

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



**DEMİR OKSİT NANOPARÇACIKLARININ AĞIR METAL
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLK YAZ ÇETİN ERCAN

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

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



DEMİR OKSİT NANOPARÇACIKLARININ AĞIR METAL
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İLKYAZ ÇETİN ERCAN

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Seda BEYAZ (Tez Danışmanı)

Dr. Öğretim Üyesi Berna BÜLBÜL

Dr. Öğretim Üyesi Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

İlkyaz ÇETİN ERCAN tarafından hazırlanan “DEMİR OKSİT NANOPARÇACIKLARININ AĞIR METAL ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Seda BEYAZ

Üye

Dr.Öğrt. Üyesi Berna BÜLBÜL

Üye

Dr. Öğrt. Üyesi Sema ÇARIKÇI


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**DEMİR OKSİT NANOPARÇACIKLARININ AĞIR METAL
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İLKYAZ ÇETİN ERCAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. SEDA BEYAZ)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

Günümüzde gittikçe artan sanayileşmenin sonucu olarak çevresel su kirliliğini arttıran ağır metaller de su kaynaklarına karışmaktadır. Eser miktarda bile olsa sulardaki ağır metaller ekosistemdeki döngüye karıştıktan sonra besin zincirine girmektedir. Bu kirliliğin önlenmesi için suları arıtarak çevreye verilebilir hale getirilmelidir. Bu çalışmada endüstriyel atık sularda bulunan arsenik, bakır, nikel, çinko, kurşun ve kadmiyum elementlerinin giderimi amaçlanmıştır. Bunu sağlamak için öncelikle Fe₃O₄ nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemi kullanılarak oda koşullarında sentezlenmiştir. XRD ve TEM cihazları kullanılarak parçacık karakterizasyonları yapılmıştır. Atık su matrisi çözeltisindeki ağır metallerin adsorbe edilerek temizlenmesi sağlanmıştır. Avantajlı tarafları tekrar kullanılabilir olması, zaman olarak kısa bir zamanda gerçekleşebilir olması ve manyetik özelliğinden dolayı mıknatısla ayrımının kolay olmasıdır. Ağır metal giderimi için öncelikle pH, temas süresi ve nanoparçacık miktarı parametreleri değiştirilerek optimizasyonu yapılmıştır. Ağır metal giderim analizleri ise ICP-OES ile yapılmıştır. Kolay uygulanabilir, kısa zamanda etki gösteren ve tekrar kullanılabilen demir oksit nanoparçacığının As, Cd, Cu, Pb, Ni ve Zn ağır metallerini adsorplaması yapılan deney sonuçlarıyla desteklenmiştir. Özellikle Pb ve Cu ağır metallerinde %99 verimle giderim yapılmıştır. Ultrasonik banyo kullanılarak 10 dakika gibi kısa bir sürede adsorpsiyon tamamlanmıştır. Desorpsiyon çalışmalarıyla verim azalsa da tekrar kullanılabilir olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarla tekrar kullanılabilir olduğu da gösterilmiştir. Bu yönleriyle atık sulardan ağır metal giderimi için tercih edilebilecek bir giderim yöntemi olduğu gözlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Adsorpsiyon, demir oksit, ağır metal, nanoparçacık.

ABSTRACT

USING OF IRON OXIDE NANOPARTICLES ON ADSORPTION OF HEAVY METALS

MSC THESIS

İLKYAZ ÇETİN ERCAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMİSTRY

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. SEDA BEYAZ)

BALIKESİR, JUNE 2019

As a result of the increasing industrialization, heavy metals, which increase the environmental water pollution, are mixed with water resources. Even in trace amounts, heavy metals in the water enter the food chain after mixing in the ecosystem. In this study, it is aimed to remove arsenic, copper, nickel, zinc, lead and cadmium elements in industrial wastewater. To achieve this, firstly Fe₃O₄ nanoparticles were synthesized under room conditions using the co-precipitation method. Particle characterizations were performed using XRD and TEM devices. The heavy metals in the wastewater matrix solution were adsorbed and cleaned. Advantageous sides are that they can be used again in a short period of time and are easily separated by magnets due to their magnetic properties. For the removal of heavy metals, the pH, contact time and the amount of nanoparticle have been optimized by changing the parameters. Heavy metal removal analysis was carried out with ICP-OES. It was supported by the results of the experiment which adsorbed heavy metals such as As, Cd, Cu, Pb, Ni and Zn of iron oxide nanoparticle which can be applied easily and which can be reused in a short time. Especially, Pb and Cu heavy metals were removed with 99% efficiency. Adsorption was completed in as little as 10 minutes using ultrasonic bath. Desorption studies have shown that the yield is reduced but can be reused. It has also been shown to be reusable by studies. In this respect, it has been observed that it is a preferred method of removal of heavy metals from waste water.

KEYWORDS: Adsorption, iron oxide, heavy metal, nanoparticle.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| TABLO LİSTESİ..... | vii |
| SEMBOL LİSTESİ..... | viii |
| ÖNSÖZ..... | ix |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Ağır Metal Adsorpsiyonu ile İlgili Genel Bilgiler..... | 1 |
| 1.2 Nanoteknoloji | 1 |
| 1.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları | 2 |
| 1.4 Adsorbent Olarak Nanomalzemelerin Kullanımı | 3 |
| 1.4.1 Karbon Bazlı Nanoadsorbentler | 4 |
| 1.4.2 Metal Oksit-Bazlı Nanoadsorbentler | 5 |
| 1.4.3 Bimetal Oksit Manyetik Nanomateryaller | 6 |
| 1.4.4 Polimer Bazlı Nanokompozitler..... | 6 |
| 1.5 Manyetik Nanoparçacıklar | 7 |
| 1.6 Manyetit (Fe ₃ O ₄) Nanokristalleri..... | 8 |
| 1.6.1 Yapısal ve Fiziksel Özellikleri..... | 8 |
| 1.6.2 Manyetit Nanoparçacıklarının Sentez Yöntemleri | 9 |
| 1.6.2.1 Ortak Çöktürme | 9 |
| 1.6.2.2 Mikroemülsiyon..... | 10 |
| 1.6.2.3 Hidrotermal Sentez | 10 |
| 1.6.2.4 Termal Parçalanma | 10 |
| 1.6.3 Nanoadsorbent Olarak Demir Oksit Nanomateryalleri | 11 |
| 1.7 Ağır Metaller | 12 |
| 1.7.1 Ağır Metallerin Etkileri | 13 |
| 1.7.2 Ağır Metallerin Zararları | 14 |
| 1.7.2.1 Arsenik | 14 |
| 1.7.2.2 Kadmiyum | 16 |
| 1.7.2.3 Kurşun..... | 17 |
| 1.7.2.4 Nikel..... | 18 |
| 1.7.2.5 Bakır..... | 18 |
| 1.7.2.6 Çinko..... | 19 |
| 1.7.3 Ağır Metallerin Giderimi | 19 |
| 1.7.3.1 Arseniğin Giderimi | 19 |
| 1.7.3.2 Kurşun ve Kadmiyum Giderimi | 23 |
| 1.7.4 Demir Oksit Nanomateryallerinin Ağır Metallerin Gideriminde Nanoadsorbent Olarak Kullanımı..... | 27 |
| 1.8 Adsorpsiyon | 28 |
| 1.9 Literatür Özeti | 31 |
| 2. MATERTAL VE METOT | 32 |
| 2.1 Kullanılan Kimyasallar | 32 |
| 2.2 Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi..... | 32 |
| 2.3 Manyetit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu | 33 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.4 | Adsorbsiyon çalışmaları..... | 33 |
| 2.4.1.1 | Optimum pH Çalışması..... | 34 |
| 2.4.1.2 | Optimum Süre Çalışması | 34 |
| 2.4.1.3 | Optimum Nanoparçacık Miktarı Çalışması..... | 35 |
| 2.4.2 | İyonların Tek Başına Adsorpsiyon Deneyleri..... | 35 |
| 2.4.3 | Adsorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri | 35 |
| 2.4.4 | Desorpsiyon Deneyleri | 35 |
| 2.5 | Kullanılan Cihazlar | 36 |
| 2.5.1 | Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM)..... | 36 |
| 2.5.2 | X-Işını Kırınım Cihazı (XRD) | 36 |
| 2.5.3 | Mekanik karıştırıcı | 36 |
| 2.5.4 | Nanoparçacık sentezi için reaksiyon sistemi | 36 |
| 2.5.5 | Hassas Terazı | 37 |
| 2.5.6 | Ultrasonik Banyo..... | 37 |
| 2.5.7 | Ultra Saf Su Cihazı..... | 37 |
| 2.5.8 | pH metre | 37 |
| 2.5.9 | İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresi (ICP-OES)..... | 38 |
| 3. | BULGULAR VE TARTIŞMA | 39 |
| 3.1 | Manyetit Nanoparçacıkların Özellikleri..... | 39 |
| 3.2 | Optimum Şartların Belirlenmesi..... | 40 |
| 3.2.1 | pH değerinin belirlenmesi..... | 40 |
| 3.2.2 | Çalkalama Süresi..... | 45 |
| 3.2.3 | Nanoparçacık Miktarı..... | 48 |
| 3.1 | İyonların Tek Başlarına Adsorbsiyonları..... | 54 |
| 3.2 | Manyetit Nanoparçacıklarının Adsorpsiyonlarda Tekrar Kullanımının İncelenmesi..... | 55 |
| 3.3 | Desorpsiyon çalışmaları..... | 61 |
| 4. | SONUÇLAR | 64 |
| 5. | KAYNAKLAR | 66 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1: CNT modifikasyonu. | 4 |
| Şekil 1.2: Metal iyonları ve karboksilat anyonu arasındaki şelatlaşma ve polimer bazlı nano-adsorbent ile etkileşimi. | 7 |
| Şekil 1.3: α -Fe ₂ O ₃ (hematit), Fe ₃ O ₄ (manyetit), γ -Fe ₂ O ₃ (maghemit) kafes yapıları. | 8 |
| Şekil 1.4: Manyetitin ters spinel kristal yapısı. | 9 |
| Şekil 2.1: Adsorpsiyon çalışmalarında manyetit nanoparçacıklarının mıknatıs tarafından toplanması. | 34 |
| Şekil 2.2: Manyetik nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılan reaktör sistemi. | 37 |
| Şekil 3.1: Sentezlenen nanoparçacıkların XRD grafiği. | 39 |
| Şekil 3.2: Sentezlenen nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopundan alınan görüntüleri. | 40 |
| Şekil 3.3: Nanoparçacık yüzeyine As adsorpsiyonunun pH ile değişimi. | 41 |
| Şekil 3.4: Nanoparçacık yüzeyine Cu adsorpsiyonunun pH ile değişimi. | 41 |
| Şekil 3.5: Nanoparçacık yüzeyine Cd adsorpsiyonunun pH ile değişimi. | 42 |
| Şekil 3.6: Nanoparçacık yüzeyine Pb adsorpsiyonunun pH ile değişimi. | 42 |
| Şekil 3.7: Nanoparçacık yüzeyine Zn adsorpsiyonunun pH ile değişimi. | 42 |
| Şekil 3.8: Nanoparçacık yüzeyine Ni adsorpsiyonunun pH ile değişimi. | 43 |
| Şekil 3.9: Farklı pH değerlerinde As, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn ağır metallerinin % giderimi. | 43 |
| Şekil 3.10: Manyetitin pH ile zeta potansiyeli. | 44 |
| Şekil 3.11: Nanoparçacık yüzeyinde As adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. | 45 |
| Şekil 3.12: Nanoparçacık yüzeyinde Cu adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. | 45 |
| Şekil 3.13: Nanoparçacık yüzeyinde Cd adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. | 46 |
| Şekil 3.14: Nanoparçacık yüzeyinde Pb adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. | 46 |
| Şekil 3.15: Nanoparçacık yüzeyinde Zn adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. | 47 |
| Şekil 3.16: Nanoparçacık yüzeyinde Ni adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi. | 47 |
| Şekil 3.17: Farklı çalkalama sürelerinde As, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn ağır metallerinin % giderimi. | 48 |
| Şekil 3.18: Nanoparçacık yüzeyinde As adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi. | 49 |
| Şekil 3.19: Nanoparçacık yüzeyinde Cu adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi. | 49 |
| Şekil 3.20: Nanoparçacık yüzeyinde Cd adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi. | 50 |
| Şekil 3.21: Nanoparçacık yüzeyinde Pb adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi. | 50 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.22: Nanoparçacık yüzeyinde Zn adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi. | 51 |
| Şekil 3.23: Nanoparçacık yüzeyine Ni adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi. | 51 |
| Şekil 3.24: 1 gram nanoparçacığın adsorplama kapasitesi(mg/g). | 52 |
| Şekil 3.25: Nanoparçacık miktarının ağır metal adsorpsiyonuna etkisinin % verim grafiği. | 53 |
| Şekil 3.26: Nanoparçacık yüzeyine As, Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu ağır metallerinin tekli çözeltilerine ait adsorpsiyonu. | 54 |
| Şekil 3.27: Matriks ve tekli adsorpsiyon sonuçlarının % verim olarak karşılaştırılması. | 55 |
| Şekil 3.28: Nanoparçacık yüzeyine As, Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu ağır metallerinin adsorpsiyonunda nanoparçacığının tekrar kullanılabilirliği. | 56 |
| Şekil 3.29: Arseniğin % giderim verimi. | 57 |
| Şekil 3.30: Bakırın % giderim verimi. | 58 |
| Şekil 3.31: Kadmiyumun % giderim verimi. | 59 |
| Şekil 3.32: Kurşunun % giderim verimi. | 60 |
| Şekil 3.33: Çinkonun % giderim verimi. | 60 |
| Şekil 3.34: Nikelin % giderim verimi. | 61 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Tablo 1.1: Dünya Sağlık Örgütü'nün tavsiyesine göre bazı ülkelerdeki içme suyunun arsenik için sınır değerleri. | 15 |
| Tablo 1.2: Bazı ülkelere göre sulama sularında ağır metallerin sınır değerleri (mg/L). | 16 |
| Tablo 1.3: Sudaki arseniğin farklı nanoadsorbentlarla giderimi. | 21 |
| Tablo 1.4: Sudaki Cd (II) ve Pb (II) 'nin farklı nanoadsorbentlarla giderimi... | 25 |
| Tablo 1.5: Literatürdeki ağır metallerin demir oksit bazlı nano malzeme tarafından adsorpsiyonu. | 30 |
| Tablo 3.1: 1. Optimum şartlardaki adsorpsiyonu sonucu metal konsantrasyonu, 2. Desorpsiyon çalışması sonucu değerleri, 3. Aynı nanoparçacığın yeni bir çözeltideki adsorpsiyonu sonucu yaptığı giderim..... | 62 |
| Tablo 3.2: 1.Optimum şartlarda ilk adsorpsiyondaki yüzde giderim, 2. Yüzde desorpsiyon değerleri, 3. Aynı nanoparçacığın yeni bir çözeltideki ikinci adsorpsiyonu sonucu yaptığı % giderim. | 62 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|-------------------------|---|
| CNT | : Karbon nanotüp |
| GO | : Grafen oksit |
| °C | : Derece santigrat |
| % | : Yüzde |
| mL | : Mililitre |
| L | : Litre |
| G | : Gram |
| Mg | : Miligram |
| Dk | : Dakika |
| mg/L | : Miligram/ Litre |
| m²/g | : Metrekare/Gram |
| mg/g | : Miligram/Gram |
| g/cm³ | : Gram/Santimetreküp |
| µg/dL | : Mikrogram/Desilitre |
| emu/g | : Elektromanyetikbirim/gram |
| µs/cm | : Mikrosiemens/santimetre |
| ppm | : Toplam madde miktarının milyonda bir birimi |
| C | : Konsantrasyon |
| C_i | : İlk (Başlangıç) konsantrasyon |
| C_s | : Son konsantrasyon |
| TEM | : Geçirimli elektron mikroskobu |
| XRD | : X-ışını kırınımı difraktometresi |
| ICP-OES | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresi |

ÖNSÖZ

Hazırlamış olduğum bu tez Balıkesir Üniversitesi, Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuvarlarında ve ayrıca laboratuvarını ve ICP-OES cihazını kullanmama imkan sağlayan işyerim Hakser-Ata Çevre Laboratuvarında tamamlanmıştır. Bana bu olanakları sağladıkları için teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans eğitimim başından beri danışmanım olan Sayın Doç. Dr. Seda BEYAZ'a bana gösterdiği tüm katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Canım eşime, aileme, iş arkadaşlarıma ve hayatıma kattığım bazı güzel insanlara bıkmadan gösterdikleri destek ve sabır için en içten şekilde teşekkürlerimi sunuyorum. Onlar olmasa olmazdı.

Daha nice güzel akademik çalışmalara...

1. GİRİŞ

1.1 Ağır Metal Adsorpsiyonu ile İlgili Genel Bilgiler

Son yıllarda gittikçe artarak etkisini gösteren küresel ısınmadan dolayı dünyadaki su kaynakları büyük ölçüde tehlike altındadır. Bu da insanlık için önemli bir problem olmaya başlamıştır. Dolayısıyla suyun etkin kullanımı, boşa harcanmaması, arıtılarak tekrar kullanımı pek çok şeyi değiştirebilir. Özellikle endüstriyel atık sular, çevresel suları çokça kirlettiği için ve bu çevresel sular da insanlar ve hayvanların içme ve kullanma sularına karıştığı için tehlike arz etmektedir. Bunun önlenmesinin yolu ise bu suların arıtılarak tekrar kullanılabilir hale gelmesidir. Endüstriyel atık sular, tüm canlılar için çok tehlikeli olan kurşun, civa, arsenik, çinko, bakır, nikel, krom gibi ağır metaller içerirler. Bu metallerin çok az miktarı bile tüm ekosistemdeki canlıları tehdit etmektedir. Bir şekilde çevreye verilmesi gereken bu suların arıtılarak belirli standartlara uyması gerekmektedir.

Su ve atık sulardan ağır metal giderimi için kimyasal çöktürme, elektrodializ, iyon değiştirme, ters osmoz ve adsorpsiyon yöntemi kullanılır. Bu çalışmada adsorpsiyon ile ağır metal giderim çalışmaları yapılmaktadır. Nano boyuttaki demir oksit, sudaki ağır metalleri adsorplayarak gideriminin sağlanması amaçlanmıştır.

1.2 Nanoteknoloji

Yunanca “nannos” kelimesi “cüce” anlamını taşır. Nano da fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri olarak tanımlanır ve genellikle metre ile birlikte kullanılır. Nanometre, metrenin 1 milyarda biri ölçüsündeki uzunluğu temsil eder. Küçüklüğünün daha anlaşılır olması için saç telinin çapının yaklaşık 100 bin nanometre olduğu söylenebilir.

Nanoteknoloji, 1-100 nanometre ölçeğinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapıların anlaşılması, kontrol edilmesi ve atomsal seviyede değiştirilerek fonksiyonel hale getirilmesi olarak tanımlanır. Nanopartikül teknolojisinin ilk çalışmaları 19.yy'da başlamıştır. Son yıllarda ise özellikle 1-20 nm arası çalışmalara daha çok ağırlık verilmiştir.

Büyük parçalardan nano boyutlarına inildikçe fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişiklik gözlenir. Düşük alan/hacim oranının sonucu olarak, erime noktası ve dielektrik sabiti gibi yeni fiziksel özellikler ortaya çıkar (Parham,2009). Bu fiziksel, optik, elektronik ve mekanik özelliklerin değişimi "boyut etkisi" olarak isimlendirilir (Hosokawa, 2007).

Nanoteknoloji ve nanobilimin temelindeki fikirler ve kavramlar 29 Aralık 1959 yılında Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünde Amerikan Fizik Topluluğu (APS) tarafından düzenlenen bir toplantı sırasında, Nobel ödüllü Fizikçi Richard Feynman tarafından ortaya konulmuştur. Nanoteknoloji kelimesi ise bu toplantıdan 10 yıl sonra Prof. Norio Taniguchi tarafından icat edilmiştir. Modern nanoteknoloji ise 1981 yılında atomları görmemizi sağlayan tarama tünelleme mikroskopunun icadı ile gerçekleşmiştir. Günümüzde ise birçok bilimsel disiplinde ve farklı endüstrilerde kullanılan bu teknoloji gelecekte de önemi arttırarak ilerlemeye devam edecektir.

1.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nanoteknoloji fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp ve sağlık, inşaat, havacılık ve uzay, savunma sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Enerji depolama ve üretim alanında, karbon nanotüplere dayalı hidrojen üretim ve depolama sistemlerinde kullanılmaktadır. Güneş pili için karbon nanotüp ile kaplama işlemleri yapılmıştır.

Tarım alanında, bitkilerde suyun ve gübrenin yavaş salınımı ve herbisit dağıtımı için nanokapsüller kullanılmaktadır. Nano boyutlu gözenekli partiküller, zeolitler, nanomembranlar, manyetik nanopartiküller çevresel suların arıtılmasında kullanılmaktadır.

Sağlık sektöründe, hastalığın teşhisinde nanoteknoloji çok önemli bir rol oynamaktadır. Çeşitli nanopartiküller, nanosensörler bu amaçla kullanılmaktadır.

Sanayide özellikle su arıtımında nanoteknoloji çok fazla kullanılmaktadır. Nano filtrasyon, ters ozmoz yöntemleri küçük veya büyük moleküllerin, biyolojik atıkların ve kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirlerdir.

Membran kullanılarak yapılan arıtma işlemleri ekonomik değildir ve fazla iş gücüne ihtiyaç duyulan bir yöntemdir. Ayrıca kimyasal atık miktarı da fazladır. Bu açıdan negatif yanları olan işlemlerdir. Adsorpsiyon teknolojisi ise atık açısından çevre dostu, ekonomik ve kolay bir yöntemdir.

1.4 Adsorbent Olarak Nanomalzemelerin Kullanımı

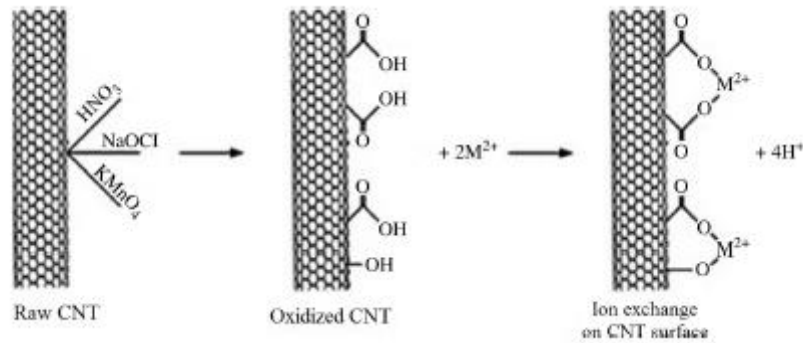
Nanomalzemeler, çok yüksek yüzey alanları ve aktif adsorpsiyon bölgeleri olduğu için genellikle atık su arıtımındaki geleneksel adsorbentlerin kapasitesinin arttırmak için kullanılır (Qu, 2013). Bu malzemeler, iyon değişimi, iyon çökeltmesi ve adsorpsiyon yoluyla toksik maddeleri adsorplayabilirler. Nanoadsorbent, ağır metal içeren suya eklendiğinde, ağır metaller, ağır metal konsantrasyonları ve adsorbent üzerindeki mevcut dış yüzey alanı ile karakterize edilen difüzyon potansiyeli nedeniyle nanoadsorbentlerin dış yüzeyinde yayılır. Difüzyondan sonra adsorbentın dış yüzeyinde, adsorbentın kullanılabilir gözeneklerine ağır metal difüze eder. Nanoadsorbentın, maruz kalan aktif bölgeleri, adsorpsiyon işlemi sırasında, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon yoluyla metaller tarafından işgal edilir. Bununla beraber, polimer bazlı adsorbentlerde, adsorpsiyon davranışı kompleksleşme ve elektrostatik çekim ile yönetilir (Lata, 2016). Nanoadsorbentler, genellikle ağır metallerin atık sudan çıkarılması için uygulanan karbon bazlı, metal bazlı ve polimerik nanoadsorbentler gibi çeşitli kategorilerde sınıflandırılabilir (Anjum, 2016). Birçok araştırmacı, ağır metalin sulu çözeltilerden etkili bir şekilde çıkarılması ve etkinliğinin artırılması için nanoparçacıkları membran teknolojisine dahil etme çabası göstermiştir. Burada, farklı nanoadsorbentlerin türlerinin sentezi ve ağır metal adsorpsiyon mekanizmaları tartışılmaktadır.

1.4.1 Karbon Bazlı Nanoadsorbentler

Karbon nanotüp (CNT), ağır metallerin oksitlenmiş halde sudan çıkarılmasında kullanılan, karbon bazlı nano adsorbentlerdir (Li, 2003). CNT'ler, metal iyonlarını fiziksel adsorpsiyon, kimyasal etkileşim, elektrostatik çekim ve emilim-çökeltme gibi farklı mekanizmalarla sudan adsorplayabilirler (Ihsanullah, 2016).

CNT'lerin adsorpsiyon kapasitesi, asit muamelesi ve fonksiyonel gruplar vasıtasıyla yüzey modifikasyonu ile artırılabilir. Asit modifikasyonu ile CNT'nin yüzeyine elektrostatik etkileşimler yoluyla CNT'nin adsorpsiyon kapasitesini artıran farklı fonksiyonel gruplar eklenmiştir (Rao, 2007). Metal iyonları CNT'lerin yüzeyinde emilir ve sonuç olarak H^+ , yüzeyden salınır, bu da suyun pH'nın düşmesine yol açar (Ihsanullah, 2016).

CNT'lerin yüzey fonksiyonel grupları (örneğin, karboksil, hidroksil ve fenol), esas olarak elektrostatik çekim ve kimyasal bağlanma yoluyla metal iyonları için ana adsorpsiyon bölgeleridir (Bhanjana, 2017; Rao, 2009). CNT'lerin bu yüzey oksidasyonu metal adsorpsiyonunu artırır ve CNT'lerin aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyon kapasitelerini büyük ölçüde artırır (Bystrzejewski, 2009). CNT'lerin yüzeyinde fonksiyonel grupları göstermek için farklı aşılama teknikleri arasında, plazma tekniğinin daha az enerji gerektirdiği ve işlemin çevre dostu olduğu bildirilmektedir (Ihsanullah, 2016). Karbon bazlı ve polimerik nanoadsorbansların çoğunun rejenerasyonu, pH değiştirilerek gerçekleştirilebilir. Solüsyonun pH'mı düşürerek, metal geri kazanımının %90'ın üzerinde olduğu yerlerde CNT'ler rejener edilebilir (Peng, 2005; Qu, 2013).



Şekil 1.1: CNT modifikasyonu.

Diğer karbon-bazlı nanomateryal grafen oksit (GO), ince iki boyutlu karbon-bazlı bir nanomateryal olan grafenin ilginç fizikokimyasal özellikleri vardır. Son zamanlarda, grafen bazlı malzemeler üzerinde ağır metal adsorpsiyonu, yüksek adsorpsiyon özellikleriyle gösterilmiştir (Gopalakrishnan, 2015; Mukherjee, 2016). GO nanoparçacıkları, grafit tozunun sulu ortamda grafit okside oksitlendiği ve daha sonra grafen okside dönüştüğü modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenebilir. Modifiye Hummer yöntemini kullanarak GO nanolevhalarının grafitten hazırlanması, GO nanolevhaların yüzeylerinde hidroksil ve karboksil grupları gibi birçok oksijen içeren fonksiyonel grupların bulunmasını sağlar. Bu fonksiyonel gruplar, ağır metal iyonlarının yüksek emilimi için çok önemlidir. Adsorpsiyon verimliliğinin yüksek olmasına rağmen, grafen oksit, grafen oksit nanoparçacıkların hazırlanması ve yüksek sentez maliyeti gibi bazı sınırlamalara sahiptir (Gopalakrishnan, 2015).

1.4.2 Metal Oksit-Bazlı Nanoadsorbentler

Metal bazlı nanoparçacıkların kullanımı, düşük maliyetli, yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yanı sıra kolay rejenerasyon nedeniyle ağır metallerin çıkarılmasında popüler bir teknolojidir.

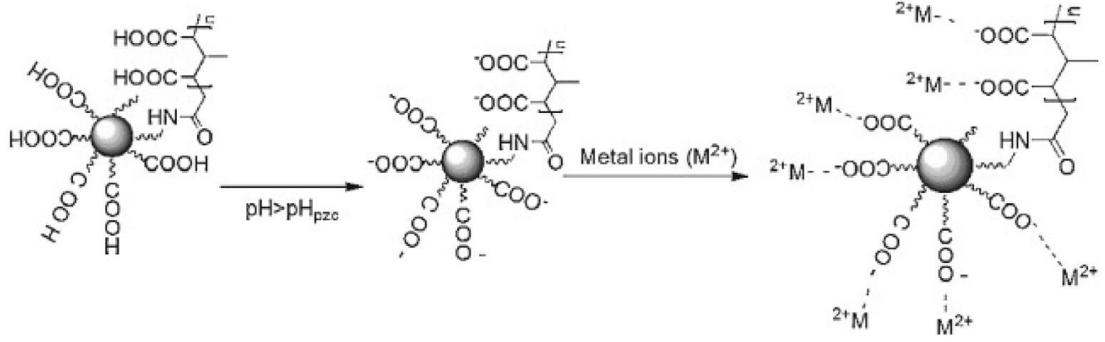
Demir oksit (Fe_3O_4), titanyum dioksit (TiO_2), nikel oksit (NiO), çinko oksit (ZnO), bakır oksit (CuO), seryum oksit (CeO_2) ve alüminyum oksit (Al_2O_3) nanomalzemeleri ağır metal giderimi için iyi bilinen metal-bazlı nanoadsorbentlerdir (Qu, 2013; Recillas, 2011; Sheela, 2012; Tabesh, 2018). Metal oksit nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesi, partikül boyutu düşürülerek arttırılmıştır (Mayo, 2007). Metal hidroksit nanoparçacıkları, metal ve organik kirleticilerin aynı anda uzaklaştırılmasını sağlamak için aktif karbon veya diğer gözenekli malzemelerin iskeletine emdirilir (Bée, 2011; Hristovski, 2009). Bu metal bazlı nanopartiküller, çözeltinin pH'ını değiştirerek de yenilenebilir ve birkaç rejenerasyondan sonra yeterince etkilidirler (Qu, 2013; Xu, 2012).

1.4.3 Bimetal Oksit Manyetik Nanomateryaller

Bimetal oksit manyetik nanomalzemelerin (Örneğin; Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Ce, Ce-Ti, Mn-Al, GO-MnFe vb.) ağır metal için tek metal oksit manyetik nanomalzemelere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği bulunmuştur. İki veya daha fazla metal içeren metal kompozit, bireysel metal oksitten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin sinerjistik etkisini gösterir (Babae, 2018; Li, 2010; Parsons, 2009; Zhang, 2007, 2005; Zhang, 2010). Parsons ve arkadaşları (2009) Fe_3O_4 , Mn_3O_4 ve $MnFe_2O_4$ nanoadsorbentleri arasında, bimetal oksidin, 20-50 kat daha yüksek arsenik adsorpsiyon kapasitesini gösterdiği bulmuşlardır. Bu manyetik nanomalzemelerin paramanyetik doğası, çözeltilerden ağır metal giderimini kolaylaştırır (Zhang, 2010). Bimetal oksit manyetik nanomalzemeler, bağlanma, manyetik seçici adsorpsiyon, elektrostatik etkileşim ve modifiye ligandlar kombinasyonu ile atıksudan ağır metalleri adsorbe eder (Lata,2016).

1.4.4 Polimer Bazlı Nanokompozitler

Farklı nanomalzemeler ağır metali sudan etkili bir şekilde uzaklaştırabilir, ancak bunların topaklanmaları kullanımını sınırlar. Bununla birlikte, aglomerasyon problemi nanomalzemeleri polimer bazlı nanokompozitlere dönüştürerek minimize edilebilir (Pandey, 2015; Shi, 2011). Polimer bazlı nanokompozitte, nanopartiküller, polimer iskeleti üzerine emdirilir (Bée, 2011; Geng, 2009; Kenawy, 2018; Qi, 2015; Wang, 2014). Metal iyonları temel olarak metal iyonları ve karboksilat anyonu arasındaki şelatlaşmayla polimer bazlı nano-adsorbent ile etkileşime girer (Ge, 2012; Shokati Poursani, 2017). Bu proses Şekil 1-2'de gösterilmiştir. Polimer bazlı nanokompozit, metal oksidin asit katalizli polimerizasyon prosesi sonucu elde edilir (Kenawy, 2018; Pandey, 2015). Polimer bazlı nanokompozit aslında reçine destekli nano boyutta demir içerir. Burada, reçine ağır metalleri adsorbilemez. Reçine sadece ağır metalleri sudan adsorbe eden demir nanoparçacıkları için taşıyıcı olarak rol oynar. Ağır metal iyonu demir nanopartikülleriyle reaksiyona girer ve çökeltme meydana getirir (Fu, 2013).



Şekil 1.2: Metal iyonları ve karboksilat anyonu arasındaki şelatlaşma ve polimer bazlı nano-adsorbent ile etkileşimi.

1.5 Manyetik Nanoparçacıklar

Manyetik nanopartiküller, değişik çap ve boylarda, farklı yüzey yapılarında hazırlanan nano boyutta malzemelerdir. Bu partiküllerin en önemli özelliği, boyutları 10-20 nm ve altında olduğu için küçük boyut ve büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır (Sakallıoğlu, 2013). Manyetik nanoparçacıklar farklı şekillerde olabilirler;

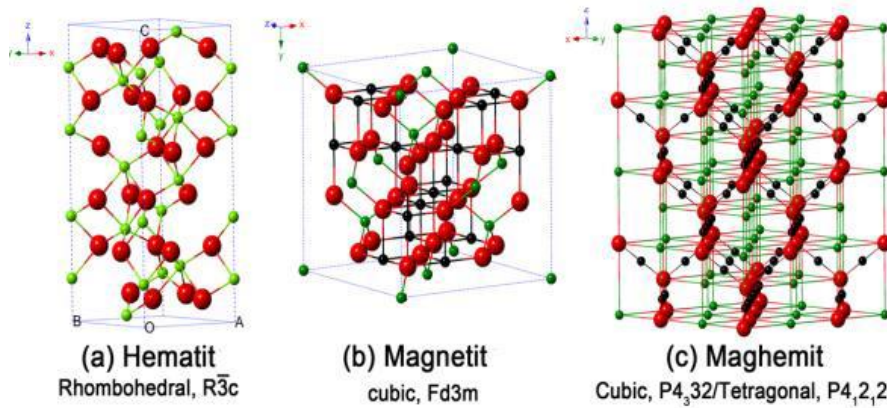
- Demir oksitler; Fe₃O₄ (magnetit), γ -Fe₂O₃ (maghemite), α -Fe₂O₃ (hematite) vb.
- Toz metalleri; Fe, Co, Ni vb.
- Spinel yapıda ferrimagnetler: MgFe₂O₄, MnFe₂O₄, CoFe₂O₄ vb.
- Alaşımlar: CoPt₃, FePt vb.

Paramanyetizma, özellikle 3d ve 4f orbitallerindeki eşleşmemiş elektronların neden olduğu manyetizma çeşididir. Elektronların orbitaldeki hareketi maddeye manyetik özellik kazandırır. Paramanyetik maddelerde net manyetik moment sıfırdır. Dış manyetik alana maruz bırakıldıklarında manyetik alan kaldırıldığında kalıcı manyetizasyon göstermezler. Ferromanyetizma, manyetik alan altında madde üzerinde oluşan manyetizmadır. Fe, Ni, Co ve alaşımlarında görülür. Süperparamanyetizma; parçacık boyutu tek bir domain haline gelene kadar küçüldüğünde ve sıcak bloklama sıcaklığının üstüneyse parçacık süperparamanyetik hale gelir. Eğer parçacık yeterince küçükse ve sıcaklık yeterince yüksekse termal

enerji anizotropi enerjisinin üstesinden gelir ve momentleri rastgele yönlendirir (Köçkar, 2008).

1.6 Manyetit (Fe_3O_4) Nanokristalleri

İnsanoğlunun kullandığı ilk manyetik maddenin doğal manyetit olması nedeniyle demir oksitlerin önemi büyüktür. Demir oksitler farklı manyetik özellikte ve değişik kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Bu demir oksitlerin en önemlileri; Fe_xO (vustit), Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit)'dir. Demir oksitler farklı kimyasal bileşenlere ve manyetik özelliklere sahiptir. Bulk halde ferrimanyetizma gösteren Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (M=Co, Ni, Mn vb.) gibi oksitler nanoboyutta süperparamanyetizma gösterirler.

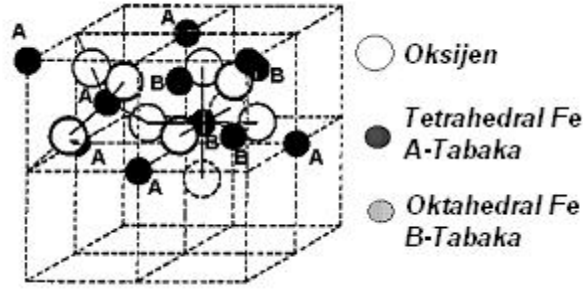


Şekil 1.3: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), Fe_3O_4 (manyetit), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) kafes yapıları.

1.6.1 Yapısal ve Fiziksel Özellikleri

Demir oksitler oksidasyona daha az duyarlıdır. Bu nedenle kararlı manyetik etkilerini korumaktadırlar. Manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en çok kullanılan demir oksitlerdir. Manyetit ve maghemit aynı fiziksel özelliklere sahiptir. Fakat maghemitin mıknatıslık özelliği manyetite göre daha düşüktür. Maghemit, sadece Fe^{3+} iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe^{3+} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedraldir. Manyetit ise ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), 2:1 molar

oranında Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarından oluşmaktadır. Fe^{+3} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı oktahedral ve Fe^{+2} iyonlarının hepsi oktahedral geometride yönelmiştir (Brabers,1995; Cornell,1996). Manyetit kristal yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir (Brabers, 1995). Şekil 1.4'ten görüldüğü gibi manyetit, oksijen iyonlarının 3 eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile ters bir spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre, 32 O^{2-} anyonu, 16 Fe^{3+} katyonu ve 8 Fe^{2+} katyonu olmak üzere 56 atomdan oluşur.



Şekil 1.4: Manyetit ters spinel kristal yapısı.

Manyetik yapı, oksijenlerle ayrılmış 2 manyetik alt tabakadan oluşur (A tabakası ve B tabakası). Etkileşimler, oksijen anyonlarıyla sağlanır. Bu etkileşimlere, 'dolaylı' veya 'süper değiş-tokuş etkileşimler' denir. Çok güçlü 'süper değiş-tokuş etkileşimler' A ve B tabakaları arasında spinlerin antiparalel düzenlenmesine neden olur. Böylece A ve B manyetik momentleri eşit değildir ve net manyetik moment vardır (Gao,1999). Manyetit, açık havada maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) ve daha yüksek sıcaklıklarda (300 °C) ise hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) okside olabilir (Chen,1994). Maghemit, daha az manyetizasyona sahipken hematit ise antiferromanyetikdir. Bu yüzden manyetit oksidasyonu pek çok uygulamada göz önünde bulundurulur.

1.6.2 Manyetit Nanoparçacıklarının Sentez Yöntemleri

1.6.2.1 Ortak Çöktürme

Uygun miktarlarda karıştırılan Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları bazik ortamda ve güçlü karıştırıcı altında çöktürülür. Bu metotla elde edilen parçacık boyutları, Fe^{+2}/Fe^{+3} oranı, karıştırma hızı, pH, sıcaklık, bazın cinsi, iyonik şiddet ve ortamın niceliğinden

etkilenir. Oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir (Massart, 1987).

1.6.2.2 Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyon, iki çözünmeyen sıvının termodinamik olarak kararlı izotropik dispersiyonudur. Mikro emülsiyonda oluşan miseller nano reaktör olarak görev yapar. Ayrıca miseller iki sıvı fazın kararlılığını da sağlar. Yağ içinde su mikroemülsiyonunda damlacıklar sürfaktan tarafından sarılarak sıvı içine dispers olurlar. Parçacıklar miseller içinde büyütülür ve çözücü ekleyerek (etil alkol, aseton gibi) çöktürülür. Misellerin boyutları su ve sürfaktanın molar oranına göre değişir. Oluşan nanoparçacıkların boyutu ise miselin iç hacmine göre değişir (Paul, 2001).

1.6.2.3 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez, çok yüksek basınçta, 200°C civarında reaktörde veya sulu bir otoklavda gerçekleşir. Yüksek basınçlı hidrotermal yöntemler, suyun yüksek basınçlarda ve sıcaklıklarda metal tuzlarını hidrolize eder veya kurutur. Bu şartlarda ortaya çıkan metal oksitlerin, metal hidroksitlerin ve oksitlerin çok düşük çözünürlüğü dolayısıyla süper doymunluğa neden olur. Böylece çok küçük kristaller elde edilir (Tavakoli, 2007).

1.6.2.4 Termal Parçalanma

Organik bazlı bir yöntemdir. Kısaca demir-oleat kompleksleri yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde oleik asit varlığında karıştırılarak kaynatılır. Kompleks termal yolla parçalanır, bu sırada açığa çıkan demir ortamdaki oksijen varlığında manyetite dönüşürken, ortamdaki sürfaktan nedeniyle çok fazla büyümeden kalır. Bu yöntemle elde edilen nanokristaller çok iyi monodisperstir ve kloroform hekzan gibi organik çözügenlerde çok iyi dispers olurlar. Parçacık boyutu sıcaklığa ve kaynama süresine bağlı olarak 5-22 nm arasında değişir (Park, 2004).

1.6.3 Nanoadsorbent Olarak Demir Oksit Nanomateryalleri

Ultra ince boyutları ve daha yüksek yüzey alanlarından dolayı, demir oksit nanomalzemeleri, yüksek reaktivite ve yüksek temizleme verimi göstermiştir (Tang, 2013). Öte yandan, basit desorpsiyon işlemleriyle demir oksit nanomalzemelerinin tekrar kullanılabilir olması ekonomik açıdan da kullanışlıdır (Hao, 2010). Bu özellik, bu malzemelerin orijinal özelliklerini geri kazanmasına izin verir; bu nedenle, kirleticilerin daha uzun süre arıtılması için tekrar kullanılabilirler ve bu da onları maliyet açısından faydalı malzemeler haline getirir. Gutierrez ve arkadaşlarına göre, demir oksit nanoparçacıklarının nanoadsorbent olarak kullanılması, su arıtımını ileri seviyede bir arıtmaya dönüştürmüştür (Gutierrez, 2017). Son zamanlarda, çeşitli kompozit malzemelerle birleştirildiğinde, demir bazlı nanopartiküllerin performansının oldukça arttığı bulunmuştur; örneğin, alümina bazlı bir nanokompozit ile birleştirildiğinde, çeşitli ağır metaller için yüksek adsorpsiyona yol açar (Gupta, 2017). Halosit nanotüplerinin yüzeyinde demir nanoparçacıkları düzenli bir tabaka olarak oluşturuldu ve böylece naftol yeşili B adsorpsiyonu için yeni bir nanokompozit üretildi (Riahi-Madyaar, 2017). Benzer şekilde, demir nanopartiküllerinin indirgenmiş grafen ile birleştirilmesi, toksik boya Rhodamine B'nin verimli bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamıştır (Shi, 2017). Demir oksit nanoparçacıklarıyla yapılan pek çok kompozit, pek çok deneyde adsorpsiyon kapasitesinin olağan üstü özellikleri olduğunu göstermiştir. Bu sebeplerden dolayı, çok sayıda araştırma, ağır metaller, organik ve inorganik bileşikler ve çeşitli boyalar dâhil olmak üzere çeşitli kirleticiler maddelerin sudan çıkarılması için nano adsorbent madde olarak demir oksit nano malzemelerini kullanmıştır (Song, 2016; Xu, 2012; Thakur, 2014). Suyun iyileştirilmesi için kullanılacak bir adsorbentin 4 ana özelliğe sahip olması gerekir:

1. Daha yüksek miktarda kirleticiler maddenin uzaklaştırılması,
2. Yüksek gözeneklilik,
3. Yüksek reaktivite,
4. Toksik olmayan bir yapı.

Çok az nanomalzeme bu kriterleri yerine getirir. Maliyet etkinliği, daha yüksek çevresel stabilite, daha fazla su tutma kabiliyeti ve demir oksit nanomalzemelerinin toksik olmayan doğası, onları su arıtma işlemleri için uygundur (Crane, 2012). Kirli suyun adsorpsiyonu alanında demir oksit nanomalzemelerinin kullanılmasını destekleyen başka bir ayırt edici özellik, manyetizmadır. Bu potansiyel özellik ayırma işlemi kolaylaştırmıştır. Bu nedenle, adsorpsiyondan sonra demir oksit nanomalzemeler manyetik alan yardımı ile kolayca ayrılabilir. Bu özellik aynı zamanda işlemin filtrasyon ve santrifüjleme dahil geleneksel ayırma tekniklerinden kaçınmasını sağlar. Bu şekilde, manyetik ortamı sulu ortamdan ayırmak için uygun maliyetli bir çözümdür. Ayrıca, manyetik özellik, demir oksit nanomalzemesi kullanılarak sudan ağır metal ve organik kirleticileri uzaklaştırmak için adsorpsiyonun çekim kuvvetinin geliştirilmesini de sağlar (Lim, 2009; Zeng, 2004). Bu şekilde, malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri, demir oksit bazlı nanomalzemelerle birleştirilerek artırılabilir. Gözeneklilik yüksek yüzey alanı içerdiğinden adsorben için her zaman ana özellik olarak kabul edilir. Ancak deneyler demir oksit nanomalzemelerinin düşük gözenekliliğe sahip olmasına rağmen daha yüksek kirletici madde adsorbe etme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Son zamanlarda Petala ve arkadaşları (Petala, 2017), yüzey alanı $177 \text{ m}^2/\text{g}$ olmasına rağmen arsenik adsorpsiyonu için çok yüksek bir verime sahip (363 mg/g), demir bazlı nanokompozit sentezlediler. Bir çalışmada, bir meyve kabuğu atık biyokütle olarak kullanıldı, demir malzemelerle emprenye edildi ve sonunda %99,99 metilen mavisi boyasının mutlak bir şekilde giderimini sağlayan demir oksit bazlı bir biyokömür elde edildi (Mubarak, 2014). Ayrıca, bu işlemle demir bazlı biyokömür için $890 \text{ m}^2/\text{g}$ gibi daha büyük bir yüzey alanı elde edildi.

1.7 Ağır Metaller

Ağır metaller, fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metallerdir. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dâhildir. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu

3,65 g/cm³ olan Baryumun veya 4,51 g/cm³ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum (8,65 g/cm³), kurşun (11,34 g/cm³) veya lantanit grubu metallere (5,25-9,84 g/cm³) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yer altı sularına ulaşmasıyla geçerler. Bu ağır metaller sulara taşındığında fazlasıyla seyrelirler. Kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker. Bu bölgede birikirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğu için suların ağır metal derişimi sürekli olarak yükselir. Bu ağır metal birikimleri doğal yollarla olduğundan fazla oranda insan faktörüyle de meydana gelir. Sürekli ve kullanıma bağı kirlenmeler ve kazalar da ağır metallerin çevreye yayını önemli ölçüde arttırmaktadır. Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton civa 332000 ton kurşun atmosfere atılmakta iken insan faaliyetleri sonucu deşarj edilen miktarlar dikkate alındığında ise selenyum (19 kat), kadmiyum (8 kat), civa, kurşun, kalay (6 kat), arsenik, nikel ve krom (3 kat) daha fazladır (Rether, 2002).

Ağır metaller, çevreye en etkili olan endüstriyel faaliyetler, çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesislerinden salınmaktadır.

1.7.1 Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma seviyelerine göre ikiye ayrılır; yaşamsal olanlar ve yaşamsal olmayanlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gerekir. Bakırın insanlarda ve hayvanlarda alyuvarların ve birçok prosesin vazgeçilmez parçası olması gibi bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinlerle alınması gerekir (Bigeresson, 1988).

Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller ise çok düşük derişimlerde bile psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık sorunlarına yol açabilmektedirler. En iyi örneği kükürtlü enzimlere bağlanan civadır (Duffus,1996).

Nikelin bitkiler için toksik etki gösterirken hayvanlarda iz elementi olarak bulunması örneğinde olduğu gibi bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Endüstriyel açıdan bakıldığında maden endüstrisi, metal endüstrisi ve sanayi tesisleri atık sularında ağır metal kirliliği fazlaca görülür.

- Metal endüstrisi: Maden işlemlerinden çevreye yayılan (Cd, Hg, Pb, As); metal eritiminden (As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se); demir-çelik endüstrisinden (Cd, Cr, Cu, Ni, Zn),
- Diğer endüstriyel tesisler: plastik (Co, Cr, Hg, Cd); ağaç endüstrisi (Cu, Cr, As); tekstil (Al, Si, Ti, Zn); ağaç işletmeciliği (As, Cu, Cr); rafineri (Pb, Ni, Cr),
- Tarım: metal aşınması (Fe, Pb, Zn); gübre (As, Cd, Mn, U, V, Zn); hayvansal gübreler (As, Cu, Mn, Zn); kireçler (As, Pb); pestisitler (Cu, Mn, Zn); sulama (Pb, Zn, Cd),
- Havadaki Partikül ve Dumanlar: Şehir, fabrika vs. (Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V); Metal işletmeciliği (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn); Taşıtlardan (No, Pb, V, Cd); Fosil yakıtlardan (As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd),
- Atıklar: Lağım (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn); küller (Cu, Pb).

1.7.2 Ağır Metallerin Zararları

Ağır metal kirliliği olan atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı değerü düşük, çoğunlukla asidik, suda yaşıyan ve bu suyu kullanan canlılar için çok toksiktir.

1.7.2.1 Arsenik

Arsenik, yeryüzünün 20. deniz suyunun 14. ve insan vücudunun 12. en bol bulunan elementidir. Arsenik türleri, suyun pH'sına ve redoks potansiyeline bağlıdır.

Düşük pH ve orta indirgeme şartlarında (>100 mV), arsenik (III) termodinamik olarak stabildir ve arsenik (III) bileşikleri, genelde H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ ve AsO_4^{3-} şeklinde bulunur.

Uzun süreli içme suyu olarak arsenikli su kullanıldığı zaman pigmentasyon değişikliği, deri kalınlaşması, nerolojik bozukluğu, adale zayıflığı, iştah eksikliği ve bulantı yanında deri, akciğer, mesane ve böbrek kanserine sebep olmaktadır. Doğal sularda arsenik dünya çapında büyük bir problemdir. Arsenik kirliliği birçok çalışmada araştırılmıştır. Dünyada Hindistan, Bangladeş ve Nepal gibi 21 ülke içme suyu kaynağında bulunan arsenik yüzünden risk altındadır.

Dünya Sağlık Örgütü'nün tavsiyesine göre içme suyunda arsenik için sınır değer 10 $\mu\text{g/L}$ 'den fazla olmaması gerektiği halde birçok ülke hala WHO'm daha önceki 50 $\mu\text{g/L}$ sınır değerini uygulamaktadır. Çeşitli ülkelerde içme suyunda bulunmasına izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu değerleri Tablo 1.1'de verilmiştir (Öztürk, 2017).

Tablo 1.1: Dünya Sağlık Örgütü'nün tavsiyesine göre bazı ülkelerdeki içme suyunun arsenik için sınır değerleri.

| ÜLKELER | MAKSİMUM İZİN VERİLEN LİMITLER ($\mu\text{g/L}$) |
|------------------------|--|
| Arjantin | 50 |
| Bangladeş | 50 |
| Çin | 50 |
| Şili | 50 |
| Hindistan | 10 |
| Meksika | 50 |
| Nepal | 50 |
| Yeni Zelanda | 10 |
| Tayvan | 10 |
| Amerika | 10 |
| Vietnam | 10 |
| A.B. Ülkeleri | 10 |
| Türkiye | 10 |
| Dünya Sağlık Teşkilatı | 10 |

1.7.2.2 Kadmiyum

Kadmiyum, en toksik çevresel kirleticilerden biri olup düşük derişimleri bile su canlıları için son derece zararlı etkilere sahiptir. Kadmiyumun özellikle çevre kirliliği görülen denizlerde besin zincirinin önemli bir halkası olan balıklar tarafından alınarak biriktirildiği ve değişik seviyelerde zararlı toksik etkiler meydana getirdiği görülmüştür (Katalay ve Parlak, 2004). Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25000-30000 tondur ve bunun 4000-13000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar.

Sulardaki ağır metal birikimi balıkçılığı etkilemesinin yanı sıra bu sularla sulanan bitkiler, bu bitkilerle beslenen hayvanlar ve insanların sağlığı üzerine de önemli düzeyde olumsuz etkileri söz konusudur. Tarım alanlarının sulama sularında değişik ülkelerce kabul edilen bazı ağır metal sınır değerleri Tablo 1.2’de verilmiştir (Elmacı, 1995).

Tablo 1.2: Bazı ülkelere göre sulama sularında ağır metallerin sınır değerleri (mg/L).

| Ülke | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb |
|-----------|-------|------|-----|------|------|-----|
| Almanya | 0,02 | 0,5 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 1,0 |
| ABD | 0,005 | 0,2 | 5,0 | 0,2 | 0,5 | 5,0 |
| İngiltere | 0,02 | - | 2,0 | 0,5 | 0,15 | 2,0 |
| Hollanda | 0,01 | 0,2 | 1,0 | 0,2 | 0,2 | 5,0 |
| FAO | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 5,0 |
| Japonya | 0,005 | - | - | 0,02 | - | 0,1 |

Kadmiyum diğer ağır metaller arasında suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada salınım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd⁺² halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve vücutta birikme özelliğine sahiptir.

Dünya Sağlık Örgütü’nün bildirdiğine göre haftalık 0,4-0,5 mg (60 kg’lık insan için) tolere edilebilir değerlerdir. Vücuda alınan kadmiyumun %3-8’i özellikle

ciğer ve böbreklerde birikir. Bu miktar kadmiyum tüm vücutta bulunan miktarın yaklaşık %50'si kadardır. Kadmiyumun biyolojik yarılanma süresinin insanlarda uzun olması sonucu (19-38 yıl), böbrek ve ciğerlerdeki Cd miktarı yaşa bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle yüksek kadmiyumdan kaynaklanan böbrek rahatsızlıkları genellikle 50 yaşın üzerindeki insanlarda görülmektedir (Özbek, 1995).

1.7.2.3 Kurşun

İnsanların kurşunla karşılaşma olasılıkları son derece yüksektir. Eskiden boya maddelerinde kullanılması nedeniyle çocuklarda zehirlenmeler sıklıkla karşılaşılan durumlar arasındadır. Bununla birlikte benzinde kullanılması nedeniyle de çevresel karşılaşma olasılığı son derece yüksektir. Ancak günümüzde bu risklerin görülmesi ve su borularındaki kullanımının azalması nedeniyle eskiye oranla toplumsal karşılaşma riski azalmıştır. Ancak kurşun ve akü fabrikalarında çalışanlarda yüksek risk devam etmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde toplum bazlı çalışmalarda kan kurşun düzeyi 1980'li yıllarda 13 µg/dL iken 1990'lı yıllarda 5 µg/dL düzeylerine inmiştir. Ancak büyük kentlerde yaşayan çocuklarda kan kurşun düzeyinin 10 µg/dL'nin üzerinde olduğu görülmektedir (Kahvecioğlu, 2009; Dökmeci 2005; Sienko 1983; Klaassen, 2009).

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla soluyarak ya da besinlerle beraber biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliği olan bir metaldir. Kurşun madenleri ve metal endüstriler, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen derişimlerde kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02-2,5mg/L, tetra etil kurşun üreten fabrika atık sularında 125-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanır (Kahvecioğlu, 2009; Dökmeci, 2005; Sienko, 1983; Klaassen, 2009; DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2000).

Kurşun elementinin insan sağlığı üzerine akut ve kronik dönemlerde farklı ve zararlı etkileri olduğu bilinmektedir. Bu etkiler polinöropati, ensefalit, anemi, hipertansiyon, bilişsel fonksiyonlarda bozulma (özellikle çocuklarda), ensefalit, böbrek fonksiyon bozuklukları, bağışıklık sistemi bozuklukları, üreme

fonksiyonlarında muhtemel bozulmalar ve muhtemel kanserojen etki (sınıf 2B) olarak özetlenebilir (Kahvecioğlu, 2009; Dökmeci, 2005; Klaassen, 2009; Sönmez, 2002; Paglia, 1999).

1.7.2.4 Nikel

Nikelin bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir. Zararlı etkilerine rağmen nikel ve tuzlarıyla zehirlenme nadir rastlanan bir vakadır.

Nikel yakıtların yanması, madencilik ve rafinasyon işlemleri ve kentsel atıklarınkülleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0-0.51 µg/sigara) bulunmaktadır. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir. Nikel madenciliği ve ergitme endüstrisinde mesleki maruziyet görülmektedir. Kimyasal endüstride ise nikel elektrolitik olarak kaplamada kullanılmaktadır.

Nikel, biyotada özellikle de su kirliliğinin hassas biyoindikatörleri olan fitoplankton veya diğer su bitkilerinde kolayca birikir. Çökeltelerde kil partikülleri üzerinde çökeltme, kompleksleşme ve adsorpsiyon gibi işlemler ile biyota tarafından alınabilir (Nriagu, 1988; Baralkiewicz, 1999).

1.7.2.5 Bakır

Bakır, genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” yani hava sever grupta yer almasına rağmen, havada bulunan bakır konsantrasyonu üretim yapan sanayi birimine uzaklığına bağlıdır. Bakır aynı zamanda “Lithofil” yani kaya sever elementler arasında olduğu için suda çözünüp geniş bir alana yayılabilir. Yani çevresel olarak bakıldığında hem hava hem de toprak kirliliğine sebep olabilir.

Bakır toksisitesi temel olarak bakır iyonlarının bakır borulardan ayrılmasından sonra ortaya çıkar. Bu yolla kontamine su alımını takiben sağlıklı

kişilerde bir ölüm vb kayıp olduğuna dair bir rapor yok. Ancak böbrek yetmezliği hastaları, bakır kontamine diyaliz suyuna parenteral (bağırsak dışı) maruz kalma sebebiyle bakır zehirlenmesinin ardından öldü. Çocukluk sirozu da aşırı bakır alımı ile kendini gösteren çok faktörlü bir hastalıktır (Knobeloch, 1994).

1.7.2.6 Çinko

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallere karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{+2} yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir. Çinko madenleri ve metal işletmelerinde, çinko ve pirinç kaplama sanayilerinde ve viskoz rayon fabrika atık sularında çinko kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme atık sularında 10-100 mg/L, rayon atık sularında 20-120 mg/L metal işleme atık sularında 8-400 mg/L arasında kirlik gözlenmektedir (Uğur, 2007). Çinkonun fazla olması suda bulanıklığa sebep olur ve suya metal tadı verir.

1.7.3 Ağır Metallerin Giderimi

1.7.3.1 Arseniğin Giderimi

Son on yılda, arsenikin atık sudan ve içme suyundan uzaklaştırılması için filtre zarı olarak kullanılacak nano bazlı adsorbentlerin geliştirilmesinde birçok çaba gösterilmiştir. Doğal sularda, arsenik ağırlıklı olarak arsenit (As (III)) ve arsenat (As (V)) formları olarak kalır (Mehta, 2015). Bununla birlikte, doğal sularda monometilarsenik asit (MMA) ve dimetilarsenik asit (DMA) varlığı da bildirilmiştir (Anderson, 1991). Kirli sudan arseniğin uzaklaştırılması, pH, temas süresi, arseniğin ve kromun ilk konsantrasyonu, sudaki PO_4^{3-} konsantrasyonu ve adsorbent konsantrasyonuna bağlıdır (Qu, 2013). As (III)'ü sudan uzaklaştırmak As (V)'ten daha toksik ve daha zordur. Basit işlem kullanılarak As (III)'ün uzaklaştırılması zordur ve bu nedenle daha yüksek bir çıkartma elde etmek için her zaman bir

oksidasyon adımı gerekir. Fe-Mn ikili oksit nanomalzemesinin As (III)'ü As (V)'ye tamamen okside ettiği bulunur ve hem As (V) hem de As (III) uzaklaştırılmasında, özellikle de As (III)'de etkilidir. Dahası, As (III)'ün amorf Fe-Mn oksit nanomalzemesi (Fe Mn binary oxide) tarafından adsorpsiyonunun, $MnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$ 'ten iki kat daha yüksek olduğu bulunmuştur (Zhang, 2007, Zhang, 2010). Çünkü bu nanomalzemelerin yüzeydeki hidroksil gruplarının sayısının daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu adsorpsiyon baskın şekilde parçacık içi difüzyonu ile kontrol edilir. Bir adsorbentın uygulanabilirliği de rejenerasyon kapasitesine bağlıdır. Zhang ve arkadaşları (2010), Fe-Mn oksit nanomateryalininyaklaşık %80' inin, 0,1 M NaOH kullanılarak yeniden üretilebileceğini bulmuşlardır. Ancak bu işlemin 24 saatlik uzun temas süresi işlemi sınırlandırır. Fe-Mn oksit nanomalzemesine benzer şekilde, GO- $MnFe_2O_4$ nano hibrid ve surfaktanla modifiye edilmiş akaganit [β -FeO (OH)], sulu çözeltilerden zehirli As (V) ve As (III)'ün yüksek verimle giderimini sağlamıştır. GO- $MnFe_2O_4$ nano hibrid ve β -FeO(OH) ya göre Fe-Mnoksit nanomalzemesi kullanmanın avantajı, kısa temas süresidir (2 saat) (Deliyanni, 2006; Kumar, 2014). As (III), materyalin hidroksilleriyle reaksiyona girdiğinde adsorbattan substrata elektron transferi yapar (Deliyanni, 2006).

Adsorbent üzerindeki adsorptif alanlar için sudaki arsenik ile en büyük rakip fosfattır. 5 mg/L fosfat ve 1,13 mg/L arsenik içeren doğal yer altı suyunda, manyetit-maghemit nanopartikülleri kullanılarak %60'tan az arsenik alımı mümkündür (Chowdhury, 2010). Bununla birlikte, bu adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi, diğer nano-adsorbentlere kıyasla daha düşüktür. Nano ölçekli hidratlı demir (III) oksit (HFO) partikülleri hem arsenatlara hem de arsenitlere karşı kısa sürede (4 dakika) yüksek sorpsiyon afinitesi gösterir. HFO nanoparçacıklarını polimer faz içinde dağıtmak için katyon ve anyon değiştiricilerin olduğu polimerik sorbent, arseniği etkili bir şekilde giderebilir (Cumbal, 2005). Ca^{+2} ve Mg^{+2} 'in doğal su içindeki varlığının, nanomalzemenin As (V) adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı bulunmuştur (Peng, 2005). CeO_2 -CNT'ler, katı yüzey, katyonlar ve As (V) anyonları arasındaki üçlü yüzey kompleks reaksiyonu nedeniyle, Ca^{+2} ve Mg^{+2} varlığında, 10 mg/L konsantrasyonunda yüksek As (V) adsorpsiyon kapasitesi sergiler. Katyonlar (Ca^{+2} , Mg^{+2}) önce yüzey grupları ile değiş tokuş yapar ve sonra As (V) anyonları, sıvı katı ara yüzüne birleştirilir ve sonraki yüzey kompleksi oluşur. Yine, As (V) yüklü CeO_2 -CNT'ler NaOH çözeltisi ile %94 oranında verimli bir şekilde yeniden üretilebilirler

(Peng,2005). Farklı nanoadsorbent tipleriyle karşılaştırıldığında, makro gözenekli silika (FeXMOSF) içine alınmış demir oksit kompozitleri, nano-boyutlu demir oksit ve diğer nano-emici maddelere göre 4-6 kat daha yüksek As (V) ve As (III) adsorpsiyonu göstermiştir. Ayrıca bu kompozit, gerçek atık su numunesi içinde mükemmel arsenik adsorpsiyonu gösterir (Yang, 2014). Yang ve arkadaşları (2014), FeXMOSF kompozitlerinin arsenik arındırılmasında gerçek atık sulardan herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan uygulanabilirliğini savunmuşlardır (Yang, 2014). Organik arsenik (MMA ve DMA)'nın sudan uzaklaştırılması gelince, normal pH koşulunda nanokristal TiO₂'nin etkili olduğu bulunmuştur (Jing, 2005). Tablo 1.3 de literatürde arsenik giderimine yönelik çalışmaların bir özeti sunulmuştur.

Tablo 1.3: Sudaki arseniğin farklı nanoadsorbentlerle giderimi.

| Adsorban | Adsorbat | Adsorbentin adsorbat (mg/g) giderimi | Uygun Koşullar | Referanslar |
|--|-------------------|--|---|----------------------------|
| Hibrit yüzey aktif madde-Akaganeite (β -FeO (OH)) nanoparçacık | As (III) | 100-120 mg/g | pH:7,5, sıcaklık:25°C , CT:2 saat | Deliyanni (2006) |
| BET yüzey alanına sahip Nano sıfır değerli demir (Fe ₂ O ₃), 37,2 m ² /g, AD 1 g/L | As (III) | 23,8 mg/g | pH:6,5, sıcaklık:25°C , CT:12 saat | Khodabakhshi (2011) |
| GO-MnFe ₂ O ₄ manyetik nanohibrid | As (III) ve As(V) | 146 mg/g As (III) için, 207 mg/g As (V) için | pH:4,0-6,5, Oda sıcaklığı | Kumar (2014) |
| Manyetit-maghemit nanoparçacıkları karışımı | As (III) ve As(V) | 3,69 mg/g As(III) için, 3,71 mg/g As(V) için | pH:2,0 | Chowdhury ve Yanful (2010) |
| CeO ₂ - CNTs (karbon nanotüp destekli serya) | As (V) | 78-81 mg/g | Doğal suyun pH'sı,CT:24 saat, >10 mg/L Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ | Peng (2005) |
| CuO nanoparçacığı | As (III) | 1,15 mg/g | pH:7,0, Sıcaklık: 25°C | Singh (2017) |

Tablo 1.3 (devamı)

| | | | | |
|--|--------------------|--|--|------------------------|
| Azaltılmış grafen oksit ve nişasta destekli Fe-Mn ikili oksit (FeMnO_x) | As (III) ve As (V) | 78,74 mg/g As (III) için, 55,56 mg/g As(V) için | pH:7,0±0,1, Sıcaklık: 25°C, 150 rpm, CT:24 saat | Lou (2017) |
| Ferrimanyetik kobalt ferritenanopartiküller i | As (III) | 25 mg/g | pH:2,0, sıcaklık: 22°C, 250 rpm | Martinez-Vargas (2017) |
| Makro gözenekli silika köpüklerinde kapsül içine alınmış- Fe_2O_3 (6 nm) (gözenek boyutu 100 nm) | As (III) ve As (V) | 248 mg/g As (III) için, 320 mg/g As (V) için | 25°C sıcaklıkta 200 rpm'de 24 saat karıştırılarak | Yang (2014) |
| Manyetik nanopartiküller emprenye edilmiş kitosan boncukları | As (III) ve As (V) | 35,3 mg/g As (III) için, 35,7 mg/g As (V) için | pH:6,8, CT: 24 saat | Wang (2014) |
| Fe Mn ikili oksit emprenye edilmiş çitosan boncuk (çap: 1,8 mm mm) | As (III) ve As(V) | 39,1 mg/g As (III) için, 54,2 mg/g As (V) için | pH:7,0, 25±1 °C sıcaklıkta 36 saat 180 rpm'de karıştırılarak, pH:7,0 | Qi (2015) |
| MnFe_2O_4 , 138 m ² /g yüzey alanına sahip | As (III) ve As (V) | 90-94 mg/g | As (V) için pH:3,0, CT:2 saat | Zhang (2010) |
| CoFe_2O_4 , 101 m ² /g yüzey alanına sahip | As (III) ve As (V) | 100 mg/g As (III) için, 70 mg/g As (V) için | As (IV) için pH:3,0, CT:2 saat | Zhang (2010) |
| Yüzey alanı 265 m ² /g olan Fe Mn ikili oksit malzemesi, partikül büyüklüğü 26 µm | As (III) ve As (V) | 132,6 mg/g As (III) için, 70 mg/g As (V) için | pH:5,0, CT:24 saat | Zhang (2007) |
| Zn^{2+} 'nin 3 mg/L manyetit nanopartikülü | As (III) ve As (V) | 0,95 mg/g As (III) için, 0,99 mg/g As (V) için | Nötr ile hafif alkali arasında pH | Yang (2010) |
| Fe/Cu nanoparçacıkları (13,17 nm çapında) | As (III) ve As (V) | 19,68 mg/g As (III) için, 21,32 mg/g As (V) için | pH:7,0 | Babae (2018) |

Tablo 1.3 (devamı)

| | | | | |
|--|--|--|--|---------------------------|
| Anatazda TiO ₂ 329 m ² /g BET yüzey alanına sahip | Monometilarsenik asit (MMA) ve dimetilarsenik asit (DMA) | pH:7,5 'de MMA için %100 giderim, pH:5,5' de DMA için %65 giderim | pH: 6,0 | Jing (2005) |
| Polimer destekli (stiren-divinilbenzen anyon değiştirici) hidrathlı demir (III) oksit nanopartikülleri | As | 10.000 yatak hacminden sonra, arsenik etkisinin %90'dan fazlası uzaklaştırıldı | pH:7,3, yüzeysel sıvı hızı 0,60 m/h, boş yatak CT 3,9 dakika | Cumbal ve Sengupta (2005) |

1.7.3.2 Kurşun ve Kadmiyum Giderimi

Bu iki metalin toksik etkileri nedeniyle, birçok bilim adamı Cd (II) ve Pb (II)'nin uzaklaştırılması için farklı nanoadsorbentler geliştirmek için çaba sarf etmektedir. Tablo 1.4'te bu çalışmalar görölmektedir. Birçok çalışma, Cd (II) ve Pb (II)'nin sudan çıkarılmasında metal oksit bazlı nanoadsorbentin (NiO, ZnO, Al₂O₃, CeO₂, Fe₃O₄ ve TiO₂) etkinliğini incelemiştir (Gupta, 2012; Recillas, 2011; Sheela, 2012; Sheela, 2012; Tabesh, 2018). Farklı metal bazlı nano-adsorbent türleri arasında, NiO ve ZnO, hafif asidik koşullarda sudan Cd (II) ve Pb (II) 'ye karşı en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Sheel, 2012; Sheela, 2012). Organik çözücü yöntemiyle hazırlanan NiO nanopartikülleri, Pb (II) ve Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerden çıkarılması için çökeltme yöntemiyle hazırlanandan daha etkindir (Mahmoud, 2015; Sheela, 2012). Değiştirilmiş Pechini tipi sol-gel yöntemi ile sentezlenen γ -Al₂O₃ nanoparçacıkları, diğer metal oksit bazlı nanoadsorbentlere kıyasla çok kısa bir temas süresi içinde Pb (II) ve Cd (II)'yi adsorbe edebilir ve 3 kez tekrar kullanılabilir. NiO ve Fe₃O₄'e benzer olarak, γ -alümin nanoparçacıkları ayrıca, yüksek elektronegativite ve kurşun iyonlarının hidrolizinin fazlası nedeniyle gamma-alümina yüzeyine Cd (II) iyonları (78 mg/g) üzerinde Pb (II) iyonlarını (217 mg/g) adsorbe eder (Ge, 2012; Sheela, 2012; Tabesh,

2018). Bununla birlikte, polilisin rezorsinol sarılmış γ -alümin nanotüp, modifiye Pechini tarafından sentezlenen γ -alümin nanopartiküllerine kıyasla mükemmel Cd (II) adsorpsiyon kapasitesi (220 mg/g) göstermiştir (Hossein Beyki, 2017).

Tablo 1.4: Sudaki Cd (II) ve Pb (II) 'nin farklı nanoadsorbentlarla giderimi. (CT: Temas Süresi).

| Adsorban | Adsorbanın Cd (mg/g) Giderimi | Adsorbanın Pb (mg/g) Giderimi | Uygun Koşullar | Referanslar |
|--|-------------------------------|---|---|----------------|
| Uçucu içeren (SiO ₂ : %3,67; Na, K Alümino silikatlar: %84,24; Fe ₂ O ₃ :%4.24) zeolit materyalleri | 26 mg/g | 88 mg/g | pH: 6,0-7,5, CT: 90 min, adsorban dozu: 6 g/L | Visa (2016) |
| Organik çözücü metoduyla hazırlanan nikel oksit nanoparçacıkları (yüzey alanı 128,330 m ² /g) | - | 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundan %68'den fazla verimli giderim | Çözeltinin pH'sı 5,8, sıcaklık 298 K, CT: 2 saat | Mahmoud (2015) |
| Fe ₃ O ₄ sülfonatlı manyetik nanoparçacık | 80 mg/g | 108,93 mg/g | Sıcaklık: 25 oC | Chen (2017) |
| γ -Al ₂ O ₃ nanoparçacıkları | 78 mg/g | 217 mg/g | pH: 5,0, CT: Pb(II) için 20 dakika, Cd(II) için 30 dakika, sıcaklık: 25oC | Tabesh (2018) |
| 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadizol ile sabitlenmiş yüksek mesoporlu silika (nanosfer içeren) | - | 67,20 mg/g | pH: 4,0, 15 dakika çalkalama | Shahat (2018) |
| Aktif siklosorusinterruptus yüzeyinde 3-aminopropiltrietoksisilan kaplamasıyla üretilmiş manyetik Fe ₃ O ₄ nanomalzeme | - | 133,3 mg/g | pH:4,0-7,0, 303K sıcaklıkta 12 saat çalkalama | Zhou (2018) |
| Nano ölçekli sıfır değerlikli demir destekli kaolin | - | Pb başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L ile 440,5 mg/g ⁻¹ | pH: 5,0-6,0 , CT: 1 saat, 250 rpm karıştırma hızında, 30oC | Zhang (2010) |
| ZnO nanoparçacıkları | 387 mg/g | - | pH: 5,5, sıcaklık 303K, 200rpm | Sheela (2012) |

Tablo 1.4 (devamı): Sudaki Cd (II) ve Pb (II) 'nin farklı nanoadsorbentlarla giderimi. (CT: Temas Süresi)

| Adsorban | Adsorbanın Cd (mg/g) Giderimi | Adsorbanın Pb (mg/g) Giderimi | Uygun Koşullar | Referanslar |
|---|---|--|--|-------------------------|
| Bentonit uçucu kül üzerine sabitlenmiş sıfır değerlikli demir | 25 mg/g | 21 mg/g | pH:4,0±0,5, 120 rpm karıştırma hızında, 30oC | Mwamulima (2018) |
| Aminopropiltrioksolan ve akrilik asit ve krotonik asit kopolimerleri ile modifiye edilmiş Fe ₃ O ₄ manyetik nanopartiküller | 29 mg/g | 166,1 mg/g | pH: 5,5, 298 K, CT: 45 dakika | Ge (2012) |
| CeO ₂ , Fe ₃ O ₄ ve TiO ₂ nanoparçacıkları | - | Pb başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L ile CeO ₂ için 189 mg/g, Fe ₃ O ₄ için 83 mg/g ve TiO ₂ için 159 mg/g | Oda sıcaklığında, pH:7,0 , kesintisiz 150 rpm karıştırma hızıyla | Recillas (2011) |
| Hümitik asit kaplı Fe ₃ O ₄ manyetik nanoparçacık, yüzey alanı 64 m ² /g ile | 50 mg/g | 92 mg/g | Oda sıcaklığı (20°C), pH:3, CT: 15 dakika | Liu (2008) |
| Maghemite nanoparçacık (γ-Fe ₂ O ₃) kapsüllenmiş incalcium aljinat boncukları | - | 100 mg/g | pH:4,0, CT: 100 dakika, 30°C | Bée (2011) |
| NiO nanoparçacıkları | 625 mg/g, 600 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile | 909 mg/g, başlangıç konsantrasyonu 600 mg/L | pH: 6,0, sıcaklık:303K, CT: 2 saat | Sheela ve Nayaka (2012) |

Ayrıca CeO₂, Fe₃O₄ ve TiO₂ nanoparçacıkları karşılaştırıldığında CeO₂, Fe₃O₄ ve TiO₂'den daha yüksek verimle Pb(II) giderimi sağladı. Bununla birlikte CeO₂ yüksek bir fitotoksosite sunar, TiO₂ ve Fe₃O₄ nanopartikülleri ise herhangi bir toksisite göstermez (Recillas, 2011). Fe₃O₄ nanopartiküllerinin polimerler, sülfonlanmış grup, amino grubu tarafından modifikasyonu ve üretilmesi, sudaki diğer etkileşimli katyonlar, hümik asit veya alkali / toprak metal iyonlarının varlığında bile adsorpsiyon kapasitesini artırır. Bu tür adsorbentın en umut verici gerçeği yeniden kullanılabilirliğidir (10 döngü) (Chen, 2017; Ge, 2012; Wang, 2010). Kaolin üzerine tutturulmuş nano demirin, suda yüksek konsantrasyonda Pb(II) bulunduğu zaman kurşunların adsorpsiyonunda çok etkili olduğu bildirilmektedir (Zhang, 2010). 2,5-dimercapto-1,3,4 thiadiazoleis ile tutturulmuş, yüksek oranda mesoporous silika (nanosferleri içeren) kullanarak Pb'nin (II) adsorpsiyonu, diğer adsorbentlarla karşılaştırıldığında çok yüksek değildir (Zhang, 2010). Bununla birlikte, umut verici gerçek, adsorbentın Pb (II)'nin atık sulardan ve kan ve iç organlar gibi biyolojik numunelerden adsorbe edilmesine uygulanabilir olduğudur. Ek olarak, kayda değer bir kayıp olmaksızın çoklu döngülerdeki yeniden kullanılabilirlik, pratikte kullanılacak uygun maliyetli malzemeleri ima etmektedir (Shahat, 2018). Karbon bazlı nanoadsorbent ise, GO-MnFe₂O₄ manyetik nano hibridlerin Pb (II)'nin sudan çıkarılmasında (673 mg/g) çok etkili olduğu bildirilmektedir (Kumar, 2014). Çok duvarlı CNT ayrıca CNT'ye kıyasla daha yüksek Cd (II) adsorpsiyon etkinliği sergiler ve atık su arıtma işleminin bir parçası olarak kadmiyumun çıkarılması için adsorbent madde olarak etkili olması önerilir (Bhanjana, 2017).

1.7.4 Demir Oksit Nanomateryallerinin Ağır Metallerin Gideriminde Nanoadsorbent Olarak Kullanımı

Tehlikeli ve ağır metallerin sudan uzaklaştırılması için verimli ve çevre dostu temizleme teknikleri büyük ölçüde gereklidir. Xu ve arkadaşlarına göre (2012) giderme tekniği, esnek, verimli, tekrar kullanılabilir, çevre dostu ve uygun maliyetli olmalıdır. Teknikler arasında adsorpsiyon, ağır metallerin sulu çözeltiden verimli bir şekilde çıkarılması için etkili, hızlı ve basit işlemlerden biri olarak kabul edilir. Son zamanlarda birçok araştırmacı, üstün özellikleri ve adsorpsiyon tekniğinde kolay izolasyon yöntemleri nedeniyle demir oksit bazlı nanomalzemelere odaklandı. Demir

bazlı nanomalzemelerin kullanılması ayırma işleminin sadece manyetik alan kullanımı ile basitleştirilmesine izin vermedi, aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesini artırarak genel performansı da arttırdı. Son zamanlarda, pamuk ağacının pirolizinden türetilen nanokompozit Fe_2O_3 /biyo kömür, sulu As (V)'nin çıkarılmasında mükemmel verimlilik göstermiştir (Zhang,2013). Ayrıca, en yüksek manyetik doyma değeri olan 69,2 emu/g, sulu bir çözeltilen daha kolay manyetik izolasyon sağlar. Araştırmalar, hidrotermal karbonizasyon ile sentezlenen nanokompozit Fe_3O_4 /fenol-formaldehit reçine üretimini bildirmiştir (Lin,2014). Ayrıca yüksek yüzey alanına sahip (487 m²/g) ve ultra ince boyutta 3.2 nm karbon aerojel oluşturulmuştur. Bu aerojel, arseniği sudan uzaklaştırmak için kullanılmış ve 216,9 mg/g daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Nanoboyutlu Fe_3O_4 bazlı adsorbentler, sulu çözeltildeki arsenik iyonlarının nanokompozit yüzeyindeki elektrostatik bölgeye geçişi için uygun malzemelerdir. Üstelik, demir oksit bazlı nanokompozit kullanılarak, malzemenin yüzeyi organik veya inorganik modifikasyon yardımı ile dengelenmiştir, bu aynı zamanda malzemeyi oksidasyondan korur ve dolayısıyla malzemenin genel olarak ağır metallerin adsorpsiyonundaki performansını artırır. $MnO_2/Fe_3O_4/MWCNT$ 'yi birleştiren çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) manyetik nanokompozitler kullanılarak yeni bir bileşik sentezlenmiştir. Çok miktarda heksavalent krom giderilebildiği bulundu. Elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, 150 dakikalık işlem süresinde 186,9 mg/g olarak bulunmuştur. İşlem ile fizikokimyasal özellikler iyileştirilmiş ve adsorpsiyondan sonra kolay manyetik izolasyon sağlanmıştır. Ayrıca, demir oksit bazlı nanokompozit malzeme kullanılarak beş döngü tamamlandıktan sonra giderim kapasitesi %85'e kadar korunmuştur. Bu gerçekler göz önüne alındığında, demir oksit nanomalzemeleri, potansiyel nano adsorbentler olarak, ağır metaller için atık su arıtımında önemli bir rol oynayabilir. Ağır metallerin demir oksit bazlı nano malzeme tarafından adsorpsiyonunun bir özeti Tablo 1.5' de verilmiştir.

1.8 Adsorpsiyon

Günlük yaşamda adsorpsiyon uygulaması geniştir. Sıvı fazda mevcut olan maddeler katı fazda birikir veya adsorbe edilir ve daha sonra sıvıdaki adsorbatın uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilir ve bu işleme adsorpsiyon denir. Yüzeyle adsorbe

edilen bileşen adsorbat olarak adlandırılır ve adsorbent, adsorpsiyonun gerçekleştiği bileşene karşılık gelir. Çözücü içinde çözünen türler, adsorpsiyon işlemi sırasında difüzyonla gözenekli katı adsorbent granüle akar ve daha sonra adsorbentın iç yüzeyine girer. Çözünen türler katı yüzeyinde fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonla emilir. Adsorpsiyon kavramını daha iyi anlamak için, temel adsorpsiyon denklemi ve adsorpsiyon davranışını değerlendirmek için kullanılan terimler aşağıda verilmiştir.

- *Denge izotermi:* Kütle sulu faz adsorbat derişimi ile katı faz adsorbat derişimi arasında sabit bir sıcaklıkta denge bölünmesi ilişkisi.
- *Spesifik yüzey alanı:* Kuru bir parçacığın ağırlığı başına dış yüzey alanı.
- *Adsorbent:* Adsorpsiyonun gerçekleştiği katı yüzey.
- *Adsorbat:* Bir yüzey üzerine adsorpsiyona uğrayan sıvı yada gaz bileşen.

Tablo 1.5: Literatürdeki ağır metallerin demir oksit bazlı nano malzeme tarafından adsorpsiyonu.

| Nanoadsorban | Ağır Metal | Temel Bulgular | Referans |
|---|-------------------|--|-----------------|
| Manyetik demir-nikel oksit | Cr (VI) | ➤ Ulaşılan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, Cr (VI) için 30 mg/g | Wei (2009) |
| Fe ₃ O ₄ -humik asit nanoparçacıkları | Cd (II), Cu (II) | ➤ %95 verimle giderim | Liu(2008) |
| Fe ₃ O ₄ - humik asit nanoparçacıkları | Hg (II), Pb (II) | ➤ Adsorbanın 10 nm'si, 140 nm'nin agregatına dönüşmüştür ➤ Hg (II) ve Pb (II)'nin her ikisi için de %99 oranında giderim ile 79,6 emu/g değerinde doyumluk miktatıslılığı | Liu (2008) |
| Nanokompozit Fe ₂ O ₃ /biyochar (biyolojik kömür) | As (V) | ➤ 69,2 emu/g doyumluk miktatıslılığı ➤ As (V) iyonunun daha yüksek alımı | Zhang (2013) |
| Demir oksit bazlı karbon arojel | As (V) | ➤ 216,9 mg/g en yüksek iyon alımı ➤ 487 m ² /g yüksek spesifik yüzey alanı | Lin (2014) |
| Manyetik kitosan nanokompozitleri | Pb (II) | ➤ %94,6 verimle giderim ➤ 80 emu/g doyumluk miktatıslılığı ile kolay ayrılma | Liu (2008) |
| Fe ₃ O-silika nanokompozit | Pb (II), Hg (II) | ➤ Pb (II) için %97,34 ve Hg (II) için %90 giderim verimi | Ambashta (2010) |
| Küçük gözenekli (mezoför) demir oksit karbon kapsüllemesi | As (V) | ➤ 3 nm düzgün boyutlu nanoparçacık ➤ 29,4 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi | Wu (2012) |
| Pektin-demir oksit manyetik nanokompozit | Cu (II) | ➤ 77±5 nm nanomateryal çapı ➤ En yüksek adsorpsiyon kapasitesi; 48,99 mg/g | Gong (2012) |

1.9 Literatür Özeti

Atık sulardaki ağır metal kirliliğini gidermek için yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bununla ilgili yapılan çalışmalarda Fe_2O_3 nanoadsorbenti sıklıkla kullanılmaktadır. Zhang ve arkadaşları (2013) son çalışmalarında pamuk ağacının pirolizi ile üretilen Fe_2O_3 /biyo kömür nanokompoziti ile sulu As (V)'nin gideriminde çok başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Peng ve arkadaşları (2005) ise doğal sularda olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} kationlarının, nanomalzemenin As(V) adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını bulmuştur. Çünkü Ca^{2+} ve Mg^{2+} kationları, nanomalzemenin önce yüzey gruplarıyla değiş tokuş yapar ve sonra As (V) anyonları, sıvı katı ara yüzüne birleştirilir. Burada yüzey kompleksi oluşur.

Liu ve arkadaşları (2008), Fe_3O_4 -humik asit nanoparçacıklarını kullanarak %95 verimle Cd (II) ve Cu (II) ağır metallerinin giderimini sağlamışlardır. Aynı çalışmada Hg (II) ve Pb (II) ağır metalleri için %99 verimle giderimlerini yapmışlardır. Recillas (2011) Fe_3O_4 nanoparçacığını kullanarak yaptığı adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L olan Pb ağır metalinden 83 mg/g giderim yapmıştır. Pektin- Fe_3O_4 manyetik nanokompozitleriyle çalışma yapan Gong ve arkadaşları (2012) ise Cu (II) ağır metali için 48,99 mg/g değerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışlardır.

Nassar (2010), çalışmasında Fe_3O_4 nanoadsorbentiyle atık sulardan Pb (II) giderimi çalışması yapmıştır. Burada Pb (II) ağır metalinin 30 dakikadan kısa sürede ve çok yüksek verimle giderimi sağlanmıştır. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları da Fe_3O_4 nano adsorbanının tekrar tekrar kullanılabilirliğini göstermiştir.

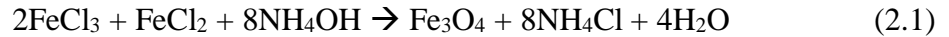
2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasallar

Demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Fluka (44939), Demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Merck (103946), Amonyak (NH_3): Merck (%25-105422), Sodyum hidroksit (NaOH) Panreac (0000294014), Hidroklorik asit (HCl): Merck (%37-100317), kimyasalları analitik saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Azot gazı %99 saflıkta olduğundan reaksiyon ortamına doğrudan gönderilmiştir. İletkenliği $0,05 \mu\text{s/cm}$ olan ultra saf su Thermo Scientific marka su saflaştırma cihazından alınarak kullanılmıştır.

2.2 Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi

Nanoparçacıkların sentezi için öncelikle 1L'lik reaktör balonuna 0,7 M lık NH_4OH çözeltisinden 500 mL konuldu. 1 saat boyunca bu çözeltiden azot gazı geçirildi. Daha sonra ayrı bir yerde, 40 mL 1 M'lık $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve 2M HCl içerisinde 10 mL 2M'lık $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlandı ve bir beher içerisinde bunlar birleştirildi. Demir tuzlarının olduğu birleştirilmiş sulu çözelti 1500 rpm karıştırma hızı altında reaktördeki amonyak çözeltisine eklendi. Reaksiyon boyunca azot gazı geçisi devam etti. 30 dk sürdürülen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Reaksiyon sonunda siyah bir çökelti elde edildi. Reaktörden büyük bir behere alınan ürünün altına bir magnet kondu. Manyetik alan altında çöken ürünün üzerindeki su atıldı. Çökelti bol saf su konarak yıkandı, yeniden manyetik alan altında toplandı ve üzerindeki su atıldı. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Böylece reaksiyon sonucu oluşan yan ürünler üründen uzaklaştırılarak saflaştırma yapıldı. En son ıslak çökelti kuruması için etüve alındı ve $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 gün bekletildi.

2.3 Manyetit Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

Manyetit nanoparçacıkları karakterize etmek için XRD ve TEM cihazları kullanılmıştır. XRD analizi için toz numune cihazın ölçüm kabına doldurulmuş ve üzeri iyice bastırılmıştır. Cihaza yerleştirilen numuneye 20-80 derece arasındaki açılarda 0,154 nm lik dalga boyunda X ışını gönderilerek bir spektrum elde edilmiştir.

Manyetit nanoparçacıklarının elektron mikroskobu çekimleri için, 100 kattan fazla suyla seyreltilmiş manyetik dispersiyon HClO₄ asiti kullanılarak hazırlanmıştır. Dispersiyon karbon kaplı bakır grid üzerine damlatılmış ve oda sıcaklığında tozdan uzak bir köşede kurutulmuştur. Kuruyan nanoparçacıklar 300 kV'de hızlandırılmış elektronlar kullanılarak görüntülenmiştir. Fotoğraftaki manyetit parçacıklarının boyut ve dağılımları Image j programı kullanılarak ölçülmüş, ortalama parçacık çapı ile ortalamadan sapma hesaplanmıştır.

2.4 Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları için, matriks çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için sertifikalı referans standart 1000 ppm'lik ayrı ayrı metal çözeltilerinden gerekli miktarlar alınarak seyreltmeler yapılmış ve içeriğinde As, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn bulunan matriks çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilere manyetik nanoparçacıklar eklenerek ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Manyetik nanoparçacıklar ayrıldıktan sonra filtrasyon yapılan çözeltiler ICP-OES'te analiz edilmiştir. Nanoparçacığın manyetik özelliği Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

Çalışmalarda, en yüksek adsorpsiyon için en uygun pH süre ve ilave edilecek nanoparçacık miktarının belirlenmesi deneyleri planlanmıştır.



Şekil 2.1: Adsorpsiyon çalışmalarında manyetit nanoparçacıklarının mıknatıs tarafından toplanması.

2.4.1.1 Optimum pH Çalışması

0,5 M NaOH ve 0,1 M HCl ile pH'sı 3, 5, 7 ve 9'a ayarlanan 50 mL matris çözeltisi içerisine 10 mg nanoparçacık konulmuş ve 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra mıknatıs yardımıyla nanopartiküller çözeltiden ayrılmıştır. Ardından filtrasyon da yapılarak berrak bir çözelti elde edilmiş ve bu çözelti ICP-OES ile analiz edilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyonun pH:9'da olduğu belirlenmiştir.

2.4.1.2 Optimum Süre Çalışması

pH değeri 9'a ayarlanan 50 mL matris çözeltisi 10 mg nanoparçacık ilavesiyle 5, 10, 20, 30 dakika ultrasonik banyoda adsorbe edilmiştir. Mıknatısla nanopartiküller ayrılıp, filtre edilmiş ve ICP-OES ile analiz edilmiştir. Sonuçlara göre en uygun süre 10 dakika olarak belirlenmiştir.

2.4.1.3 Optimum Nanoparçacık Miktarı Çalışması

pH: 9'da, 10 dakika süreyle 50 mL'lik matriks çözeltilerine 10, 20, 30 ve 40 mg nanoparçacık ilavesiyle ultrasonik banyoda adsorpsiyon çalışmaları yapılmış ve analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda da 20 mg nanoparçacığın yeterli olduğu gözlenmiştir.

2.4.2 İyonların Tek Başına Adsorpsiyon Deneyleri

Sertifikalı referans 1000 ppm'lik standart çözeltilerden tüm metaller için ayrı ayrı olacak şekilde As, Cd, Pb, Ni, Cu ve Zn içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, daha önce belirlenen optimum şartlarda ayrı ayrı adsorpsiyon çalışmaları yapıldıktan sonra ICP-OES'te okumalar yapılmıştır.

2.4.3 Adsorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri

Matriks çözeltisi yukarıda hazırlanışı anlatılan stok matriks çözeltisinden alınarak bu deneyler için de kullanılmıştır. 50 mL çözelti pH:9'a ayarlanarak, 20 mg nanoparçacık ilavesiyle 10 dakika boyunca adsorbe edilmiştir. 1. adsorpsiyon değerleri alındıktan sonra aynı nanoparçacık az miktarda saf su ile yıkanıp ardından 0,1 M HNO₃ ile yıkanıp üzerine yeniden yeni bir matriks çözeltisi eklenerek 2. adsorpsiyon yapılmıştır. Bu işlem tam 4 kez tekrarlandıktan sonra ICP-OES'te analiz edilmiştir.

2.4.4 Desorpsiyon Deneyleri

Matriks çözeltisinden 50 mL alınarak, pH:9'da 20 mg nanoparçacık eklenerek 10 dakika absorbe edildikten sonra mıknatıs yardımıyla tutulan parçacıklar sabit tutulup, çözelti ayrılmıştır. Nanoparçacıklar 20 mL saf su ile yıkanıp bu su ayrı bir behere alındıktan sonra kalan nanoparçacıklar 20 mL 0,1 M HNO₃ ile 1 gün boyunca sık sık karıştırılarak bekletilmiştir. Sonrasında bu iki çözelti birleştirilerek yeni

çözeltinin analizi yapılmıştır. Burada kullanılan nanoparçacıklara tekrar yeni bir matriks çözeltisi ilavesiyle adsorpsiyon gerçekleştirilmiş ve analiz edilmiştir.

2.5 Kullanılan Cihazlar

2.5.1 Yüksek Çözünürlüklü Geçirmeli Elektron Mikroskobu (HRTEM)

Elektron mikroskobu fotoğrafları FEI TECNAI G2 F30 marka bir yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ile alınmıştır.

2.5.2 X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

Manyetit nanoparçacık kristallerinin yapısını incelemek için PANalytical's X'Pert PRO marka bir X ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır.

2.5.3 Mekanik Karıştırıcı

Reaksiyon ortamının karıştırılmasında, dijital göstergeli VELP-Scientifica marka bir karıştırıcı kullanılmıştır.

2.5.4 Nanoparçacık Sentezi İçin Reaksiyon Sistemi

1L'lik 5 boyunlu cam bir reaktörden oluşan sisteme bir karıştırıcı monte edilmiştir. Azot gazı girişi ve çıkışı bulunan sistem mekanik karıştırıcı ile komplektir. Sentez sırasında kullanılan sisteme ait bir resim Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Manyetik nanoparçacıkları sentezlemek için kullanılan reaktör sistemi.

2.5.5 Hassas Terazı

Nanoparçacıkların tartımında kullanmak için, 5 dijitali, AND marka hassas terazi kullanılmıştır.

2.5.6 Ultrasonik Banyo

Adsorbsiyon için gereken çalkalamayı yapmak için Alex Machine marka ultrasonik banyo kullanılmıştır.

2.5.7 Ultra Saf Su Cihazı

Analizlerde kullanılmak üzere gereken saf suyun üretimini yapan Thermo Scientific marka, 0,055 $\mu\text{s/cm}$ iletkenliği olan saf su cihazı kullanılmıştır.

2.5.8 pH metre

Analizde çözeltilerin pH'sını ölçmek için Hanna markalı set üstü pH metre kullanılmıştır.

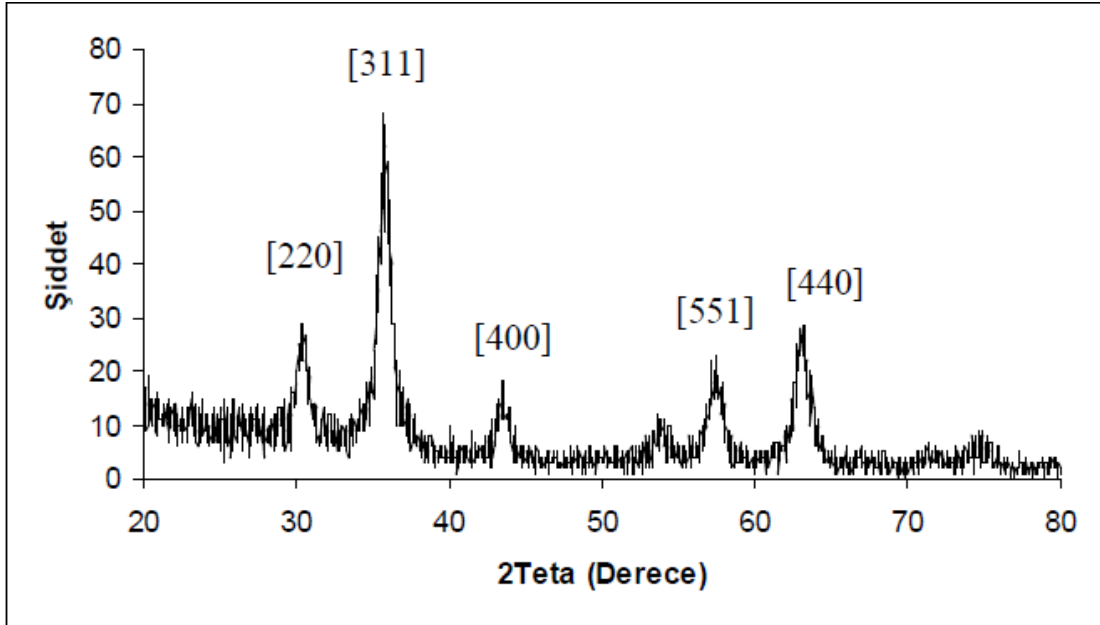
2.5.9 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresi (ICP-OES)

Çözeltilerin içerdiği metal miktarını tayin etmek için Thermo Scientific marka ICP-OES cihazı kullanılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

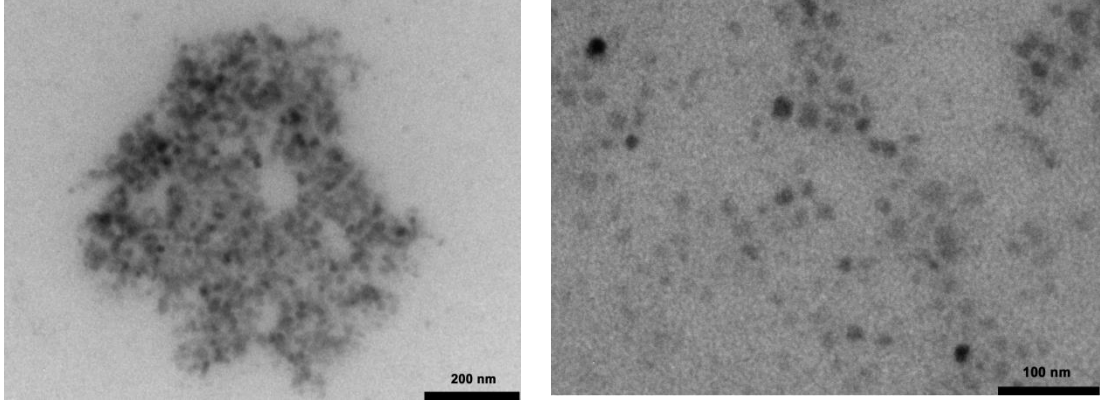
3.1 Manyetik Nanoparçacıkların Özellikleri

Sentezlenen manyetik nanoparçacıklara ait XRD spektrumu Şekil 3.1’de verilmiştir. Manyetik nanoparçacıkların XRD verileri ASTM veri kartları ile karşılaştırıldığında numunelerin yüzey merkezli spinel kübik yapıdaki Fe_3O_4 kristal yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür (Schwertmann, 1991).



Şekil 3.1: Sentezlenen nanoparçacıkların XRD grafiği.

Sentezlenen nanoparçacıklara ait elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Buna göre parçacıklar kısmen küresel şekle sahiptir. İmage j programı kullanılarak 100’ e yakın parçacık çapı ölçülmüş ve parçacık boyutunun 8.05 ± 2.12 nm olduğu bulunmuştur.

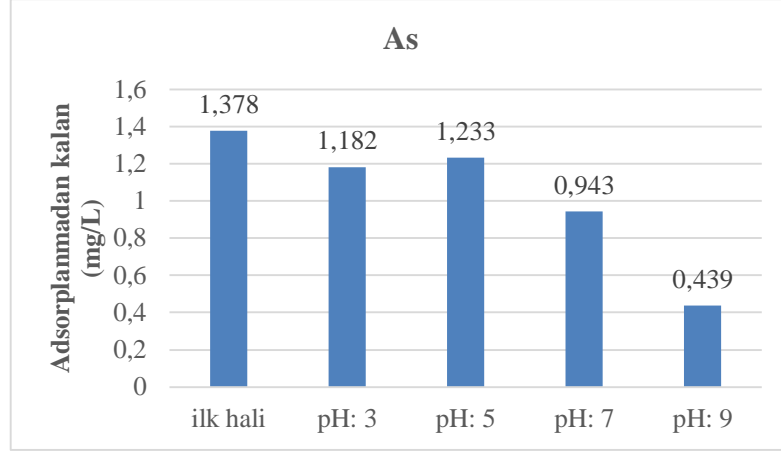


Şekil 3.2: Sentezlenen nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopundan alınan görüntüleri.

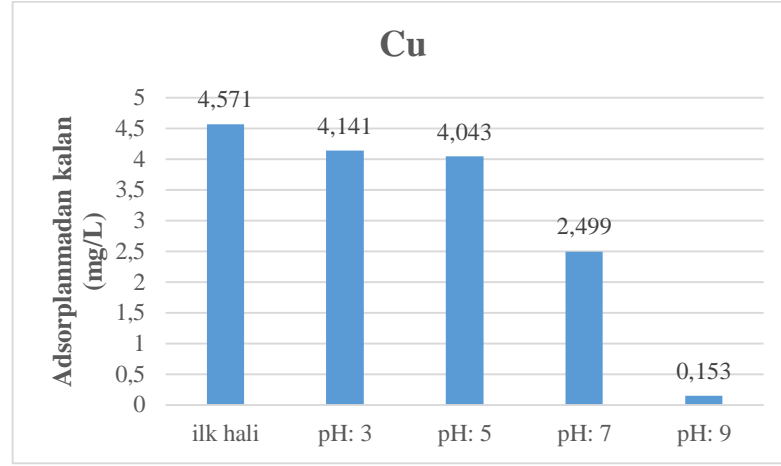
3.2 Optimum Şartların Belirlenmesi

3.2.1 pH Değerinin Belirlenmesi

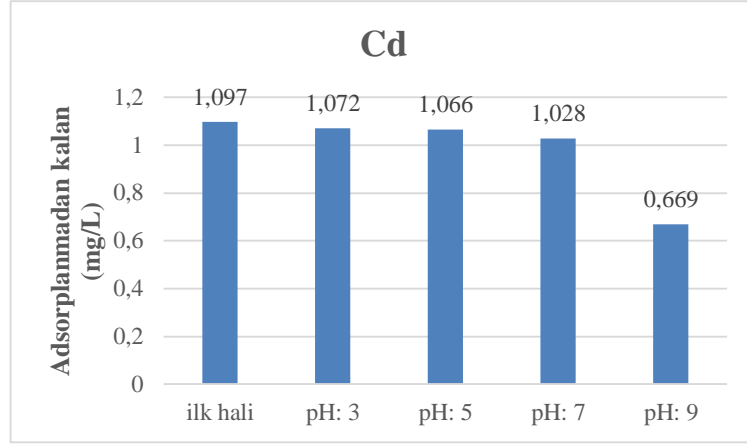
Ağır metal matriks çözeltisinin, adsorpsiyonu ortamın pH'sına göre farklılık gösterir. Bunun için pH 3, 5, 7 ve 9'da 1 ppm As, 1 ppm Cd, 1 ppm Pb, 2 ppm Ni, 3 ppm Zn ve 4 ppm Cu içeren ağır metal matriks çözeltisi kullanılarak, 10 mg nanoparçacık miktarı ve 10 dakika süreyle ultrasonik banyoda sabit tutularak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Aşağıda pH değişimlerine göre metallerin giderimine ait grafikleri Şekil 3.3-3.8'de görülmektedir.



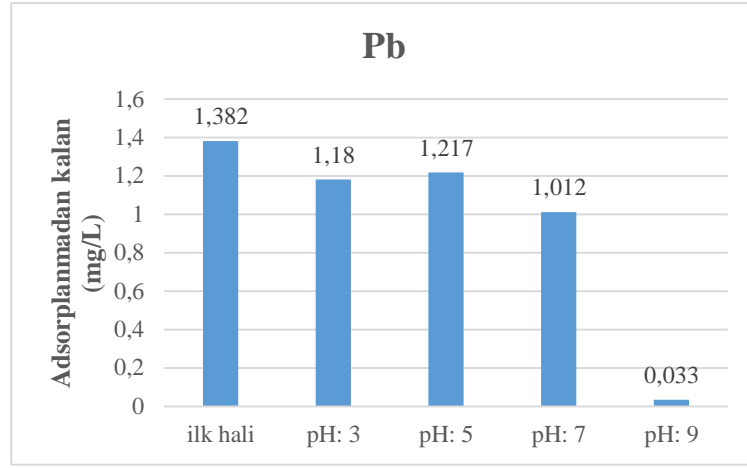
Şekil 3.3: Nanoparçacık yüzeyine As adsorpsiyonununun pH ile değişimi.



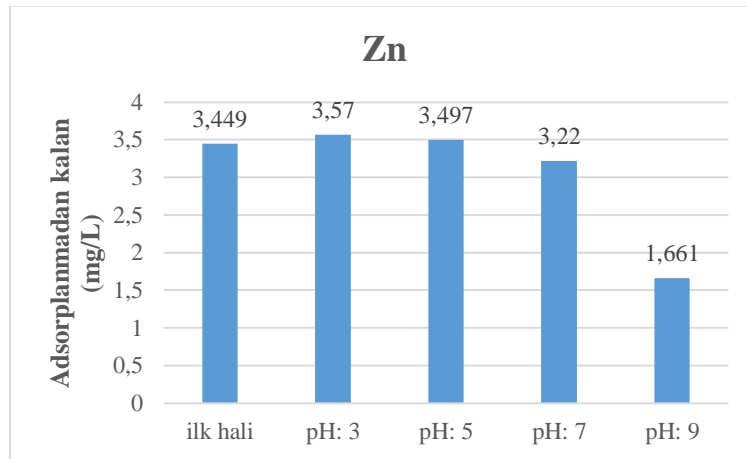
Şekil 3.4: Nanoparçacık yüzeyine Cu adsorpsiyonununun pH ile değişimi.



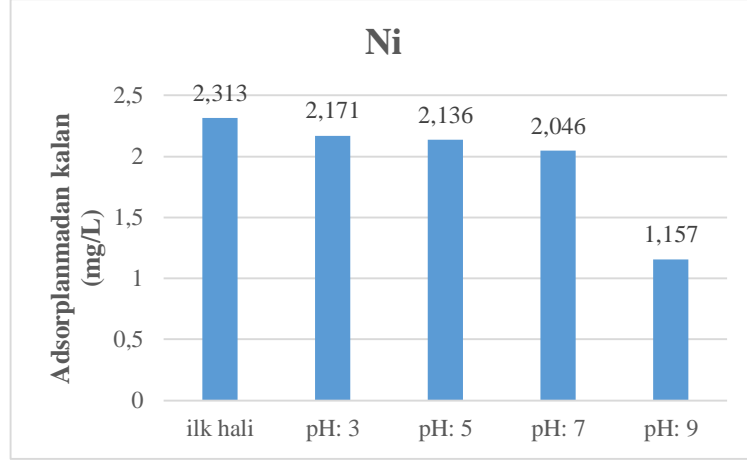
Şekil 3.5: Nanoparçacık yüzeyine Cd adsorpsiyonunun pH ile değişimi.



Şekil 3.6: Nanoparçacık yüzeyine Pb adsorpsiyonunun pH ile değişimi.



Şekil 3.7: Nanoparçacık yüzeyine Zn adsorpsiyonunun pH ile değişimi.

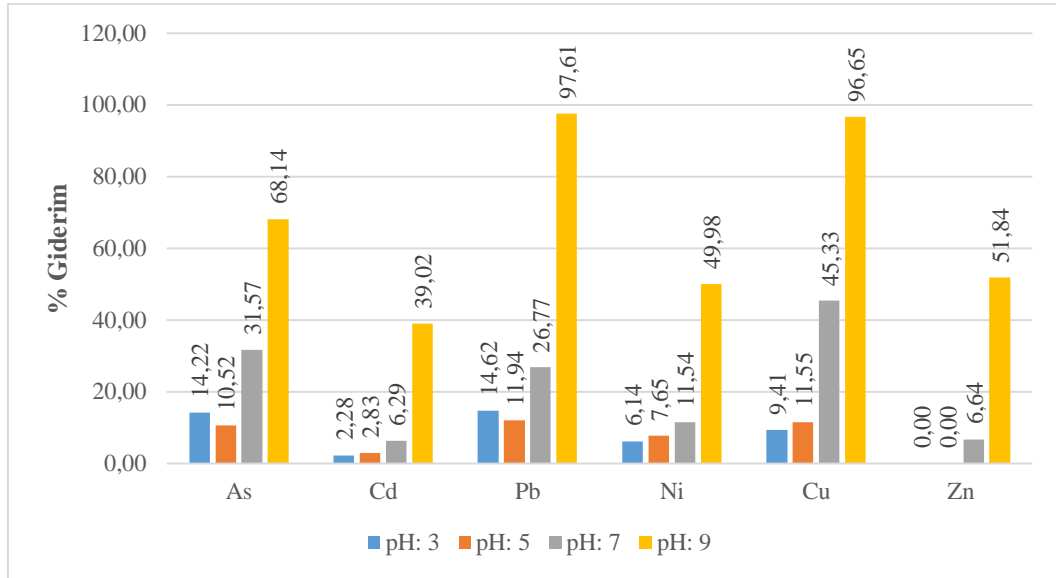


Şekil 3.8: Nanoparçacık yüzeyine Ni adsorpsiyonunun pH ile değişimi.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası derişimleri ve aşağıdaki denklem kullanılarak % giderimi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Giderim} = (C_i - C_s) / C_i * 100 \quad (4.1)$$

Burada C_i : ağır metal çözeltilerinin ilk derişimlerini, C_s : ağır metal çözeltilerinin son derişimlerini ifade etmektedir.

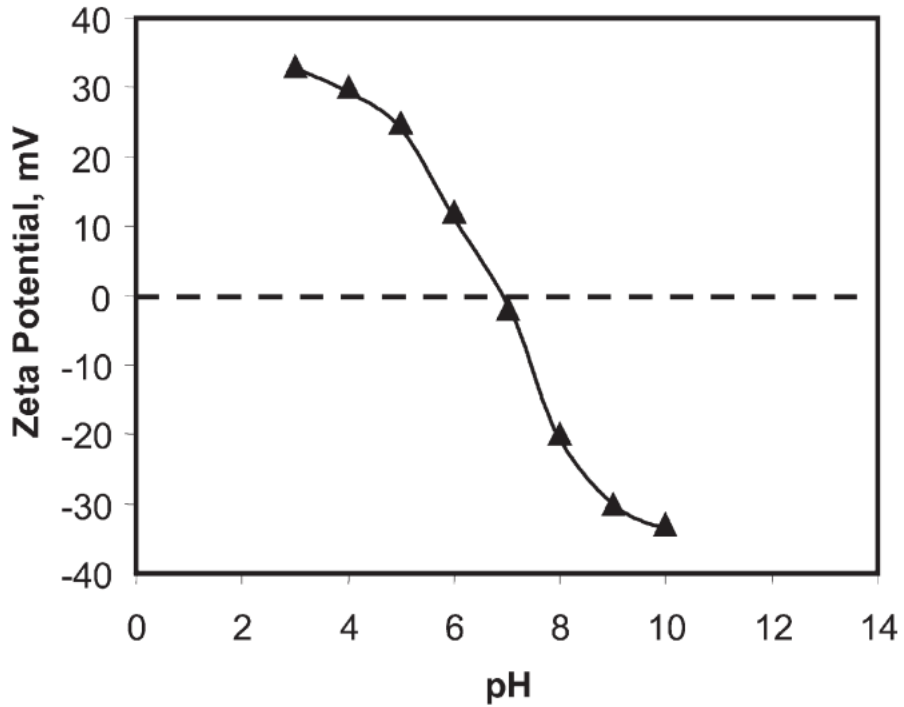


Şekil 3.9: Farklı pH değerlerinde As, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn ağır metallerinin % giderimi.

Bu grafikler incelendiğinde, adsorbentlerin ağır metal tutma kapasitesinin artan pH ile arttığı görülmektedir. Atık su matrisinde, metal adsorpsiyonu için en iyi giderimin pH:9'da olduğu gözlenmiştir. Daha fazla deprotonasyon sorbent yüzeyi ile

ağır metal iyonları arasında çekici kuvvetleri artıran ve böylece adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olan negatif yüklü alanların artmasına neden olur. Öte yandan düşük pH bölgesinde pozitif yüklü alanların hakim olması sorbent yüzeyi ile ağır metallerin arasındaki itme kuvvetlerini arttırarak adsorpsiyonu azaltır. Bu nedenle çalışmalar sonucunda diğer tüm parametrelerin çalışmaları pH:9'da sabit tutularak yapılmıştır.

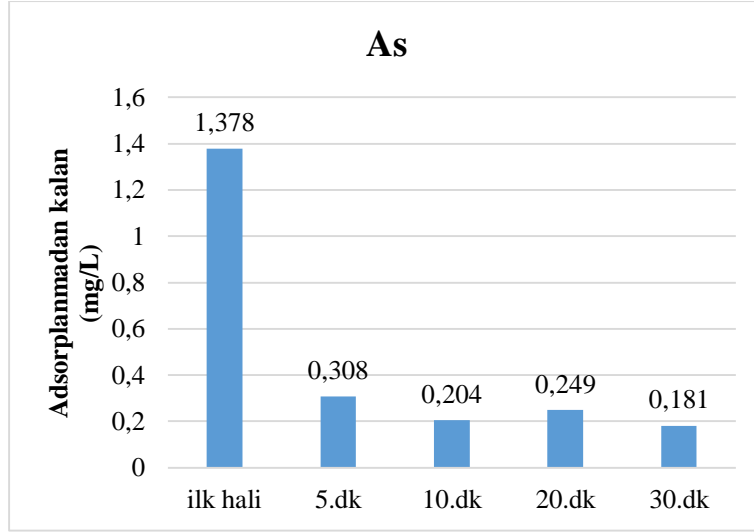
Manyetit gibi oksit mineralleri için potansiyel belirleyici iyonlar H^+ ve OH^- dir. Bu nedenle yük, pH'nın bir fonksiyonudur. Manyetit için ölçülen Zeta potansiyeline pH ile ilgili tipik bir eğri Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Çözeltinin pH'ı, eğrinin sıfır potansiyelinden (sıfır yük noktası) geçtiği noktadan daha alkali ise, yüzey negatif olarak yüklenir ve elektrostatik çekim ile pozitif yüklü iyonları çeker ve adsorbe eder.



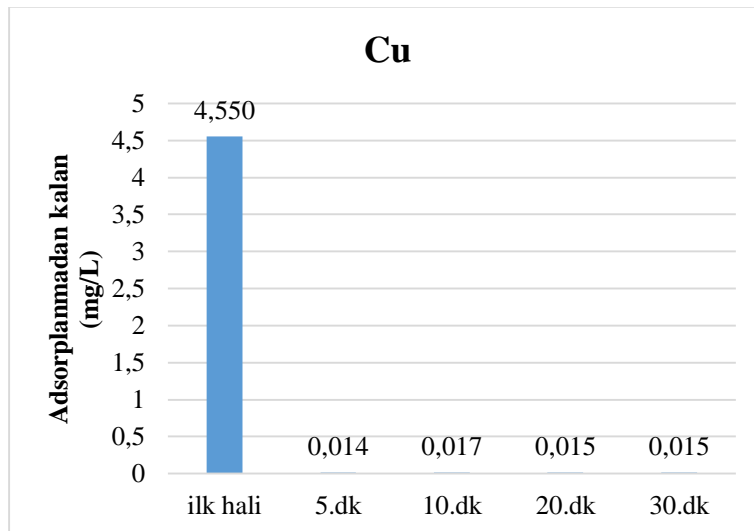
Şekil 3.10: Manyetit'in pH ile zeta potansiyeli. (Kim, 2011).

3.2.2 alkalama Süresi

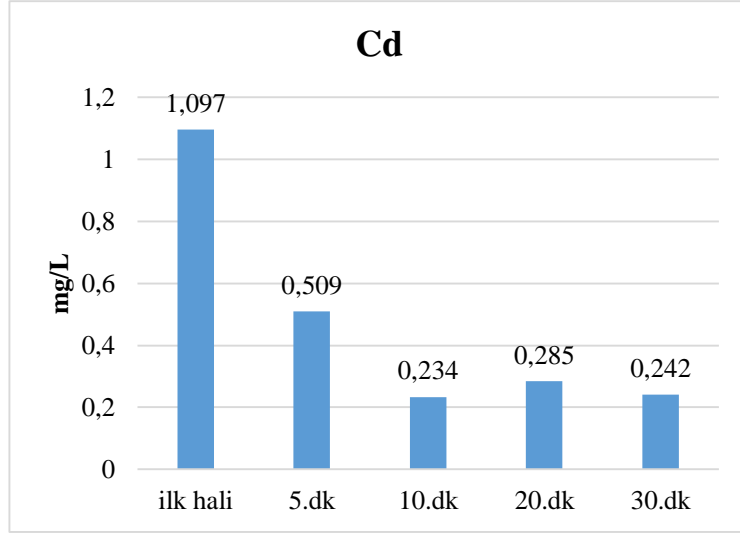
Ağır metal çözeltisinin derişimi, çözelti miktarı, pH:9 ve nanoparçacık miktarı 10 mg sabit tutularak ultrasonik banyoda çalkalama süresinin değişiminin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Nanoparçacık yüzeyine As, Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu ağır metallerinin adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisini ifade eden sonuçlar Şekil 3.11-3.16’da verilmiştir.



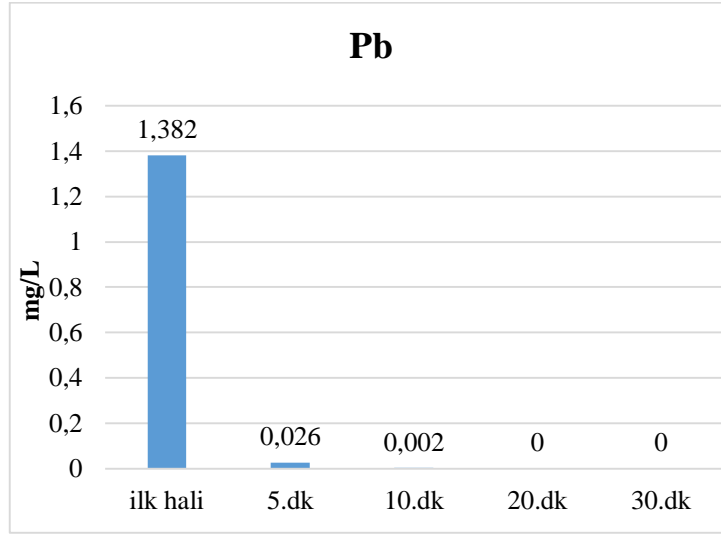
Şekil 3.11: Nanoparçacık yüzeyinde As adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.



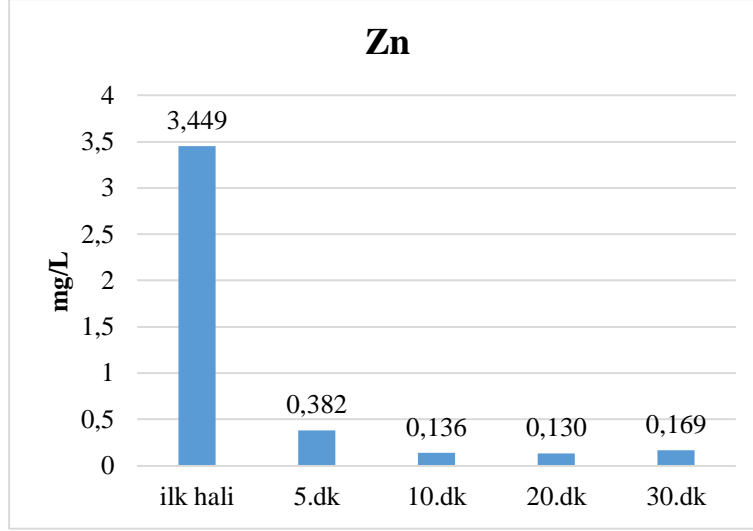
Şekil 3.12: Nanoparçacık yüzeyinde Cu adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.



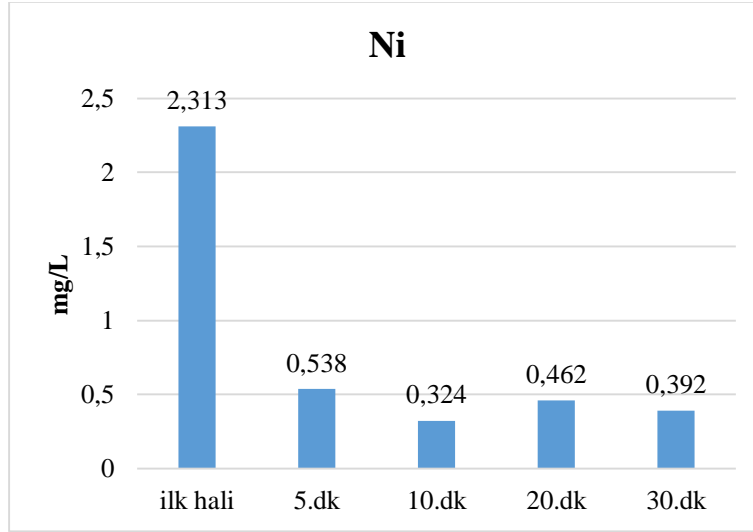
Şekil 3.13: Nanoparçacık yüzeyinde Cd adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 3.14: Nanoparçacık yüzeyinde Pb adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.



Şekil 3.15: Nanoparçacık yüzeyinde Zn adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.

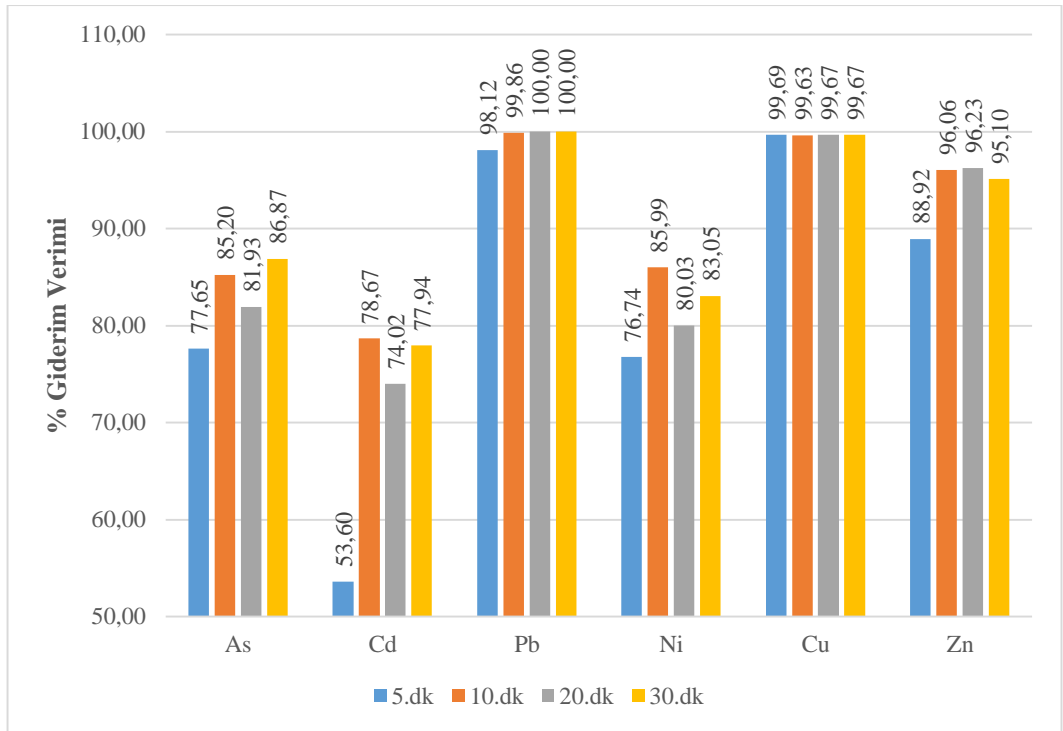


Şekil 3.16: Nanoparçacık yüzeyinde Ni adsorpsiyonuna çalkalama süresinin etkisi.

Farklı çalkalama sürelerinin adsorpsiyona etkisinin % giderim olarak gösterildiği grafik Şekil 3.17’de verilmektedir. Bu grafikte görülen adsorpsiyona sürenin etkisinin % olarak giderimine bakıldığında en belirgin farkın 10. dakikada görülmesinden dolayı optimum süre olarak 10 dakika belirlenmiştir. Diğer tüm parametrelerde çalkalama süresi 10 dakikada sabittir.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında çoğunlukla daha uzun süreler gözlenmektedir. Örneğin Nassar’ın (Nassar, 2010) yaptığı çalışmada optimum süre

olarak 30 dakika belirlenmiştir. Ancak karıştırıcı olarak manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu çalışmamızda ise kullanılan ultrasonik banyonun temas süresini kısaltarak, kısa sürede adsorpsiyonun tamamlanmasını sağladığını belirtebiliriz. Recillas'ın (Recillas, 2011) yaptığı 3 farklı nanoparçacık kullanarak Pb adsorpsiyonu çalışmalarının tamamı 24 saatlik bir çalışmadır. Ancak Fe₃O₄ nanoparçacığı için gördüğü ilk yüksek adsorpsiyon değeri 15. dakikada gözlenmiştir. Recillas'ın bu çalışması da destekler niteliktedir.

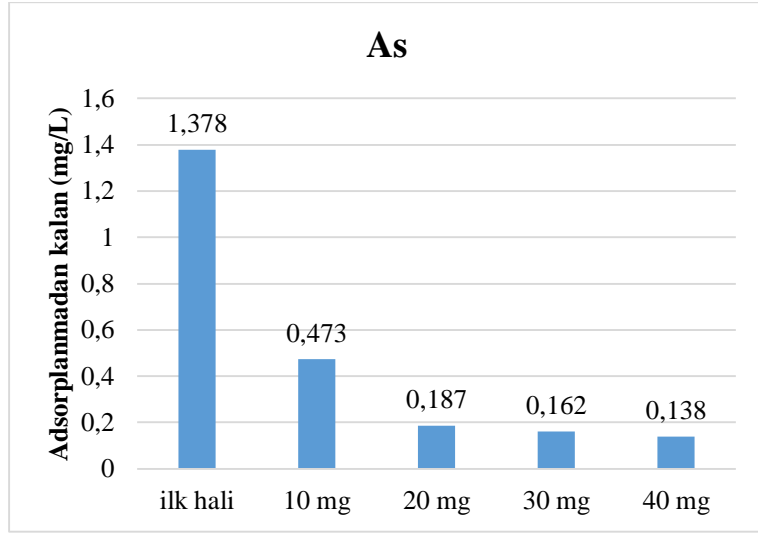


Şekil 3.17: Farklı çalkalama sürelerinde As, Cd, Pb, Ni, Cu, Zn ağır metallerinin % giderimi.

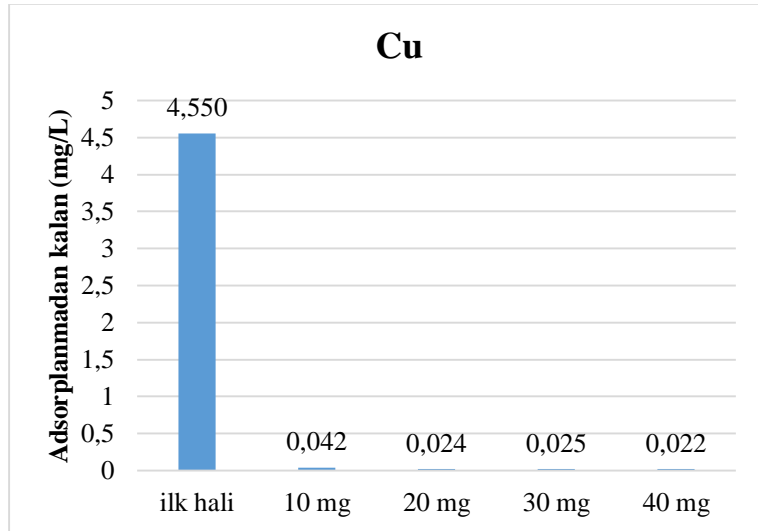
3.2.3 Nanoparçacık Miktarı

Ağır metal matriksinin derişimi, çözelti miktarı, pH ve çalkalama süresi sabit tutularak nanoparçacık miktarının değişiminin adsorpsiyona etkisini görmek için çalışmalar yapılmıştır. Şekil 3.18-3.23'de 10 mg, 20 mg, 30 mg ve 40 mg için

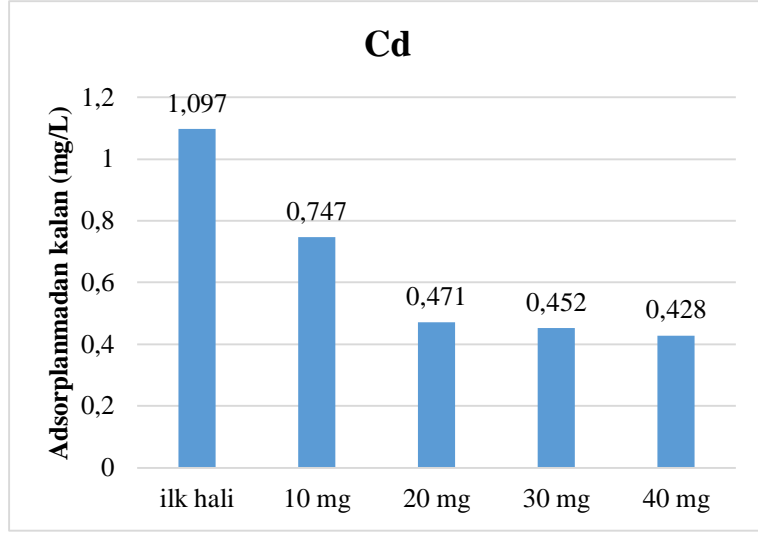
yapılan çalışmaların sonuçları yer almaktadır. Bu çalışmalar karşılaştırıldığında nanoparçacık miktarının optimum olduğu miktar 20 mg olarak belirlenmiştir.



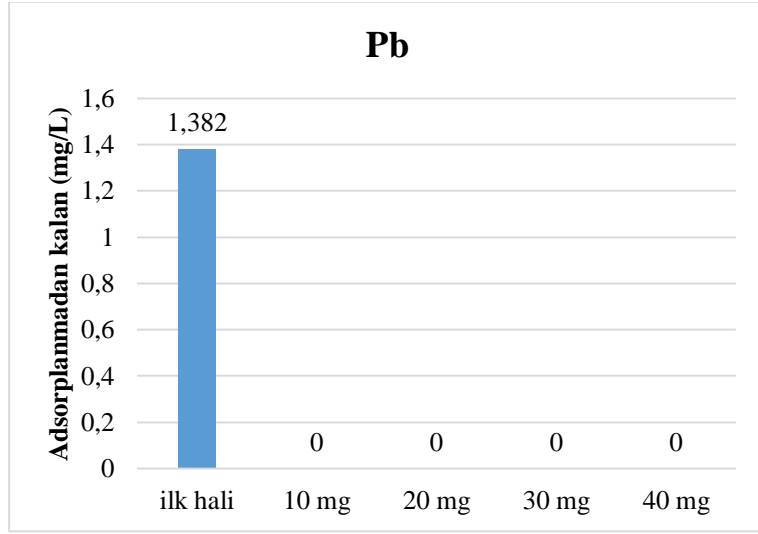
Şekil 3.18: Nanoparçacık yüzeyinde As adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi.



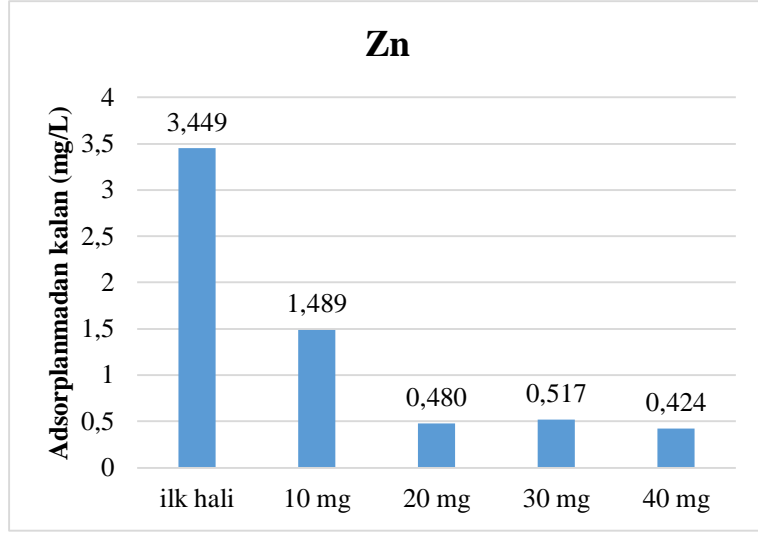
Şekil 3.19: Nanoparçacık yüzeyinde Cu adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi.



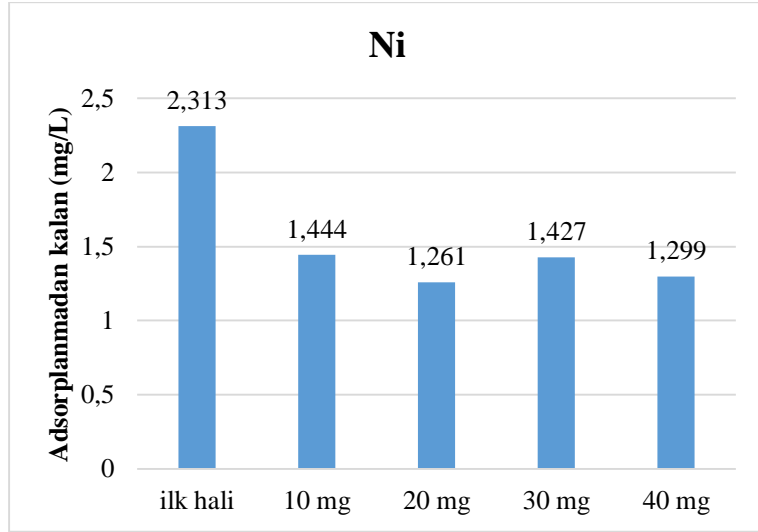
Şekil 3.20: Nanoparçacık yüzeyinde Cd adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi.



Şekil 3.21: Nanoparçacık yüzeyinde Pb adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi.

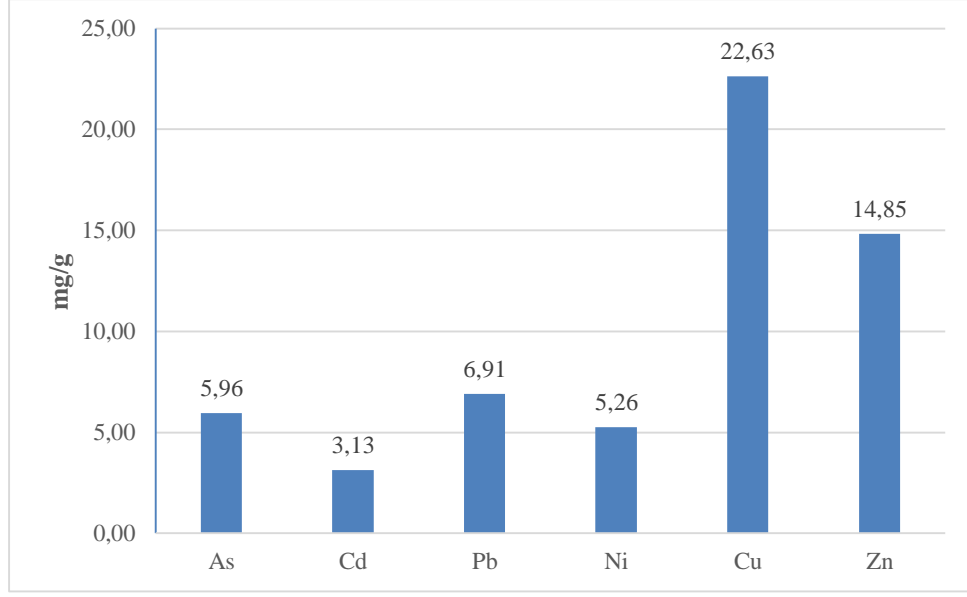


Şekil 3.22: Nanoparçacık yüzeyinde Zn adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi.



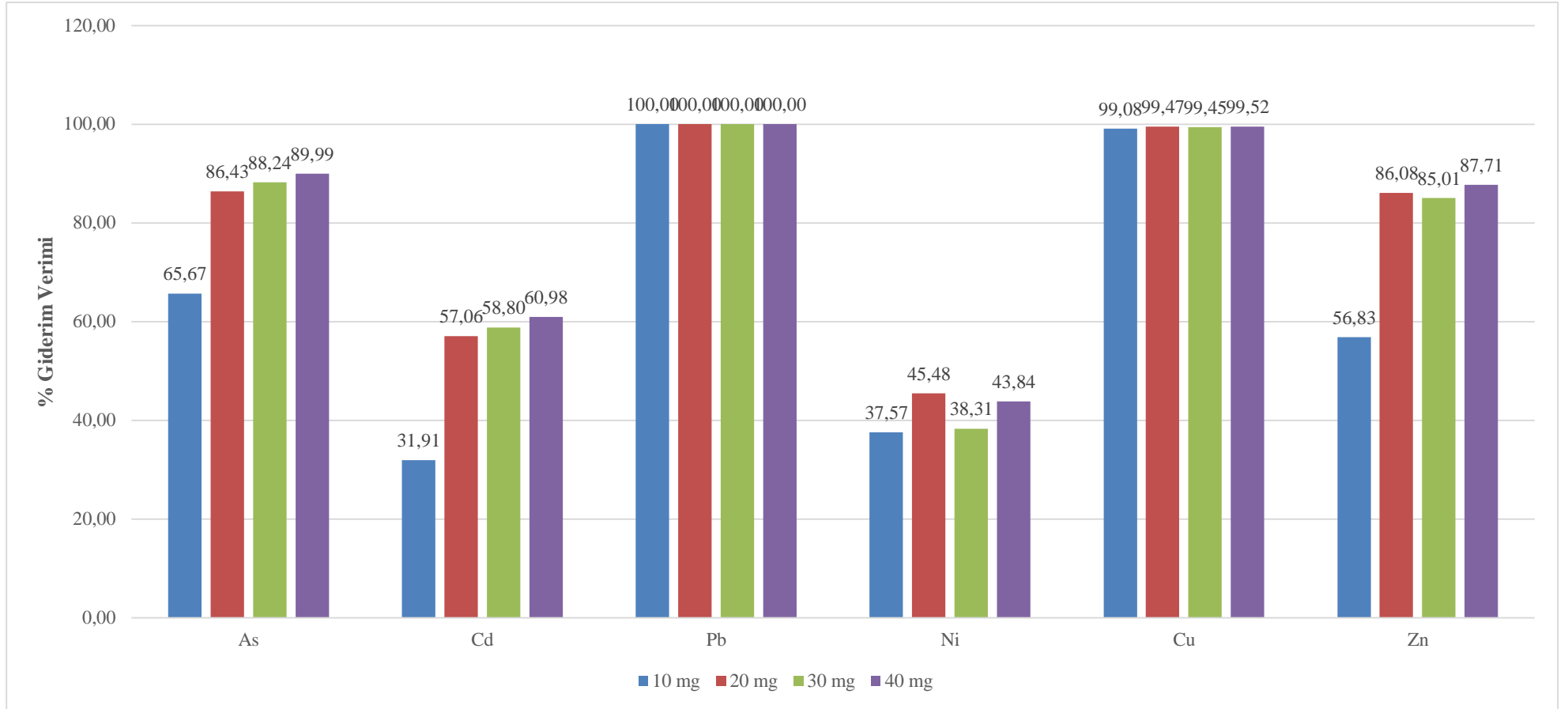
Şekil 3.23: Nanoparçacık yüzeyine Ni adsorpsiyonuna nanoparçacık miktarının etkisi.

Adsorbantın miktarı arttıkça, adsorpsiyon da artmaya devam eder. Ancak optimum adsorbant miktarı için maksimum giderimin sağlandığı miktar kabul edilmiştir.



Şekil 3.24: 1 gram nanoparçacığın adsorplama kapasitesi(mg/g).

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili çalışmalarda farklılıklar gözlenmektedir. Pb için görülen maksimum adsorpsiyon sonucu Nassar'ın yaptığı çalışmada görülen 36 mg/g değeridir (Nassar, 2010). Recillas ise 24 saatlik çalışmasında Pb için adsorpsiyon kapasitesini 81,6 mg/g olarak bulmuştur (Recillas, 2011). Ancak başlangıç derişimleri de adsorpsiyonun artmasını sağladığı için bu değerler başlangıç derişimleri de göz önüne alınarak değerlendirilmelidir.

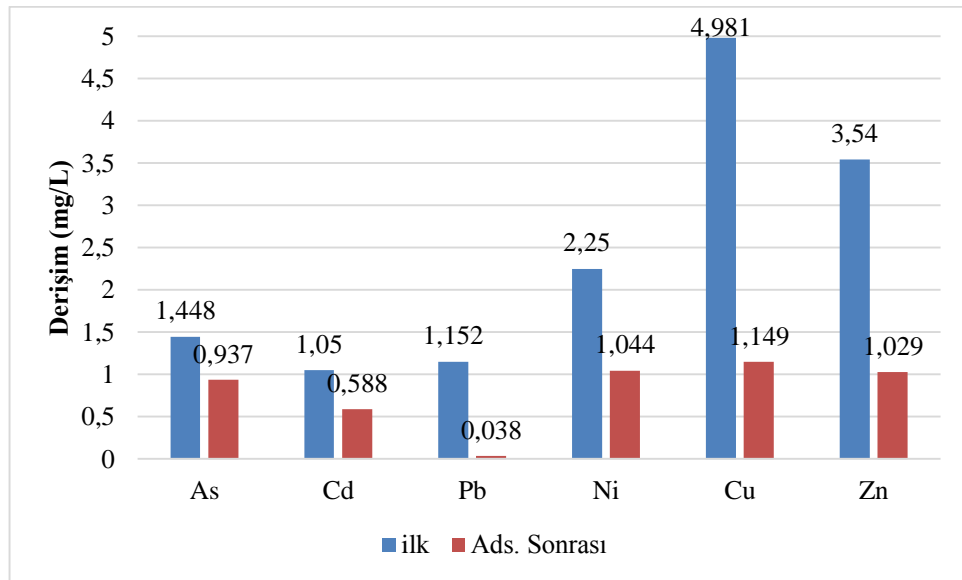


Şekil 3.25: Nanoparçacık miktarının ağır metal adsorpsiyonuna etkisinin % verim grafiği.

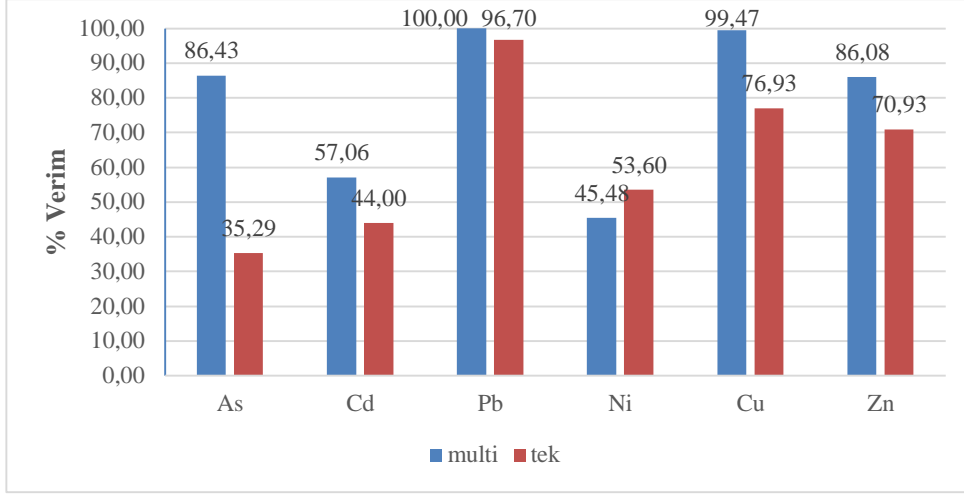
Şekil 3.25'e göre iyonların seçimliliğine bakacak olursak sıralama şöyledir: Pb > Cu > Zn > As > Cd > Ni. Pb ve Cu adsorbe olmaya en istekli elementlerdir. Özellikle Pb ile ilgili yapılan çalışmalar genellikle %100'e yakın verimle giderim sağlanmıştır (Nassar, 2010; Recillas, 2011). Nikel ise Fe₃O₄'ün yüzeyi çeşitli sürfaktanlarla kaplanmış şeklinin kullanıldığı çalışmalarda daha iyi sonuçlar vermiştir (Adeli, 2012). Lin'in Yaptığı çalışmada iyon seçimliliği Pb>Ni>Cu>Zn olarak sıralanmıştır. Burada Ni istisna olarak kabul edildiği zaman diğer metallerin seçimliliği bu çalışmadaki sonuçlarla paralellik göstermektedir (Lin, 2017).

3.1 İyonların Tek Başlarına Adsorpsiyonları

As, Cd, Pb, Ni, Cu ve Zn metallerinin ayrı ayrı sertifikalı referans maddelerin stok çözeltilerinden alınarak hazırlanan çözeltilerinin iyonlar tek başlarıymken nanoparçacıkla olan adsorpsiyonuna bakılmıştır. Burada alınan sonuçlar şöyledir. Bu sonuçlara göre As: %35,3, Cd: %44, Pb: %96,7, Ni: %53,6, Cu: %76,9, Zn: %70,9 verimle, ağır metallerin giderimi sağlanmıştır.



Şekil 3.26: Nanoparçacık yüzeyine As, Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu ağır metallerinin tekli çözeltilerine ait adsorpsiyonu.

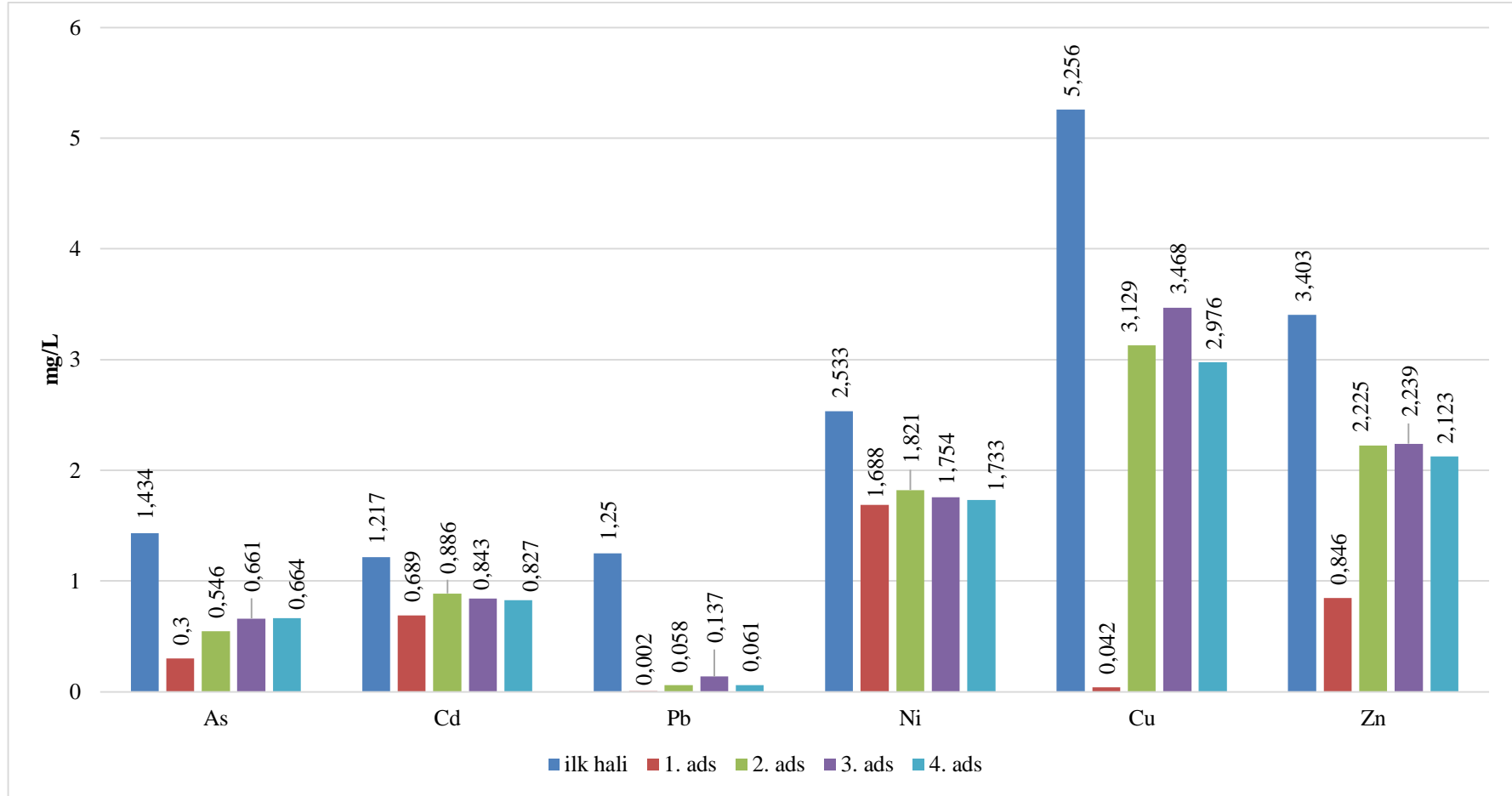


Şekil 3.27: Matriks ve tekli adsorpsiyon sonuçlarının % verim olarak karşılaştırılması.

Matriks çözeltisi ve tekli hazırlanan çözeltilerdeki adsorpsiyonlar karşılaştırıldığında % verim olarak nikel iyonu dışında diğer iyonların yalnız başına olduklarında yaptıkları adsorpsiyonlar daha azdır. Matriks çözeltisi içindeki iyon derişimi daha yüksek olduğundan kimyasal potansiyel nedeniyle iyonların manyetit yüzeyine difüzyonu hızlanmış olabilir. Böylece daha etkili bir adsorpsiyon sağlanmıştır. İyonlar tek başına iken gösterdikleri adsorpsiyon sıralaması: Pb> Cu> Zn> Ni >Cd> As. Buna göre diğer iyonların varlığı nikelin adsorpsiyonunu olumsuz etkilerken, en çok arseniğin adsorpsiyonunu olumlu etkilemiştir.

3.2 Manyetit Nanoparçacıklarının Adsorpsiyonlarda Tekrar Kullanımının İncelenmesi

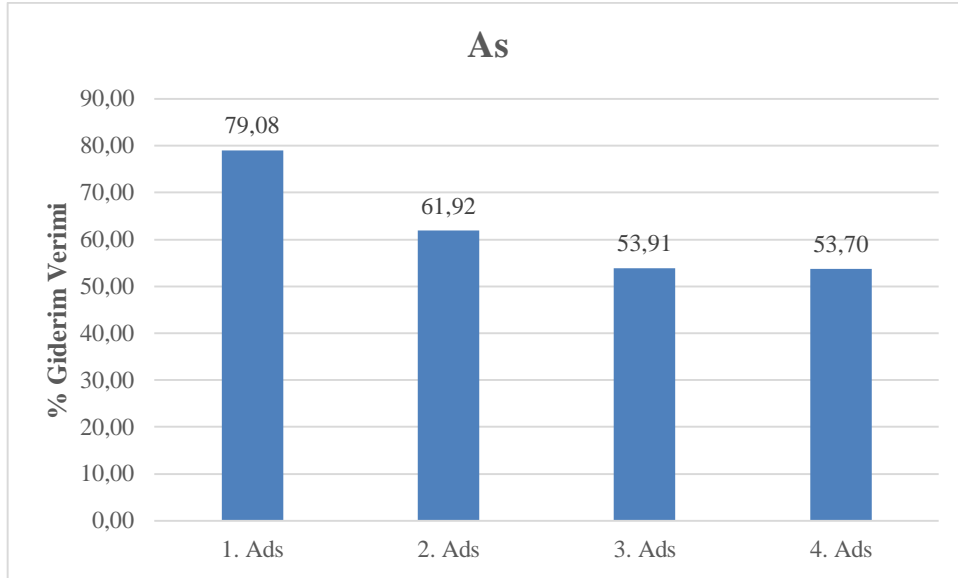
Kullanılan adsorben sistemlerinin basit yıkamalarla tekrar tekrar kullanılabilir olması ticari açıdan çok önemlidir. Bu yüzden aynı manyetit nanoparçacıkları saf su ile yıkandıktan sonra tekrar yeni matriks çözeltisine ilave edilmiştir. Bu işlem ard arda 4 kez tekrarlanmıştır. Böylece aynı nanoparçacığın her adsorpsiyonda % giderim verimine bakılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.28'te görüldüğü gibidir.



Şekil 3.28: Nanoparçacık yüzeyine As, Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu ağır metallerinin adsorpsiyonunda nanoparçacığın tekrar kullanılabilirliği.

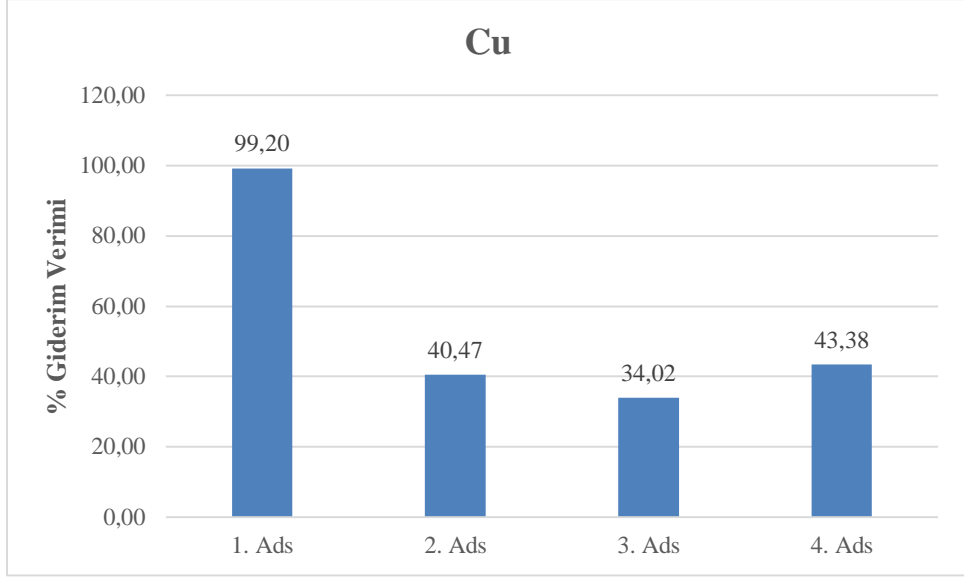
Bu grafikte görüldüğü gibi her metal için ilk adsorpsiyonda belirgin bir azalma görülürken nanoparçacığın yeniden kullanıldığı diğer adsorpsiyonlarda ise nispeten daha az olmakla beraber yine de tekrar kullanılabilirliği gösteren sonuçlar elde edilmiştir.

Çalıştığımız metallerin tekrarlı adsorpsiyon davranışlarını yüzde giderim açısından da inceleyebiliriz. Arseniğin, % giderim verimi Şekil 3.29 da görülmektedir. Burada nanoparçacığın tekrarlanan adsorpsiyonlarda veriminin %79,08'den %53,70'e düştüğü görülmüştür. Arsenik için gittikçe azalan bir verimle adsorpsiyon sonuçları gözlenmiştir. Böylece her yıkamadan sonra bir miktar arseniğin yüzeyde kaldığı ve verimi düşürdüğü söylenebilir.



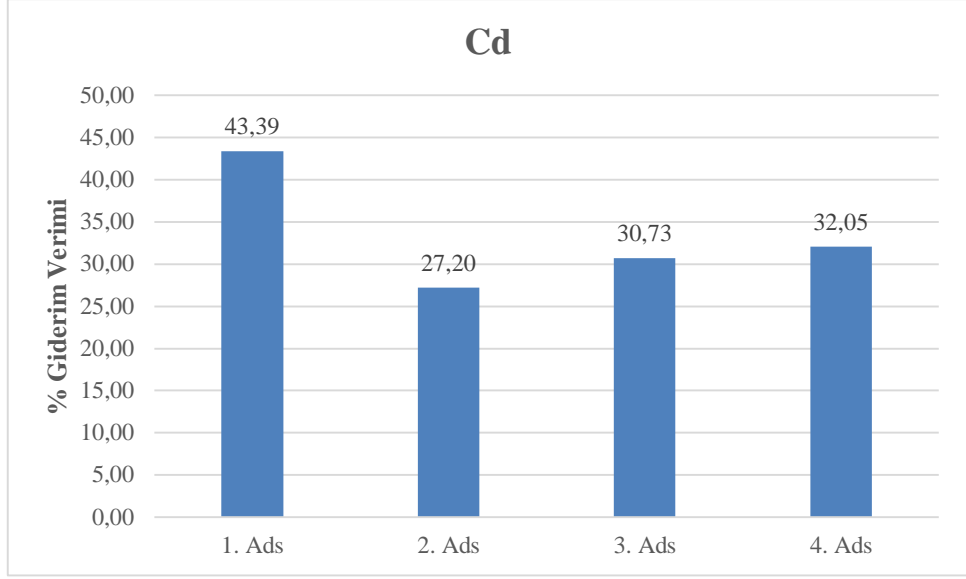
Şekil 3.29: Arseniğin % giderim verimi.

Şekil 3.30 da bakır metalinin nanoparçacık yüzeyine tekrarlı adsorpsiyonlar sonucu elde edilen yüzde giderim grafiği gösterilmiştir. Manyetitler ilk kez kullanıldığında bakır adsorpsiyonu çok yüksek olup %99,20'dir. Bununla birlikte yıkama sonrası yapılan adsorpsiyonlarda yüzde giderim oldukça düşmüştür. Manyetitlerin adsorpsiyon kapasitesi ikinci kullanımda yüzde 50 azalmıştır. İki ve daha sonraki adsorpsiyonlarda giderim %43,38'i geçememiştir. Böylece manyetit ile bakır arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunu ve yıkamayla bazı bakır iyonlarının manyetit yüzeyinden uzaklaştırılmadığı ortaya çıkmıştır.



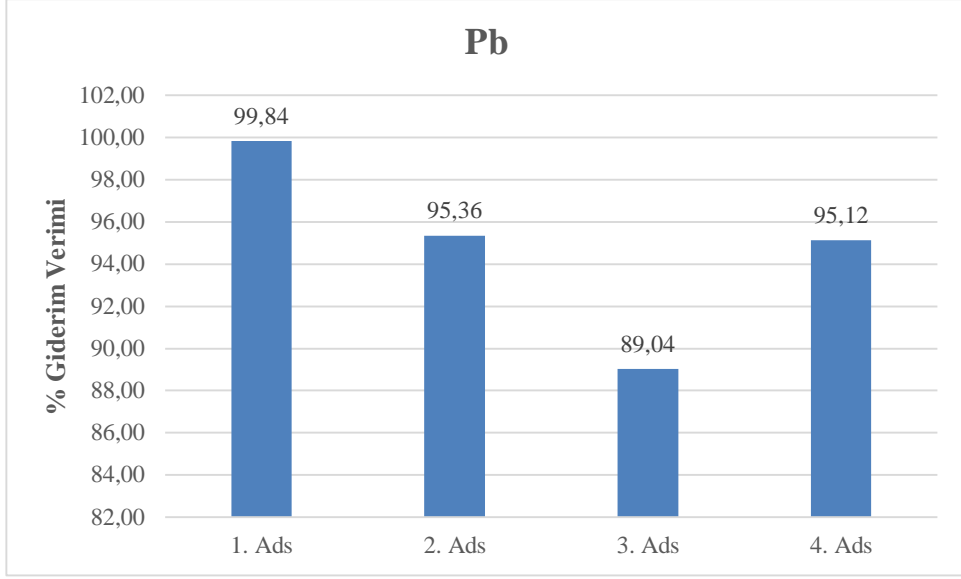
Şekil 3.30: Bakırın % giderim verimi.

Kadmiyum iyonu için manyetit nanoparçacıklarının adsorpsiyonda tekrarlı kullanımı sonucu elde edilen yüzde giderim grafiği Şekil 3.31’de gösterilmiştir. Manyetit nanoparçacıkları ikinci kez kullanıldığında giderim %43,39’dan %27,20’ye düşmüştür. Bundan sonraki kullanımlarda performans bir miktar artmış gibi gözüksede deneysel hata içerisinde yüzde giderim değişmemiştir. Manyetit yüzeyindeki kadmiyum iyonu diğer iyonlara göre yıkamayla daha rahat uzaklaşmıştır. Böylece kadmiyum iyonunun adsorpsiyonunda manyetit nanoparçacıklarının tekrarlı kullanımının daha başarılı olduğu gözlenmiştir.



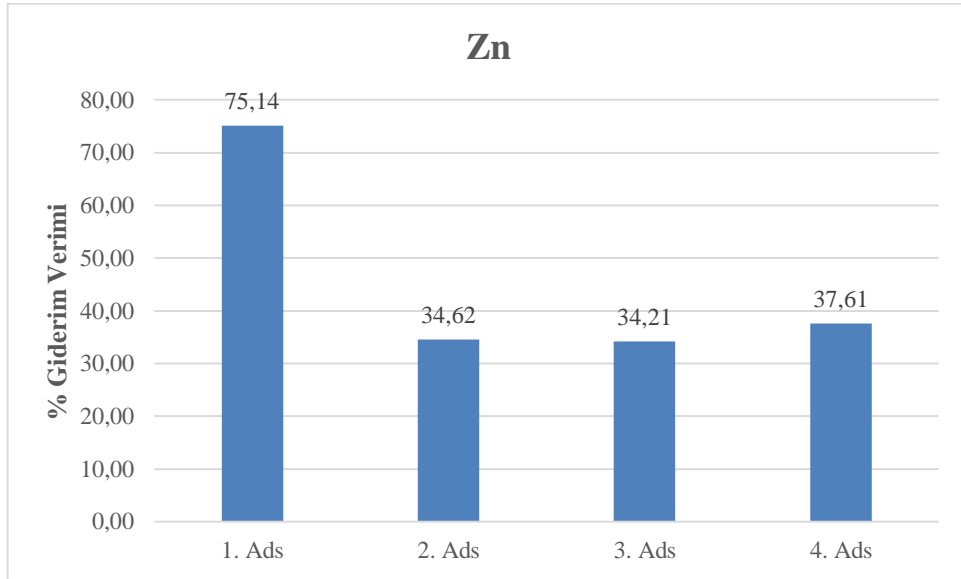
Şekil 3.31: Kadmiyumun % giderim verimi.

Şekil 3.32 de görüldüğü gibi manyetit nanoparçacıklarının %99 seviyelerindeki yüksek kurşun adsorpsiyonu tekrarlı kullanımda çok fazla düşmemiş, %95 seviyelerinde kalmıştır. Matriks çözeltisi içerisinde yüksek seçimlilik gösteren iyonlardan biri olan kurşun manyetit nanoparçacıkları ile iyi bir fiziksel etkileşime girmekte, bol su ile yıkandığında manyetit yüzeyinden uzaklaşmaktadır. Böylece manyetit nanoparçacıklarının kurşun için ticari olarak iyi bir temizleyici olduğu söylenebilir.



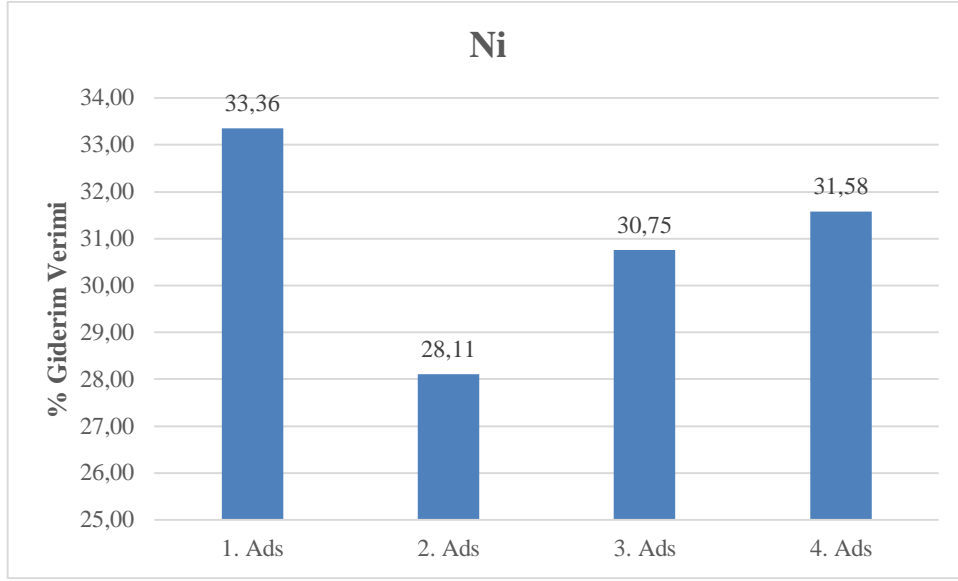
Şekil 3.32: Kurşunun % giderim verimi.

Şekil 3.33'te görüldüğü gibi bakır gibi çinkoda da nanoparçacıkların ikinci kullanımında önemli derecede verim kaybı gözlenmiştir. Giderim %75,14'ten %34,62'ye gerilemiş ve bundan sonraki tekrarlı kullanımlarda bu seviye korunmuştur. Böylece yıkama ile sadece bir kısım çinko yüzeyden uzaklaştırabilmiş gözükmektedir. Manyetit nanoparçacıklarının yüzeyi ile oldukça sağlam bir etkileşime giren çinko iyonları manyetit nanoparçacıklarının tekrarlı adsorpsiyon performansını %50 düşürmüştür.



Şekil 3.33: Çinkonun % giderim verimi.

Şekil 3.34'te görüldüğü gibi nikelin tekrarlı adsorpsiyon deneylerinde yüzde giderim değerleri %30 seviyelerinde olup çok fazla değişmemiştir. Manyetit yüzeyleriyle olan zayıf etkileşimi hem onların daha az adsorbe olmalarına hem de su ile yüzeylerden daha rahat ayrılmalarına neden olmuştur. Ayrıca yıkama sırasındaki deneysel hatalar sonuçlara daha çok yansımıştır.



Şekil 3.34: Nikelin % giderim verimi.

3.3 Desorpsiyon çalışmaları

Nanoparçacığın matris çözeltisinden ilk adsorpsiyonunu tamamladıktan sonra adsorbe ettiği miktarın ne kadarını desorpsiyonla suya geri saldıığını görmek için yaptığımız çalışmanın sonuçları aşağıdadır. İlk konsantrasyonlardan sonra optimum şartlarda yapılan ilk adsorpsiyon sonuçları '1' ile belirtilenlerdir. Ardından aynı nanoparçacığın mıknatıs yardımıyla çözeltiden ayrılıp saf suyla yıkanarak ve 0,1 M 20 mL nitrik asitle 1 gün bekletilmesi sonucu desorpsiyonu tamamlayan nanoparçacığın verdiği değerler '2' ile gösterilmiştir. '3' ile görülen çalışmalar ise, aynı nanoparçacığın yeni bir çözeltideki adsorpsiyon sonucu verileridir.

Tablo 3.1: 1. Optimum şartlardaki adsorpsiyonu sonucu metal konsantrasyonu, 2. Desorpsiyon çalışması sonucu değerleri, 3. Aynı nanoparçacığın yeni bir çözeltideki adsorpsiyonu sonucu yaptığı giderim.

| | As | Cd | Pb | Ni | Cu | Zn |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| İlk Derişim (ppm) | 1,677 | 1,149 | 1,155 | 2,380 | 4,730 | 3,494 |
| 1. | 0,290 | 0,601 | 0,003 | 1,444 | 0,055 | 0,541 |
| 2. | 0,123 | 0,335 | 0,150 | 0,574 | 0,977 | 1,133 |
| 3. | 0,612 | 0,916 | 0,013 | 1,634 | 0,465 | 2,339 |

Bu sonuçların % verim olarak sonuçları Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

Tablo 3.2: 1.Optimum şartlarda ilk adsorpsiyondaki yüzde giderim, 2. Yüzde desorpsiyon değerleri, 3. Aynı nanoparçacığın yeni bir çözeltideki ikinci adsorpsiyonu sonucu yaptığı % giderim.

| % Giderim | As | Cd | Pb | Ni | Cu | Zn |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. | 82,71 | 47,69 | 99,74 | 39,33 | 98,84 | 84,52 |
| 2. | 8,87 | 61,13 | 13,02 | 61,33 | 20,90 | 38,37 |
| 3. | 63,51 | 20,28 | 98,88 | 31,35 | 90,17 | 33,06 |

Bu çalışmada görüldüğü üzere desorpsiyon çalışmalarında Cd ve Ni elementleri %61’lik oranla beklenildiği gibi en çok desorbe edilen iki metal olmuştur. Bu demek oluyor ki Fe₃O₄ nanoparçacığına en zayıf bağlanan Cd ve Ni ağır metalleri olmuştur. White’ın (White, 2009) yaptığı benzer bir çalışmada Cd %71 ve Ni %89 oranında desorbe olarak metaller arasında en yüksek yüzdeyi göstermişlerdir. Bizim çalışmamızla bu yönde paralellik göstermektedir. Aynı

zamanda bu iki çalışmada da As en az desorbe olan metaldir. Len'in yaptığı desorpsiyon çalışmasında ise desorpsiyon sıralaması Zn>Cu>Ni>Pb şeklindedir (Len, 2017).

Bu çalışmalara bakılarak söyleyebileceğimiz başka bir konu da adsorbanın yüzeyinin temizlenip tekrar kullanılabilmesi için saf suyla yıkamak nitrik asitle temizlemekten daha etkili bir yoldur. Çünkü çalışmalarımızda saf su ile yıkayarak tekrar adsorpsiyon yaptığımız nanoparçacıkların sonuçları verim biraz azalsa da tekrar kullanılabileceğini gösterirken nitrik asitle muamele edilen nanoparçacığın desorpsiyon sonuçlarında beklenen verimi göstermemiştir. Kullanılan nitrik asit sebebiyle yüzey farklı bir yapıya dönüşmüştür. Bunu da açıklamamız gerekirse sulu sistemlerde uzun süre kalması demir oksitin yüzeyinin oksitlenmesine neden olur. Ayrıca desorpsiyonu hızlandırmasının yanı sıra nitrik asitte Fe₃O₄, α-Fe₂O₃' e dönüşür. Yani manyetikliği azalır. Bu sebeple kısa süreli adsorpsiyon önerilir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, sulardaki ağır metallerin gideriminde Fe₃O₄ nanoparçacığının adsorpsiyonuyla ne kadar verim elde edileceğini göstermeyi amaçlamıştır. Bu sebeple öncelikle hazırlanan ve içeriğinde belirli miktarlarda (As, Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu) metallerini içeren atık su matriksinin nanoparçacığa karşı davranışı ICP-OES cihazı ile ölçülmüştür. Öncelikle matriks çözeltisinin optimum şartlarını belirlemek amacıyla pH, temas süresi ve nanoparçacık miktarında değişiklikler yapılmıştır. Bu koşullarda ilk olarak çözeltinin içeriğinin analizi yapılmıştır. Adsorpsiyondan sonra ise nanoparçacık, çözeltiden mıknatıs yardımıyla ayrılarak çözeltinin son konsantrasyonu analiz edilmiştir. İlk ve son konsantrasyon arasındaki farktan yararlanılarak % giderim hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakılarak optimum şartlar pH:9, 10 dakika ve 20 mg nanoparçacık olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda Fe₃O₄ nanoparçacığı, atık su matriksinde maksimum verimle ağır metallerin giderimini sağladığı görülmüştür.

İyonların ayrı ayrı hazırlandığı bir başka ağır metal içeren çözeltisiyle yapılan deneylerde ise tek iyon halinin ve diğer ağır metalleri de içeren çözeltinin % giderim verimlerinin her metal için farklı olduğu gözlenmiştir. Burada As: %35,3, Cd: %44, Pb: %96,7, Ni: %53,6, Cu: %76,9 ve Zn: %70,9 verimle giderimi sağlanmıştır.

Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik ile ilgili yapılan çalışmalarda ise verim düşse de nanoparçacık tekrar kullanılabilir. Ancak ilk adsorpsiyondan sonra görülen yüksek verim diğer adsorpsiyon çalışmalarında daha düşük değerlerde kalmıştır. Desorpsiyonu en yüksek iki element Cd ve Ni olmuştur. İlk adsorpsiyonlarına göre aynı nanoparçacığın tekrar kullanımı sonucu görülen analiz sonuçlarında ise Pb ve Cu metallerinde çok yüksek sonuçlar gözlenmiştir.

Bu çalışmada görülüyor ki Fe₃O₄ manyetik nanoparçacığı en yüksek adsorpsiyonu Pb ve Cu için göstermiştir. Neredeyse %100 verimle giderimini sağlamıştır. As ve Zn için ise %75-80 verim gözlenmektedir. Cd %43 ve Ni %33 oranında giderilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon için 10 dakikanın yeterli olması çok büyük avantajdır.

Sonuç olarak Fe₃O₄ nanoparçacığı atık su arıtımında ağır metal giderimi için kullanılabilir. Tekrar kullanılabilir olması, adsorpsiyonun ve ağır metal gideriminin süre olarak çok kısa sürmesi ve özellikle Pb ve Cu ağır metallerinde gösterdiği mükemmel giderimle pek çok yönden avantajlı bir adsorbent olduğu bu çalışmayla kanıtlanmıştır.

5. KAYNAKLAR

Adeli, M., Yamini, Y. and Faraji, M. (2012). Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. *Arab. J. Chem.* S514-521.

Anawar, H.M., Akai, J., Mostofa, K.M.G., Safiullah, S. and Tareq, S.M. (2001). Arsenic poisoning in groundwater: health risk and geochemical sources in Bangladesh. *Environ. Int.* 27, 597604. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00116-7).

Anderson, L.C.D. and Bruland, K.W. (1991). Biogeochemistry of arsenic in natural waters: the importance of methylated species. *Environ. Sci. Technol.* 25, 420427. Available from: <https://doi.org/10.1021/es00015a007>.

Anderson, L.C.D. and Bruland, K.W. (1991). Biogeochemistry of arsenic in natural waters: the importance of methylated species. *Environ. Sci. Technol.* 25, 420427. Available from: <https://doi.org/10.1021/es00015a007>.

Anjum, M., Miandad, R., Waqas, M., Gehany, F. and Barakat, M.A. (2016). Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arab. J. Chem.* Available from: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.004>.

Baalousha, M. (2009). Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter, *Sci. Total Environ.* 407,2093–2101.

Babae, Y., Mulligan, C.N. and Rahaman, M.S. (2018). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions through adsorption by Fe/Cu nanoparticles. *J. Chem. Biotechnol.* 93, 6371. Available from: <https://doi.org/10.1002/jctb.5320>.

Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M. and Khoshsavar, H. (2012). Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff

base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry, *Talanta* 97, 87–95.

Baralkiewicz, D., and Siepak, J. (1999). Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norms. *Polish J. Environ. Studies* 8 (4), 201.

Bée, A., Talbot, D., Abramson, S. and Dupuis, V. (2011). Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* 362, 486492. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.06.036>.

Bhanjana, G., Dilbaghi, N., Kim, K.-H. and Kumar, S. (2017). Carbon nanotubes as sorbent material for removal of cadmium. *J. Mol. Liq.* 242, 966970. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.072>.

Bigersson, B., Sterner, O. and Zimerson, E. (1988). *Chemie und Gesundheit "Eine verstärkte Einführung in die Toxikologie"*, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26455-8

Brabers, V.A.M. (1995). *Handbook of Magnetic Materials*, 8 (Eds: Buschow, K.H.J.), *Elsevier Science*, 189.

Bystrzejewski, M., Pyrzyńska, K., Huczko, A. and Lange, H. (2009). Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles as separable and mobile sorbents of heavy metal ions from aqueous solutions. *Carbon* N. Y. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.007>.

Chen J.P., Sorenson C.M., Klabunde K.J. and Hadjipanayis G.C. (1994). *Nanophase Materials*, Kluwer Academic Publishers.

Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K. and Liu, T. (2017). Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.* 494, 307316. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.082>.

Chowdhury, S.R. and Yanful, E.K. (2010). Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.* 91, 22382247. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003>.

Cornell, R. M. and Schertmann, U. (1996). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, Weinheim.

Crane, R. And Scott, T. (2012). Nano scale zero-valent iron:future prospects for an emerging water treatment technology, *J. Hazard. Mater.* 211,112–125.

Cumbal, L. and Sengupta, A.K. (2005). Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nano- particles: role of Donnan membrane effect. *Environ. Sci. Technol.* 39, 65086515. Available from: <https://doi.org/10.1021/es050175e>.

Deliyanni, E.A., Nalbandian, L. and Matis, K.A. (2006). Adsorptive removal of arsenites by a nanocrystalline hybrid surfactant-kaolinite sorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 458466. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.007>.

Dökmeci, İ. ve Dökmeci, A.H. (2005). *Toksikoloji Zehirlendirmede Tanı ve Tedavi*, 4.Baskı, Nobel Tıp Kitabevleri, 2005.

DPT. (2000). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demirdışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Nadir Toprak Metalleri, Antimon, Civa, Arsenik Raporu;193-246.

Duffus, J. H. and Howard G.J. (1996). Worth, “Fundamental toxicology for chemists”, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry Information Services.

Elmacı, L.Ö. (1995). Güney Marmara Bölgesi Sanayi Alanlarındaki Toprak, Sulama Suyu ve Domates (*Lycopersicum esculentum*) Meyvelerinde Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi. *Ege Üni. Fen Bil. Enst. Doktora Tezi*.

Fu, F., Ma, J., Xie, L., Tang, B., Han, W. and Lin, S. (2013). Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron. *J. Environ. Manage.* 128, 822827. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.044>.

Gao W. and Sammes N.M. (1999). "An introduction to electronic and ionic materials", *World Scientific*, p.138.

Ge, F., Li, M.-M., Ye, H. and Zhao, B.-X., (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 211212, 366372. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.013>.

Geng, B., Jin, Z., Li, T. and Qi, X. (2009). Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-FeO nanoparticles. *Chemosphere* 75, 825830. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.009>.

Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P. and Reich, A. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J. Occup. Med. Toxicol.* 1, 22. Available from: <https://doi.org/10.1186/1745-6673-1-22>.

Gopalakrishnan, A., Krishnan, R., Thangavel, S., Venugopal, G. and Kim, S.J. (2015). Removal of heavy metal ions from pharma-effluents using graphene-oxide nanosorbents and study of their adsorption kinetics. *J. Ind. Eng. Chem.* 30, 1419. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.005>.

Gupta, A.K., Ghosal, P.S. and Dubey, B.K. (2017). Hybrid nanoadsorbents for drinking water treatment: a critical review, in: *Hybrid Nanomaterials: Advances in Energy, Environment, and Polymer Nanocomposites*, p. 199. Wiley, USA.

Gutierrez, A.M., Dziubla, T.D. and Hilt, J.Z. (2017). Recent advances on ironoxide magnetic nanoparticles adsorbents of organic pollutants in water and wastewater treatment, *Rev. Environ. Health* 32,111–117.

Hao, Y.-M., Man, C. And Hu, Z.-B. (2010). Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino- functionalized magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 184,392–399.

Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., ve Yokoyama, T. (2007). Nanoparticle Technology Handbook. *Elsevier*.

Hossein Beyki, M., Ghasemi, M.H., Jamali, A. and Shemirani, F. (2017). A novel polylysineresorcinol base γ -alumina nanotube hybrid material for effective adsorption/preconcentration of cadmium from various matrices. *J. Ind. Eng. Chem.* 46, 165174. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.027>.

Hristovski, K.D., Westerhoff, P.K., Möller, T. and Sylvester, P. (2009). Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon. *Chem. Eng. J.* 146, 237243. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.040>.

Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S. and Khraisheh, M. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>.

Jing, C., Meng, X., Liu, S., Baidas, S., Patraju, R. and Christodoulatos, C. (2005). Surface complexation of organic arsenic on nanocrystalline titanium oxide. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 1421. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.019>.

Johri, N., Jacquillet, G. and Unwin, R. (2010). Heavy metal poisoning: the effects of cadmium on the kidney. *BioMetals* 23, 783792. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10534-010-9328-y>.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. (2009). Metallerin Çevresel Etkileri-I, *Metalurji*, 136.Sayı, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf

Karlsson, M.N.A., Deppert, K., Wacaser, B.A., Karlsson, L.S. and Malm, J.O. (2005). Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 80, 15791583. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2987-f1>.

Katalay, S. ve Parlak, H., (2002). Su Kirliliğinin, *Gobius niger* Linn., 1758 (Pisces: Gobiidae)'in Kan Parametreleri Üzerine Etkileri. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi* 19(1- 2):115-121.

Kenawy, I.M.M., Abou El-Reash, Y.G., Hassanien, M.M., Alnagar, N.R. and Mortada, W.I. (2018). Use of microwave irradiation for modification of mesoporous silica nanoparticles by thioglycolic acid for removal of cadmium and mercury. *Microporous Mesoporous Mater.* 258, 217227. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.021>.

Kharisov, B.I., Dias, H.R., Kharissova, O.V., Jimenez-Perez, V.M., Perez, B.O. and Flores, B.M. (2012). Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications, *RSC Adv.* 2, 9325–9358.

Klaassen, C.D. (2009) (Çeviri: Kalkan Ş, Soner BC), *Ağır Metaller ve Ağır Metal Antagonistleri* (Konu:65), Brunton LL, Lazo JS, Parker KL(Editors), (Çeviri Editörü: Süzer Ö), *Tedavinin Farmakolojik Temeli*, Nobel Tıp Kitapevleri, 2009.

Knobeloch, L., Ziarnik, M., Howard, J., Theis, B., Farmer, D. and Anderson, H. (1994). Proctor M. Gastrointestinal upsets associated with ingestion of copper-contaminated water. *Environ Health Perspect*; 102: 958-61.

Köçkar, H. (2008). Süperparamanyetik Nanoparçacık Sentezi ve Karakterizasyonu. Balıkesir.

Kumar, S., Nair, R.R., Pillai, P.B., Gupta, S.N., Iyengar, M.A.R. and Sood, A.K. (2014). Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 1742617436. Available from: <https://doi.org/10.1021/am504826q>.

Lata, S. and Samadder, S.R. (2016). Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review. *J. Environ. Manage* 166, 387406. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envman.2015.10.039>

Li, Y.-H., Ding, J., Luan, Z., Di, Z., Zhu, Y. and Xu, C. (2003). Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* N. Y 41, 27872792. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00392-0).

Li, Z., Deng, S., Yu, G., Huang, J. and Lim, V.C. (2010). As(V) and As(III) removal from water by a CeTi oxide adsorbent: behavior and mechanism. *Chem. Eng. J.* 161, 106113. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.039>.

Lim, S.-F., Zheng, Y.-M. And Chen, J.P. (2009). Organic arsenic adsorption onto a magnetic sorbent, *Langmuir* 25, 4973–4978.

Lin, Y.-F. and Chen, J.-L. (2014). Magnetic mesoporous Fe/carbon aerogel structures with enhanced arsenic removal efficiency, *J. Colloid Interface Sci.* 420,74–79.

Lin, S., Liu, L., Yang, Y., Zhang, W., Lian, C. and Lin, K. (2017). Comparison of the adsorption preference using superparamagnetic Fe₃O₄-SH nanoparticles to remove aqueous heavy metal contaminants. *Chemical Engineering Research and Design*.

Liu, J., Zhao, Z., Jiang, G. (2008). Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *Environ. Sci. Technol.* 42, 69496954. Available from: <https://doi.org/10.1021/es800924c>.

Lou, Z., Cao, Z., Xu, J., Zhou, X., Zhu, J., Liu, X. (2017). Enhanced removal of As(III)/(V) from water by simultaneously supported and stabilized Fe-Mn binary oxide nanohybrids. *Chem. Eng. J.* 322, 710721. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.079>.

Lu, Z.M. (2012). *Adsorption, MWH's Water Treatment-Principles and Design*, third ed., John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, 1135.

Luo, C., Tian, Z., Yang, B., Zhang, L. and Yan, S. (2013). Manganese dioxide/iron oxide/acid oxidized multi-walled carbon nanotube magnetic nanocomposite for enhanced hexavalent chromium removal, *Chem. Eng. J.* 234, 256–265.

Mahdavi, S., Jalali, M. and Afkhami, A. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe₃O₄, ZnO, and CuO nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 14, 846. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0846-0>.

Mahmoud, A.M., Ibrahim, F.A., Shaban, S.A. and Youssef, N.A. (2015). Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution by nickel oxide nano catalyst prepared by different methods. *Egypt. J. Pet.* 24, 2735. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.003>.

Mahpishanian, S. And Sereshti, H. (2017). One-step green synthesis of β -cyclodextrin/iron oxide-reduced graphene oxide nanocomposite with high supramolecular recognition capability: application for vortex-assisted magnetic solid phase extraction of organochlorine pesticides residue from honey samples, *J. Chromatogr. A* 1485, 32–43.

Martinez-Vargas, S., Martínez, A.I., Hernández-Beteta, E.E., Mijangos-Ricardez, O.F., Vázquez-Hipólito, V., Patiño-Carachure, C. (2017). Arsenic adsorption on cobalt and manganese ferrite nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 52, 62056215. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0852-9>.

Massart, R. and Cabuil, V. (1987). “Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline medium: yield and particle size control.” *J. Chim. Phys.* 84, 7.

Mayo, J.T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shiple, H. and Yu, W. (2007). The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 8, 7175. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.005>.

Mehta, D., Mazumdar, S. and Singh, S.K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-a review. *J. Water Process Eng.* 7, 244265. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.07.001>.

Mubarak, N., Kundu, A., Sahu, J., Abdullah, E. and Jayakumar, N. (2014). Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl₃ by microwave heating technique, *Biomass Bioenergy* 61,265–275.

Mukherjee, R., Bhunia, P. and De, S. (2016). Impact of graphene oxide on removal of heavy metals using mixed matrix membrane. *Chem. Eng. J.* 292, 284297. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.015>.

Mwamulima, T., Zhang, X., Wang, Y., Song, S. and Peng, C. (2018). Novel approach to control adsorbent aggregation: iron fixed bentonite-fly ash for Lead (Pb) and Cadmium (Cd) removal from aqueous media. *Front. Environ. Sci. Eng.* 12. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0979-6>.

Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by tracemetals. *Nature* 333, 134.

Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M ve Kaptan, H. (1995). *Toprak Bilimi*. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fak. Genel Yayın No: 73 Ders Kitapları Yayın No:16, ADANA.

Öztürk, M. (2017). İçme Suyu Kaynaklarında Arsenik Arıtımı.

Paglia, D.E. (1999). Differential effects of low-level lead exposure on the natural isozymes of erythrocyte 5-nucleotidase, *Clinical Biochemistry*, vol. 32, no. 3, pp193–199.

Pandey, N., Shukla, S.K. and Singh, N.B. (2015). Zinc oxide-urea formaldehyde nanocomposite film as low-cost adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution. *Adv. Mater. Lett.* 6, 172178. Available from: <https://doi.org/10.5185/amlett.2014.5604>.

Parham, H. R. (2009). Solid phase extraction–spectrophotometric determination of fluoride in water samples using magnetic iron oxide nanoparticles. *Talanta*, 80, 664–669.

Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.-G., Noh, H.-J., Kim, J.-Y., Park, J.H., Hwang, N.M. and Hyeon T. (2004). “Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals” *Nat. Mater.*3,891.

Parsons, J.G., Lopez, M.L., Peralta-Videa, J.R. and Gardea-Torresdey, J.L. (2009). Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe₃O₄, Mn₃O₄, and MnFe₂O₄ nanoadsorbents. *Microchem. J.* 91, 100106. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.012>.

Paul, B. K. And Moulik S. P. (2001). "Uses and applications of microemulsions" *Curr. Sci.* 80,990.

Peng, X., Luan, Z., Ding, J., Di, Z., Li, Y. and Tian, B. (2005). Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water. *Mater. Lett.* 59, 399403. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.090>.

Petala, E., Georgiou, Y., Kostas, V., Dimos, K. And Karakassides, M.A., Deligiannakis, Y., Aparicio, C., Tuċek, J. and Zboril, R. (2017). Magnetic carbon nanocages: an advanced architecture with surface-and morphology-enhanced removal capacity for arsenites, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (7), 5782–5792.

Phiwdang, K., Suphankij, S., Mekprasart, W. and Pecharapa, W. (2013). Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors. *Energy Procedia* 34, 740745. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.808>.

Qi, J., Zhang, G. and Li, H. (2015). Efficient removal of arsenic from water using a granular adsorbent: FeMn binary oxide impregnated chitosan bead. *Bioresour. Technol.* 193, 243249. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.102>.

Qu, X., Alvarez, P.J.J. and Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.* 47, 39313946. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>.

Rao, G., Lu, C. and Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Sep. Purif. Technol.* 58, 224231. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>.

Recillas, S., García, A., González, E., Casals, E., Puntos, V. and Sánchez, A. (2011). Use of CeO₂, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of lead from water. *Desalination* 277, 213220. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.036>.

Rether, A. (2002). Doktora Tezi, *Münih Teknik Üniversitesi*, Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen.

Riahi-Madvaar, R., Taher, M.A. and Fazelirad, H. (2017). Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal, *Appl. Clay Sci.* 137, 101–106.

Sakallıoğlu, Hande (2013)- Manyetik Nanopartiküller Üzerine Desteklenmiş Schiff Bazı Türevi Metal Komplekslerinin Sentezleri ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

Schwertmann, U., Cornell, M. R. (1991). *Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization*; VCH: New York.

Shahat, A., Hassan, H.M.A., Azzazy, H.M.E., El-Sharkawy, E.A., Abdou, H.M. and Awual, M.R. (2018). Novel hierarchical composite adsorbent for selective lead(II) ions capturing from wastewater samples. *Chem. Eng. J.* 332, 377386. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.040>.

Sheela, T. and Nayaka, Y.A. (2012). Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 191, 123131. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.080>

Sheela, T., Nayaka, Y.A., Viswanatha, R., Basavanna, S. and Venkatesha, T.G. (2012). Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technol.* 217, 163170. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.023>.

Shen, Y., Tang, J., Nie, Z., Wang, Y., Ren, Y. and Zuo, L. (2009). Tailoring size and structural distortion of Fe₃O₄ nano-particles for the purification of contaminated water, *Bioresour. Technol.* 100, 4139–4146.

Shi, L., Zhang, X. and Chen, Z. (2011). Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Res.* 45, 886892. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.025>.

Shi, X., Ruan, W., Hu, J., Fan, M., Cao, R. And Wei, X. (2017). Optimizing there moval of rhodamineBin aqueous solutions by reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron (nZVI/rGO) using an artificial neural network-genetic algorithm (ANN-GA), *Nano* 7, 134.

Shokati Poursani, A., Nilchi, A., Hassani, A., Tabibian, S. and Asad Amraji, L. (2017). Synthesis of nano- γ -Al₂O₃/ chitosan beads (AlCBs) and continuous heavy metals removal from liquid solution. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 14591468. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1357-4>.

Sienko, R.A. (1983). *Temel Kimya* (Chemistry: Principles and Properties), (Çevirenler: Gündüz N., Gündüz T., Tüzün C., Pulat E., Üneri S., Zeren A., Özgüner S.), Savaş Yayınları, Fen Bilimleri Dizisi.

Singh, D.K., Verma, D.K., Singh, Y. and Hasan, S.H. (2017). Preparation of CuO nanoparticles using Tamarindus indica pulp extract for removal of As(III): optimization of adsorption process by ANN-GA. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 13021318. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.046>.

Siskova, K.M., Straska, J., Krizek, M., Tucek, J., Machala, L. and Zboril, R. (2013). Formation of zero-valent iron nanoparticles mediated by amino acids. *Procedia Environ. Sci.* 18, 809817. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.109>.

Song, W., Gao, B., Xu, X., Xing, L., Han, S., Duan, P., Song, W. And Jia, R. (2016). Adsorption–desorption behavior of magnetic amine/Fe₃O₄ functionalized biopolymer resin towards anionic dyes from wastewater, *Bioresour. Technol.* 210, 123–130.

Sönmez, F. (2002). Lead exposure and Urinary N-Acetyl – D Glucosaminidase activity in adolescent workers in auto repair. *Workshops Journal of Adolescent Health* 30, pp 213–216.

Sun, Y.-P., Li, X., Cao, J., Zhang, W. and Wang, H.P. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 120, 4756. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.03.001>.

Tabesh, S., Davar, F. and Loghman-Estarki, M.R. (2018). Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol- gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions. *J. Alloys Compd.* 730, 441449. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.246>.

Tang, S.C. and Lo, I.M. (2013). Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications, *Water Res.* 47, 2613–2632.

Tavakoli, A., Sohrabi, M. And Kargari, A. (2007). *Chem. Pap.* 61,151.

Thakur, S. and Karak, N. (2014) One-step approach to prepare magnetic iron oxide/reduced graphene oxide nanohybrid for efficient organic and inorganic pollutants removal, *Mater. Chem. Phys.* 144,425–432.

Thines, K., Abdullah, E., Mubarak, N. and Ruthiraan, M. (2017). Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 67,257–276.

Tripathi, M., Mubarak, N., Sahu, J. and Ganesan, P. (2016). Overview on synthesis of magnetic bio char from discarded agricultural biomass, in: *Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry*, vol. 1, p. 435 Wiley, USA.

Uğur, A. L. (2007). “Tanen içeren doğal materyaller kullanılarak bazı ağır metal kirliliklerinin giderilmesi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi*.

Visa, M. (2016). Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment.

Powder Technol. 294, 338347. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>.

White, B.R., Stackhouse, B.T. and Holcombe, J.A. (2008). Magnetic α -Fe₂O₃ nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). *Journal of Hazardous Materials*. 161, 848-853.

Wang, J., Xu, W., Chen, L., Huang, X. and Liu, J. (2014). Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. *Chem. Eng. J.* 251, 2534. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.061>.

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C. and Xie, G.X. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.* 424,1–10.

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S. and Zhao, M.H. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Sci. Total Environ.* 424, 110. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>.

Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C. And Xie, G.X. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.* 424,1–10.

Yang, J., Zhang, H., Yu, M., Emmanuelawati, I., Zou, J. and Yuan, Z. (2014). High-content, well-dispersed γ -Fe₂O₃ nanoparticles encapsulated in macroporous silica with superior arsenic removal performance. *Adv. Funct. Mater.* 24, 13541363. Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.201302561>.

Yang, W., Kan, A.T., Chen, W., Tomson, M.B. (2010). pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles. *Water Res.* 44, 56935701.

Zeng, L., Li, X. And Liu, J. (2004). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings, *Water Res.* 38,1318–1326.

Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Liu, R. and Wu, R. (2007). Preparation and evaluation of a novel FeMn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal.

Water Res. 41, 19211928. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.009>.

Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y. and Inyang, M. (2013). Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal, *Bioresour. Technol.* 130, 457–462.

Zhang, S., Niu, H., Cai, Y., Zhao, X. and Shi, Y. (2010). Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄. *Chem. Eng. J.* 158, 599607. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.013>.

Zhou, J., Liu, Y., Zhou, X., Ren, J. and Zhong, C. (2018). Magnetic multi-porous bio-adsorbent modified with amino siloxane for fast removal of Pb(II) from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* 427, 976985. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.110>.

Zhou, L., Gao, C. and Xu, W. (2010). Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 1483–1491.