

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

**MANYETİK DENDRİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR
METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla KURŞUN

ARALIK - 2022

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

**MANYETİK DENDRİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR
METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla KURŞUN

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

Aralık – 2022

“MANYETİK DENDRİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI” adlı tez çalışması Çağla KURŞUN tarafından hazırlanmış olup aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kırklareli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
Kırklareli Üniversitesi

.....

Eş Danışmanı:

Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM
Kırklareli Üniversitesi

.....

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Meryem ÇAMUR DEMİR
Kırklareli Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN
Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 26/12/2022

.....
Doç Dr. H. Hale KARAYER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

Çağla KURŞUN
26/12/2022

ÖZET

MANYETİK DENDRİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANIMI

Çağla KURŞUN

Yüksek Lisans Tezi

Kırklareli Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Eş Danışman: Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM

Aralık 2022, 41 sayfa

Dendrimerler birbirini tekrar eden birimlerden oluşan, dallanmış, küre şeklindeki moleküllerdir. Dendrimerler çok sayıda uç grup nedeniyle yüksek kimyasal reaktifite gösterdiğinden dolayı çok farklı alanlarda kullanılabilen nanomateryallerdir. Bu tez çalışmasında, Cr(III) ve Cr(VI)'nın zenginleştirilmesi için yeni Fe₃O₄ çekirdekli manyetik dendrimerler sentezlenmiş ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Manyetik Dendrimerlerin yapıları FT-IR, XRD gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve SEM, TEM gibi cihazlarla mikroskopik olarak incelenmiştir. Manyetik özellikli dendrimer kullanılarak Cr(III) ve Cr(VI) için katı faz ekstraksiyonu (SPE) prosedürü ile zenginleştirme işlemi yapılmış ve optimum (pH, elüent türü-derişimi, süre, miktar vb.) koşullar alevli atomik adsorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile belirlenmiştir. Analizler neticesinde elde edilen optimum koşullar gerçek örneklerle uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Manyetik dendrimer, krom (III ve VI), FAAS, SPE.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND USE OF MAGNETIC DENDRIMERS IN HEAVY METAL REMOVAL

Çağla KURŞUN

MSc Thesis

Kirklareli University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Supervisor: Doç. Dr. Cemile ÖZCAN

Co-supervisor: Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM

December 2022, 41 pages

Dendrimers which made up of repeating units, are branched, spherical molecules. Dendrimers are nanomaterials that can be used in many different areas because of their high chemical reactivity due to the large number of end groups. In this thesis, new Fe₃O₄ core magnetic dendrimers were synthesized for the enrichment of Cr(III) and Cr(VI) and their structures were investigated by various spectroscopic methods. The structures of magnetic dendrimers were illuminated by spectroscopic methods such as FT-IR, XRD and microscopically examined with devices such as SEM, TEM. The enrichment process for Cr(III) and Cr(VI) was carried out by solid phase extraction (SPE) procedure using magnetic dendrimer. By using magnetic dendrimer, enrichment process was performed for Cr(III) and Cr(VI) with solid phase extraction (SPE) procedure and optimum (pH, eluent type-concentration, time, amount *etc.*) conditions were determined by flame atomic adsorption spectroscopy (FAAS). The optimum conditions obtained as a result of the analyzes were applied to the real samples.

Keywords: Magnetic dendrimer, chromium (III and VI), FAAS, SPE

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada değerli bilgilerini, tecrübelerini ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Cemile ÖZCAN ve Doç. Dr. Nurdan KURNAZ YETİM hocama teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca, deneysel çalışmalarım süresince bana yardım eden Dr. Öğretim Üyesi Elvan HASANOĞLU ÖZKAN ve Dr. Nihat AKKURT'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca ve her aşamada benimle birlikte yol alan kıymetli aileme maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Dendrimerler.....	3
2.1.1. Dendrimerlerin sınıflandırılması.....	4
2.1.2. Dendrimerlerin özellikleri.....	4
2.1.3. Dendrimerlerin sentez yöntemi.....	4
2.1.4. Dendrimerlerin uygulama alanları.....	5
2.2. Ağır Metaller.....	6
2.2.2. Krom.....	7
2.3. Cr(III) ve Cr(VI) için literatür taraması.....	7
3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM.....	11
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	11
3.2. İkili Çöktürme ile Fe ₃ O ₄ Nanopartiküllerinin Sentezi.....	11
3.3. Fe ₃ O ₄ MNP'lerin Silika ile Kaplanması	12
3.4. Fe ₃ O ₄ MNP'lerin APTES ile Kaplanması.....	12
3.5. PAMAM Dendrimerlerin Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /NH ₂ 'ye bağlanması (Fe ₃ O ₄ @G2).....	13
3.6. Fe ₃ O ₄ @G2/Sal Dendrimerinin Hazırlanması	14
3.7. Adsorpsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu	15
3.7.1. Elüent miktarının taraması	15
3.7.2. pH taraması.....	15
3.7.3. Madde miktarının taraması.....	15
3.7.4. Örnek çözelti hacminin taraması	15

3.7.5. Adsorpsiyon süresi	16
3.7.6. Tekrarlanabilirlik	16
3.7.7. Gerçek numunelerde ağır metal giderimi	16
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. Manyetik Dendrimerlerin Yapısal Karakterizasyonu	19
4.1.1. Manyetik dendrimerlerin XRD spektrumları	19
4.1.2. Manyetik dendrimerlerin FT-IR spektrumları	20
4.1.3. Manyetik dendrimerlerin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları	21
4.1.4. Manyetik dendrimerlerin TEM görüntüleri	24
4.1.5. Manyetik dendrimerlerin manyetik histeris eğrileri	25
4.2. Manyetik Dendrimerlerin Cr^{3+} ve Cr^{6+} Zenginleştirmesinde Kullanımı	25
4.2.1. pH etkisi	25
4.2.2. Elüent türü ve derişimi	27
4.2.3. Manyetik dendrimerlerin miktarı ve etkisi	28
4.2.4. Çözelti hacim etkisi	29
4.2.5. Ekstraksiyon süresini etkisi	29
4.2.6. Manyetik dendrimerlerin tekrarlanabilirliği	30
4.2.7. Geri kazanıma yabancı iyonlarının etkisi	31
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	41

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Cr(III) ile ilgili literatürdeki diğer çalışmalar.....	9
Çizelge 2.2. Cr(VI) ile ilgili literatürdeki diğer çalışmalar.....	9
Çizelge 4.1. Bazı yabancı iyonların Cr kazanımı üzerindeki etkisi	31
Çizelge 4.2. Sertifikalı bir referans malzeme için sonuçlar	32
Çizelge 4.3. Geliştirilen yöntem için analitik değerler	32
Çizelge 4.4. Çeşitli örneklerde Cr(IV) ve Cr (III).....	33



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 3.1. Fe_3O_4 MNP'lerin oluşum tepkimesi.....	12
Şekil 3.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ eldesi.....	12
Şekil 3.3. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ eldesi.....	13
Şekil 3.4. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ PAMAM dendrimerinin oluşum tepkimesi.....	13
Şekil 3.5. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ dendrimerinin oluşum tepkimesi.....	14
Şekil 4.1. Manyetik Taneciklerin XRD Desenleri.....	19
Şekil 4.2. Manyetik Taneciklere ait FT-IR Spektrumu.....	21
Şekil 4.3. Manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri	22
Şekil 4.4. Manyetik nanopartiküllerin EDX görüntüleri.....	23
Şekil 4.5. Manyetik nanopartiküllerin TEM görüntüleri.....	24
Şekil 4.6. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ nanopartiküllerin manyetik histeris eğrisi	25
Şekil 4.7. Geri kazanım değerlerine pH etkisi.....	26
Şekil 4.8. Geri kazanım değerlerine elüent türü ve derişiminin etkisi.....	27
Şekil 4.9. Geri kazanım değerlerine MNP'nin etkisi.....	28
Şekil 4.10. Geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisi.....	29
Şekil 4.11. Geri kazanıma ekstraksiyon süresinin etkisi.....	30
Şekil 4.12. MNP'nin yeniden kullanılabilirliği.....	30

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim 2.1. Dendrimerlerin Yapısı	Error! Bookmark not defined.
Resim 2.2. Kromun Yapısı	11



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

mg

mL

μ L

ppm

rpm

L

μ g

emu

Açıklamalar

Miligram

Mililitre

Mikrolitre

Milyonda bir

Dakikadaki devir sayısı

Litre

Mikrogram

Elektrikli Çoklu Birimi

Kısaltmalar

APTES

EDX

FAAS

FTIR

MNP

SEM

SPE

TEM

TEOS

THF

XRD

Açıklamalar

(3-Aminopropil)Trietoksisilan

Enerji Dağıtıcı x-Işını Spektroskopisi

Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Manyetik nanopartikül

Taramalı Elektron Mikroskobu

Katı Faz Ekstraksiyonu

Geçirimli Elektron Mikroskobu

Tetraetilortasilikat

Tetahidrofuran

X Işımları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Toksik özellikleri sebebiyle ağır metaller endüstride çok fazla alanda kullanılmaktadır. Zehirli metaller suda az miktarda olsa bile insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Çözülmüş krom genellikle doğal sularda krom(III) ve krom(VI) olarak bulunur. Cr(III) memelilerde glukoz, lipid ve protein metabolizmasının sürdürülebilmesi için temel bir element olarak kabul edilirken Cr(VI) türleri oksitleme özelliği ve akciğer üzerindeki olumsuz etkisi nedeniyle toksik özellik göstermektedir. Cr(VI) ksenotoksik kanserojendir. Solunum yolu, krom(VI) toksisitesi, akut (kısa süreli) ve kronik (uzun süreli) inhalasyon maruziyetleri için ana hedef organdır. Oksidasyon özelliğinden dolayı böbreklerde, kan hücrelerinde hasarlar meydana getirir ve karaciğer yetmezliğine yol açar. Pnömoni (Zatürre), astım, cilt ülseri (krom ülserleri), bronşit gibi rahatsızlıklara neden olan Cr(VI), Cr(III)'den çok daha toksiktir.

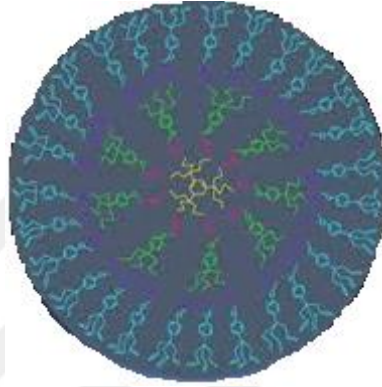
Çeşitli nanomalzemeler arasında manyetik dendrimerler, sulu ortamdan kolaylıkla ayrılmaları nedeniyle özel bir ilgi görmüştür. PAMAM dendrimerler üç boyutlu ve oldukça dallanmış geometriye sahiptir ve yüksek konsantrasyonlarda oksijen ve azot içerir, bu da metal iyonu için büyüleyici bir bağlanma yeteneği sergilemesini sağlar. Tez kapsamında, Cr(III) ve Cr(VI) 'nın zenginleştirilmesi için yeni Fe₃O₄ çekirdekli manyetik dendrimerler sentezlendi ve yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Cr(VI) ve Cr(III)'ün katı faz ekstraksiyonu için zenginleştirme işleminde önemli olan pH, elüent türü ve derişimi, adsorban miktarı ve süre gibi optimum parametreler alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile belirlendi ve optimum koşullar gerçek örneklerle uygulandı. Kullandığımız manyetik dendrimer bazlı nanoyapılara dayalı adsorbanların uygulamaları, katı faz ekstraksiyon tekniklerinde benzersiz özelliklere sahip olduğu görüldü.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Dendrimerler

Dendrimer sözcüğü “dendri ” ve “meros “ kelimelerinden oluşmaktadır. Dendrimerler Resim 2.1’de görüldüğü gibi dallanmış ve küre şeklindeki yapılardır [1].



Resim 2.1. Dendrimerlerin yapısı [1].

İlk dendrimerleri Vögtle 1978’de elde etmiştir. Vögtle PAMAM moleküllerini sentezlemiştir. 1980 yıllarında ise Tomelia ve Nexkome; polimerlerin nano-teknolojide faydalanabilirliğini araştırmıştır. 1991 yılında ise Jean Frenchet yakınsak sentez yöntemiyle dendrimerleri elde etmiştir. Dendrimerler çok fazla alanda kullanılması nedeniyle dendrimerler ile ilgili yapılan çalışmalar fazladır [1]. Ayrıca dendrimerler yapılarında bulunan dallanma birimleri üzerinden büyüyerek supramoleküler forma ulaşırlar [2].

Dendrimerler, merkezde çekirdek, dışında fonksiyonel dallanma birimleri, merkezle dallanma birimleri arasında jenerasyonlardan meydana gelir. ”G” jenerasyon anlamına gelirken yanındaki sayı da jenerasyonun merkeze göre hangi seviyede olduğunu belirtir [3]. Jenerasyonlar “G0”, çekirdek çekirdekten dışa doğru sırasıyla “G1, G2, G3,vb.” şeklinde isimlendirilir.

2.1.1. Dendrimerlerin sınıflandırılması

Dendrimerler polimerik özelliklerine göre sınıflandırıldıklarından başlıca dört grupta incelenir, bunlar sırasıyla dendronlar, dendrimerler, rastgele dallanmış polimerler, dendrigraft molekülleridir.

Dallanmış polimerler, monomerlerin rastgele polimerizasyonu sonucunda ortaya çıkmıştır. Dendrigraft moleküller, monodispers polimerler olup, kopolimer zincirlerin olduğu düz bir polimer zincirin etrafında konumlanırlar. Dendronlar çekirdeksiz dendrimerik yapıları ifade eder. Dendrimerler çoklu dendronlardan meydana gelebilir ve dendronlardan dendrimer oluşumunda iyi bir yöntemdir [4].

2.1.2. Dendrimerlerin özellikleri

Dendrimerlerin ve hiperdallanmış polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapıları lineer polimerlerden farklıdır. Bu değişik özellikler, moleküllere gösterilen ilginin sebebini ifade eder. Bunu anlayabilmek için çok farklı teorik modeller kullanılmaktadır. Monte Carlo, Brown dinamiği ve moleküler dinamik molekülleri dendrimer moleküllerinin çeşitli ideal ve atomik hareketlerine uygulanır. Dendrimerlerin karakteristik nitelikleri; yoğun form, genellikle reaktif özellikteki uç gruplar ve dalların arasında misafir molekülleri sıkıştırabilme yeteneği şeklinde sıralanabilir. Dendrimerler her molekülün dışında olan fazla sayıdaki uç gruplar sebebiyle yüksek kimyasal özellik gösterir [5].

Dendritik yapıların iç boşlukları metal, organik ve inorganik molekülleri hapsetmede, adsorbe etmede ve depolamada kullanılabilir. Dendrimerlerin şekli ve iç yapısı jenerasyon sayısına ve dendrimer arasında etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimler dendrimer merkezleri arasında ayarlanabilir ve yumuşak etkileşim olduğu görülür. Dendrimerler, polimer ve sert küreler arasında köprü olan kolloidal sistemlerdir [6].

Dendrimerlerde çok sayıda zincir uçlarının olması, çözünübilirlik özelliklerini artırır. Zincir ucu sayısı arttıkça, aktiflik yükselir. Zincir ucu hidrofilik gruplarla biten dendrimerler, polar çözücülerde iyi çözünürken, hidrofobik olanlar ise nonpolar çözücülerde çözünürler [4].

2.1.3. Dendrimerlerin sentez yöntemi

Dendrimerler genellikle ıraksak ve yakınsak yöntemlere göre sentezlenirler [7-9].

İraksak yöntem ile dendrimer sentezinde dendrimer multifonksiyonel özelliğe sahip bir çekirdek molekülünden dışa doğru büyür. Monomerin aktif grupları ile çekirdeğin yüzeyindeki fonksiyonel grupların reaksiyonu yeni dallanma yerleri meydana getirir. Böylelikle molekülün yeni çevresi çok fazla monomer ile reaksiyona girmek için harekete geçer. Bu işlem ile daha fazla jenerasyonlu dendrimerler sentezlenir. Dendrimerlerin fazla üretilmesinde ıraksak yöntem daha başarılıdır. Fakat ıraksak yöntemin dezavantajları vardır. Bunlar bitmemiş reaksiyonlar sonucunda yapısal bozukluklar meydana getirir ve polidispers yapılar oluşturur. Bu da ürünün saflaştırılmasını zorlaştırır [9].

Yakınsak yöntem ile dendrimer sentezinde, dendrimer son molekülden başlar ve içe doğru büyüyerek ilerler. Polimerik kollar, yeteri kadar büyüdüğünde çekirdek molekülüne yerleşir. Bu olay reaktiflerin azalmasına neden olur. Sonunda üründe yapısal bozukluklar minimuma getirilir [4].

2.1.4. Dendrimerlerin uygulama alanları

Yüksek mol kütlesi, simetrik yapısı, kontrollü kimyasal reaktivite göstermesi ve iç boşlukları sayesinde dendrimerler geniş uygulama alanlarına sahiptirler [10]. Nano boyutta fazla sayıda dış yüzey grupları var olması, iç boşluklarında çeşitli metalleri hapsedmesi, nanopartikül oluşturması dendrimerlerin sensör olarak kullanılmasının nedenleridir [10].

Dendrimerlerin tekstil alanında kullanılması [11]:

- Reaktif boyarmaddelerin boyama etkisinin ,
- Triarilmetan boyarmadde atık çözeltisinin renksizleştirmesinde,
- Renklendirici olarak,
- Biositlerle antimikrobiyal tabaka oluşturmak için,
- İşlenmiş tekstil ürünlerinin modifikasyonunda,
- Kimyasal toksin deaktivasyon kaplamaları olarak dendrimer/nano partikül birleşmeleri şeklinde,
- Suya dayanıklı boya çözeltileri oluşturmada,
- Deterjan ve temizleyicilerde,
- Su/yağ iticilik bitim aşamasında kullanılır.

Kemoterapide ilaçların belirlenen yere ulaşması için dendrimerlere zayıf bağlarla bağlanarak hedeflenen organa ulaşması sağlanır [13].

Dendrimerlerle DNA taşınımı ve kanser tedavisinde organik ilaçların taşınması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Non-viral gen taşıma ajanı, amin sonlu PAMAM ve PPI türü dendrimerler hakkında çalışmalar yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda; dendrimerlerin yüksek esneklikleri, yüksek jenerasyon sayıları gen taşınmasına uygun olduğu tespit edilmiştir ve dendrimerlerin DNA molekülü ile kararlı bir yapı oluşturarak hücre zarından rahatlıkla geçmesi ile DNA transferinin başarılı olduğunu göstermiştir [14].

Dendrimerlerin biyolojik özellikleri, dendrimerlerin biyomedikal alanda kullanılmasını sağlamıştır. PAMAM dendrimerleri eritrosit membran proteinleri ile etkileşime girerek protein yapısında değişikliklere neden olur. İnsan kırmızı kan hücrelerinin plazmada veya süspansiyon halindeki fosfat tamponlu tuzlu su içinde PAMAM dendrimerleri ile inkübasyonu sonucu hücre kümelerinin oluşumuna sebep olur [15].

2.2. Ağır Metaller

Ağır metaller, günümüzde sanattan endüstriye kadar çok fazla alanda yaygın olarak kullanılmıştır. Ağır metaller, yüksek yoğunluk ve düşük konsantrasyonlarda bile zehirleyici metal olarak ifade edilmektedir. Ağır metaller uzun süre doğada bozulmadan kalmaları canlılarda toksisite meydana getirmektedir. Bu yüzden ağır metal giderimi çok önemlidir [16,17].

Ağır metaller, toksik ve kanserojen etkilerinden dolayı giderilmesi gereken kirleticilerdir. Bu kirleticiler endüstriyel ve tarımsal atıkların giderilmesi sonucu oluşmaktadır. İşletme atık suları ağır metal kirliliğinde başta gelen sorunlardır. Bunların giderilmesinde çok farklı yöntemler kullanılmaktadır. Ağır metal gideriminde kullanılan yöntemler koagülasyon, ters ozmos, filtrasyon, iyon değiştirici ve adsorpsiyondur [18].

Atık sularda ağır metallerin içeriğine bakmak önemlidir. Çünkü ağır metallerde zehirli bileşenler bulunmaktadır. Atık sularda iki kaynak vardır. Biri doğal diğeri ise antropojeniktir. Doğal kaynaklar toprak erozyonu, kayaların ayrışması, maden işletme, yakıt yanması, tarımsal ve endüstriyel kaynaklardır. Tehlikeli ve zehirli atık sular sağlık ve çevre sorunlarına sebep olmaktadır [19].

2.2.2. Krom (Cr^{3+} , Cr^{6+})

Krom aslında tarihi çok eski olmayan B grubu metaldir. 1797’de Sibirya’da bulunan cevher örneğinde Fransız kimyacı Louis Nicolas Vanuquelin kromu keşfetmiştir. 1913’te İngiliz Harry Brearley top namlusunda faydalanmak için çelik üzerinde çalışma yaparken bazı çeliklerin paslandığını gözlemlemiştir. Bu çelikleri incelemiş ve içeriğine %14 oranı krom tespit etmiştir. Bu durumla beraber bıçak, çatal, kaşık vb. yapımında krom kullanımına olanak sağlamıştır. Krom paslanmaz, ısıya ve darbeye karşı direncinin fazla olması özelliğinden dolayı savunma sanayinde kullanımı da çok önemli olup krom’a jeopolitik önem kazandırmıştır [20].



Resim 2.2. Kromun Görünümü

Kromun elektriksel yapısı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ şeklindedir. Kromun doğada beş izotopu vardır. Oksidasyon dereceleri 0, 2+, 3+, 4+, 5+ ve 6+’dır. Oksidasyon derecesi 6+ kuvvetli oksidant olup bu krom bileşiklerde zehirli etki göstermektedir. Kromun son enerji halkasında 3d ve 4s kromun x ışınları emilim özelliğini göstermektedir. Krom termodinamik ve fiziksel özellikleri açısından zengindir [21].

2.3. Cr(III) ve Cr(VI) için literatür taraması

Araslı (2020), yaptığı çalışmada katı faz olarak $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ manyetik nanoparçacık kullanmıştır. Krom türleşmesi için katı faz ekstraksiyon yöntemini genişletmek için bazı değişkenleri optimize etmiştir. Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarını öncelikli olarak pH etkisini incelemiş ve Cr(III) için pH 4-8 arasında, Cr(VI) için ise pH 6 değerlerini elde etmiştir.

Yaptığı çalışmada bu iki iyon için HCl derişiminin uygun olduğunu tespit etmiştir. Cr(VI) için optimum $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PPy}$ miktarı tespit edilmiştir. Daha sonra örnek hacmini ve elüent hacmini belirlemiş ve elde ettiği verileri daha sonra gerçek numuneler üzerinde uygulamıştır [22].

Abalı ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada atık sulardaki ağır metal giderimi ve kirletici parametrelerin giderimi araştırılmışlardır. Çalışmalarında adsorpsiyona etki eden çalışma parametreleri belirlenmiştir. Sonra ise adsorban maddeler için tespit edilmiş optimum şartlarda atık suyla adsorpsiyon analizleri yapmışlardır. Atık sulardan alınan numunelerde KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), AKM (askıda katı madde), BOİ (Biyolojik oksijen ihtiyacı) ve Cr(VI) parametrelerinin giderimi üzerine çalışmışlardır [23].

Balcı (2017) yaptığı çalışmada izoniazid içeren Cr(III) çözeltisinde metalik kromun elektrokaplaması çalışılmıştır. Cr(III)'ün elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yardımıyla incelenmiş ve elektrot izoniazid krom kaplama çözeltisinde Cr(III) iyonunun elektrokimyasal indirgemesi ve aliminyum substrattan elde ettiği krom kaplamaları izoniazid korozyon dayanımına etkisini incelenmiştir [24].

Göker (2019) yaptığı çalışmada Cr ağır metaliyle kirlenmiş toprakların fitoremediasyon tekniğiyle temizlenmesini incelemiştir. Fitoremediasyon yöntemiyle kromun ağır metal ile kirlenmiş topraklarda mısır bitkisinin hiperakümülatör bitki olup olmadığını ve krom çözünürlüğünü artırılması için topraklara farklı miktarlarda şelat vererek, mısır bitkisinin Cr elementini temizleme başarısını araştırmıştır [25].

Semerci (2021) çalışmasında mevcut yüksek hızda oksit yakıt sprey esaslı termal sprey uygulamalara alternatif olarak fleksikord alev sprey tekniği ile krom oksit esaslı kaplamaların daha ekonomik üretimi, proses optimizasyonu, kaplama mikroyapı karakterizasyonu ve aşınma performanslarının karşılaştırılması olarak incelenmiştir [26].

Ayrıca literatürde Cr(III) ve Cr(VI) ile ilgili yapılmış olan bazı çalışmalar Çizelge 2.1 ve 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Cr(III) ile ilgili literatürdeki diğer çalışmalar

Adsorban Türü	Analit	Nanomateriyal miktarı	Ekstraaksiyon süresi	pH	EF	LOD (uq/L)	Kullanılan cihaz	Kaynak
Şelatlayıcı ve iyon değiştirici reçine	Cr(III)	-	-	2	48	0,05/0,3	FAAS	[29]
Aminlenmiş Ambertlit XAD	Cr(III)	2.5 ml	-	8	375	0,0041/0,131	FAAS	[30]
Fe ₃ O ₄ etilendiamin	Cr(III)	29 mg	15 dak	6,1	238	0,5	FAAS	[31]
Selüloz nitrat membran filtresinde kalmagıt şelatları	Cr(III)	2,0 mL yaaklaşık 0,7 mg	-	8	-	2,5	FAAS	[32]
Polietilen kaplı manyetit (Fe ₃ O ₄) (Fe ₃ O ₄ @ PThMNP)	Cr(III)	100 mg	1 dak ve 15 dak	7,0	125	1,3	(MIS-FAAS)	[33]

Çizelge 2.2. Cr(VI) ile ilgili literatürdeki diğer çalışmalar

Adsorban Türü	Analit	Nanomateriyal miktarı	Ekstraaksiyon süresi	pH	EF	LOD (uq/L)	Kullanılan cihaz	Kaynak
Amino propil trietoksisilan ile modifiye edilmiş silisyum	Cr(VI)	2.0 ml	-	2	44	0,2	FAAS	[34]
İyonik sıvılar ve dietilditiyokarbamat (DDTC)	Cr(VI)	-	-	-	175	0,7	FAAS	[35]
Sodyum dodesi Sülfat (SDS)	Cr(VI)	10 ml	-	-	159	0,05	FAAS	[36]
Şelatyacı ve İyon değiştirici reçine	Cr(VI)	-	-	-	30	0,2/1	FAAS	[29]
Poli thr açık ile kaplanmış manyetit (Fe ₃ O ₄) (Fe ₃ O ₄ @PThMNP)	Cr(VI)	100 mg	1 dak ve 15 dak	7,0	125	1,3	FAAS	[33]



3. MATERYAL VE DENEYSEL YÖNTEM

Tez kapsamında, Cr(III) ve Cr(VI) 'nın zenginleştirilmesi için ikili çöktürme yöntemi ile elde edilen Fe_3O_4 çekirdekli manyetik nanopartiküller sentezlenmiş ve bu nanopartiküllerin yüzeyleri dendrimerler ile kaplanmıştır. Elde edilen manyetik dendrimerlerin yapıları FTIR, XRD gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve SEM–EDS, TEM gibi cihazlarla mikroskopik olarak incelenmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

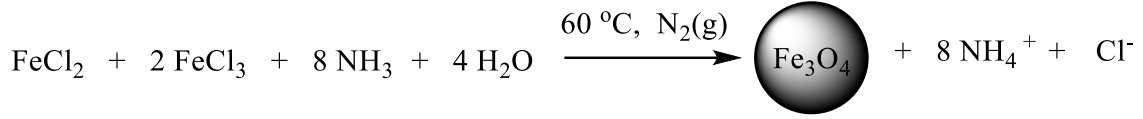
$\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$, tetraetilortasilikat (TEOS), (3-Aminopropil)trioksasilan (APTES), 3,5-diaminobenzoik asit, N,N'-disikloheksikarbodiimid (DCC), 1-hidroksibenzotriazol (1-HOBt), THF %28'lik amonyak (NH_3), metilakrilat, etilendiamin, etanol, metanol Sigma Aldrich'den firmasından temin edilmiştir. Cr Standart (1000 ppm) Merc nitrik asit %65 EMSURE, HCl %37 EMSURE, NaOH ve KH_2PO_4 Merck firmasından temin edilmiştir.

Agilent Model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ve bu cihaza takılan Cr oyuk katot lambası ile birlikte kullanıldı. Ayrıca deneysel çalışmalarda, ISOLAB marka ses dalgası–destekli sıvı ekstraksiyonu cihazı, Jeio Tech marka çalkalamalı su banyosu (Jeio Tech- Model: BS-21), Hettich- Zentrifugen marka Universal 320R model santrifüj cihazı, Elga marka Purelab Option-Q model ultra saf su cihazı, Protherm marka kül fırını, OF-02 marka Etüv, Wisemix marka vortex cihazı, Radwag marka (As 60/220 R2 model) analitik hassas terazi ve Bandelin marka ultrasonik su banyosu cihazları kullanıldı. İnorganik malzemelerin FTIR spektrumları, TEM, SEM-EDX analizleri, X-ray kırınım desenleri ve manyetik ölçümleri hizmet alımı ile yaptırıldı.

3.2. İkili Çöktürme Yöntemi ile Fe_3O_4 Nanopartiküllerinin Sentezi

1 g $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ ve 2,6 g $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ tartılarak azot gazı atmosferi altında iki boyunlu dibi yuvarlak balona koyularak üzerine 25 mL saf su ilave edildi. Maddeler tamamen çözüldükten sonra %28'lik NH_3 çözeltisi tepkime ortamına damla damla ilave edildi. Çözelti 60 °C'de 2 saat boyunca karıştırıldı.

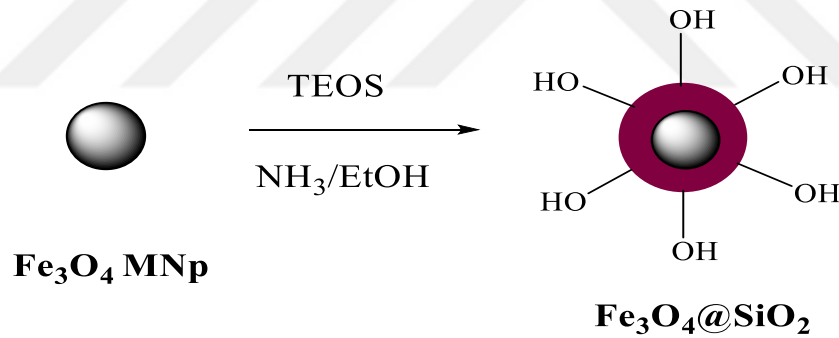
Oluşan siyah MNP'ler (Şekil 3.1) bir mıknatıs yardımıyla toplandı ve 2 kez saf su ve etil alkol ile yıkanarak vakum etüvünde 40 °C'de 24 saat kurutuldu [27].



Şekil 3.1. Fe₃O₄ MNP'lerin oluşum tepkimesi

3.3. Fe₃O₄ MNP'lerin Silika ile Kaplanması (Fe₃O₄@SiO₂)

MNP'leri tetraetilortosilikat (TEOS) ile kaplama amacı ile; 0,1 g Fe₃O₄ üzerine 20 mL etil alkol ilave edildi. 30 dk boyunca ultrasonik banyoda MNP'ler dispers edildi. Üzerine 0,5 mL TEOS ve 0,5 mL %28'lik NH₃ çözeltisinden damla damla ilave edilerek 12 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. MNP'ler mıknatıs yardımıyla toplanarak, su ve etil alkol ile 2'şer kez yıkandı. Vakum etüvünde 40 °C'de 24 saat kurutuldu (Şekil 3.2) [27].

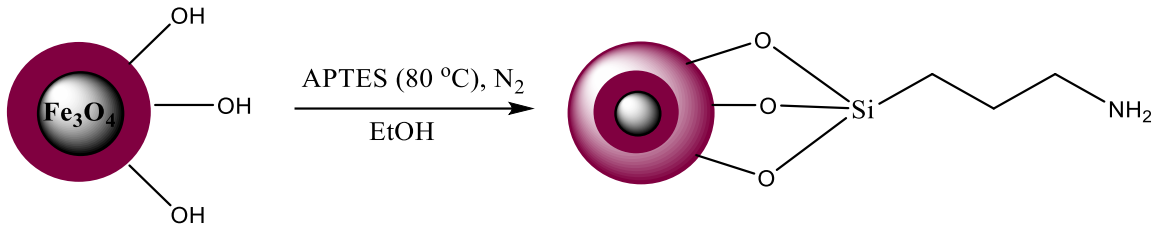


Şekil 3.2. Fe₃O₄@SiO₂ eldesi

3.4. Fe₃O₄ MNP'lerin APTES ile Kaplanması (Fe₃O₄@SiO₂/NH₂)

Silika kaplı MNP'leri (3-aminopropil)triethoxysilan (APTES) ile kaplama amacı ile; 0,1 g Fe₃O₄@SiO₂ üzerine 50 mL etil alkol ilave edildi. 30 dk boyunca ultrasonik banyoda MNP'ler dispers edildi. Üzerine 2 mL APTES çözeltisinden damla damla ilave edilerek 24 saat boyunca 50 °C'de azot gazı atmosferinde karıştırıldı. APTES kaplı MNP'ler (Şekil 3.3) mıknatıs yardımıyla toplanarak, etil alkol ile 3 kez yıkandı.

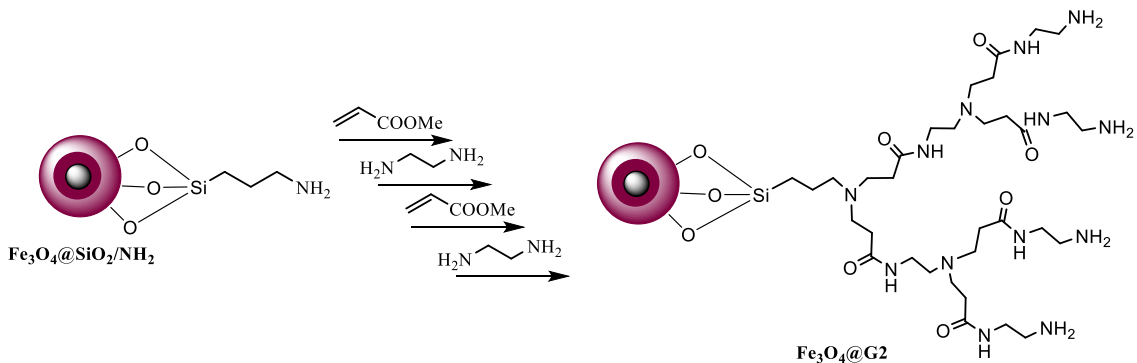
Vakum etüvünde 40 °C’de 24 saat kurutuldu [27].



Şekil 3.3. Fe₃O₄@SiO₂/NH₂ eldesi

3.5. PAMAM Dendrimerlerin Fe₃O₄@SiO₂/NH₂'ye Bağlanması (Fe₃O₄@G2)

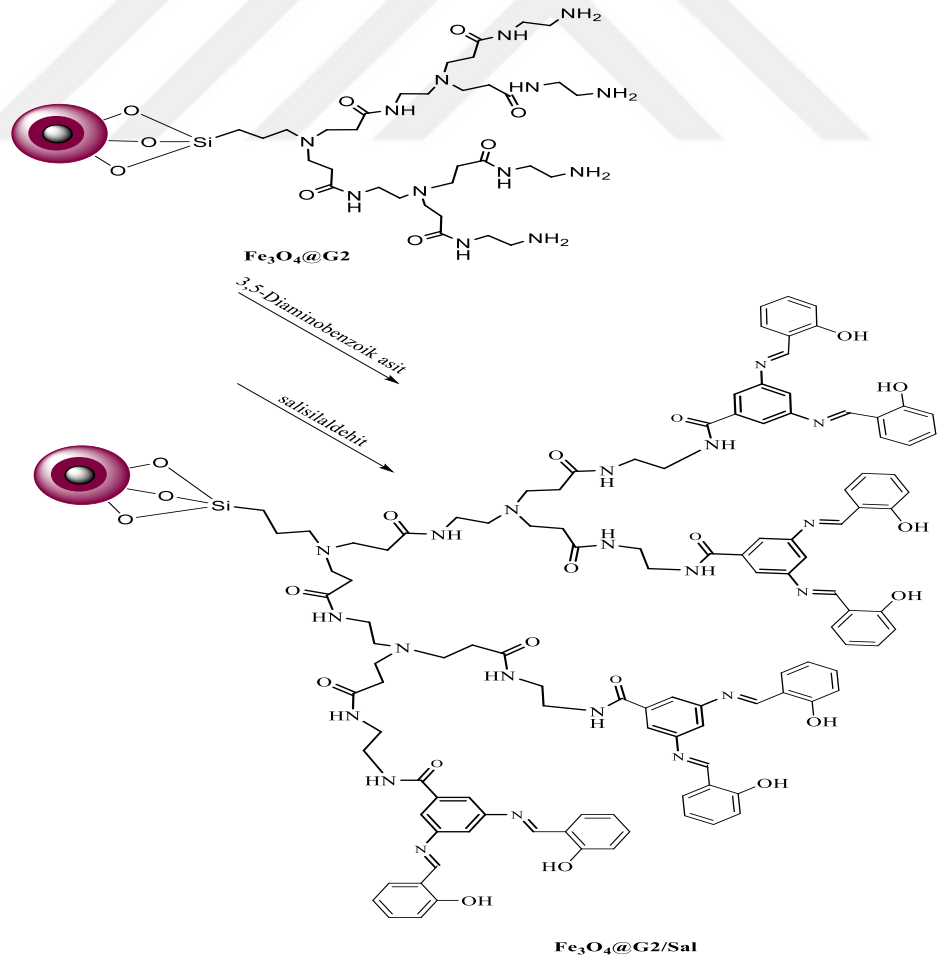
Poliamidoamin (PAMAM) dendrimerinin Fe₃O₄@SiO₂/NH₂'ye bağlanması; Michael katılma ve amidasyon tepkimesi aracılığıyla gerçekleştirildi. 20 mL metanol çözeltisi içerisinde 0,3 g Fe₃O₄-SiO₂/NH₂ 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Üzerine 1 mL metilakrilat (MA) çözeltisi ilave edilerek 5 gün boyunca 50 °C’de karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen ürün 5 kez metanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Kurutma sonrası katı üzerine 10 mL metanol çözeltisi ilave edilerek 30 dk boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Üzerine 1 mL etandiamin (EDA) çözeltisi ilave edilerek 5 gün boyunca 50 °C’de karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen nanoparçacıklar 5 kez metanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutulularak 1. jenerasyon poliamidoamin dendrimeri (**Fe₃O₄@G1**) elde edildi. Aynı işlemlerin metilakrilat ve etilendiamin miktarının 4 kat artırılarak tekrarlanması ile 2. jenerasyon poliamidoamin dendrimeri (Şekil 3.4.) elde edildi (**Fe₃O₄@G2**) [27].



Şekil 3.4. Fe₃O₄@G2 PAMAM dendrimerinin oluşum tepkimesi

3.6. Fe₃O₄@G2/Sal Dendrimerinin Hazırlanması

10 mL 3,5-diaminobenzoik asit, N,N'-disikloheksikarbodiimid (DCC) ve 1-hidroksibenzotriazol (1-HOBt) karışımı kuru THF içinde bir N₂ altında oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 20 mL THF solüsyonunda 5 g Fe₃O₄@G2 PAMAM yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Manyetik nanopartikülleri, bir mıknatıs kullanılarak çözeltiden toplandı. Nanopartiküller iki kez THF ile yıkandı. Amaçlanan ürün, 24 saat boyunca 40 °C'lik bir vakumlu fırında kurutuldu (Fe₃O₄@G2/NH₂). Daha sonra, 125 mL kuru etanol içinde 7,5 g Fe₃O₄@G2/NH₂ 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda disper edildi ve üzerine 15 mL salisilaldehit eklendi. Daha sonra karışım geri akış altında 24 saat ısıtıldı. Nihai bileşik, bir mıknatıs kullanılarak çözeltiden toplandı ve bileşik, iki kez etanol ile yıkandı. Nihai ürün (Şekil 3.5), 24 saat boyunca 40 °C'lik bir vakumlu fırında kurutuldu (Fe₃O₄@G2/Sal).



Şekil 3.5. Fe₃O₄@G2/Sal dendrimerinin oluşum tepkimesi

3.7. Adsorpsiyon Miktarını Etkileyen Faktörlerin Optimizasyonu

3.7.1. Elüent miktarı taraması

50 mL'lik 4 falcon içinde; 50 mg seçilen $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$, 10 mL pH 6 tamponu, 0,25 mL (50 ppm) seçilen metal iyonu çözeltisi eklendi. 0,01 M NaOH veya 0,01 M HCl çözeltileri kullanılarak çözeltinin pH'ı 6'ya ayarlandı. Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlandı. Ardından numuneler 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrıldı ve ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza ise sırasıyla ayrı ayrı 0,1-1-3 M'lık HNO_3 asit çözeltilerinden ve 1 M'lık HCl asitten 5 mL eklendi. Numuneler önce 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu ve ardından 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı ve sıvı fazı birbirinden ayırıp ilk ve ikinci sıvı faz içinde kalan metal iyonu derişimi AAS'de analiz edildi.

3.7.2. pH taraması

50 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ üzerine sırasıyla ayrı ayrı pH 4; 5; 6; 6,5; 7; 7,5 ve 8 tamponlarından ve 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı eklenen tamponların pH'ına ayarlandı. Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlandı. 10 dk ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dk santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklendi. Elüent miktarındaki gibi santrifüjlenerek FAAS'de okuma için hazırlandı.

3.7.3. Madde miktarı taraması

50-100-150 ve 200 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ katı destek üzerine 10 optimum pH değerine sahip tampondan ve 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı optimum pH'a ayarlandı. Toplam hacim ultra saf suyla 25 mL'ye tamamlandı. 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklendi ve aynı şartlarda santrifüjlenerek FAAS'de okuma için hazırlandı.

3.7.4. Örnek çözelti hacmi taraması

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ 'in optimum madde miktarı, 5-10-20-30 mL optimum pH tamponunu ve 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi eklendi.

0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı optimum pH'a ayarlandı. 10 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlendi. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklandı. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından 5 mL eklendi ve aynı şartlarda santrifüjlenerek FAAS'de Cr^{3+} ve Cr^{6+} metal iyonlarının tayini için hazırlandı.

3.7.5. Adsorplama süresi

50 mL'lik 4 falcon içinde; optimum madde miktarı kadar $Fe_3O_4@G2/Sal$, optimum miktarda pH tamponu ve 0,25 mL (50 ppm) metal iyonu çözeltisi eklendi. 0,01 M NaOH ve 0,01 M HCl ile çözeltinin pH'ı optimum pH'a ayarlanır. Sırasıyla ayrı ayrı 5-10-30-60 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 9000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenir. Katı faz ile sıvı faz birbirinden ayrılıp ilk süzüntü başka bir falconda analiz için saklanır. Katı faza bir önceki adımda seçilen optimum elüent miktarından eklendi ve aynı şartlarda santrifüjlenerek FAAS'de Cr^{3+} ve Cr^{6+} metal iyonu çözeltileri için okuma gerçekleştirildi.

3.7.6. Tekrarlanabilirlik

Süre optimizasyonu basamağında en son kalan katı faz ultra saf su ile bir kaç kez yıkandı ve tüm optimum şartlar uygulanarak süzüntüler FAAS'de analiz edildi. $Fe_3O_4@G2/Sal$ 'e ait optimum koşullar Çizelge 4.1'de ve nanoçiçeklere uygulanan tekrarlanabilirlik sonuçları ise Çizelge 4.2'de verilmiştir.

3.7.7. Gerçek numunelerde ağır metal analizi

Hardaliyede Cr^{3+} ve Cr^{6+} tayini

Trakya bölgesinde yetiştirilen hardaliye bitkisinden Kırklareli Üniversitesi bünyesinde hazırlanan ticari hardaliye içeceği numunesinden, 5'er mL iki ayrı beher içerisine aktarıldı. 1 no'lu beherde Cr^{3+} analizi yapılacağından bu beherdeki numune üzerine 2 mL HCl eklenirken, 2 no'lu beherdeki numune üzerine ise 2 mL H_2O_2 ve 4 mL HNO_3 çözücülerinden eklendi. Oluşan çözelti çalkalamalı su banyosunda 90 °C'de ağızları kapalı olacak şekilde 1 saat boyunca ekstrakte edildi. Sonra beherlerin ağzı açık bırakıldı ve kuruluğa kadar buharlaşma sağlandı.

Kuruluğa kadar buharlaştırılan katı numuneler üzerine 5'er mL optimum pH çözeltisinden eklendi ve katı kısımlar kazınarak homojenize bir çözelti oluşması sağlandı.

Daha sonra iki ayrı beher içerisinde bulunan çözeltilerin optimum pH'ları ve optimum solvent hacim ayarlamaları pH metre yardımıyla (1M NaOH/1M HNO₃) yapıldı. Son olarak çözeltiler santrifüjleme işlemine tabi tutuldu ve ortamdan çöken katı kısımlar ayrıldı. Deneye ayrılan çözelti kısımları ile devam edildi. Katılardan ayrıştırılmış çözeltilere bütün optimum şartlar uygulanarak diğer basamaklarda uygulanan aynı işlemler tekrarlandı.





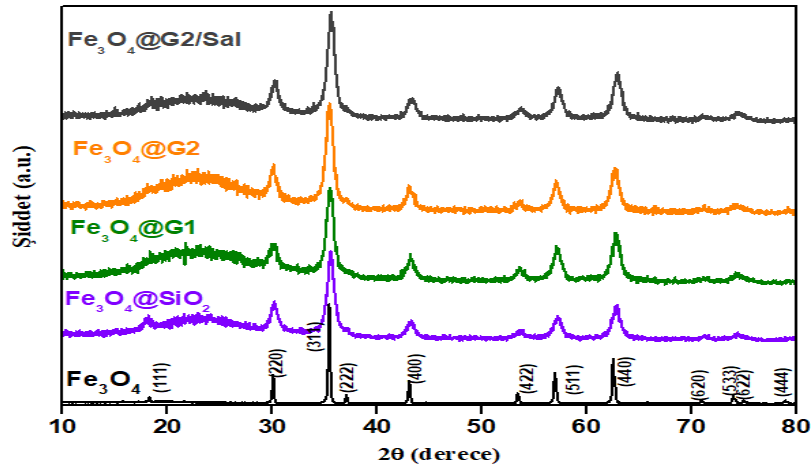
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Manyetik Dendrimerlerin Yapısal Karakterizasyonu

4.1.1. Manyetik dendrimerlerin XRD spektrumları

Fe_3O_4 manyetik nanotaneceklerin XRD deseni Şekil 4.1'te verilmektedir. XRD deseni incelendiğinde, (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (6 2 0), (5 3 3), (6 2 2) ve (4 4 4) yüzey merkezli kübik (fcc) faz düzeylerine dayanarak 2θ değerleri sırasıyla $18,3^\circ$, $30,4^\circ$, $35,6^\circ$, $37,08^\circ$, $43,3^\circ$, $53,36^\circ$, $57,3^\circ$, $62,8^\circ$, $70,98^\circ$, $74,12^\circ$, $74,98^\circ$ ve $78,94^\circ$ olarak belirlenmiştir [27]. Bütün bu gözlenen kırınım pikleri, manyetik nanotaneceklerin yüzey merkezli kübik yapıda olduğunu göstermektedir. XRD desenleri, keskin tepelerin saf ve iyi kristalize Fe_3O_4 ürünlerinin elde edildiğini doğrulamaktadır.

TEOS ve APTES kaplı MNP'lerin XRD spektrumları incelendiğinde, manyetik nanotaneceklerin (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1), (4 4 0), (6 2 0), (5 3 3), (6 2 2) ve (4 4 4) karakteristik kırınım pikleri aynı şekilde TEOS ve APTES kaplı manyetik nanotaneceklerin XRD deseninde de gözlenmiştir. Fe_3O_4 ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 'nin XRD modeline benzerliği, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ içinde Fe_3O_4 'ün bütün karakteristik piklerinin ortaya çıkması, SiO_2 tabakası ile yapılan kaplamanın Fe_3O_4 'ün kristalik yapısını değiştirmedikçe göstermiştir. Aynı şekilde manyetik taneciğin dendrimer ile kaplanması sonucunda da XRD deseninde yeni bir zirvenin ortaya çıkmadığı görülmüştür.



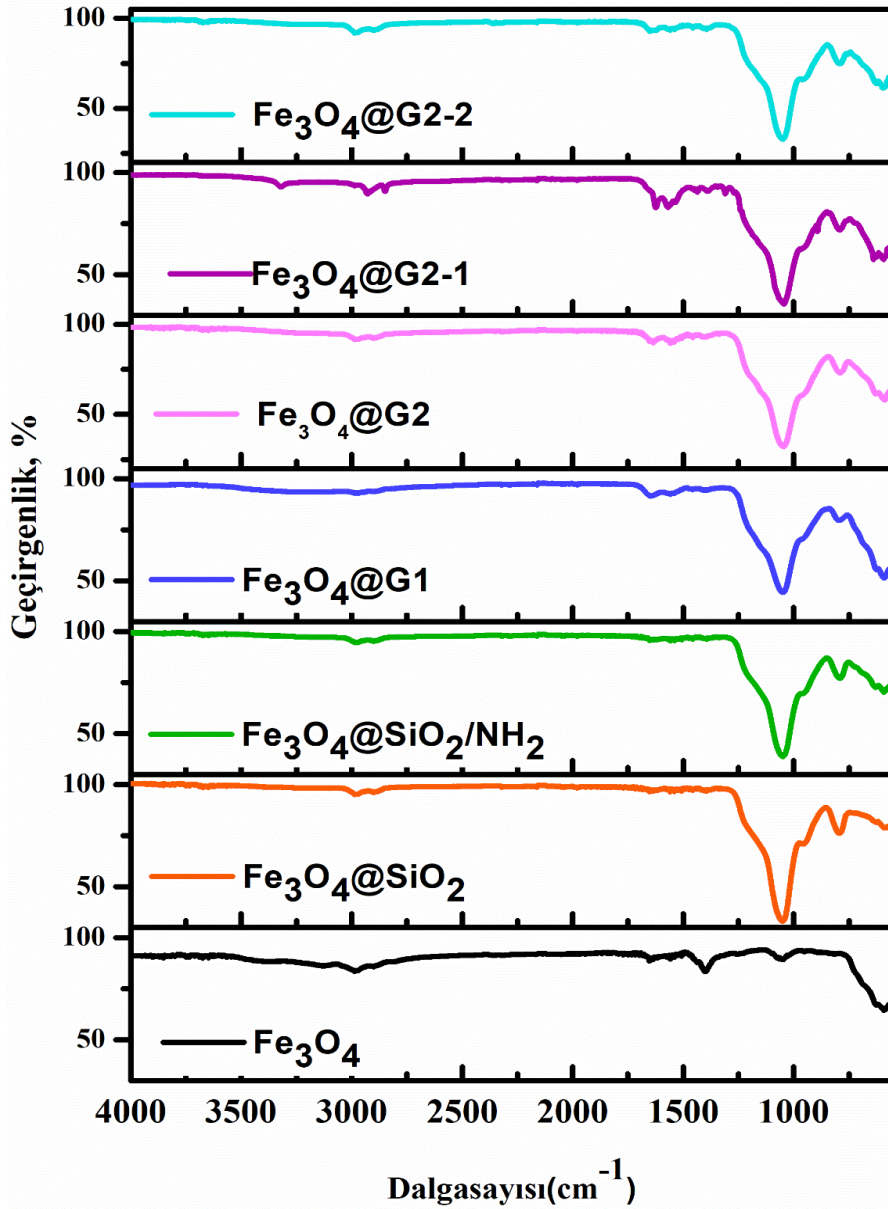
Şekil 4.1 Manyetik taneciklerin XRD desenleri

4.1.2. Manyetik dendrimerlerin FTIR spektrumları

Hazırlanan manyetik nanopartiküllerin kimyasal bileşimini belirlemek için FTIR spektrumu kullanıldı. Şekil 4.2’de manyetik dendrimerlere ait FTIR spektrumları verilmektedir. Fe_3O_4 MNP’ü için FTIR spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 583 ve 456 cm^{-1} ’de gözlenen bantların tetrahedral bölgede ($\text{Fe tetra} \leftrightarrow \text{O}$) ve oktahedral bölgede ($\text{Fe octa} \leftrightarrow \text{O}$) metalin içsel gerilme titreşimlerine ait olduğu öngörülmüştür [27].

Silika ile kaplı Fe_3O_4 nano taneciklere ait FTIR spektrumunda, 562 cm^{-1} ’de gözlenen band Fe-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu band manyetik nanotaneciklerin oktahedral bölgelerindeki Fe-O gerilimini gösteren karakteristik bir bandır ve saf manyetik nanotaneciklere ait FTIR spektrumunda bu band 558 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bu bandın daha yüksek dalga sayısına kayması manyetik nanotaneciklerin TEOS ile kaplanmasından kaynaklandığını göstermektedir. Spektrumda 1053, 948 ve 795 cm^{-1} ’deki civarındaki pikler, manyetik partiküllerin silika ile kaplandığını göstermektedir. Bu dalga sayısındaki titreşimler Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimini ifade etmektedir [27]. 3000-3500 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş band ise silanol (Si-OH) ve H-OH gruplarına ait gerilme titreşimlerine aittir. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ MNP’üne ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 1616 cm^{-1} ’de gözlenen bandın alifatik amin gruplarına ait bükülme titreşimlerinden kaynaklandığı görülmüştür. 2861 cm^{-1} ’deki bandın, APTES yapısındaki metilen ($-\text{CH}_2-$) gruplarına ait simetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 2939 cm^{-1} ’deki band ise, $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ dendrimerine ait FTIR spektrumunda ise sırasıyla 2933 ve 2887 cm^{-1} ’de görülen bantlar alkan gruplarının C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine atfedilmiştir [27]. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2/NH}_2$ ’nin FT-IR spektrum incelendiğinde, benzen halkasının aromatik C-H gerilme titreşimine ve amino gruplarına ait olan N-H gerilmesinin sırasıyla 2929 cm^{-1} ve 3320 cm^{-1} ’de pik verdiği gözlemlenmiştir.

Final bileşiğine ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$) ait FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{NH}_2$ 'nin amino grubunun kaybolduğunu ve benzen halkasına ait aromatik C-H gerilme titreşimi ve hidroksi gruplarının O-H gerilmesinin sırasıyla 2975 cm^{-1} ve 3293 cm^{-1} de gözlemlenmiştir.

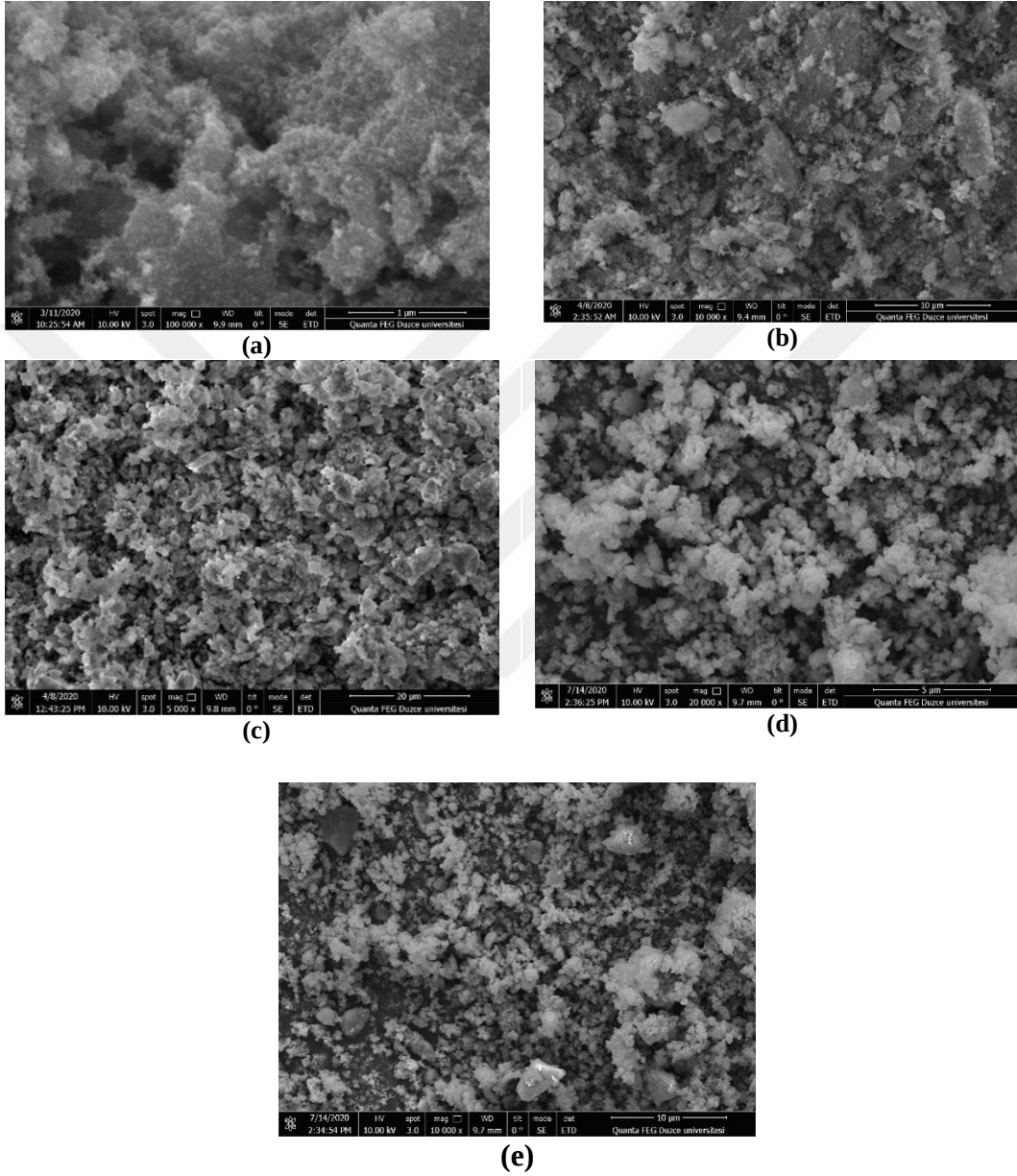


Şekil 4.2. Manyetik taneciklere ait FT-IR Spektrumu

4.1.3. Manyetik dendrimerlerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları

Sentezlenen MNP'ler için, SEM-EDX analizi yapıldı. Şekil 4.3'te Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ MNP'lerin SEM görüntüleri verilmektedir.

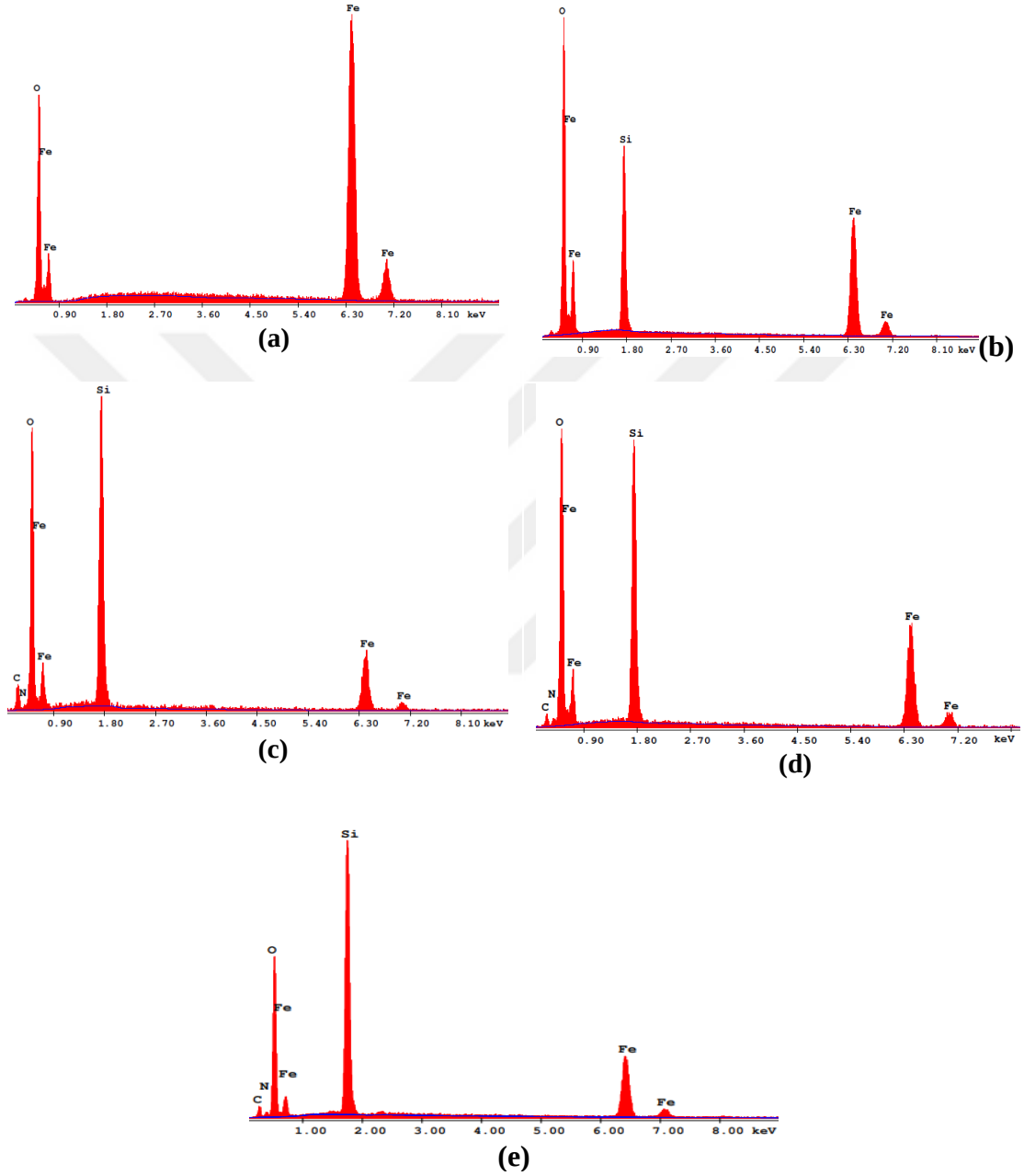
Şekil 4.3'te nano boyutta olan Fe_3O_4 taneciklerinin yüksek manyetik özelliklerinden dolayı bir arada bulunduğu görülürken bu manyetik taneciğin üzerinde oluşturulan dendrimerleşme işlemi ile taneciklerin küresel yapılarını korudukları ve yüzeyde kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görüldü.



Şekil 4.3. Manyetik nanopartiküllerin SEM görüntüleri [27], Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G}_2$ (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G}_2/\text{Sal}$ (e)

MNP'lere ait EDX spektrumu Şekil 4.4'te verilmektedir. Fe_3O_4 MNP'üne ait EDX spektrumu incelendiğinde, yapının sadece Fe ve O atomlarından oluştuğu görülmektedir. Silika kaplı MNP'lerin EDX spektrumlarında ise Si atomunun varlığı kaplamanın gerçekleştiğini desteklemektedir [27].

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ 'ye ait EDX spektrumları incelendiğinde, N ve C atomlarının ortaya çıkması MNP'ün dendrimer ile kaplandığını doğrulamaktadır.

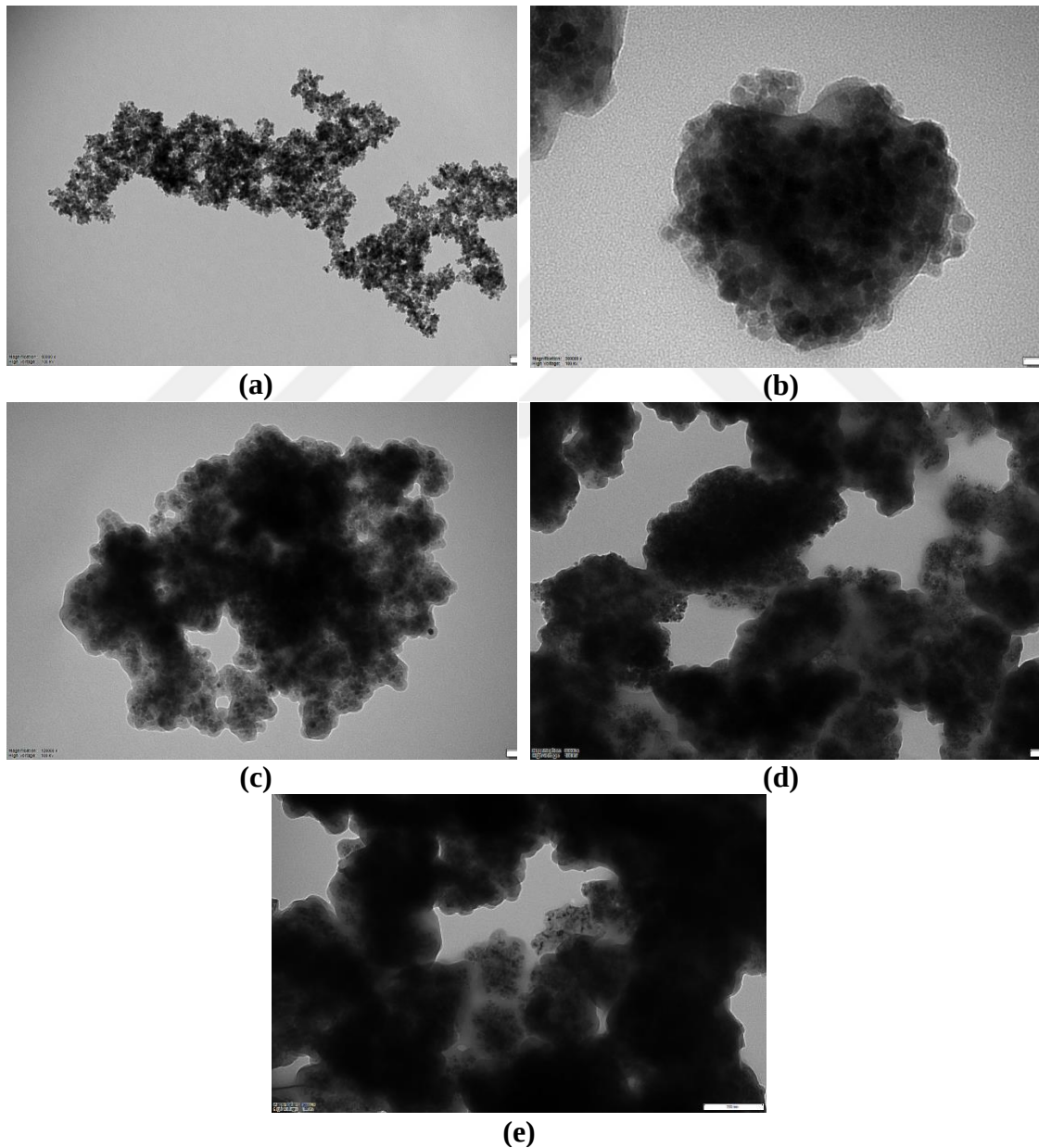


Şekil 4.4. Manyetik nanopartiküllerin EDX görüntüleri [27], Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ (e)

4.1.4. Manyetik dendrimerlerin TEM görüntüleri

Silika kaplı manyetik nanotaneceklerin tipik bir çekirdek - kabuk yapısına (manyetik çekirdek koyu renkli, silika kabuk ise açık renklidir) sahip olduğu TEM görüntüsünden açıkça görüldü (Şekil 4.5).

Bu görüntüden manyetik nanotaneceklerin silika tabakasıyla tamamen ve pürüzsüz kaplandığı söylenebilir [27]. TEM görüntüsünden de görüldüğü gibi kaplama işlemi ile birlikte manyetik taneciklerin çaplarının arttığı tespit edildi.

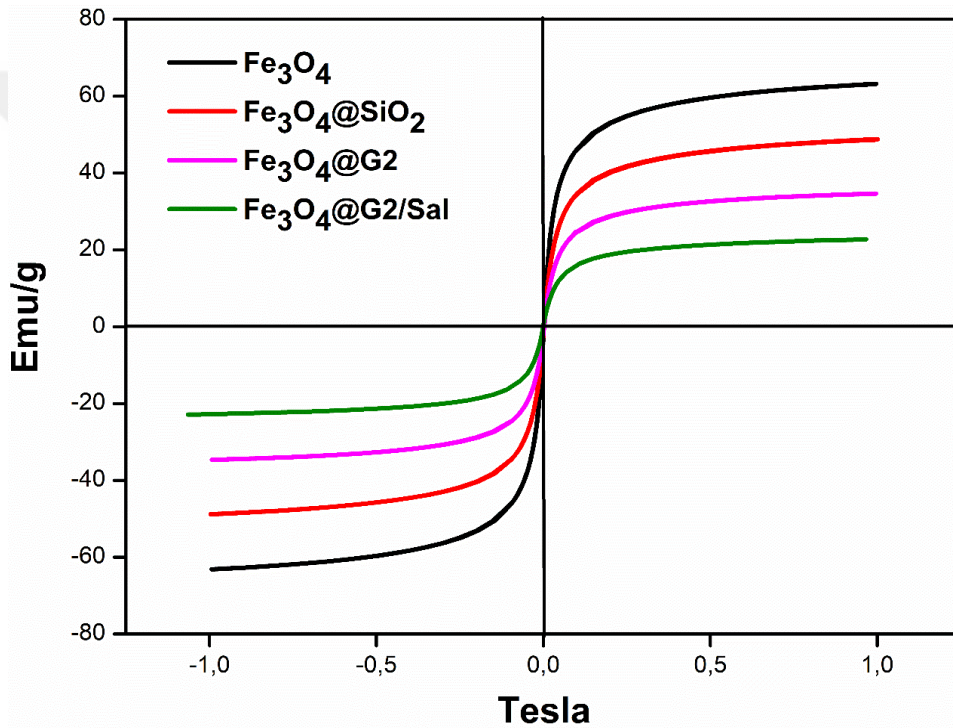


Şekil 4.5. Manyetik nanopartiküllerin TEM görüntüleri [27], Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2/Sal}$ (e)

4.1.5. Manyetik dendrimerlerin manyetik histeris eğrileri

Manyetik dendrimerlere ait manyetizasyon eğrileri Şekil 4.6’da sunuldu. Fe_3O_4 nanotaneceklerinin manyetizasyon eğrisi incelendiğinde, doymuş mıknatıslanma değerlerinin 63,7 emu/g olduğu belirlendi.

Silika kaplama ve dendrimerizasyon işlemi ile manyetizmanın düştüğü görüldü [27]. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ ve MNP’leri için doymuş mıknatıslanma değerleri sırasıyla 48,7 emu/g, 34,7 emu/g ve 22,75 emu/g olarak bulundu.



Şekil 4.6. Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G2}/\text{Sal}$ nanopartiküllerin manyetik histeris eğrisi

4.2. Manyetik Dendrimerlerin Cr^{3+} ve Cr^{6+} Zenginleştirmesinde Kullanımı

Çalışmada üretilen manyetik özellikli dendrimer ile yapılacak katı faz ekstraksiyonunu etkileyecek pH, ligand miktarı, adsorban miktarı, ekstraksiyon süresi, örnek çözeltisinin hacmi ve girişim yapan iyonların etkisi gibi parametreler incelenmiştir.

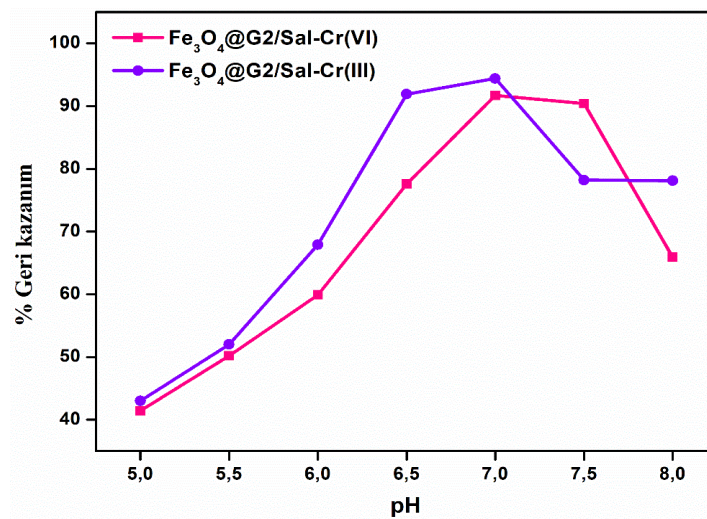
Analitik yöntem geliştirilirken, her parametre, deneysel çalışmalarda açıklanan matriks bileşenlerini içeren 50 mL model çözeltide 50 mg/L Cr(III) (veya Cr(VI)) çözeltisi için araştırıldı. Listelenen her parametrenin etkisi en az dört kez test edildi.

4.2.1. pH etkisi

Metal alımının pH'a bağlı olması sorpsiyon ortamının yüzeyindeki protonlar ve metal katyonları arasındaki rekabetle ilgilidir.

Bu nedenle farklı ortam pH'larında farklı tutma kapasiteleri gerçekleşmektedir. Adsorbanın izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerlerinde, adsorban yüzeyi net negatif yüke sahiptir ve adsorplanmayı hızlandırmaktadır. Çözeltinin pH değeri adsorbanın yüzey alanını etkilemesinin yanında, ağır metallerin adsorplanabilmesi, hidroliz, organik ve inorganik ligandlarla kompleks oluşturma, redoks reaksiyonları, çökelme gibi ağır metallerin çözelti kimyasını da güçlü bir şekilde etkiler.

Düşük pH'larda düşük adsorpsiyon verimine sahip olmasının nedeni ortamda yüksek oranda bulunan hidrojen iyonlarının metallerle rekabete girmesinden kaynaklanmaktadır. Çözeltinin pH'ı MNP'lerin sıfır yük noktası (Zwitter iyon noktası) pH değerinden büyük ise yüzeydeki negatif yükler sayesinde elektrostatik etkileşim sağlanır ve katyonik türler adsorplanması sağlanmış olur. Çalışmamızda pH 5-8 aralığını çalıştık ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Geri kazanım değerlerine pH etkisi

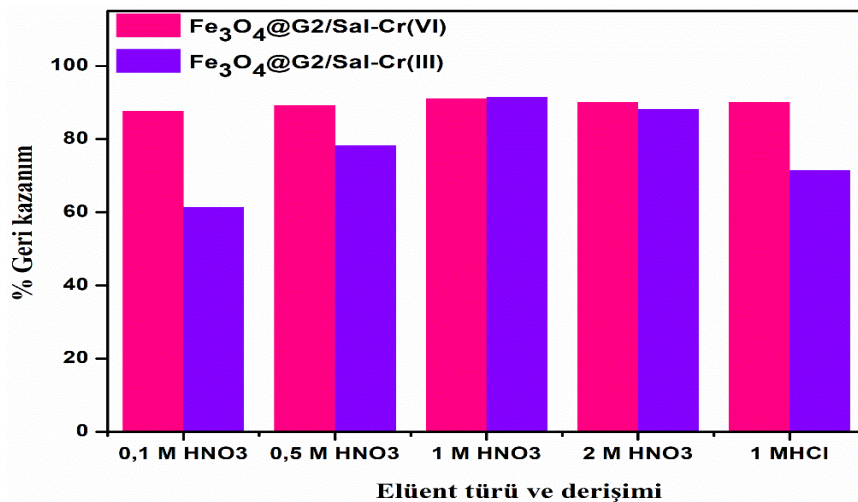
Cr türleme çalışmasında ortamın asitliği oldukça önemlidir. pH'ı 4'ün altında olan sıvı çözeltilerde, Cr(III), hekzaaquakrom(III) ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) kompleksi olarak bulunur ve adsorban tarafından adsorbe olmadan çözücü ortamında kaldığı bilindiğinden dolayı pH 5 ve üzeri çalışıldı.

pH arttıkça (7'ye doğru) hidroliz nedeniyle çözücü ortamdaki Cr(III) adsorban yüzeyinde kuvvetli şekilde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kompleksi halinde adsorbe olur [28]. Elüsyon işleminde ise kuvvetli asit kullanılarak adsorplanan Cr türleri iyi bir şekilde ayrılmış oldu.

Ayrıca, pH taramasından bazik koşullarda elde edilen adsorpsiyon oranı asidik koşullarda elde edilen adsorpsiyon oranından çok daha büyüktür. Çünkü metal iyonları genelde pH 8'den daha büyük pH değerlerinde hidroksitleri halinde çökerler (yani bazik koşullarda adsorpsiyon ve çökme olayları birlikte gerçekleştiği için). Bu durumdan dolayı MNP'ler için pH 8'den sonrasını çalışmadık.

4.2.2. Elüent türü ve derişimi

Manyetik özellikli dendrimer ile yapılan SPE yönteminde Cr(III) ve Cr(VI) iyonunun nicel olarak geri kazanımının sağlanması için uygun elüsyon çözeltisinin kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla pH 7'de 50 mg MNP, 10 mL model çözelti, 10 dakika ultrasonic banyoda ekstrakte edilmiştir. Magnet kullanılarak MNP üzerine adsorbe edilen Cr(III) ve Cr(VI) iyonunun geri kazanımı için HNO_3 (0,1, 0,5, 1,0, 2,0 M) ve HCl (1 M), kullanılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

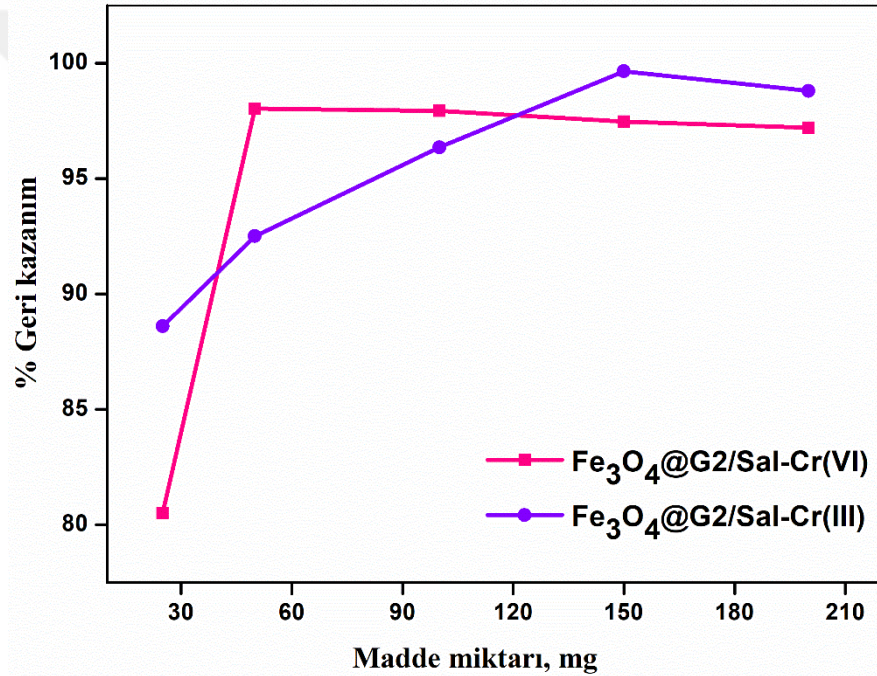


Şekil 4.8. Geri kazanım değerlerine elüent türü ve derişiminin etkisi

4.2.3. Manyetik dendrimerin miktar etkisi

Adsorban olarak manyetik özellikli dendrimer miktarının katı faz ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir.

Manyetik özellikli dendrimer ile Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının geri kazanımı için 25, 50, 100, 150 ve 200 mg adsorban kullanılmıştır. Daha sonra hazırlanan 50 ppm 25 µL Cr(III) ve Cr(VI) iyonları en uygun pH'ya ayarlanıp ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Adsorbana tutunan analit, 5 mL 1 M HNO₃ ile elüe edilerek magnet yardımıyla çözelti adsorbandan ayrılmıştır. Daha sonra geri alınan çözeltideki Cr(III) ve Cr(VI) iyonları FAAS ile tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir.



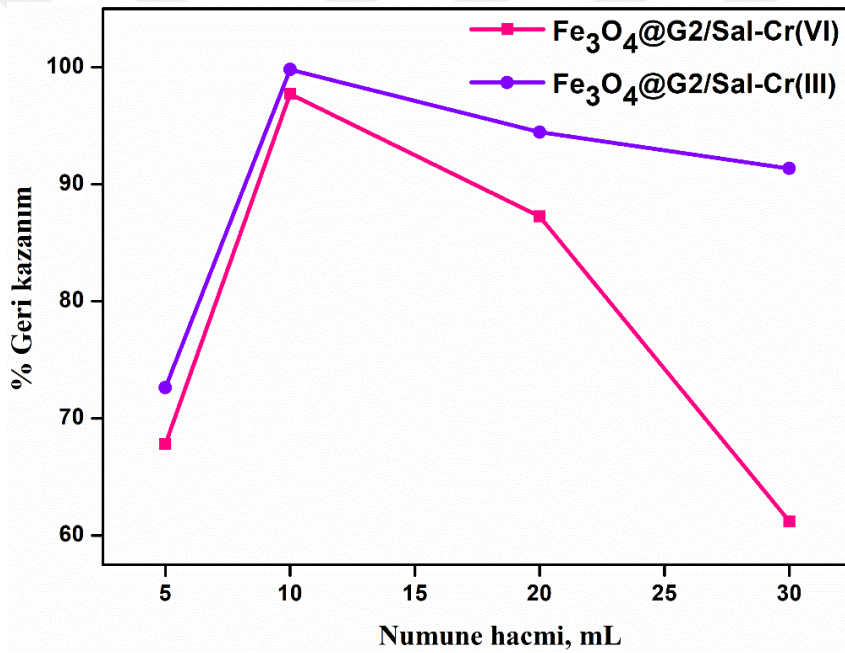
Şekil 4.9. Geri kazanım değerlerine MNP'nin etkisi

Şekil 4.9 'da görüldüğü üzere Cr(III) ve Cr(VI) için 150 mg adsorban miktarı kullanılmıştır. Cr(III) için 150 mg'da geri kazanım yüzdesi 99.6, Cr(VI) için 50 mg'da 98.0% ve 150 mg'da ise 97.5'dir. Çalışma şartları aynı olan çalışmada, adsorban miktarı da 150 mg olarak seçilmiştir. Ayrıca, çalışmada adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmakta ve belli bir miktardan sonra sabit değere gelmektedir. Bunun sebebi çözelti içerisindeki adsorban dozunun daha da artması metal iyonları için adsorbanın yüzeyinde bulunan değişebilir bölgelerinin de artması ile açıklanabilir.

Metal iyonları ve adsorban arasında elektrostatik çekim olarak bağlanma verimliliğini artıran MNPs yüzeyindeki amin gruplarının mevcudiyetinden kaynaklanıyor olabilir.

4.2.4. Çözelti hacmi etkisi

Manyetik özellikli dendrimer kullanılarak ultrasonic banyoda ekstraksiyon yapılan model örnek çözelti hacminin geri kazanım verimine etkisini incelemek hedefiyle, ayrı ayrı Cr(III) ve Cr(VI) için 50 ppm 25 µL içeren çözeltiden, 5, 10, 20, 30 mL'lik örnek çözeltiler optimum koşullarda (pH 7, adsorban miktarı 150 mg, 10 dk) sonike edilmiştir. MNP'e tutunan analitler 10 mL 1,0 M HNO₃ çözeltisi ile elüe edilmiştir. Elüe edilen çözeltideki metal iyonları FAAS ile tayin edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir.



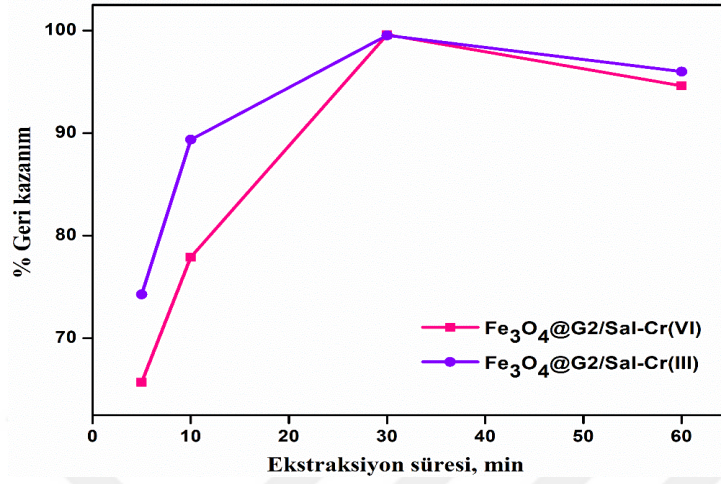
Şekil 4.10. Geri kazanım değerlerine örnek hacminin etkisi

Şekil 4.10 incelendiğinde 99.8% Cr(III) ve 97.7% Cr(VI) iyonunlarının geri kazanım verimi ile örnek çözeltisi miktarının 10 mL olduğu görülmüştür.

4.2.5. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Şekil 4.11 incelendiğinde 99.5% Cr(III) ve 99.6% Cr(VI) iyonunlarının geri kazanım verimi ile ekstraksiyon süresinin 30 dk olduğu görülmüştür.

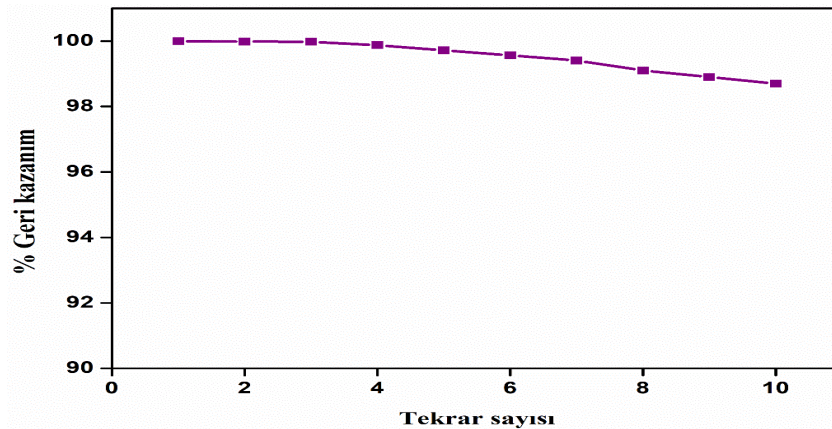
Bundan sonraki bütün çalışmalarda pH 7, 150 mg MNP, 10 mL örnek hacmi, 30 dk ekstraksiyon süresi olacak şekilde çalışılmıştır.



Şekil 4.11. Geri kazanıma ekstraksiyon süresinin etkisi

4.2.6. Manyetik dendrimerlerin tekrarlanabilirliği

Bu tür geri kazanım çalışmalarında adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilmesi oldukça önem arz etmektedir. Manyetik özellikli dendrimer ile yapılan zenginleştirme çalışmasında 50 ppm 25 µL eklenmiş Cr(III) ve Cr(VI) optimum koşullar uygulanarak model çözelti ile ekstrakte edilmiştir. Magnet kullanılarak ayrılan adsorban 10 mL 1,0 M HNO₃ ile elüe edilerek tekrar magnet ile ayrılmış ve süzüntüde okumalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. MNP'nin yeniden kullanılabilirliği

Şekil 4.12 incelendiğinde, 3. kullanıma kadar %99.9 olduğu, 10. kullanıma kadar geri kazanım veriminin %98.7'ye kadar düştüğü ve adsorbanın Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının giderim çalışmalarında oldukça iyi randıman verdiği ve 10 tekrarlı çalışmada kullanım verimi ortalama 98.5% olduğu belirlenmiştir.

4.2.7. Geri kazanıma yabancı iyonlarının etkisi

Cr(III) ve Cr(VI) kompleks oluşturunca maddelerle şelatlar oluşturduğundan ve bu nedenle adsorpsiyon adımlarını etkileyebileceğinden, matris bileşenlerinin etkisini incelemek önemlidir. Alevli AAS ile ortamda bulunabilecek alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonlarının, geliştirilen manyetik özellikli dendrimer ile yapılan SPE yöntemiyle zenginleştirilen Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanım değerlerine etkileri araştırılmış sonuçlar Çizelge 4.1.' da verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bazı yabancı iyonların Cr geri kazanımı üzerindeki etkileri (n=6)

Yabancı iyonlar	Derişim (mg/L)	Cr(III) ve Cr(VI)'nın geri kazanım yüzdesi (%)
Na ⁺	200	99 ± 2
Ca ²⁺	50	101 ± 2
Mg ²⁺	25	98 ± 1
Cu ²⁺	1	97 ± 2
Fe ³⁺	1	98 ± 2
Mn ²⁺	0,5	99 ± 1
Al ³⁺	0,5	102 ± 1
Zn ²⁺	2	98 ± 2

Gerçek numunelerde Cr tayini yapılmadan önce yöntemin doğruluğu yani analitik performansların standart referans maddeler veya standart ekleme metodu ile araştırılması gerekir. Bu nedenle, geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla NIST SRM 1640a standart referans materyal üzerine uygulaması yapılmıştır.

50 µg/L Cr standardı ilave edilen ultra saf su numunesinin analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sertifikalı bir referans malzeme için sonuçlar (NIST SRM 1640a, su içerisindeki eser elementler) (n=3)

Element	Sertifikalı değer (µg/L)	Bulunan (µg/L)	Bağlı hata (%)
Cr(toplam)	40,54 ± 0.30	39,9 ± 0.3	-1,68

Sonuçlara göre referans madde ile yapılan çalışmada sertifikalı değer ile bulunan değer arasında önemli bir fark olmadığı görüldü. Bağlı hata % -1.68 olarak bulundu. Çizelge 4.2 incelendiğinde elde edilen sonuçların SRM sonuçları ile tutarlı olduğu belirlenmiştir.

Cr(III) ve Cr(VI) için manyetik özellikli dendrimer ile zenginleştirme çalışmasından önce ve sonra metod validasyon çalışmasında LOD, LOQ, lineer aralık, RSD%, gibi değerler Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Geliştirilen yöntem için analitik değerler (n=6)

Yöntem	Analit	LOD, µg/L	LOQ, µg/L	Lineer aralık, µg/L	R ²	RSD%
FAAS	Cr(III)	14,4	48	50-2000	0,9992	3,7
MSPE-FAAS		0,15	0.5	0,5-2000	0,9997	1,6
FAAS	Cr(VI)	7	11	10-2000	0,9987	4,5
MSPE-FAAS		0,075	0.25	0,25-2000	0,9992	2,8

Toplanmış olan musluk suyu ve hardaliye örneklerine geliştirilen uygulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Çeşitli örneklerde Cr(VI) ve Cr(III) seviyeleri

Örnek	Cr(VI), mg/L	Cr(III), mg/L
Musluk suyu	0,14	1,37 ± 0,03
Hardaliye	0,65± 0.02	4,08 ± 0,06

Çizelge 4.4 incelendiğinde yöntemin çevresel örneklere uygulanmasında çok iyi sonuç alındığı belirlenmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dendrimerler ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Dendrimerlerin çok sayıda uç grup nedeniyle, yüksek mol kütlesi, simetrik yapısı ve iç boşlukları sayesinde çok fazla uygulama alanı vardır. Çalışmamızda yeni sentezlenmiş manyetik özellik gösteren PAMAM benzeri nanomateryal sentezlenerek gerçek örneklerden Cr(III) ve Cr(VI) giderimi çalışması yapılmıştır.

Öncelikle manyetik dendrimerlerde TEOS ve APTES kaplı MNP'lerin XRD spektrumları incelendiğinde, manyetik nanotaneciklerin $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ve $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ içinde Fe_3O_4 'ün bütün karakteristik piklerinin ortaya çıkması yani karakteristik kırınım piklerinin gözlenmesi, SiO_2 tabakası ile yapılan kaplamanın Fe_3O_4 'ün kristalik yapısını değiştirmedığı belirlenmiştir.

Fe_3O_4 taneciklerinin yüksek manyetik özelliklerinden dolayı bir arada bulunduğu görülürken bu manyetik taneciğin üzerinde oluşturulan dendrimerleşme işlemi ile taneciklerin küresel yapılarını korudukları ve yüzeyde kaplama işleminin başarılı olduğu görülmüştür. Fe_3O_4 MNP'üne ait EDX spektrumu incelendiğinde, yapının sadece Fe ve O atomlarından oluştuğu görülmektedir. Manyetik nanotaneciklerin tipik bir çekirdek-kabuk yapısına sahip olduğu TEM görüntüsünden açıkça görülmüş olup kaplama işlemi ile birlikte manyetik taneciklerin çaplarının arttığı da gözlenmiştir. Fe_3O_4 nanotaneciklerinin manyetizasyon eğrisi incelendiğinde, doymuş mıknatıslanma değerlerinin 63,7 emu/g olduğu belirlenmiştir.

Kısaca, MNP'lerin ve SEM görüntüleri nano boyutta olan Fe_3O_4 tanecikleri yüksek manyetik özelliklerinden dolayı bir arada görülmektedir bu taneciğin üzerinde oluşturulan dendrimerleşme işlemi ile taneciklerin küresel yapılarında görülmektedir. Manyetik dendrimerler TEM görüntüsünde de görüldüğü üzere kaplama işlemi ile birlikte manyetik taneciklerin çaplarının arttığı görülmüş olup MNP'nin spektroskopik, mikroskopik ve kristalografik araştırmalar sonucunda başarılı bir şekilde üretildiği kanıtlanmıştır.

Ağır metaller günümüzde doğal kaynaklarımızı yüksek oranda bozduğundan, sonuçlarıyla mücadele etmek için tespiti için ucuz, güvenilir ve hassas bir yöntemle odaklanmamız gerektiğinden dolayı bu çalışma oldukça önemlidir. Çünkü, çalışma ile yüksek ayırma gücü, yüksek verim, düşük MNP malzeme tüketimi ve en önemlisi düşük maliyetli bir malzeme üzerinde Cr türlemesi çalışılmış ve literatüre kazandırılmıştır.

Cr türlemesi (Cr(III) ve Cr(VI)) çalışmasında yeni sentezlenmiş PAMAM dendrimer kullanılarak etkili, seçimli, ekonomik, hızlı ve kolay uygulanabilir bir metod geliştirilmiştir. SPE çalışmasında elüent türü ve derişimi, pH, adsorban miktarı, örnek hacmi, ekstraksiyon süresi gibi parametreler optimize edildi. Optimum koşullar olarak Cr (III) için 150 mg adsorban, pH 7, 10 mL örnek hacmi, 30 dk ekstraksiyon süresi; Cr (VI) için 50 mg adsorban, pH 7, 10 mL örnek hacmi, 30 dk ekstraksiyon süresi belirlenmiştir.

Ayrıca, MNP'lerin % tekrarlanabilirlik sonuçlarının sonuçları Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonları için 3 kullanıma kadar yaklaşık %99,9 olduğu 10. kullanımda %98,7'ye kadar giderim sağlandığı belirlenmiştir.

Kullanılan MNP'lerin adsorban olarak kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Bu çalışma, atık sudaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla giderilmesi için çok iyi bir aday olabilir. MNP'lerin yüksek yüzey alanları nedeniyle yüzey alanı ile ilgili diğer sayısız çalışmada olağanüstü performans göstermeleri olasıdır.

Sonuç olarak, yeni bir numune ön arıtma teknolojisi olan manyetik PAMAM-SPE, ilk olarak musluk suyu ve karmaşık matriksli hardaliye numunelerinde krom türlerinin güvenilir bir şekilde geri kazanımının sağlandığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Bulut, M. O., Akar, E.** (2012). Dendirmelerin Önemi ve Kullanım Alanları, *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, **2(1)**, 5-11.
- [2] **Özcan, E.** (2017). Dendrimerlerin Fosfazen Çekirdekli TNT Tayinine Duyarlı Floresans Sensörlerin Geliştirilmesi ve Özelliklerin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Gebze.*
- [3] **Url -1** <<https://tabella.org/2019/05/06/dendrimerler/>> ,erişim tarihi:13.11.2022
- [4] **Karabulut, B., Kerimoğlu, O., Uğurlu, T.** (2015). Dendrimerler-İlaç Taşıyıcı Sistemler, *Clinical and Experimental Health Sciences, (MÜSBED 2015)*, **1(1)**, 31-40.
- [5] **Namırtı, O.** (2013). Nanoteknoloji Ürünü Dendrimerler Kullanılarak Pamuk Liflerinin Reaktif Boyarmaddelerle Boyanabilirliğini Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.*
- [6] **Kılıçaslan, A.** (2013). Değişik Uçlu Schiff Bazlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya.*
- [7] **Sancaktaroğlu, E.** (2008). Bitim İşlemlerinde Pamuk, Pamuk\Poliester Karışım Kumaşlarda Dendrimerlerin Renk Üzerine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.*
- [8] **Bariş, B.** (2012). Dendrimer Teknolojisi Kullanılarak Pamuklu Fonksiyonel Kumaşların Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Tekirdağ.*
- [9] **Kurnaz Yetim, N.** (2016). Ferrosen İçeren Yeni Pt (II), Pt (IV) Dendrimerlerinin Sentezi ve İmmobilizasyon Kullanımı, *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.*
- [10] **Harmandar, K.** (2016). PAMAM Türü Dendrimerlere Katalitik Özellik Kazandırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Dalı, İstanbul.*
- [11] **Oktav Bulut, B., Serdar, S. G., Koyutürk, A., Cire, A.** (2016). Dendrimerler ve Tekstilde Yeni Uygulamaları, *Süleyman Demirel Üniversitesi, YEKARUM e-DERGI (Journal of YEKARUM)*, **3(2)**, 12-21.

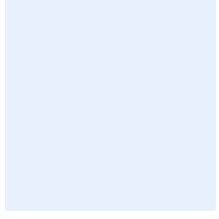
- [12] **Url-2** < <http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/dendrimer.html> >, erişim tarihi: 30.11.2020.
- [13] **Yıldırım, A.** (2008). Fonksiyonel Hibrit Malzemeler, *Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya.*
- [14] **Gürbüz, U. G.** (2016). Mikrodalga Destekli Yeni Nesil PAMAM Türü Dendrimerlerin Sentezi ve İlaç Taşıyıcı Özelliklerin Araştırılması, *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı, İstanbul.*
- [15] **Klajnert, B., Bryszewska, M.** (2001). Dendrimers: properties and applications, *Acta Biochim. Pol.* **48**, 199-208.
- [16] **Yılmaz, M.** (2013). Modifiye Edilmiş Perlit ve Zeolit İle Ağır Metal Giderim Çalışmaları, *Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya.*
- [17] **Taciroğlu, B., Kara, E., Sak, T.** (2016). Toprakta Ağır Metal Gideriminde Solucanların Kullanımı, *KSÜ Doğa Bil. Derg.*, **19(2)**, 201-207.
- [18] **Gök, O., Mesutoğlu, Ç.** (2017). Ağır Metallerin Giderimi için Düşük Maliyetli Adsorban Olarak Pirina Kullanımı, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, **32(2)**, 507-516.
- [19] **Çevik, T. N.** (2019). Nanomalzeme İle Oluşturulan Kompozit Alginat Boncukları İle Ağır Metal Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya.*
- [20] **Daş, B., Arık, F., Öztürk, A., Altay, O.** (2012). Krom Madenciliği ve Geçmişten Günümüzde İnsanlık Tarihi Üzerindeki Etkileri, *Selçuk Üniversitesi, Yaşam Bilimleri Dergisi*, **1(2)**, 77-88.
- [21] **Onuk, A. G.** (2007). Sentetik Krom-Alum Çözeltisinden Elektrolitik krom Üretiminde Farklı Anot Malzemelerin Elektroliz Sürecine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği.*
- [22] **Araslı, Ö.** (2020). Polipirrol Kaplı Manyetit Krom Türlemesinde Kullanımı, *Pamukkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.*
- [23] **Abalı, Y., Banu, Ö., Çanlı, M., Şirin, K.** (2014). Deri Sanayi Atık Sularında (VI) İyonunun Adsorbsiyonu, *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi (C.B.U. Journal of Science)*, **10(1)**, 11-24.
- [24] **Balcı, K.** (2017). İzoniazid Katkılı Krom (III) Çözeltisinden Elektrokaplama Yöntemiyle Korozyona Dayanıklı Dekoratif Krom Kaplaması, *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Osmaniye.*
- [25] **Göker, M.** (2019). Topraklarda Krom Ağır Metalinin Mısır Bitkisi Kullanılarak Fitoremediasyon Tekniği ile Giderilmesi, *Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Tekirdağ.*

- [26] **Semerci, A. İ.** (2021). Ekstrüder Vidaları için Krom Oksit Esaslı Fleksiord Alev Sprey kaplamalarının Üretimi ve Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, *Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.*
- [27] **Kurnaz Yetim, N. K., Kurşun Baysak, F., Koç, M. M., Nartop, D.** (2021). Synthesis and characterization of Au and Bi₂O₃ decorated Fe₃O₄@PAMAM dendrimer nanocomposites for medical applications, *J. Nanostruct. Chem.*, **11**, 589–599.
- [28] **Markovic, S., Gabric, M., Razborsek I., Milacic, R., Sancar, J.** (2022). The use of enriched stable isotopic tracers of ⁵⁰Cr(VI) and ⁵³Cr(III) in a study of Cr speciation in wine and beer, *J. Food Compos. Anal.*, **108**, 104422.
- [29] **Şahan, S., Şaçmacı, Ş., Kartal Ş., Saçmacı, M., Şahin, U., Ülgen, A.** (2014). Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins, *Talanta*, **120**, 391-397.
- [30] **Aksoy, E.** (2015). Aminlenmiş Amberlit XAD-4 Reçinesi ile Krom Türlemesi, *Pamukkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli.*
- [31] **Babazadeh, M. , Khanmiri, R. H., Albolhassani, J., Kalher, E.G., Hassanpour, E.** (2015). Yeni bir işlevselleştirilmiş manyetik metal-organik çerçeve yardımıyla tarımsal numunelerden ağır metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu, <https://doi.org/10.1039/C4RA15532G>.
- [32] **Soylak, M., Divrili, U., Doğan, M.** (2002). Preconcentration of Cr(III), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Pb(II) as calmagite chelates on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Talanta*, **56(3)**, 565-570.
- [33] **Sodan, N. E., Elci, Ş. G., Kartal, A. A., Hol, A., Elçi, L.** (2021). Speciation and preconcentration of chromium in real samples by magnetic polythiophene nanoparticle solid-phase extraction (SPE) coupled with microsampling injection–flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *Instrum Sci Technol*, **49(6)**, 585-603.
- [34] **Wang Z. , Fang D. M. , Li Q. , Zhang L.X., Qian L. X. , Zhu Y. , Qu H.Y. Du Y.P.** (2012). Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **725**, 81-86
- [35] **Zeng, C., Lin, Y., Zhou, N., Zheng, J., Zhang, W.** (2012). Room temperature ionic liquids enhanced the speciation of Cr(VI) and Cr(III) by hollow fiber liquid phase microextraction combined with flame atomic absorption spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, **237-238**, 365-370.

- [36] **Yusuf, S. M., Shemirani, F.** (2013). Selective and sensitive speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) in water samples by fiber optic-linear array detection spectrophotometry after ion pair based-surfactant assisted dispersive liquid–liquid microextraction, *J. Hazard. Mater.*, **254-255**, 134-140.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler		
Adı Soyadı	Çağla KURŞUN	
Doğum Yeri		
Doğum Tarihi		
Uyruğu	T.C.	
Telefon	-	
E-Posta Adresi		
Web Adresi		

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Gıda Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2018
Makale ve Bildiriler	
Kurşun, Ç., Hasanoğlu Özkan, E., Akkurt, N., Kurnaz Yetin, N., & Özcan, C. (2017) Determination of Cr(III) and Cr(VI) Ions Using Magnetic Dendrimer As Adsorbent For Solid Phase Extraction by Atomic Absorption Spectroscopy, <i>2nd International Natural Science, Engineering And Material Technologies Conference(NEM 2022)</i> , Kırklareli, Türkiye: September 15-17.	