reflectance-fourier transform infrared (atr-ftir), near-infrared (nir) and raman spectroscopy. **Gıda**, **44** (2): 274 - 290.
53. Corsetti, S., Zehentbauer, F. M., McGloin, D., Kiefer, J., 2015. Characterization of gasoline/ethanol blends by infrared and excess infrared spectroscopy, **Fuel**, **141**: 136-142.
54. Rajiv, P., Deepa, A., Vanathi, P., Vidhya, D., 2017. Screening for phytochemicals and FTIR analysis of myristica dacyloids fruit extracts. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, **9** (1):315-318.
55. Liu, H., Sun, S., Lv, G., Chan, K. K., 2006. Study on Angelica and its different extracts by Fourier transform infrared spectroscopy and two-dimensional correlation IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, **64** (2):321-326.

56. Agatonovic-Kustrin, S., Morton, D. W., Yusof, A., 2013. The use of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and artificial neural networks (ANNs) to assess wine quality. **Modern Chemistry & Applications**, 1:1-4.
57. Khan, F. U., Chen, Y., Khan, N. U., Ahmad, A., Tahir, K., Khan, Z. U., Khan, A. U., Khan, S. U., Raza, M., Wan, P., 2017. Visible light inactivation of E. coli, Cytotoxicity and ROS determination of biochemically capped gold nanoparticles. **Microbial Pathogenesis**, 107:419-424.
58. Janakiraman, N., Johnson, M., 2015. Functional groups of tree ferns (Cyathea) using Ft-Ir: Chemotaxonomic implications. **Romanian Journal of Biophysics**, 25 (2): 131-141.
59. Trivedi, M. K., Patil, S., Shettigar, H., Bairwa, K., Jana, S., 2015. Effect of biofield treatment on spectral properties of paracetamol and piroxicam. **Chemical Sciences Journal**, 6:100098.
60. Sodipo, B. K., Aziz, A. A., 2015. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles incorporated into silica nanoparticles by inelastic collision via ultrasonic field: Role of colloidal stability. **AIP Conference Proceedings**, 1657:100002.
61. Takeda, M., Onishi, T., Nakakubo, S., Fujimoto, S., 2009. Physical properties of iron-oxide scales on Si-containing steels at high temperature. **Materials Transactions**, 50 (9):2242-2246.
62. Maity, D., Agrawal, D., 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 308 (1):46-55, 2007.
63. Lowry, G. V., Hill, R. J., Harper, S., Rawle, A. F., Hendren, C. O., Klaessig, F., Nobbmann, U., Sayreh, P., Rumble, J., 2016. Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. **Environmental science. Nano**, 3 (5):953-965.
64. Matrajt, G., Borg, J., Raynal, P. I., Djouadi, Z., d'Hendecourt, L., Flynn, G., Deboffle, D., 2004. FTIR and Raman analyses of the Tagish lake meteorite: Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the diffuse interstellar medium. **Astronomy & Astrophysics (A&A)**, 416 (3):983 - 990.
65. Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., Ragadhita, R., 2019. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. **Indonesian Journal of Science & Technology**, 4 (1):97-118.

66. Namduri, H., Nasrazadani, S., 2008. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, **50** (9):2493–2497.
67. Guo, S., Dan, Z., Duan, N., Chen, G., Gao, W., Zhao, W., 2018. Zn (II), Pb (II), and Cd(II) adsorption from aqueous solution by magnetic silica gel: preparation, characterization, and adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, **25**:30938-30948.
68. Kędzierska-Matysek, M., Matwijczuk, A., Florek, M., Barłowska, J., Wolanciuk, A., Matwijczuk, A., Chruściel, E., Walkowiak, R., Karcz, D., Gładyszewska, D. B., 2018. Application of FTIR spectroscopy for analysis of the quality of honey. **Contemporary Research Trends in Agricultural Engineering**, **10**:02008.
69. Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., Deng, X., 2012. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. **Procedia Engineering**, **27**:632-637.
70. Takeda, M., Onishi, T., Nakakubo, S., Fujimoto, S., 2009. Physical properties of iron-oxide scales on Si-containing steels at high temperature. **Materials Transactions**, **50** (9):2242-2246.
71. Maity, D., Agrawal, D., 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, **308** (1):46-55.
72. George, M., Abraham, T. E., 2007. pH sensitive alginate-guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, **335** (1-2):123-129.
73. Fundueanu, G., Nastruzzi, C., Carpov, A., Desbrieres, J., Rinaudo, M., 1999. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. **Biomaterials**, **20** (15):1427-1435.
74. Eiselt, P., Yeh, J., Latvala, R. K., Shea, L. D., Mooney, D. J., 2000. Porous carriers for biomedical applications based on alginate hydrogels. **Biomaterials**, **21** (19): 1921-1927.
75. Peretz, S., Florea-Spiroiu, M., Anghel, D. F., Bala, D., Stoian, C., Zgherea, G., 2013. Preparation of porous calcium alginate beads and their use for adsorption of O-nitrophenol from aqueous solutions. **Microsystems & Nanoengineering**, **22**:123-136.

76. Chanes-Cuevas, O. A., Perez-Soria, A., Cruz-Maya, I., Guarino, V., Alvarez-Perez, M. A., 2018. Macro-, micro- and mesoporous materials for tissue engineering applications. **Materials Science**, **5** (6):1124–1140.
77. Shahamat, Y. D., Sadeghi, M., Shahryari, A., Okhovat, N., Asl, F. B., Baneshi, M. M., 2016. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. **Desalination and Water Treatment**, **57** (43):20447-20456.
78. Shivakumara, L. R., Demappa, T., 2018. Synthesis and swelling behavior of sodium alginate/poly(vinyl alcohol) hydrogels. **Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences**, **16** (3):252-260.
79. Nayaka, A. K., Palb, D., Santra, K., 2016. Swelling and drug release behavior of metformin HCl-loaded tamarind seed polysaccharide-alginate beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, **82**:1023–1027.
80. Öztürk, A. B., Özkahraman, B., Gök, M. K., Acar, I., 2014. Investigation of swelling, adsorption and mechanical properties of sodium acrylate based hydrogel and cryogels. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, **20** (7): 258-265.
81. Teixeira, A. S., Deladino, L., Fernandes, C. F., Martino, M., Molina-García, A. D., 2014. Application of chitosan coating on alginate beads for cryopreservation uses. **Journal of Chitin and Chitosan Science**, **2** (1):46–54.
82. Tønnesen, H. H., Karlsen, J., 2002. Alginate in drug delivery systems. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, **28** (6):621-630.
83. Pasparakis, G., Bouropoulos, N., 2006. Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate–chitosan beads. **International Journal of Pharmaceutics**, **323** (1-2):34-42.
84. Patel, N., Lalwani, D., Gollmer, S., Injeti, E., Sari, Y., Nesamony, J., 2016. Development and evaluation of a calcium alginate based oral ceftriaxone sodium formulation. **Progress in Biomaterials**, **5** (2):117–133.
85. Shahamat, Y. D., Sadeghi, M., Shahryari, A., Okhovat, N., Asl, F. B., Baneshi, M. M., 2016. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. **Desalination and Water Treatment**, **57** (43):20447-20456.

86. Saleh, M., Bilici, Z., Ozay, Y., Yabalak, E., Yalvac, M., Dizge, N., 2021. Green synthesis of *Quercus coccifera* hydrochar in subcritical water medium and evaluation of its adsorption performance for BR18 dye. **Water Science & Technology**, **83** (3):701–714.
87. Tan, T. L., Krusnamurthy, P. A., Nakajima, H., Rashid, S. A., 2020. Adsorptive, kinetics and regeneration studies of fluoride removal from water using zirconium-based metal organic frameworks. **RSC Advances**, **10** (32):18740-18752.
88. Haghdoust, G., Aghaie, H., Monajjemi, M., 2017. Investigation of langmuir and freundlich adsorption isotherm of Co^{2+} ion by micro powder of cedar leaf. **Oriental Journal of Chemistry**, **33** (3):1569-1574.
89. Saleh, M. M., 2006. On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal. **Water Research**, **40** (5):1052-1060.
90. Uslu, G., Tanyol, M., 2006. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: effect of temperature. **Journal of Hazardous Materials**, **135** (1-3):87-93.
91. Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., Solera-Hernández, C., 2009. Anionic surfactants removal by natural coagulant/flocculant products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **48** (10):5085–5092.
92. Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., 2009. Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed Extract. **Journal of Hazardous Materials**, **164** (2-3):713-9.
93. Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., Frutos-Blanco, G., 2009. Schinopsis balansae tannin-based flocculant in removing sodium dodecyl benzene sulfonate. **Separation and Purification Technology**, **67** (3):295-303.
94. Khan, M. N., Zareen, U., 2006. Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. **Journal of Hazardous Materials**, **133** (1-3):269–275.
95. Obeid, L., Kolli, N. E., Dali, N., Talbot, D., Abramson, S., Welschbillig, M., Cabuil V., Bée, A., 2014. Adsorption of a cationic surfactant by a magsorbent based on magnetic alginate beads. **Journal of Colloid and Interface Science**, **432**:182-189.

96. Saleh, M. M., 2006. On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal. **Water Research**, **40** (5):1052-1060.
97. Bandosz, T. J., Biggs, M. J., Gubbins, K. E., Hattori, Y., Uyama, T., Kaneko, K., Pikunic, J., Thomson, K. T., 2003. Molecular Models of Porous Carbons. Chemistry & Physics of Carbon, Taylor&Francis, 21 pp.
98. R. K.V.G., H. Kubendiran, K. Ramesh, S. Rani, T. K. Mandal, M. Pulimi, C. Natarajan, A. Mukherjee, 2020. Batch and column study on tetracycline removal using green synthesized NiFe nanoparticles immobilized alginate beads. **Environmental Technology & Innovation**, **17**:100520.
99. Kumar, R., Kim, S.-J., Kim, K.-H., Lee, S.-H., Park, H.-S., Jeon, B.-H., 2018. Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous phase using zirconium oxide-immobilized alginate beads. **Applied Geochemistry**, **88**:113-121.
100. Lilhare, S., Mathew, S. B., Singh, A. K., Sankarasubramanian, S., 2021. A simple spectrophotometric study of adsorption of Hg(II) on glycine functionalised magnetic nanoparticle entrapped alginate beads. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 1-21.
101. Cofie, O. O., Pleysier, J., 2005. Ion exchange involving potassium–calcium and magnesium–calcium in soil and organic matter fractions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** , **35** (17-18):2417-2431.
102. Kasmaei, N. B., Rad, M. K., Sangani, M. F., 2021. The effect of organic matter on potassium-calcium cation exchange selectivity in a calcareous soil. **Iranian Journal of Soil and Water Research**, **52** (9):2345-2357.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Derya Aksu Demirezen

Uyruğu : Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2023
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2019
Lisans	Marmara Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2001
Lise	Özel Tansel Okulları, Sakarya	1997

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2020-Devam ediyor	Netsim Yazılım	Dokümantasyon Destek Direktörü
2017- Devam ediyor	NanoBiotech Arge	Araştırmacı
2014-2015	Minorus Bilişim	Yazılım Kalite Analisti
2007-2010	Code5 Yazılım	Yazılım Kalite Analisti
2001-2006	Sandoz İlaç	Bilgisayarlı Sistemler Validasyon Uzmanı

YABANCI DİL

İngilizce (İleri Seviye) – Almanca (Başlangıç Seviyesi)

PATENT

1. Adsorban Bilye - Patent No: 2022/018798
(Başvuru Yapıldı/Süreç devam ediyor.)
2. Kararlı Eksi Yüklü Demir-Oksit Nanopartikül Eldesi – Patent No: 2022/004610
(Başvuru Yapıldı/Süreç devam ediyor.)
3. Ortamdaki Çözünmüş Karbondioksiti Anlık ve Tersinir Olarak Tespit Eden Kolorimetrik İndikatör – Patent No: 2022/005773
(Başvuru Yapıldı/Süreç devam ediyor.)

PROJE YARIŞMASI

1. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, 2022. Yeşil sentez demir oksit nanopartikül içeren manyetik kalsiyum aljinat bilye eldesi. *1.Arge Proje Pazarı*, Yozgat Bozok Üniversitesi, 20- 21 Mayıs 2022, Yozgat.

PROJE

1. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, 2021.Yeşil sentez demir oksit nanopartikül içeren manyetik kalsiyum aljinat bilye ile sudan glifosat kirleticisinin adsorpsiyon ile giderimi. FBA-2022-11387.
2. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, 2021.Biyopolimer kaplı yeşil sentez demir oksit nanopartikül içeren kalsiyum aljinat bilyeleri ile çamaşır yıkama gri suyunun geri kazanımı. FDK-2021-10896.
3. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D, Mıhçıokur H., Yılmaz Ş., 2020.Biyomaddeler ile seçicilik özelliği kazandırılmış bitkisel sentez gümüş nanopartikül kâğıt test şeridi ile sudaki cıva (II) iyonunun tespiti. FHD-2020-9987.

4. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş., 2018. Türkiye’de kullanımı en fazla olan seçilmiş antibiyotik ilaçlarının atıksudan biyosentez demir nanopartikülleri ile giderimi. FYL-2018-8259.

YAYINLAR

1. Aksu Demirezen, D., Yılmaz, Ş., Demirezen Yılmaz, D., Yıldız, Y.Ş., 2022. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Ceratonia siliqua* L. aqueous extract: Improvement of colloidal stability by optimizing synthesis parameters, and evaluation of antibacterial activity against gram-positive and gram-negative bacteria. **International Journal of Materials Research**, DOI:10.1515/ijmr-2022-0037.
2. Aksu Demirezen, D., Demirezen Yılmaz, D., 2021. Real-time colorimetric detection of dissolved carbon dioxide using pH-sensitive indicator based on anthocyanin and PVA coated green iron oxide nanoparticles at room temperature. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, **52** (6):761-771.
3. Demirezen Yılmaz, D., Aksu Demirezen, D., Mıhçıokur, H., 2021. Colorimetric detection of mercury ion using chlorophyll functionalized green silver nanoparticles in aqueous medium. **Surfaces and Interfaces**, **22**:100840.
4. Aksu Demirezen, D., Demirezen Yılmaz, D., Yıldız, Y.Ş., 2019. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, **11**:100219.
5. Aksu Demirezen, D., Yıldız, Y.Ş., Yılmaz, Ş., Demirezen Yılmaz, D., 2018. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus Carica* (common fig) dried fruit extract. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, **127** (2):241 – 245.
6. Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., Aksu Demirezen, D., Koca, F., 2018. Applications for petroleum removal from water using sunflower stalk loaded by bio-synthesized iron (FeO) nanoparticles. **International Journal of Advances in Science Engineering and Technology**, **6** (2):38 – 41.
7. Aksu Demirezen, D., Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., 2018. Green synthesis and characterization of iron nanoparticles using *Aesculus Hippocastanum* Seed

Extract. **International Journal of Advances in Science Engineering and Technology**, 6 (2):25 – 29.

POSTER SUNUMU

1. Demirezen Yılmaz, D., Koca, F.D., Aksu Demirezen, D., 2017. Effects of water level on heavy metal removal by lemna gibba and lemna minor in aquatic microcosm, *Ecology Symposium 2017*, 11 – 13 Mayıs 2017, Kayseri.
2. Demirezen Yılmaz, D., Koca, F.D., Yılmaz, Ş., Aksu Demirezen, D., 2018. Biosynthesis and characterization of zinc nanoparticles using lavandula officinalis and their antimicrobial activity. *1st International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences*, 26-27 Nisan 2018, Ankara.
3. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., 2018. Bio-synthesis and characterization of iron nanoparticles using ceratonia siliqua pericarp extract. *1st International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences*, 26-27 Nisan 2018, Ankara.

SÖZLÜ SUNUM

1. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, 2021. Keçiboynuzu Bitkisinden Sentezlenen Demir Oksit Nanopartiküllerinin Dar Boyut Dağılımında Olması İçin Reaksiyon Parametrelerinin Optimizasyonu, *5. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi*, 24 – 25 Nisan 2021, Online.
2. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, Demirezen Yılmaz, D., 2018. Removal of amoxicillin from aqueous solution by green synthesized iron nanoparticles under oxic and anoxic conditions. *6.ASM International Congress Of Agriculture And Environment*, 11 – 13 Ekim 2018, Antalya.
3. Aksu Demirezen D., Yıldız, Y.Ş, 2018. Removal of selected antibiotics among the maostly used ones in Turkey from wastewater by bio-synthesized iron nanoparticles. *6.ASM International Congress Of Agriculture And Environment*, 11 – 13 Ekim 2018, Antalya.
4. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz, Ş., 2018. Green synthesis and characterization of iron nanoparticles using ficus carica fruit extracts. *1st International Eurasian Conference On Biological And Chemical Sciences*, 26 – 27 Nisan 2018, Ankara.

5. Demirezen Yılmaz, D., Yılmaz Ş., Aksu Demirezen D., 2018. Applications for petroleum removal from water using sunflower stalk loaded by bio-synthesized iron (feo) Nanoparticle. *ISER International Conference On Nanoscience, Nanotechnology And Advanced Materials*, 09 – 10 Nisan 2018, Hollanda.
6. Aksu Demirezen D., Yılmaz Ş., Demirezen Yılmaz, D., 2018. Green synthesis and characterization of iron nanoparticles using aesculus hippocastanum seed extract. *ISER International Conference On Nanoscience, Nanotechnology And Advanced Materials*, 09 – 10 Nisan 2018, Hollanda.
7. Aksu Demirezen D., Demirezen Yılmaz, D., Koca, F.D., 2017. Bio-synthesis of magnetic iron nanoparticles using different plant extracts for nickel removal in contaminated wastewater, *Ecology Symposium 2017*, 11 – 13 Mayıs 2017, Kayseri.