

**T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**HİBRİT BİYONANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE
SULU ÇÖZELTİLERDEN NEODİMYUM GİDERİMİNDE KULLANIMININ
MODELENMESİ**

Hakan ANDIÇI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Muharrem İNCE**

TUNCELİ-2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HİBRİT BİYONANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE
SULU ÇÖZELTİLERDEN NEODİMYUM GİDERİMİNDE KULLANIMININ
MODELLENMESİ**

Hakan ANDİÇİ
(190110004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Muharrem İNCE

TUNCELİ-2022

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HİBRİT BİYONANOKOMPOZİT MALZEMELERİN SENTEZLENMESİ VE
SULU ÇÖZELTİLERDEN NEODİMYUM GİDERİMİNDE KULLANIMININ
MODELLENMESİ**

Hakan ANDIÇI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYASAL TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Bu tez 27/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir

İmza

İmza

İmza

Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE
(Munzur Üniversitesi)

Prof. Dr. Muharrem İNCE
(Munzur Üniversitesi)

Doç. Dr. Cemile ÖZCAN
(Kırklareli Üniversitesi)

BAŞKAN

DANIŞMAN

ÜYE

Doç. Dr. Murat KORUNUR
Enstitü Müdürü

Bu çalışma, Munzur Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: YLMUB019-07

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Hakan ANDIÇI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Muharrem İNCE'ye tüm yardımları için teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım süresince motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Olcay KAPLAN İNCE'ye, çalışma kapsamında nanopartikül sentezinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Hevidar ALP ve Arş. Gör. Burcu AYDOĞDU'ya, çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Hüseyin ATAŐ'a, Ali ÖNAL'a, CebraİL KAVLO'ya, yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olan desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli dostlarım Eren AŐAM ve Şiyar YAKAR'a ayrıca maddi manevi desteğini esirgemeyen ve hep yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Hakan ANDİÇİ
TUNCELİ-2022



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji	3
1.1.1. Nanoteknolojinin tarihsel gelişimi	4
1.1.2. Nanoteknoloji uygulama alanları.....	6
1.1.2.1. Elektronik alanındaki nanoteknolojik uygulamalar.....	6
1.1.2.2. Sağlık alanındaki nanoteknolojik uygulamalar	7
1.1.2.3. Enerji alanındaki nanoteknolojik uygulamalar.....	7
1.1.2.4. Savunma alanında nanoteknolojik uygulamalar.....	8
1.1.2.5. Tekstil alanında nanoteknolojik uygulamalar.....	8
1.2. Nanopartikül	9
1.2.1. Nanopartiküllerin özellikleri.....	10
1.2.2. Nanopartiküllerin sentezlenmesi	12
1.2.2.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi.....	13
1.2.2.2. Asal gaz yoğunlaştırma (AGY) yöntemi	14
1.2.2.3. Sol-jel yöntemi	16
1.2.2.4. Alev sentezi yöntemi	18
1.2.2.5. Hidrotermal sentez yöntemi	19
1.2.2.6. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS).....	21
1.2.2.7. Bakterilerle metal nanopartiküllerin biyosentezi.....	25
1.2.2.7.1. Bakteriyel nanopartiküllerin hücre içi biyosentezi.....	25
1.2.2.7.2. Bakteriyel nanopartiküllerin hücre dışı biyosentezi	26
1.2.3. Metal oksit nanopartiküller.....	27
1.2.4. Manyetik nanopartiküllerler	28
1.2.4.1. Manyetik nanopartiküllerin uygulama alanları.....	28
1.2.5. Demiroksit nanopartiküller.....	29
1.2.5.1. Manyetit.....	29
1.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Teknikleri.....	30
1.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	31
1.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	32
1.3.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	33
1.3.4. Dinamik ışık saçılımı tekniği (DLS)	34
1.3.5. FT-IR spektroskopisi	34
1.3.6. X ışını kırınımı (XRD)	35
1.3.7. Zeta potansiyeli	36
1.4. Kitosan.....	39
1.4.1. Kitosanın yapısı	40
1.4.2. Kitosanın özellikleri	41

1.4.3. Endüstriyel uygulamalarda kitosanın kullanımı	43
1.4.4. Metal gideriminde kitosanın kullanımı	43
1.5. Aljinat	44
1.6. Nadir Toprak Elementleri	46
1.6.1. Nadir toprak elementlerinin özellikleri.....	46
1.6.2. Nadir toprak elementlerinin sınıflandırılması.....	47
1.6.3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları ve rezervleri	47
1.6.4. Neodimyum hakkında genel bilgiler	48
1.7. Yanıt Yüzey Metodu	49
2. MATERYAL VE METOT	51
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	51
2.3. Hibrit Biyokompozit Malzemenin Sentezi	52
2.3.1. Mantar (<i>Amanita vaginata</i>) ekstraktının hazırlanması.....	52
2.3.2. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin biyosentezi.....	53
2.3.3. Hibrit biyonanokompozit (Alj-Fe ₃ O ₄ -NP) malzeme sentezi.....	53
2.3.4. Hibrit biyonanokompozit (Kt-Fe ₃ O ₄ NP) malzeme sentezi	53
2.3.5. Kalibrasyon ve ölçüm.....	54
2.3.6. Sulu çözeltiden Nd ³⁺ iyonlarını uzaklaştırma çalışmaları	54
2.3.6.1. Deneysel çalışmalarda merkezi kompozit tasarımının kullanımı.....	54
2.3.6.2. Sabit yataklı kolon hazırlama ve adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları.....	56
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
3.1. Hibrit Biyonanokompozit Malzemenin Karakterizasyonu.....	58
3.1.1. UV-GB spektrofotometresi analizleri.....	58
3.1.2. FT-IR analizleri	59
3.1.3. TGA-DTA analizleri.....	60
3.1.4. SEM-EDS analizleri	62
3.1.5. XRD analizleri	64
3.2. Aljinat ile Enkapsüle Edilen Biyokompozit Malzemenin Nd ³⁺ İyonlarının Gideriminde Kullanımı için Uygun Model Seçimi	64
3.3. Kitosan ile Enkapsüle Edilen Biyokompozit Malzemenin Nd ³⁺ Gideriminde Kullanımı için Uygun Model Seçimi.....	74
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	87
5. KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Metal ositlerin yanma senteziyle eldesi	2
Şekil 1.2. Nanoboyut ölççeği	3
Şekil 1.3. Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	6
Şekil 1.4. Tekstil alanında nanoteknolojinin uygulamaları.....	9
Şekil 1.5. Nanopartiküllerin çeşitliliği ve özellikleri	10
Şekil 1.6. Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlarının gösterimi.....	12
Şekil 1.7. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi.....	14
Şekil 1.8. Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi	15
Şekil 1.9. Partiküllerin büyümesinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.10. Sol-jel prosesi ve sentezlenebilecek malzemeler	17
Şekil 1.11. Sol-jel yöntemi ile parçacık üretim aşamalarının şekilsel gösterimi	17
Şekil 1.12. Alev sentezi sisteminin şeması.....	18
Şekil 1.13. Nanoparçacık üretiminin alev sentez prosesi.....	19
Şekil 1.14. Hidrotermal sentez kabının şematik gösterimi.....	20
Şekil 1.15. Hacimsel yanma modu.....	24
Şekil 1.16. Tabakalı ilerleyen yanma prosesi.....	24
Şekil 1.17. Fe ₃ O ₄ nanopartiküller a) Serbest halde b) Magnet yaklaştırıldığında.....	29
Şekil 1.18. Nano boyutta Fe ₃ O ₄ ve Fe ₃ O ₄ 'ün kristal yapısı.	30
Şekil 1.19. SEM yönteminin çalışma prensibi	32
Şekil 1.20. Geçirimli mikroskop	33
Şekil 1.21. Atomik kuvvet mikroskopunun çalışma prensibi.....	33
Şekil 1.22. Negatif yüklü bir partikül ile yığın arasındaki iyon dağılımının şematik gösterimi	37
Şekil 1.23. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi	39
Şekil 1.24. Selüloz, kitin, kitosanın kimyasal yapıları	41
Şekil 1.25. Sodyum aljinatın kimyasal yapısı	45
Şekil 2.1. Kompozit malzemenin tekrar kullanım performansı	57
Şekil 3.1. Fe ₃ O ₄ nanopartiküllerin oluşumuna dair UV-GB spektrofotometresi görüntüsü	58
Şekil 3.2. Aljinat-Fe ₃ O ₄ ve Nd ³⁺ iyonları yüklü aljinat-Fe ₃ O ₄ FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 3.3. Kitosan-Fe ₃ O ₄ ve Nd ³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe ₃ O ₄ FT-IR spektrumu	60
Şekil 3.4. Aljinat-Fe ₃ O ₄ ve Nd ³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe ₃ O ₄ sıcaklığa bağlı kütle kaybı	61
Şekil 3.5. Kitosan-Fe ₃ O ₄ ve Nd ³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe ₃ O ₄ sıcaklığa bağlı kütle kaybı	62
Şekil 3.6. a) Kitosan-Fe ₃ O ₄ ve b) Nd ³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe ₃ O ₄ SEM görüntüsü.....	63
Şekil 3.7. a) Kitosan-Fe ₃ O ₄ ve b) Nd ³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe ₃ O ₄ EDS görüntüsü.....	63
Şekil 3.8 a) Kitosan-Fe ₃ O ₄ ve b) Nd ³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe ₃ O ₄ XRD diyagramı	64
Şekil 3.9. Tahminlenen ve elde edilen gerçek değerlerin örtüşme oranı	68
Şekil 3.10. pH-akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği.....	69
Şekil 3.11. Başlangıç derişimi-akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği.....	70
Şekil 3.12. Başlangıç derişimi-akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği.....	72
Şekil 3.13. Teşhis grafikleri: Optimum koşullarda Nd ³⁺ iyonlarının gideriminde için güç dönüşüm ve düzensizlik grafiği	73
Şekil 3.14. Optimum koşullarda Nd ³⁺ iyonlarının giderimi için arzulanabilirlik grafiği....	74
Şekil 3.15. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı	77
Şekil 3.16. pH-akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği.....	78

Şekil 3.17. pH-başlangıç derişimi arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	79
Şekil 3.18. Akış hızı-başlangıç derişimi arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği	80
Şekil 3.19. Teşhis grafikleri: Optimum koşullarda Nd^{3+} iyonlarının gideriminde için düzensizlik ve güç dönüşümü grafiği	83
Şekil 3.20. Nd^{3+} iyonlarının uzaklaştırılması için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi.....	86



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Yukarıdan aşağı “Top Down” ve aşağıdan yukarı “Bottom Up” yaklaşımlarının avantajları ve dezavantajları	13
Tablo 1.2. Solüsyon hazırlamada en sık kullanılan bileşenler.....	21
Tablo 1.3. Çözeltide yanma ile hazırlanabilen çeşitli oksitler.....	22
Tablo 1.4. Zeta potansiyeli ölçüm yöntemleri	38
Tablo 1.5. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri	42
Tablo 1.6. Endüstride kitosanın kullanımı bazı ve uygulamaları.....	44
Tablo 1.7. NTE'lerin sınıflandırılması	48
Tablo 2.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları.....	51
Tablo 2.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.....	52
Tablo 2.3. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri	56
Tablo 3.1. Aljinat ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için ideal model seçimi. .	65
Tablo 3.2. Aljinat ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için uyumsuzluk testi	65
Tablo 3.3. Yanıt yüzey kuadratik model ANOVA sonuçları.	66
Tablo 3.4. Kuadratik modelin istatistiki özeti.....	67
Tablo 3.5. Kitosan ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için ideal model seçimi. .	74
Tablo 3.6. Kitosan ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için uyumsuzluk testi	75
Tablo 3.7. Kitosan kaplı malzemenin yanıt yüzey kuadratik model ANOVA sonuçları. ..	75
Tablo 3.8. Kuadratik modelin istatistiki özeti.....	76
Tablo 3.9. Kuadratik modelin Nd ³⁺ iyonlarının gideriminde alt-üst sınırları ve önem derecesi.	84
Tablo 3.10. Olası çözüm önerileri	85
Tablo 3.11. Kuadratik modeli %95 güven aralığında onay raporu.....	86
Tablo 3.12. Kuadratik modelden elde edilen katsayılar	86

KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AGY	: Asal gaz yoğunlaştırma
DLS	: Dinamik ışık saçılımı tekniği
FTIR	: Fourier transform infrared
N₂	: Azot
O	: Oksijen
Pb	: Kurşun
pH	: Asitlik derecesi
PbTiO₃	: Kurşun titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SHS	: Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XRD	: X ışını kırınımı
Z	: Zeta potansiyeli

ÖZET

Bu tez çalışmasında aljinat ve kitosan kaplı manyetik demir oksit (Fe_3O_4) nanopartiküllerin (aljinat- Fe_3O_4 , kitosan- Fe_3O_4), biyosentez tekniği ile sentezlendi. Sentezlenen aljinat- Fe_3O_4 ve kitosan- Fe_3O_4 hibrit biyonanokompozitlere sabit bir kolon içerisinde Nd^{3+} 'nin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yanıt yüzey metodolojisi (YYM) ile kombine edilmiş bir merkezi kompozit tasarım yaklaşımı (MKT) kullanılarak ve kontrollü desorpsiyonu incelendi. Aljinat- Fe_3O_4 ve kitosan- Fe_3O_4 nanokompozitlerin karakterizasyonu UV-GB, FT-IR, TGA-DTA, XRD ve SEM-EDS kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen ve karakterize edilen söz konusu biyokompozite malzemelere, Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu, çözelti pH'ı, çözeltinin kolondan akış hızı ve başlangıç Nd^{3+} iyonları konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelendi. Nd^{3+} 'nin hem aljinat- Fe_3O_4 hem de kitosan- Fe_3O_4 hibrit biyo-nanokompozit üzerine adsorpsiyonu sabit yataklı bir kolon sistemi kullanılarak optimum koşullar pH 5.4, çözeltinin kolondan akış hızı 4.0 mL dk^{-1} ve Nd^{3+} iyonları başlangıç konsantrasyonunun 120 mg L^{-1} olarak belirlendi. Aljinat- Fe_3O_4 ve kitosan- Fe_3O_4 biyo-nanokompozitlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği sırasıyla 125.01 mg g^{-1} , %99.8; 99.99 mg g^{-1} , % 99.8 olarak hesaplandı. Deneysel parametrelerin optimizasyonu MKT yaklaşımı ile gerçekleştirildi ve önerilen kuadratik modelden hem aljinat- Fe_3O_4 hem de kitosan- Fe_3O_4 Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu için birer matematiksel model elde edilerek sunuldu. Varyans analizi sonuçları sentezlenen her iki kompozit malzemenin Nd^{3+} iyonlarının gideriminde kullanılmasındaki belirleme katsayılarının yüksek olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Biyosentez, hibrit biyonanokompozit malzeme, karakterizasyon, adsorpsiyon, optimizasyon, kuadratik model, sabit yataklı kolon

ABSTRACT

Synthesizing of Hybrid Bionanocomposite Materials and Modeling of Its Use for Neodymium Removal from Aqueous Solutions

In this thesis study, alginate and chitosan coated magnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles (alginate- Fe_3O_4 , chitosan- Fe_3O_4) were synthesized by biosynthesis technique. Adsorption and desorption of Nd^{3+} into synthesized alginate- Fe_3O_4 and chitosan- Fe_3O_4 hybrid bio-nanocomposites in a fixed column was investigated using a central composite design approach (CCD) combined with response surface methodology (RSM) and its controlled desorption. The characterization of alginate- Fe_3O_4 and chitosan- Fe_3O_4 nanocomposites was performed using UV-Vis, FT-IR, TGA-DTA, XRD and SEM-EDS. The adsorption of Nd^{3+} ions to the synthesized and characterized biocomposite materials was investigated as a function of solution pH, solution flow rate from the column and initial Nd^{3+} ions concentration. Adsorption of Nd^{3+} on both alginate- Fe_3O_4 and chitosan- Fe_3O_4 hybrid bio-nanocomposite was determined using a fixed bed column system at optimum conditions pH 5.4, the flow rate of the solution through the column was 4.0 mL min^{-1} , and the initial concentration of Nd^{3+} ions was 120 mg L^{-1} . The maximum adsorption capacity and efficiency of alginate- Fe_3O_4 and chitosan- Fe_3O_4 bio-nanocomposites were 125.01 mg g^{-1} , 99.8%; 99.99 mg g^{-1} was calculated as 99.8%. The optimization of the experimental parameters was carried out with the CCD approach, and a mathematical model for the adsorption of both alginate- Fe_3O_4 and chitosan- Fe_3O_4 Nd^{3+} ions was obtained from the proposed quadratic model and presented. The analysis of variance results showed that the determination coefficients of both synthesized composite materials were high when used in the removal of Nd^{3+} ions.

Key words: Biosynthesis, hybrid bionanocomposite material, characterization, adsorption, optimization, quadratic model, fixed bed column

1. GİRİŞ

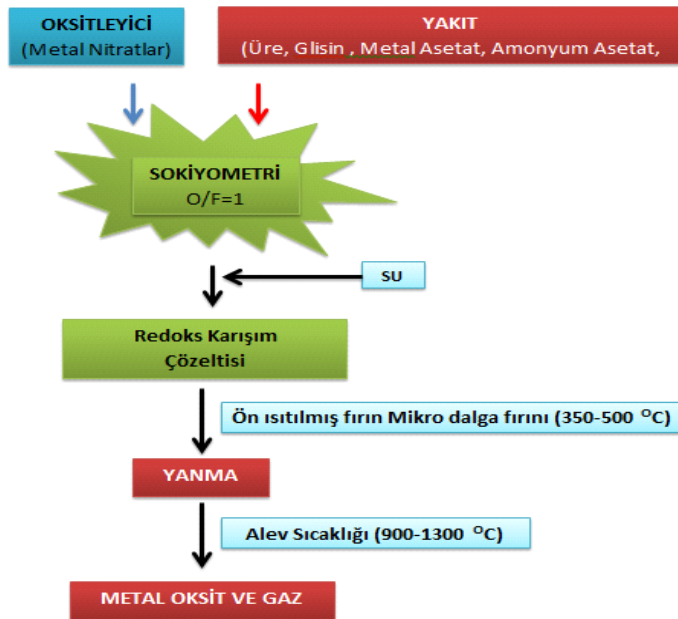
Düşük aglomerasyon, küçük partikül büyüklüğü, dar boyut dağılımı ve yüksek dağılım özelliklerinden dolayı nanopartiküllerin kullanım alanları oldukça geniştir. Son on yılda önemli bir ivme kazanarak nanoboyutlu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar farklı teknolojik alanlarda uygulanabilir olduğu ispatlanmıştır (Gürmen ve ark., 2008; Widiarti ve ark., 2017).

Nanoboyuttaki malzemeler nanopartiküller, nanoteller, nanotüpler, nanokristaller, nano filmler veya nanoçubuklar isimleriyle farklı sınıflandırılabilir. Nanoboyuttaki malzemeler kırılma indislerinin yüksek olması, hidrofilik özelliği, toksik olmaması, UV emiciliği ve görünür ışık için mükemmel şeffaflığı iyi stabiliteleri nedeniyle önemli yere sahiptirler (Gürmen ve ark., 2008).

Teknolojik birçok ürünün hazırlamasına olanak sağlayan nanopartikül sentezi vasıtasıyla elde edilen bu yapılar gösterdikleri üstün nitelikleri nedeniyle yüksek aktiviteye sahip katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süper iletkenler, yüzey aktif maddeler, aşınmaya karşı katkı maddeleri, özel teşhis aletleri ve ilaç taşıyıcı gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca nanoteknoloji ile malzemelerin nanoboyut seviyesinde kontrolü nanotaşıyıcılar, sensörler, yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri ve nanomakinalar gibi kendine has görevlere sahip aygıtların küçülmesine olanak sağlamıştır. Nanoteknoloji alanında birçok gelişme nanopartiküllerin üretilmesiyle nanoyapılı malzemelerin ve ilişkili cihazların tasarlanması, üretimi ve işlevsel olarak kullanımını daha yaygın hale getirmiştir (Gürmen ve ark., 2008). CuO ve ZnO nano partikülleri önemli nano partiküller arasında yer almaktadır. Diğer nanopartikül malzemelerle ZnO ve CuO nanopartikülleri karşılaştırıldığında, ZnO ve CuO yüksek maliyete sahip olmamaları, yüksek sıcaklıkta çalışabilmeleri ve içeriklerinde toksik madde bulundurmamaları sebebiyle birçok araştırmada yaygın kullanım imkânı bulmuştur. Bu özelliklerinden dolayı ZnO ve CuO nano parçacıkların sentezlenmesine yönelik çalışmalara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Duman ve Özkal, 2019).

Nanopartiküller; termal ayrışma, termoliz, termal buhar taşınması, yoğunlaştırma kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, sprey pirolizi, ve hidrotermal gibi farklı fiziksel veya kimyasal yöntemlerle elde edilir. Nano boyuttaki ZnO ve CuO partikülleri ve diğer nanopartiküller de bu yöntemlerle elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerden nanopartikül hazırlama işinde; prosedürler karmaşık, ekipmanlar sofistike ve deneysel koşullar zorlu olma

niteliğine sahiptir. Bu sebeple düşük maliyetle uygulanabilir sentez ve tekniklere ihtiyaç vardır. Yanma sentezi umut verici bir yöntem olarak nano kristallerin hazırlanmasında uygun bir teknik olarak ortaya çıkmıştır (Reddy ve ark., 2011). Seramik, intermetalik, kompozit ve fonksiyonel malzemelerin üretiminde kullanılan yanma sentezi istemli bir olaydır. Bir yanma sentezi türü olan çözelti ortamında yanma sentezi, basit ve kolay bir yöntem olup birçok nano boyutlu malzemenin üretimine olanak sağlar. Bu yöntemi kullanarak, yakıt pilleri ve biyoteknoloji gibi birçok ileri uygulama için malzeme sentezi yapılabilmekte ve ayrıca katalizör olarak kullanılmaktadır. Çözelti ortamında yanma senteziyle metal oksit tozları elde etmek için metal nitratlar oksitleyici olarak ve yakıt olarak da glisin, üre vb. malzemeler homojen olarak karıştırılmaktadır. Daha sonra tepkimeyi başlatmak için çözelti karışımının nispeten belli bir sıcaklığa getirilmesiyle yanma reaksiyonu çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir (Sönmez, 2019).

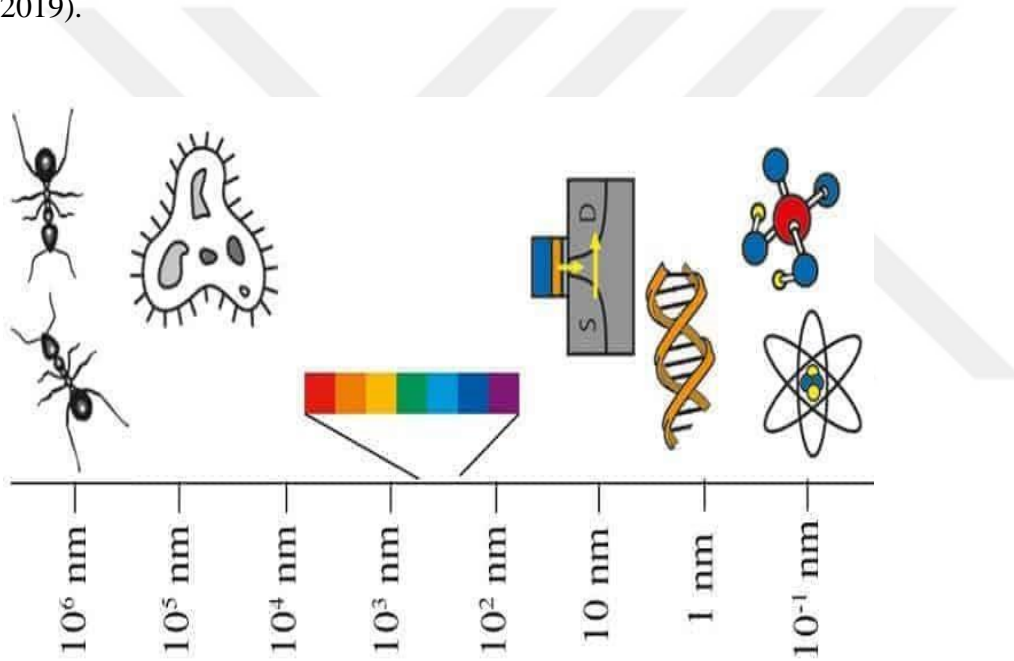


Şekil 1.1. Metal oksitlerin yanma senteziyle eldesi (Sönmez, 2019)

Metal oksitlerin sentezi için genel akım şeması Şekil 1.1’de sunulmuştur (Sönmez, 2019). Bu çalışmada, etkili yanma yöntemiyle CuO ve ZnO nanopartiküllerin üretimleri gerçekleştirilerek, faz analizleri ve ayrıntılı mikro yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca antibakteriyel ve optik özellikleri incelenerek, değerlendirmeler yapılmıştır.

1.1. Nanoteknoloji

Nano kelimesi Yunancada nanos, Latince nanus kelimelerinden türeyerek günümüze gelmiş ve küçük yaşlı adam veya cüce anlamına gelir (Vardar ve ark., 2018). Bir bilimsel ölçü birimi olan nano herhangi bir fiziksel objenin milyarda biridir ve 1 nanometre ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$) metrenin milyarda birini ifade eder (Çağlar, 2017). Nanometre kavramını bilinen nesnelere kıyaslandığında, DNA sarmalının bir nanometre kabul edildiği varsayıldığında karınca yaklaşık bunun bir milyon büyüklüğüne denk gelir. Çift sarmal yapıdaki DNA yaklaşık 1 nm genişliğindedir. Tek hücreli canlılar DNA sarmalının 10^5 katıdır. Şekil 1.2’de nanometre ölçeklendirmeleri ile ilgili örnekler verilmektedir (URL-1, 2019).



Şekil 1.2. Nanoboyut ölçeği (URL-1, 2019)

Bilimsel çalışmalar nanoteknolojiyi getirdiği bu durumu kullanarak malzeme ebatı 1 ile 100 nm aralığındaki maddelerin şeklini ve boyutlarını inceleyip maddenin düzenini, sentezini ve karakterizasyonuna imkân sağlar. Ayrıca daha üstün özellikli malzemelerin sentezini amaçlar (Ramsden, 2011).

Nanoteknoloji tanımlarında belirtilen koşullar aşağıda detaylandırılmıştır (Baykara, 2016);

- ✓ Nanoteknolojinin uygulamalarında nanoölçekteki malzemelerin üretimi için geliştirilen tekniklerle üstün ve farklı özellikte yapıların oluşması sağlanmalıdır.
- ✓ Kontrollerin atomik veya moleküler düzeyde yapılabilmesi söz konusu olmalıdır.
- ✓ Araştırma geliştirme çalışmaları 1-100 nm boyutunda yapılmalıdır ki alan veya konu nanoteknolojinin kapsamında yer alsın.

Nanoteknolojiyi diğer teknolojilerden ayıran ve öne çıkaran özelliklerin başında “atomik düzeyde hassasiyettir” gelir. Atomik veya moleküler düzeyde tasarlanmış mükemmel yakın “kusursuzluk” içeren uygulamalar nanoteknolojiye olan beklentilerin artmasına yol açmıştır. Kuantum mekaniği, atom ve molekülden başlayarak inşa ettiğimiz nanoyapılarda klasik fizik kuramının yerine geçerli olmuştur (Baykara, 2016).

Nanoteknolojik yöntemlerle elde edilen nanomalzemeler öne çıkan iki özelliklerinden dolayı diğer malzemelerden farklılık gösterirler. Bunlardan birincisi artırılmış yüzey alanı, diğeri ise kuantum mekaniğidir. Bu özellikler makro düzeydeki malzemelere göre daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı yarattığı için malzemelerin boyutu nano ölçeğe yaklaşır (Telçeken ve Bükülmez, 2016).

Maddenin bazı özellikleri artırılmış yüzey alanı ile değişir ve yeni özellikler kazanır. Aşağıdaki örnekler verilebilir (Şahan, 2011):

- Magnetik özellik nano malzemelerde artan yüzey/hacim oranından dolayı değişmektedir. Bu durum depolama sistemlerinde kullanışlı bir özellik kazandırmaktadır (Şahan, 2011).
- Yüzey alanının artması nano malzemenin katalitik özellik göstermesini sağlamaktadır (Şahan, 2011).

1.1.1. Nanoteknolojinin tarihsel gelişimi

"Nanometre" terimi partikül boyutlarının ayırt edilme ihtiyacı doğrultusunda 1925 yılında Nobel ödüllü kimyacı Richard Zsigmondy'nin çalışmalarıyla birlikte sunulmuştur. Richard Zsigmondy altın kolloidleri gibi parçacıkları mikroskop ile gözlemlemiş ve ilk kez boyutlarını ölçmüştür (Hulla ve ark., 2015).

“Dipte Bol Oda Var” dersi, 29 Aralık 1959 tarihinde, modern nanoteknoloji ve fizik alanında yaptığı çalışmalarla 1965 yılında Nobel ödülü almaya layık görülen Amerikalı fizikçi Richard Feynman tarafından Amerikan Fiziksel Toplum toplantısında verilmiştir (Sharon, 2019). Bu derste Feynman atom ve moleküllerin yönlendirilebilmesinin mümkün

olacağını belirtmesine karşın nanoteknolojiden hiç bahsetmemiştir (Fanfair ve ark.,2007). Feynman'ın modern nanoteknolojinin babası olarak anılmasının en büyük nedeni nanoteknoloji alanında sunduğu bu çok değerli hipotezlerin gerçekliğinin kanıtlanmış olmasıdır (Hulla ve ark., 2015). 1974 yılında "Nanoteknoloji, temelde, malzemelerin bir atom veya bir molekül tarafından birleştirilmesi, ayrılması ve deformasyonunun işlenmesidir" tanımını yapan Tokyo Bilim Üniversitesinde profesör olarak görev yapan Norio Taniguchi "Nanoteknoloji" terimini kullanmıştır (Nimesh, 2013). Çok yüksek hassasiyet ve ince boyutlar ile çalışabilmek için en uygun teknolojinin nanoteknoloji olduğunu, 1 nanometre (nm) uzunluğa sahip hassasiyet ve inceliğin elde edilmesinin mümkün olduğundan makalesinde bahsetmiştir. Bunlara ek olarak Taniguchi, malzemelerin mikroskop karşısındaki davranışlarını inceleyerek malzeme işleme alanında "nanoteknoloji" kavramını tartışma konusu haline getirmiştir (Kamacı, 2019).

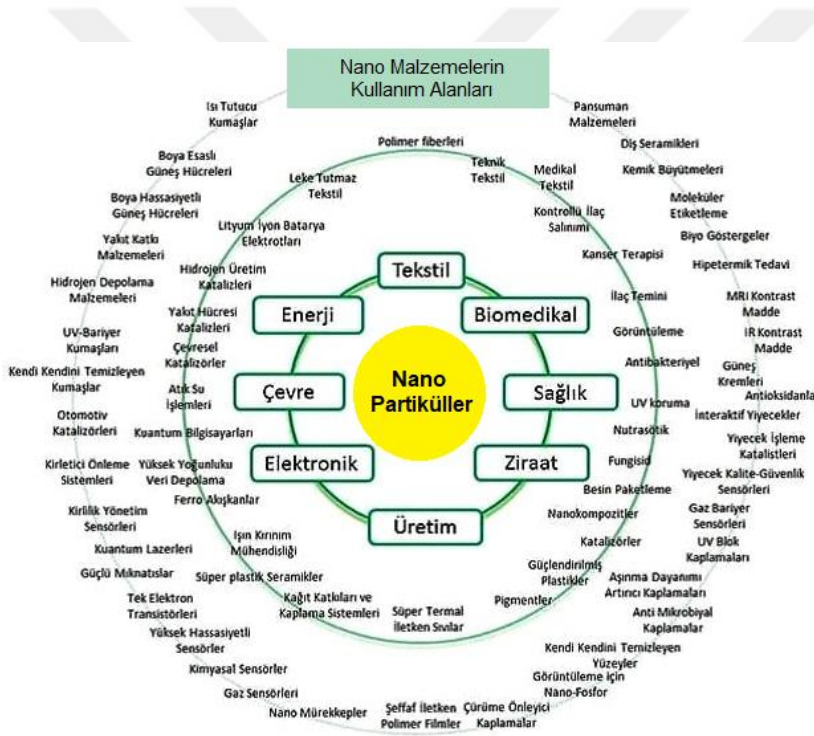
Nanoteknolojinin kurucu babası olarak tanınan Mühendis Eric Drexler, moleküler nanoteknoloji fikrinin ilerlemesine öncülük etmiş, bu konuda detaylı araştırmalar yapmıştır. Bu araştırmaları sonucunda 1986 yılında "Motorların Yaratılışı: Nanoteknolojinin Yaklaşan Çağı" kitabını yayınlamıştır. 1991 yılında MIT doktora tezini savunan Drexler moleküler nanoteknoloji, nano sistemler: Moleküler makine, imalat ve hesaplama ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Moleküler nanoteknoloji alanını kuran yaptığı çalışmalarla birçok bilim insanına öncülük eden Drexler, mühendislerin ve fizikçilerin, sistemleri makro seviyelerden, moleküler seviyeye indirmelerinde onlara ilham veren en önemli kişilerden biri olmuştur (Bhagyaraj ve Oluwafemi, 2018).

1980'li yıllarda atomik kuvvet mikroskobu IBM Zürih bilim insanları tarafından üretilmiştir. Bu mikroskop, bilim insanlarının daha önceden görülmeyen atom seviyesinde çalışmalar yapmasına olanak sağlamıştır. Yapılan çalışmalarla birlikte nano ölçekli materyallerin özellikleri ve yapıları hakkında daha net bilgiler elde edilmiştir (Kamacı, 2019). 1996 yılında Teksas Rice Üniversitesi fizik, kimya buckytube astronomi profesörü Richard Smalleybuckminsterfulleren keşfi ile Nobel ödülü almaya layık görülmüştür. Smalley görevi süresince karbon C60, C70 gibi fullerenler üzerinde yaptığı çalışmalarla büyük ilgi toplamıştır. Polimer buckytubesin popülerleşmesini sağlayan Smalley, uzun fullerenler üzerinde yaptığı araştırma ve çalışmalarla polimer buckytubesini, polipropilen, naylon ve kevlar'dan sonra yeni yüksek teknoloji ürünü olarak tanıttı. O dönemlerde bilinen iletken polimerlerle kıyaslandığı zaman, buckytubesin daha iletken olduğu ve elektron

akışının olduğu her teknolojiye kullanılabileceği kanıtlandı (Bhagyaraj ve Oluwafemi, 2018).

1.1.2. Nanoteknoloji uygulama alanları

Birçok uygulama alanında nanoteknolojiyle üretilen üstün özelliklere sahip nano materyaller kullanılmaktadır. Uygulama alanları; tıp, savunma, bilişim ve iletişim, elektronik, inşaat sanayileri, biyoteknoloji, çevre, makine, tekstil vb.'dir. Nanoteknoloji kullanılarak üretilen malzemelerin kullanım alanları Şekil 1.3'te verilmektedir (Kamacı, 2019).



Şekil 1.3. Nanoteknolojinin kullanım alanları (Kamacı, 2019)

1.1.2.1. Elektronik alanındaki nanoteknolojik uygulamalar

Nanoteknolojinin elektronik ve bilgisayar alandaki gelişmelere, büyük ölçüde katkısı olmuştur. Nanoteknoloji ile transistörlerin boyutları çok daha küçük hale gelmiştir. Üretilen transistörlerin boyutu günümüzde 1 nm'ye kadar küçülmüşken 20 yy. üretilen bu aygıtların boyutu 130 ile 250 nanometre arasındaydı. Küçük bir çipte bilgisayar belleğinin

tamamını daha hızlı ve depolanabilecek daha küçük ve daha iyi transistörler üretilebilmektedir. Ultra yüksek çözünürlüğe sahip televizyonlar ve ekranlar kuantum noktaları yöntemiyle üretilmiş ve daha fazla enerji tasarrufu sağlamıştır. Kurşun bazlı lehimler yerine elektronik parçaları birleştirmek için montaj işlemlerinde daha ucuz ve çok daha güvenilir nanopartikül süspansiyonları kullanılmaktadır (Kamacı, 2019).

1.1.2.2. Sağlık alanındaki nanoteknolojik uygulamalar

Nanoteknoloji, tıpta hastalığın teşhisi, tedavisi ve önlenmesi için çözümler üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Görüntüleme ve tanılama nanoteknolojiyle üretilen araçlar sayesinde erken tanı, kişiye özel tedavi seçenekleriyle başarı oranı yüksek tedavilerin ortaya çıkmasına olanak verir. Sağlıklı dokuya zarar vermeden, kanser hastalarının tedavisinde nanoteknoloji ile kanser hücrelerine dorudan kullanılacak akıllı ilaçlar veya nanopartikül kapsüllerin üretilmesiyle ilgili çalışmalar yapılarak yüksek oranda kemoterapinin toksik etkilerini azaltmayı hedeflemişlerdir (Kamacı, 2019).

1.1.2.3. Enerji alanındaki nanoteknolojik uygulamalar

Yükselen enerji ihtiyacını karşılamak için, sağladığı alternatif enerji seçenekleri nanoteknolojiyle, büyük ölçüde enerji tüketimini ve çevre üzerindeki zararlı etkileri azaltmak için temiz yenilenebilir ve uygun fiyatlı enerji kaynaklarının geliştirilmesi amaçlamıştır. Bu doğrultuda hedeflerin sağladığı avantajlar şunlardır:

- Yüksek güç yoğunluğuna sahip, verimi yüksek daha hızlı çalışan birtakım piller geliştirilmektedir.

- Yel değirmenlerinin üretmesi gereken elektrik miktarı; yel değirmeninin kanatlarında karbon nanotüpleri ihtiva eden bir epoksi kullanılarak daha güçlü, daha uzun ve daha hafif özellikler kazandırılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı yel değirmenlerinin üretmesi gereken elektrik miktarı arttırılmıştır.

- Diğer güneş pillerine göre nanoteknolojiyle üretilen pillerde maliyet daha düşüktür.

- Nanoteknoloji sayesinde katalizör olarak, yakıt hücrelerinde kullanılan maddelerin ürün maliyeti düşürülmüştür. Hidrojen iyonları, metanol gibi yakıttan katalizör kullanılarak üretilir ve katalizörler hidrojen iyonlarını diğer gazlardan ayırmak için kullanılan membranların verimliliğini yakıt hücrelerinde artırmak amacıyla kullanılmaktadır.

- Su arıtımında, çeşitli aletlerinin dezenfekte edilmesi amacıyla “Güneş buhar cihazı” tasarlanmıştır. Bu uygulamada yapılan çalışmalarda güneş ışığından buhar üretilir ve nano parçacıklara yoğunlaşan güneş ışığının buhar üretebileceği yüksek enerji verimliliği ile kanıtlanmıştır (Kamacı, 2019).

1.1.2.4. Savunma alanında nanoteknolojik uygulamalar

Askeri teçhizatın ağırlığı hareket alanını kısıtladığından daha hafif teçhizatın üretilmesi ihtiyaç haline gelmiştir. Nanoteknoloji ile üretilen askeri cihazlar çok daha küçük ve hafif olduğundan, askerlerin hareket kabiliyetini arttırıp daha korunaklı olmalarını sağlamaktadır. Nanoteknolojinin savunma sanayisinde kullanılması, savaş alanına hızlı ulaşabilecek ve öngörülme koşullarda anlık kendi kendine yetebilme özelliğine sahip birlikler oluşturmayı mümkün kılmaktadır.

Nanoteknolojinin askeri alandaki kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz (Czerwińska, 2014):

- Karbon nanotüp kullanılarak askeri alanda navigasyon, iletişim veya elektronik cihazlarda daha hafif ve daha küçük olması sağlanmıştır (Czerwińska, 2014).

- Herhangi bir kimyasal ve biyolojik tehdidi tespit edebilecek ve önlenmesini sağlayabilecek flüoresan algılama teknolojisi, kimyasal savaş ajanları, kimyasal toksin deaktivasyon için nanoparçacık düzenekleri kullanılmıştır. Bununla birlikte optik algılama için kızılötesi algılama sistemleri, mikropları izole eden antimikrobiyal kumaşlar kullanılmaktadır (Altmann, 2004).

- Çarpan merminin etkisini kumaş malzemesinde kullanılan gergin elyaf ile enerjiyi emen ve bu sayede sert elyaf yükün malzeme boyunca geniş bir alana yayılmasını sağlayan çelikten 117 kat daha güçlü ve kurşun geçirmez karbon nanotüpten imal edilmiş vücut zırhları üretilmiştir. Bu zırhların daha çok sağlam ve dayanıklı olmaları için dokuma veya üst üste konmuş polimerik lifler kullanılmıştır (Kamacı, 2019).

1.1.2.5. Tekstil alanında nanoteknolojik uygulamalar

Nano boyutlarda yeni tekstil malzemeleri üretebilmek için nanoteknoloji ve tekstil ürünlerinin performanslarını geliştirmek yeterlidir. Nanoteknolojilerin tekstilde kullanılmasının başlıca sebepleri arasında düşük kimyasal kullanımı, düşük enerji

maliyetleri, mukavemet ve hava geçirgenliği sayılabilir. Şekil 1.4'te nanoteknolojinin tekstildeki kullanımı özetlenmiştir. Nanoteknolojinin kullanılmasıyla antimikrobiyal, alev geciktirici, UV ışınlarını engelleyen, antistatik, kırışıklığa dayanıklı kendi kendini temizleyen, su ve yağ itici tekstil ürünleri geliştirilmiştir (Celep ve Koç, 2007).



Şekil 1.4. Tekstil alanında nanoteknolojinin uygulamaları (Kamacı, 2019)

1.2. Nanopartikül

Boyutları 1 ile 100 nm arasında olan en az bir boyutlu partikül olarak tanımlanan yapılar için “nanopartikül” terimi kullanılmaktadır. Metal oksitler, silikatlar, organikler, oksit olmayan seramikler, karbon ve biyomeloküller, polimerler en yaygın nanopartiküllerdir ve farklı kimyasal özellikteki malzemelerden üretilebilir. Bu nanopartiküller, top, tüp, silindir şeklinde olabilir. Nano parçacıkların önemli aktif bilim alanı haline gelmesinin nedenlerini başta partiküllerin bulunduğu ortam olmak üzere şu şekilde sıralayabiliriz: farklı kimyasal çeşitlilik, partiküllerin dağılımı, şekilleri ve morfolojileri, yüzey modifikasyonunun çeşitliliğidir. Şekil 1.5'te nanopartiküllerin çeşitliliği ve sahip olabileceği özellikler verilmiştir (Nagarajan, 2008).



Şekil 1.5. Nanopartiküllerin çeşitliliği ve özellikleri (Nagarajan, 2008)

Teknolojilerin gelişme göstermesi ve yeni sentez yöntemleri nanoteknoloji üretiminde etkili olmuştur. Nanoteknoloji alanındaki gelişmelerin hızlı artış göstermesinin nedeni üstün özellik ve niteliklerin farklı endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılabilir olması yatmaktadır. Nanopartiküllerin senteziyle malzeme bilimi, biyomedikal, elektronik, biyotıp, ilaç sanayi gibi uygulama alanlarında önemli gelişmeler meydana gelmiştir (Baykara, 2016).

1.2.1. Nanopartiküllerin özellikleri

Makro boyuttaki malzemelere göre, nano boyuttaki malzemeler çok farklı kimyasal özellikler gösterirler. Ayırt edici özelliklerden erime noktası ve dielektrik sabiti gibi özellikler nano boyuta inildiğinde değişebilir. Temel özellikler de bu durumdan etkilenir. Parçacık boyutunun değişmesiyle morfolojik, yapısal, elektromanyetik, mekanik, optik ve termal özelliklerde değişir. Bu durum boyut etkisi olarak adlandırılır (Loos, 2015).

Morfolojik ve yapısal özellikler; yüksek özgül yüzey alanı reaktivitelerini ve çözünürlüğü nanopartikül boyutunda etkiler. Sinterleme işlemine maruz bırakıldığında, tanecikler ısı işlem görürler ve nano partiküllerin aralarında ısı ve kütle transferleri için yeni iç ve yüzey özelliklerinin belirlenmesine önemli katkı verir. Bu durum nano boyutlarda kristal yapıyı değiştirebilir (Loos, 2015).

Termal özellikleri; nano boyuta getirilen bir parçacıkta termal özellik yüzeydeki atomları etkiler ve erime noktasını aynı malzemede büyük oranda azaltır. Çünkü düşük sıcaklıklarda nano ölçekte atomların hareket etme kabiliyetleri ortaya çıkar (Loos, 2015).

Nanopartiküllerin elektronik bazı cihazların üretiminde kullanılabilmesine elektromanyetik özellikleri olanak sağlar. Partikül büyüklüğü ve elektriksel özellikleri nanopartiküllerin ürün kalitesinin artırılmasında önemli bir etkidir.

Yapılan araştırmalar $PbTiO_3$ 7 nm'den, Ba-Pb-Ti bileşikler ise 317 nm'ye kadar değişen boyutlara sahip olabildiğini göstermektedir. $PbTiO_3$ 'ün partikül büyüklüğü 20-30 nm altına düşürüldüğünde ferroelektrik malzemelerden paramanyetik özellik gösterdiği rapor edilmiştir (Yokoyama, 2018).

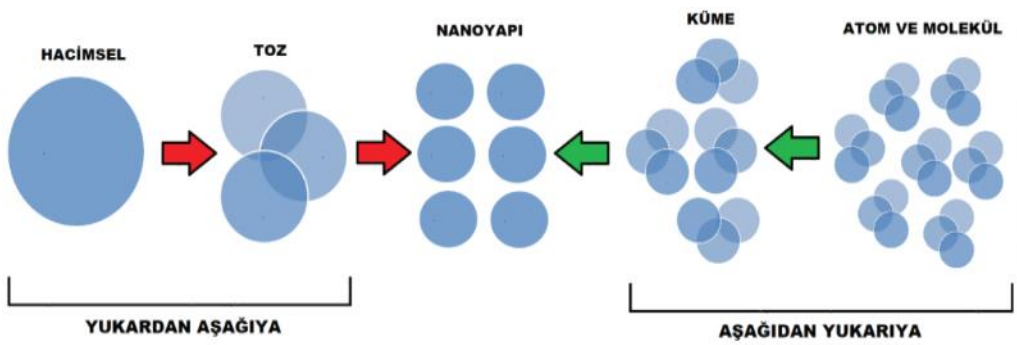
Nanoparçacıkların farklı optik özellikleri vardır. Örneğin; altın nano parçacıkları kırmızı renkte olmasına rağmen altın sarı renktedir. Bu durum, genellikle ortak elektron katmanının kalınlığını sınırlayacak kadar küçük oldukları için metallerin nano partiküllerde kuantum etkisinden kaynaklanmaktadır (Strambeanu ve ark., 2014). Işığın absorpsiyonu büyük ölçekteki malzeme boyutu, nano ölçüye getirildiğinde partiküllerin dalga boyunda farklılıklar görülür. Ayrıca bu durum partiküllerin çapına ve malzemenin türüne göre farklılık göstermektedir. Örnek olarak; 45 nm çapındaki parçacıklarda ışık absorpsiyonun en fazla dalga boyu 575 nm iken bu değer 15 nm çapında altın parçacıklarının dalga boyu 525 nm olarak değişmektedir.

Mekanik özellikleri; mekanik mukavemetin kristal yapıdaki malzemelerde yüksek olması malzeme boyutu ile alakalıdır. Boyut azaldıkça malzemenin sertliği artar. Nano boyuta indirgenmiş metal ve seramiklerde bu durum gerçekleşir. Boyutu birkaç yüz nm'den az olduğunda seramik malzemelerde erime noktasının arttığı ve bu durumun seramik malzemelerin metaller gibi işlenmesine olanak tanıdığı rapor edilmiştir (Loos, 2015; Yokoyama, 2018).

1.2.2. Nanopartiküllerin sentezlenmesi

Nanopartikül sentezi, aşağıdan-yukarıya (bottom-up) ve yukarıdan-aşağıya (top-down) olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Saribel, 2017).

Atom-atom veya molekül-molekül en küçük yapıtaşlarını üst üste koyarak, aşağıdan-yukarıya (bottom-up) sentez yönteminde oluşturulan kümelerle nanopartikül elde edilir. “Aşağıdan-yukarıya” sentezinde kimyasal prosesler uygulanır. Önce istenilen özellikler belirlenerek nanopartiküllerin sentezi için uygun olan proses seçilir. Fizikokimyasal kurallar, aşağıdan-yukarıya dayalı proseslerde atom veya molekülün kendi kendine düzenlenmesinde geçerlidir. Çok iyi kontrol edilmiş boyut morfoloji ve boyut dağılımına sahip nanopartiküller bu yaklaşım ile elde edilebilir. Eğer sentez yöntemi büyük boyutlardan başlanarak, istenilen özellik ve fonksiyonlarda parçacık eldesine dayanıyorsa Yukarıdan-aşağıya (top-down) sentez yöntemi adını alır. Temel ilkesi “bütünden başlamaktır”. Bütün bir yapıdan aşamalarla nanopartikül oluşumu sağlanır. Öğütme, inceltme ve toz haline getirilme yöntemiyle kütleli hammaddeden malzeme bloklarına, bloktan külçeye, külçeden nanopartiküle gidilir. Mikro sistem ilkesine dayanan yukarıdan-aşağıya yaklaşım mekanik-fiziksel parçacık anlamına gelir. Mikro parçacıklar mekanik olarak bu yöntemde farklı öğütme teknikleri kullanılarak parçalara inceltir (Baykara, 2016). Aşağıdan yukarı ve yukarıdan aşağı yaklaşımları Şekil 1.6’da sunulmuştur (Arığ, 2010).



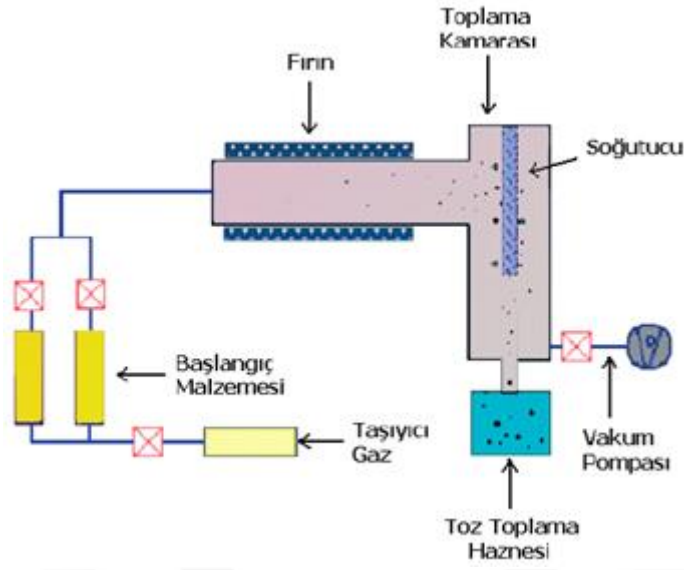
Şekil 1.6. Yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlarının gösterimi

Tablo 1.1. Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarının avantaj ve dezavantajları

	YUKARINDA AŞAĞIYA	AŞAĞIDAN YUKARIYA
Avantaj	AR-GE süreci tamamlandığında üretim hattı tamamlanmış oluyor ve maliyet düşüyor. Oldukça yüksek üretim ölçeği	Ağırlıklı karmaşık “self assembly” süreçleri Ürün hatası daha az
Dezavantaj	Temiz oda koşulu ile zorlu süreçler fiziksel limitler söz konusu Malzeme hatası mümkün Yüzey hatası mümkün Isı salınımı sorunu var Karmaşık Makine ve teçhizat maliyeti çok yüksek	Nanopartikül üretimi son derece zor Entegre süreçleri az

1.2.2.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

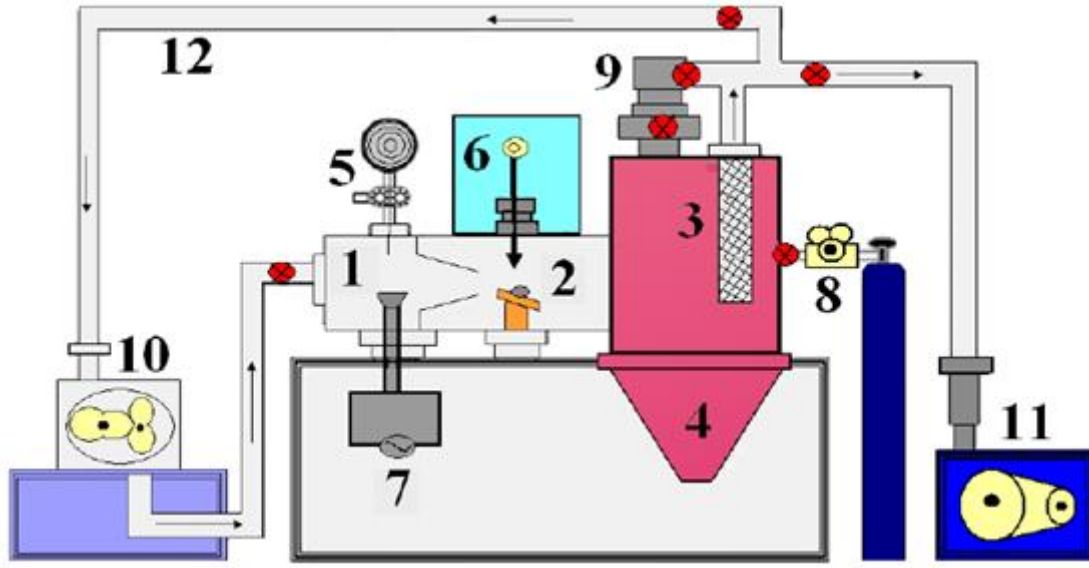
Nanopartiküllerin üretilmesi için kullanılan yöntemlerden biri de kimyasal buhar yoğunlaşması (CVC) dir. Gaz fazındaki çekirdelenmeye dayanan CVC prensibi uygulamasında malzemenin ısı parçalanması ile nanopartikül elde edilir. Bu metotta buhar fazına kolaylıkla geçiş sağlayabilen metal organikler, klorürler, karboniller ve hidrürler gibi bileşikler başlangıç malzemesi olarak kullanılırlar. İlk olarak başlangıç malzemesinin gaz fazına geçişi sağlanarak bölgeye gaz akışı verilir ve reaktör adı verilen fırın içerisine taşınarak ısı parçalanma gerçekleştirilir. Taşıyıcı gaz olarak Ar, N₂ ya da He gibi inert gazlar seçilmektedir. Bileşiğin indirgenmesi için taşıyıcı gaza H₂O, CH₄ veya CO gibi gazlar ilave edilebilir. Isıl parçalanma sonrasında elde edilen nanopartiküller, son toz ürünün kazınıp toplandığı, dönen bir sıvı azot soğutmalı substrat üzerinde yoğunlaştırılır (Gürmen ve Ebin, 2008; Karthikeyan ve Karuppuswamy, 2017). Nanopartikül sentezi gerçekleştirilirken dış şekilleri, ortalama büyüklükleri, iç yapıları, boyut dağılımı ve kimyasal içerikleri muhakkak kontrol edilmelidir (Choi ve ark., 2002). Şekil 1.7'de kimyasal buhar çöktürme (CVC) metodu şematize edilmiştir (Gürmen ve Ebin, 2008).



Şekil 1.7. CVC metodunun şematik gösterimi (Gürmen ve Ebin, 2008)

1.2.2.2. Asal gaz yoğunlaştırma (AGY) yöntemi

Birringger ve arkadaşları tarafından 1984 yılında nanopartikül üretimi için kullanılan asal gaz yoğunlaştırma yöntemi (AGY) nano yapıdaki metallerin ve alaşımların sentezlenmesinde kullanılan ilk tekniktir (Türker, 2001). AGY yöntemi metalik ya da inorganik malzemelerin sentezlenmesinde öncü olmuştur (Rane ve ark., 2018). Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin ana parçaları, bir ısıtma elemanı, buharlaştırılacak metal, toz toplama donanımı ve bir pompa sisteminden oluşan vakum odasıdır. Şekil 1.8'de asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

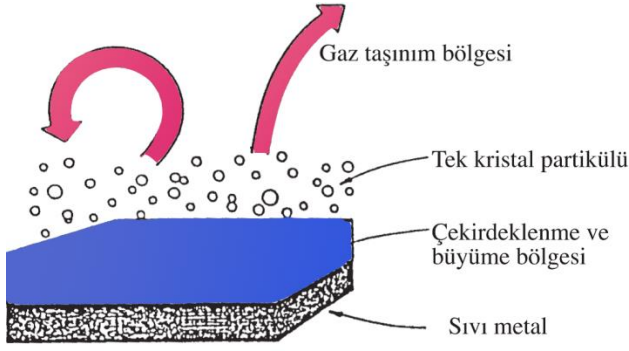


Şekil 1.8. Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi (Ceylan ve ark., 2007)

Şekil 1.8'de numaralandırılmış yerler;

(1) buharlaşma kayıkçığı, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) partiküllerin toplanması için huni, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı (Ceylan ve ark., 2007).

AGY'de başlangıç malzemesinin buharlaştırma işlemi, çok yüksek basınç altında argon veya helyum gazı ile doldurulmuş çok yüksek bir vakum odasında ısı, elektron demeti veya lazer gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak gerçekleştirilir. Buharlaşma T_a , W ya da Mo potalarda gerçekleştirilir. Buharlaşmış atomlar gazla çarpışarak kinetik enerjilerini kaybeder ve küçük parçacıklar halinde yoğunlaşır. Yoğunlaşan parçacıklar sonrasında Brown pıhtılaşması ve birleşmesi ile irileşerek nanokristaller oluşturur (Gürmen ve Ebin, 2008; Charitidis ve ark., 2014; Rane ve ark., 2018). Gaz evresinde homojen çekirdeklenme ile oluşan kümeler, atomların birleşmesi ile büyür. Artan gaz basıncı, buhar basıncı ve inert gaz kütlesi nanopartiküllerin ortalama partikül büyüklüklerini arttırır. Partiküllerin büyüme mekanizması şekil 1.9'da gösterilmektedir (Türker, 2002). Partiküller sıvı azot yardımıyla soğutulmuş silindirik dönen bir alet ile toplanır. Toplama cihazının yüzey kısmında toplanmamış ve düşük yoğunluklu toz halinde boyutları 2 nm ile 50 nm arasında değişebilen partiküller bulunur. Küme ya da partikül büyüklüğü, gaz basıncına, inert gaz türüne, kalış süresine bağlıdır (Rane ve ark., 2018).



Şekil 1.9. Partikül büyümesinin şematik gösterimi (Türker, 2002)

1.2.2.3. Sol-jel yöntemi

Yaş kimyasal süreçlerden bir tanesi olan Sol-jel yöntemi gözenekli nano malzeme, nanoyapılı polimerler, ince film yüzey kaplamalar, seramik, oksit ve fiber nanopartiküllerin sentezinde kullanılan yöntemdir. Sol-jel yöntemi ile üretilebilecek malzemelerin şematik gösterimi Şekil 1.10'da sunulmuştur (Ateş ve Bahçeci, 2015).

Sol-jel metodunda sıvı yani sol durumdan, katı parçacığın jel dönüşümüyle gerçekleşir. Diğer bir deyişle Sol-jel dönüşümü nanopartiküllerin çözelti içerisinde üç boyutlu çapraz bağlanması ile jel formunun katı özellikleri ile eldesidir. "Jel" formundaki malzemenin katı seramik oksitler olarak oluşturulması, kontrollü ısı işlemler ile sağlanır. Başlangıçta, organik bileşenlerin sol-jel sürecine eklenmesiyle beraber organometalik bileşenler elde edilir. Bu yöntemde çözelti olarak bir alkoksit kullanılmaktadır. Çözeltinin pH değeri baz veya asitle ayarlanılarak alkoksitin dönüşüm işlemi başlatılmış olur. Bu aşama tamamlandıktan sonra kondensasyon-yoğuşması, polimerizasyon ve hidroliz, reaksiyonları gerçekleşir.

Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır (Rane ve ark., 2018).

Avantajları:

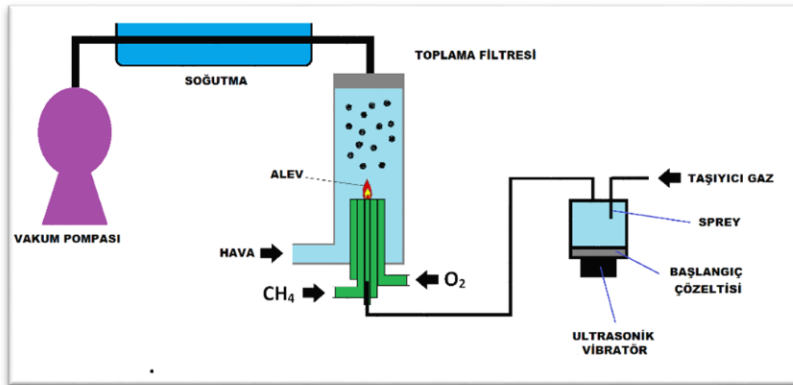
- Başlangıçta kullanılan malzemeler moleküler seviyede olduğundan hazırlanan son ürünler homojen olur.
- Yüksek saflıkta ürün elde edilir.
- Yapı gözeneli olduğundan kontrol edilebilir.
- Boyutları değişkenlik gösterebilir.
- Düşük sıcaklıklarda sentez imkânı sağlar.
- Ürünün kimyasal içeriğinin, en önemlisi de hassas kontrolünün yapılması sağlanır.
- Çok bileşenli malzemeleri hazırlamak için uygun bir yöntemdir.
- Solda bulunan katkı maddeleri bitecek kadar ve çok küçük miktarlardadır. Katkı maddelerinin dağılımı son üründe eşit olarak yapılmıştır.

Dezavantajları:

- Reaksiyonun süresi uzundur.
- İnsan vücuduna organik çözücüler zarar verebilir.

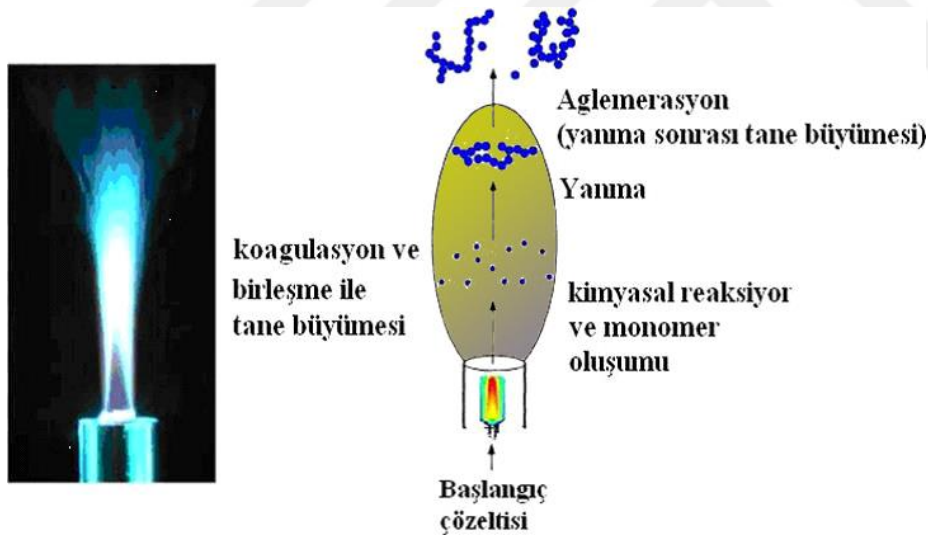
1.2.2.4. Alev sentezi yöntemi

Bu yöntem alev ortamının oksitleme etkisinden dolayı oksitnanopartikül üretiminde yaygın olarak kullanılır (Gürmen ve Ebin, 2008).



Şekil 1.12. Alev sentezi sisteminin şeması (Ateş ve Bahçeci, 2015).

Alev yönteminin sistemi, taşıyıcı gaz, sprej üretici, brülör, kuvars reaktör, parçacık toplama filtreleri ve vakum pompasından meydana gelir. Şekil 1.12’de sistem şematik olarak gösterilmiştir. Başlangıç çözeltisi nanopartikül üretimine başlanan noktadır (Ateş ve Bahçeci, 2015). Uçuculuğu yüksek başlangıç çözeltisi metal halojenürlerden seçilir (Gürmen ve Ebin, 2008). Pompa yardımıyla çözelti sisteme aktarılır ve ince sprej yapıyı oksijenle atomize edilir. Küçük alev halka kullanılarak nozülün merkezinde sprejin buharlaşması ve tutuşması sağlanır. Sıvı önce yanma işlemi ile buharlaşır daha sonra gaz fazı reaksiyonu ile buharın yoğunlaştırılmasıyla odacıkların içinde nanopartiküller toplanır. Parçacık üretimi alev sentezi yöntemiyle Şekil 1.13’te şematik gösterimi verilmiştir (Ateş ve Bahçeci, 2015). Kimyasal ortam, sıcaklık ve zaman parametreleri bu yöntemde kontrol edilmelidir. Bu kontrol oksidanın akış hızının yanısıra yakıtın cinsi değiştirilerek yapılabilir. Bu tekniğin birçok avantajı mevcuttur. Bu avantajların başında partikül morfolojisinin kontrolü, düşük maliyeti, kimyasal bileşim aralığı ve partikül boyut dağılımının kontrolü gelmektedir (Gürmen ve Ebin, 2008).

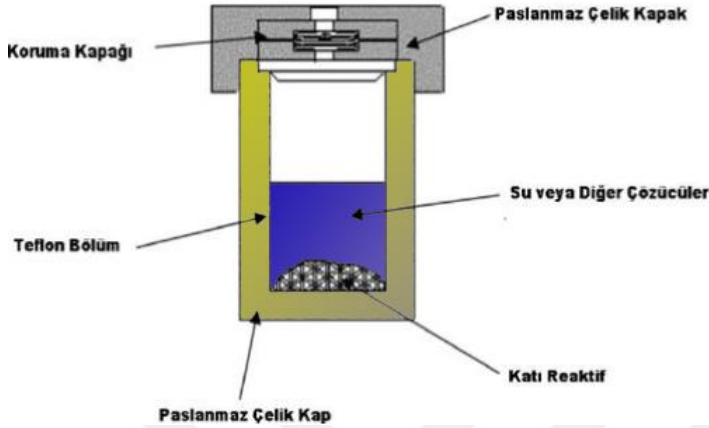


Şekil 1.13. Nanoparçacık üretiminin alev sentez prosesi (Ateş ve Bahçeci, 2015)

1.2.2.5. Hidrotermal sentez yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi yüksek verimle saf olarak metal oksit nanopartikül sentezinde kullanılan yöntemlerdendir. Normal sıcaklık ve basınçta çözünmeyen maddelerin yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında bu yöntemle heterojen büyütülür. Kristal büyütme ve

besin maddesi otoklav adı verilen sulu ortamda basınçlı çelik kaptan oluşan aparat kullanılarak yapılır. Şekil 1.14'te bu sentezin görünümü verilmiştir. Bu yöntemde 300 °C sıcaklığın altında üretim gerçekleştirilir (Örün, 2018).



Şekil 1.14. Hidrotermal sentez prosesi (Örün, 2018)

Bu yöntemle sentez yapılırken nanopartiküllerin boyutunun, morfolojisinin ve yapısının kontrolü birtakım parametrelerin ayarlanmasını gerektirir. Bu parametreler; pH, reaksiyon ortamının sıcaklığı, konsantrasyonu, oktavın dolu hacmi ve basınçtır (Rao ve ark., 2017). Bu yöntemde avantajlar ve dezavantajlar şu şekilde sıralanabilir.

Hidrotermal sentezin avantajları;

✓ Bu yöntemle elde edilen ürün, ısıl ayrışma eğiliminde olup erime noktası düşük, buhar basıncı yüksektir.

✓ Hidrotermal sentez yoluyla katı hal reaksiyonu ile üretilmeyen malzemeler sentezlenebilir.

✓ Metastabil hal, ara hal ve spesifik faz ürünleri üretimi kolaydır. Diğer belirli yoğunlaştırılmış hal bileşikleri ve yeni metastabil hal bileşikleri sentezlenebilir.

Hidrotermal sentezin dezavantajları;

✓ İhtiyaç duyulan oktavların maliyetlerinin yüksek olması.

✓ Reaksiyon ortamının güvenliği.

✓ Reaksiyonun gözlem sürecinin zorluğu dezavantajlarındandır.

1.2.2.6. Kendiliğinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi (SHS)

Alev sentezi veya yanma sentezi, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi olarak açıklanmaktadır. Alev sentezi türlerinden birisi olarak bilinen çözeltili yanma sentezi (ÇYS) 1980'li yılların ortalarında homojen ve saf metal oksit üretmesi bakımından göze çarpan, hızlı, kolay ve az maliyetli bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır (Sönmez, 2019). Çözeltili yanma sentezi ekzotermik bir reaksiyon olup oksitleyici ile yakıtın çözeltili ortamında uygun oranlar ile homojen olarak karıştırılmasından elde edilen karışımın dehidrasyonu ve termal ayrışımı ile başlayarak, kendiliğinden ilerler. Bu yanma sentezi sonrasında en az bir katı ürün elde edilir ve yan ürün olarak yüksek miktarda gaz ortaya çıkmaktadır. Bu yanma işlemi ile günümüzde birçok yerde kullanılan oksitler, alaşımlar, metaller gibi çeşitli nano ölçekli malzemenin sentezi yapılmaktadır (Varma ve ark., 2016; Yılmaz, 2017).

Çözeltili yanma sentezi ile istenilen malzemelerin üretilmesi bu yöntemin bazı özellikleri ile mümkün kılınmaktadır. Bu özelliklerden birincisi, başlangıç reaksiyon ortamının sulu çözeltiler olması sebebi ile tepkimeye giren bileşenlerin moleküler seviyede homojen bir yapı elde edilerek karışmasını ve çok küçük taneli tozların ortaya çıkmasını sağlamasıdır. Buna ek olarak çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen tepkimelerden kaynaklanan ürün saflığı ve kristalleşme gözlemlenebilmektedir. Bir diğer özellik ise çözeltili yanma sentezinin gerçekleşme süresinin çok kısa olması ve bunun beraberinde çeşitli gazların ortaya çıkmasıyla tane boyutundaki yükselişin önüne geçilmesi ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan, çok ince taneli tozların üretilmesidir (Sönmez, 2019).

Tablo 1.2. Solüsyon hazırlamada aşamasında esıklıkla kullanılan bileşenler (Varma ve ark., 2016)

Oksitleyici	Yakıt	Çözücü
Metal nitratlar	Üre	Su
Nitrat hidratlar	Glisin	Hidrokarbonlar
Me ^v (NO ₃) _v . nH ₂ O	Sükroz	Gazyağı
Amonyumnitrat (NH ₄ NO ₃)	Hidrazin bazlı yakıtlar Oksalil dihidrazid Karbohidrazid	Etanol

Bu sentez reaksiyonlarında kullanılan kimyasalların çeşidi ve miktarı, tepkime sonucu ortaya çıkan tozların özelliklerinde belirleyici olmaktadır. Yakıtın çözünürlüğü, su

varlığı ve reaksiyonda kullanılan yakıtın türü önemli olmaktadır. Solüsyonda yanma sonucu oksitleyiciler ve üre veya glisin karışımları hızlı parçalanmaktadır. Kimyasal öncüllerin çok iyi karıştırılması ile elde edilen homojenlik mükemmel yakındır (Alves, 2013). Metal nitratlar, reaksiyonda oksitleyici olarak kullanılmaktadır. Nitratların kullanılmasının başlıca sebebi sudaki çözünürlüklerinin iyi olması ve beraberinde çözeltiye kolaylıkla metal iyonu verebilmeleridir. Ek olarak nitratlar ortamdaki homojenizasyonu sağlamaktadır. Nitratın bulunmadığı durumlarda, hidroksitler gibi diğer metal öncüler nitrik asit içerisinde eritilerek kullanılmakta veya oksitleyici olarak amonyum nitrat tercih edilebilmektedir. Amonyum nitratın oksitleyici olarak seçilmesinin nedeni ucuz olmasıdır.

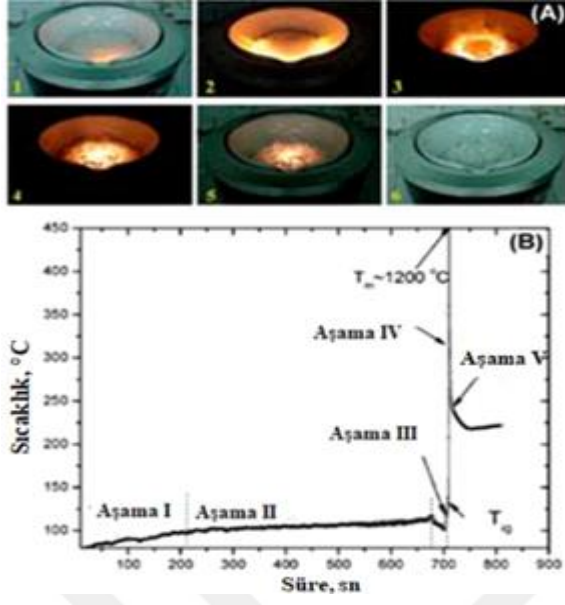
Tablo 1.3. Çözeltide yanma ile hazırlanabilen çeşitli oksitler (Alves, 2013)

Malzeme	Yakıt	Partikül Büyüklüğü	Uygulama
Al_2O_3	Üre	4µm	Aşındırıcı
MAl_2O_4 (M=Mn e Zn)	Metal asetat+Üre/ Karbohidrazidler/ Oksalildihidrazid/Glisin	15-28 nm	Katalizör desteği
$M/MgAl_2O_4$, M=Fe-Co/Ni	Üre	10nm	Katalizör
Co^{+2}/Al_2O_3	Üre	0,2-0,3 µm	Pigment
$Eu^{+3}/Y_3Al_5O_{12}$	Üre	60-90 µm	Kırmızı Fosfor
$Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$	Karbohidrazidler	10-20 µm	Yeşil Fosfor
M/Al_2O_3 , M=Pt,Pd,Ag	Üre	7-10 µm	Katalizör
Pd/Al_2O_3	Üre	10-18 µm	Katalizör
CeO_2-ZrO_2	Oksalil dihidrazid Glisin	18 nm 100 µm	Oksijen depolama Kapasitör
M/CeO_2 , M= Pt,Pd,Ag	Oksalil dihidrazid	1-2 nm	Katalizör
$Ce_{1-x}Pt_xO_2$	Karbohidrazitler	4-6 nm	H_2-O_2 Kombinasyonu Katalizör
Ni-YSZ,(Ni,Co/Fe/Cu)- YSZ	Üre	40 nm	Hücre Anotu
$LaSrFeO_3$	Oksalil dihidrazid/ Karbohidrazitler	20-30 nm	Hücre katodu
$LaCrO_3$	Üre	20 nm	Yakıt hücre için ara bağlantı
$LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	Üre	5-10 µm	Lityum pil
$MFe_2O_4/BaFe_{12}O_{19}$	Oksalil dihidrazid	60-100 nm	Manyetik oksit
$BaTiO_3$	Glisin/Strik asit	18-25 nm	Dielektrik malzeme

Tablo 1.3'te çözelti yanma sentezi ile üretilen nanometre cinsinden boyutları hesaplanmış çeşitli oksitlerin teknolojik uygulamaları gösterilmiştir (Alves, 2013). Bununla birlikte reaksiyona giren diğer bileşenlerin oranını değiştirmemesi amonyum nitratın tercih edilmesinin önemli etkenlerindendir (Varma ve ark., 2016; Yılmaz, 2017). Çözelti yanma

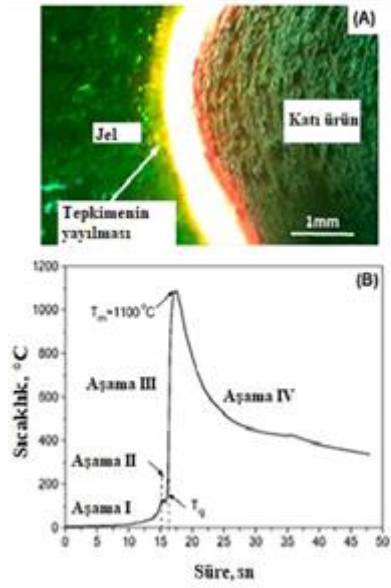
sentezlerinde üre, hidrazin, sükröz, glisin ve sitrik asit yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler hidrojen ve karbon kaynağıdır. Çoğu durumda metal iyonları ile kompleksler oluşturularak katyonların jel ya da çözeltilerde homojen biçimde karışması sağlanır. İdeal yakıt, çözelti içerisindeki yüksek çözünürlüğe ve 400 °C'nin altındaki düşük ayrışma sıcaklığına sahip olmalıdır. Yakıt metal nitrat ile uyumlu olmasının yanısıra yanma esnasında gaz çıkışı sağlamalıdır. Ulaşılabilirliği kolay olmalı ve kolayca hazırlanmalıdır (Aytekin, 2015; Varma ve ark., 2016). Çözelti yanma sentez reaksiyonlarında çözücü olarak çoğunlukla saf su tercih edilmektedir. Saf suyun tercih edilmesinin temel sebebi ulaşımının kolay, ucuz olması ve kullanılacak malzemelerin suda rahat çözülebilir olmasıdır. Saf su, reaksiyonda sadece çözücü olarak bulunmakta ve tepkimeye girmemektedir. Saf suyun çözücü olarak kullanılmadığı durumlarda alkoller, kerosen ya da formaldehitler alternatif olarak değerlendirilebilir (Varma ve ark., 2016; Yılmaz, 2017).

Çözelti yanma sentezi reaksiyonlarında yanma, hacimsel veya tabansal olarak gerçekleşebilmektedir ve bu yanma başlangıç hammaddelerinin türüne ve metodun koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Hacimsel yanma sentezinde reaksiyon hacmin tamamında kendi kendine başlayana kadar tüm numune ısıtılır (Mukasyan ve Dinka, 2007). Hacimsel yanma sentezi genellikle kontrolü az sağlanabilen ve ateşleme öncesi bir ön ısınma işlemi gereken zayıf ekzotermik reaksiyonlarda kullanılır. Hacimsel yanma metodunun gösterimi Şekil 1.15'te verilmiştir. Şekil 1.15 B reaksiyonun 1. aşamasının gösterimidir. Burada karışımın hacminin tamamının üniform şekilde kaynama noktasına ulaşana kadar ısıtıldığı görülebilir. 2. aşamada ise, bağlı ve serbest durumda olan suyun belirli bir miktarının uzun zamanda buharlaştığı sabit sıcaklık izlenir. 3. aşaması ön ısıtma aşaması olarak bilinir ve yüksek bir oranla karakterize edilir. 4. aşamaya geçildiğinde sıcaklık, ateşleme sıcaklığından maksimum bir değere ulaşır ve son aşama olan soğutma aşamasına gelir (Varma ve ark., 2016; Sönmez, 2019).



Şekil 1.15. Hacimsel yanma modu (Varma ve ark., 2016)

Tabakalı ilerleyen yanmanın şematik gösterimi Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16 Tabakalı ilerleyen yanma prosesi (Varma ve ark., 2016).

1.2.2.7. Bakterilerle metal nanopartiküllerin biyosentezi

Bakterilerle nanopartikül sentezinde çeşitli bulgulara sahip olursa da olayın mekanizması henüz tam olarak aydınlatılması mümkün olmamıştır (Prakash ve ark., 2010). Bakteriler kullanılarak sentez hücre dışı (ekstraselüler) ve hücre içi (intraselüler) olarak sınıflandırılmaktadır (Salunke ve ark., 2016; Singh ve ark., 2016).

1.2.2.7.1. Bakteriyel nanopartiküllerin hücre içi biyosentezi

Metallerin bazıları, birtakım bakterilere toksik etki gösterdiği bilinir. Bu duruma benzer, toksik metallerin olduğu ortamda gelişme gösteren bakterilerde vardır. Metal varlığında gelişme gösteren bu bakterilerde hücre içinde daha az toksik olan ortamda metalleri metal nanopartiküllere indirgeyerek hücreye toksisite direnci kazandırır (Durán ve ark., 2011). Redoks sentezi ile metallerin indirgenmesiyle oluşan metal nanopartiküllerin olduğu ortamda electron taşıyıcı bir sisteme ihtiyaç vardır. Bu amaçla gerekli enzim, tiyoller ve hidrokinonlar gibi redoks bileşiklerini bakteriler tarafından salgılandığı belirlenmiştir (Prakash ve ark., 2010). Bakterinin hücresinin içine nanopartikülleri taşıması enzimler aracılığıyla hücre içi nanopartikül üretim mekanizması gerçekleşir. Mekanizma artı yüklü metal iyonları ile eksi yüklü hücre duvarı arasında gerçekleşen elektrostatik çekimler sonucu oluşur. Burada bakterilerin hücre duvarı önemli role sahiptir (Salunke ve ark., 2016). Yapılan çalışmalarda, metal nanopartiküllerin sentezinde NADPH ve NADH bağımlı nitrazredüktaz enzimlerin önemli rolü olduğu görülmüştür. Çok yüksek redoks potansiyeline sahip nitrat redüktaz enzimi, electron taşıyıcı olarak metal iyonların indirgenmesinde görev yapmaktadır (Prakash ve ark., 2010). Nayak ve ark. (2016), gümüş nanopartikülü *Bacillusthuringiensis* tarafından hücre içi sentezi nitrazredüktaz kullanarak gümüş iyonlarından elde etmişlerdir. Bu çalışmada gümüş iyonlarını öncelikle porin adı verilen hücre zarındaki kanallardan elektromotor kuvvetlerinin etkisiyle hücre içine girdiğini, daha sonra NADH'nin NAD⁺'ye hücre içinde dönüşümü ile bir elelektron alımı ile elemental gümüşe dönüştüğünü belirtip bu dönüşümde yüksek bağlama kapasitesine sahip tiyol içeren proteinlerin gümüş iyonlarına bağlandığını belirtmişlerdir. İndirgen özellikte protein bulunmaması durumunda ortamdaki hücrenin öldüğü, indirgenmenin bu nedenle sadece NADH bağımlı redüktaz enzimleri ile mümkün olduğu belirtilmiştir (Nayak ve ark., 2016). Nanopartiküllerin sentezleme yeteneğine sahip birçok bakteri türü mevcuttur ve bunların

başında Klebsiella, Pseudomonas, Lactobacillus, Escherichia, Magnetospirillum, Corynebacterium, Clostridium cinsleri gelmektedir. Se, Au, Ag, ZnO, ZnS, CdS, Pd, Fe₃O₄ magnetit nanopartiküllerinin hücre içi sentezi bakteriler tarafından gerçekleştirilebilmektedir (Narayanan ve Sakthivel, 2010; Harikrishnan ve ark., 2014).

1.2.2.7.2. Bakteriyel nanopartiküllerin hücre dışı biyosentezi

Hücre içi sentezde ortaya çıkan birtakım dezavantajlar sentezin hücre dışında yapılmasını gerektirmiştir (Singh ve ark., 2016). Nanopartiküllerin sentezi hücre dışında iki şekilde yapılabilmektedir. Metotların ilkinde uygun koşullarda geliştirilen bakteri ortamından hücreler uzaklaştırılır ve elde edilen hücresiz sıvıda nanopartikül sentezi gerçekleştirilir (Singh ve ark., 2016). Elde edilen nanopartikülün geri kazanımı; çözeltinin santrifüjlenmesiyle nanopartiküllerin çöktürülmesi ve yıkanıp kurutulmasıyla sağlanır (Mahmoud ve ark., 2016). Bu durum hücre içi senteze göre, geri kazanım kolaylığı ve üretim maliyetinin daha düşük olmasını sağlar (Deljou ve Goudarzi, 2016).

Diğer bir metotta ise, besi ortamının uygun şartlarında geliştirilen bakteri santrifüjlenip yıkandıktan sonra saf suda süspansiyon haline getirilip metal çözeltisi ile uygun koşulda inkübe edildikten sonra, elde edilen hücre ve nanopartiküller santrifüjlemeek suretiyle ayırım gerçekleştirilmektedir (Dhandapani ve ark., 2012). Tam olarak hücre dışı üretim mekanizması da aydınlatılamamıştır. Birçok araştırmacı hücre içinde olduğu gibi burada da hücre içi sentezde olduğu gibi enzimlerin özellikle aracılık ettiğini mekanizmanın bu şekilde ilerlediğini öne sürmüşlerdir (Das ve ark., 2014; Khan ve Fulekar, 2016). Au ve Ag nanopartiküllerin biyosentezinde NADH ve NADH bağımlı nitrazredüktaz enzimleri rol alırken biyosentezin reaksiyonunu nitrazredüktaz enzimi tarafından NADH'den elektron transferi ile başlar. Bu işlem sırasında, elektron taşıyıcısı olarak nitrat redüktaz enzimi kullanılmakta; elektron alan metal iyonları da elemental forma indirgenmektedir. Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan uygulamalar ile başta altın ve gümüş olmak üzere titanyum dioksit, demir oksit, kadmiyum sülfür, bakır, kurşun ve çinko oksit gibi metal nanopartiküllerin sentezi hücre dışı yöntemlerle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

1.2.3. Metal oksit nanopartiküller

Metal oksitler fizik, kimya ve malzeme bilimleri gibi birçok alanda önemli bir konumda bulunmaktadır. Çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilen metaller, bu özellikleri sayesinde çok çeşitli geometrik şekillerde bulunabilirler ve metalik, yarı iletkenlik ya da yalıtkanlık özelliklerini gösterebilen elektronik yapılardır (Fernández-Garcia ve Rodriguez, 2011).

Metal oksitler, çok küçük boyutlara yani nano boyutlara düşürüldüğünde yapısındaki üç temel özellik değişebilmektedir. Bunlardan ilki yapısal özellikleri bir diğer söylemle kafes yapısı ve hücre parametreleridir. Külçe oksitlerin kristallografik yapıları kararlı ve sağlamdır. Parçacık boyutlarının azalması yüzeydeki serbest enerjinin ve gerilimin önemini artırır. Termodinamik kararlılık boyut ile ilişkilendirildiğinden meydana gelen değişiklikler hücre parametrelerinde değişikliğe sebep olabilir. Çevresi ile etkileşime girerken yüzeydeki yüksek enerjiden dolayı nano parçacıkların kaybolabildiği gözlemlenmektedir. Nano parçacıkların daha kararlı bir tutum sergilemesi için düşük yüzey enerjisine sahip olmalıdır. Külçe malzemede kararlılığı düşük olan faz, nano yapılarda kararlı bir hal alabilmektedir. Bu durumlar TiO_2 , VO_x , Al_2O_3 , MoO_x gibi oksitlerde tespit edilmiştir. İkinci olarak metal oksidin elektronik özellikleri ve üçüncüsü metal oksidin optik özellikleridir. Nanopartikülün büyüklüğünün Broglie dalga boyundan daha küçük olduğu durumlarda elektronlar hapsolür ve elektron enerji seviyelerinin ayrılma olayı gerçekleşir. Bu durum kuantum etkisini tetiklemektedir. Kuantum etkisi uyarım seviyelerinde ve optiksel bant aralığında enerji kaymasına sebep olur. Elektronik ve optiksel özellikler, elektron seviyelerindeki enerjiye bağlı olduğu için parçacık boyutundaki değişimler farklı özellikler sağlayabilir (Balaguru ve Jeyaparakash, 2013; Dar, 2015; Fernández-Garcia ve Rodriguez, 2011). Metal oksit nano parçacıklar, manyetik, elektrik, mekanik, termal vs. farklı ve değişiklik gösterebilen özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılabilir. Kullanılan uygulamalara yakıt hücreleri, güneş pilleri, süper kapasitörler, lazerler, optik cihazlar, güneş emicileri vb. örnek olarak verilebilir (Dar, 2015).

1.2.4. Manyetik nanopartiküllerler

Sentezi nano boyuttan mikro boyuta kadar mümkün olan manyetik partiküllerin kullanım alanları oldukça geniştir. Uygulama alanlarının çokluğu nedeniyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmiştir. 10-20 nm gibi kritik değerlerin altında nanoparçacıklar oldukça elverişli kullanıma sahip olurlar ve süperparamanyetik özellikleri bloklama sıcaklığının (T_c) üstünde gösterirler. İstenilen şekilde hareket etmesi, uygulanan manyetik alana cevap vermeleri manyetik nanopartiküllerin uygulamalarda sağladığı avantajlardır. Manyetik nanopartiküllerle kompozisyonları farklı oluşturmak da mümkündür.

- Demir oksitler; γ -Fe₂O₃ (maghemit) ve Fe₃O₄ (magnetit)
- Toz metalleri, Co ve Fe
- Alaşımlar FePt ve CoPt₃
- Spinel yapıda ferrimagnetler, MnFe₂O₄, MgFe₂O₄, ve CoFe₂O₄

1.2.4.1. Manyetik nanopartiküllerin uygulama alanları

Manyetik nanopartiküllerin başlıca uygulama alanlarının başında;

- ✓ İlaç sektöründe
- ✓ Hipertermi tedavisinde
- ✓ Biyoteknolojide
- ✓ ve manyetik kayıt cihazlarında olmak üzere geniş bir uygulama alanı mevcuttur.

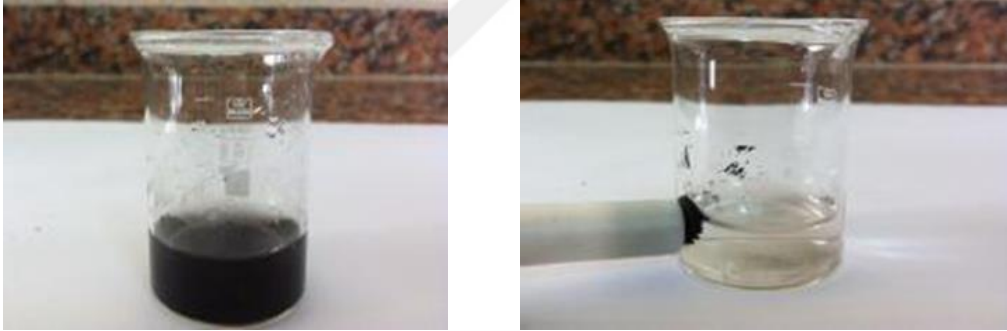
Biyoteknolojide magnetik nanopartiküller manyetik ayırma işlemi için sıklıkla kullanılmaktadırlar. Biyomolekülleri ya da proteinleri yakalamak için kullanılan manyetik ayırma metodu hızlı ve basittir. Bu işlemde kullanılan nanopartiküller süperparamanyetik olmalıdır. Çünkü dış manyetik alan uygulandığında parçacıklar hemen mıknatıslanır ve manyetik etki kaldırıldığında hemen tekrar serbest forma geçebilmektedirler.

İlaç sektöründe manyetik nanoparçacıklar ilaç taşıyıcı olarak kullanılırlar. Nanoparçacıklara tutturulmuş ilaç istenilen bölgeye manyetik alan uygulayarak parçacıkların rehberliğinde dokuya enjekte edilerek taşınması sağlanır. Parçacık tedavi tamamlanmaya kadar burada tutulur ve tedavi sağlanınca ortamdan uzaklaştırılır.

Radyoterapi ve kemoterapi yöntemlerine ek bir tedavi olarak düşünülmektedir. Değişen manyetik alana maruz bırakıldığında manyetik nanoparçacıklar histerisis kayıplarıyla ısınır. Isıya karşı duyarlı olan tümör hücreleri 41⁰C’de bozulurlar.

1.2.5. Demiroksit nanopartiküller

Son yıllarda nanoteknolojik alanda meydana gelen gelişmeler, sentezlenmesinden karakterizasyonuna, fonksiyonel hale getirilmesinden farklı alanlardaki uygulamalarına kadar nanopartiküllerin kullanılmasına olan ilgi artmıştır. Nanoteknolojik uygulamalarda en çok tercih edilen manyetik partiküller arasında demir oksit nanopartikülleri yer almaktadır. Özellikle manyetit (Fe₃O₄) ve maghemit (γ-Fe₂O₃) partikülleri olmak üzere yapılan çalışmalarda birçok demir oksit partikülü tercih edilmektedir. Büyük yüzey alanları ve kuantum etkisinden dolayı nano boyuttaki manyetik parçacıkların özellikleri değişmekte ve süper paramanyetik özellik kazanmaktadır. Bu durumun nedeni nanopartiküllerin kendi başına birim oluşturmasıdır (Goya, 2003).

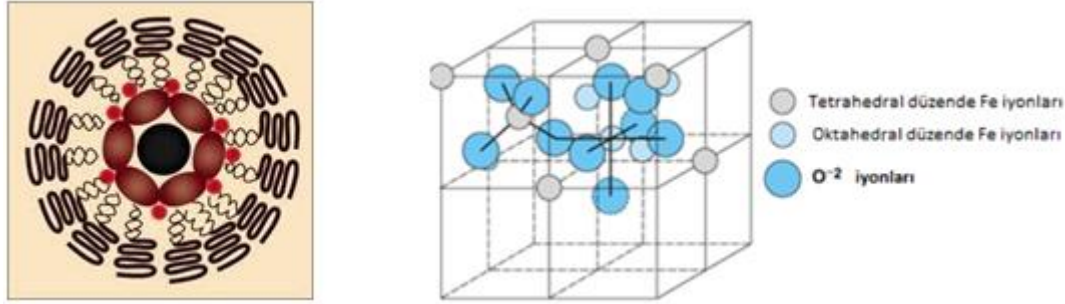


Şekil 1.17. Fe₃O₄ nanopartiküller a) Serbest halde b) Magnet yaklaştırıldığında

1.2.5.1. Manyetit

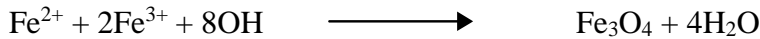
İlk manyetik yapı olan manyetit (Fe₃O₄) Milattan önce 1500’lü yıllarda keşfedilmiştir. Birçok manyetik yapı bulunmasına rağmen günümüzde de çalışmalarda en çok tercih edilen yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Kübik yapıya sahip olan manyetit, merkeze bakacak şekilde yapıyı oluşturan oksijen atomları sıralanırken, bazı bölgelerde Fe kationları 4, bazı bölgelerde 6 oksijen atomları tarafından sarılmıştır (Schwertmann, 1996).

Standart koşullarda Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları arasında elektronlar geçiş özelliği göstermektedir. Manyetit bu özellikten dolayı yarı metalik malzeme sınıfında yer almaktadır.



Şekil 1.18. Nano boyutta Fe_3O_4 ve Fe_3O_4 ' ün kristal yapısı

Birçok farklı yolla sentezlenen manyetit; poliyol yöntemi, sonokimyasal sentez, çöktürme yöntemi (Wu, 2007) ve mikroemülsiyon teknikleri (Chhabra, 2006) başta olmak üzere sentezlenebilmektedir. Manyetit sentezlemede Fe^{3+} ve Fe^{2+} tuzlarının ikili çöktürülmesi en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bunun nedeni veriminin yüksek olması ve kolay uygulanabilir olmasıdır. Sentezlenen nanopartikülde şekil, boyut ve içerik kullanılan tuz çeşidi (örn; sülfat, nitrat, klorür, perklorür), ortamın pH' sı, Fe^{+2} / Fe^{+3} oranı ve iyonik güce göre değişkenlik gösterebilmektedir.



Yukarıdaki tepkime denkleminde görüldüğü gibi, ikili çöktürme yönteminde reaksiyon, Fe^{+2} ve Fe^{+3} tuzlarının sulu çözeltisine (1:2 molar) baz eklenmesiyle gerçekleşmektedir.

1.3. Nanopartiküllerin Karakterizasyon Teknikleri

Nano ölçekte hazırlanan partiküllerin tespit edilmesi için karakterizasyon tekniğine ihtiyaç vardır. Karakterizasyon terimi malzeme biliminde temel olarak malzemenin yapısının, özelliklerinin araştırıldığı süreçlerdir. Bu temel süreçler bilimsel olarak materyalin araştırılması için gereklidir. Karakterizasyon için gerekli teknikleri, yani termal analiz, mekanik test ve yoğunluk hesaplaması gibi analizler için malzeme özelliklerini ve

mikroskobik yapılarının araştırılması gerekir. Uzun zamanlardan beri uygulanan karakterizasyon yöntemlerinde teknolojinin gelişmesiyle beraber yeni ve ileri teknikler ortaya çıkmıştır. Malzemenin kompozisyonunu ve yapısını belirlemede karakterizasyondan yararlanılır ve ayrıca bazı teknikler nitel bazıları nicel olarak değerlendirme yapmamıza olanak sağlar (Jiang ve ark., 2009).

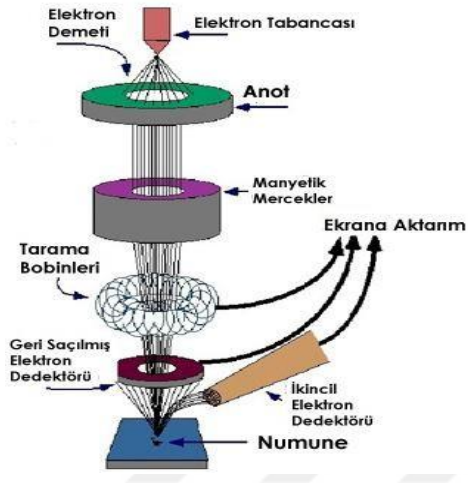
Kendine has özellikleriyle nanopartiküller; boyutları, yüzey yükleri, morfolojik özellikleri, süspansiyon halindeki boyut dağılımlarıyla karakteristik özelliklerin araştırılması, tespiti için farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal, biyolojik karakterizasyonunun yapılması, hedeflenen kullanım alanına uygunluğu açısından önemlidir. Örneğin partikül boyutu ilaç salım sistemlerinde kullanılan önemli parametrelerdendir (Pal ve ark., 2011). Taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi gelişmiş mikroskopi teknikleri, partiküllerin boyut ve şekil gibi morfolojik özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılırken partiküllerin süspansiyonda boyut dağılımı için dinamik ışık saçılımı tekniği (DLS); yüzeydeki yük dağılımı için partiküllerin zeta potansiyeli; yüzey plasmon rezonansları için maksimum absorpsiyon dalga boyu tespiti için UV-GB spektroskopisi biyolojik olarak partiküllerin mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal aktiviteleri ve sitotoksite testleri yapılarak karakterizasyon yapılmaktadır (Djurisic ve ark., 2015; Pal ve ark., 2011).

1.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yaygın olarak kullanılan karakterizasyon yöntemidir. Görüntüleme direkt olarak yapılır. Bu sayede partikülün boyutu ve şekli hakkında bilgi verir. SEM katı bir yüzeyde yüksek vakum altında numune yüzeyini tarayarak çok ince bir tabakasını incelemek için odaklanmış bir elektron demeti ile görüntüyü yüksek çözünürlükte elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Farklı sinyaller üreterek numune yüzeyindeki morfoloji, kompozisyon ve maddenin fiziksel ve kimyasal yapısı hakkında bilgiler elde eder. Hüresel tarama düzeni ile çizgi halinde yüzeyi elektron demeti tarayarak başlangıç noktasına gelinir. Belirlenen aralıklarla tekrar çizgi halinde taranarak alınan sinyallerle demetin konumu eşleştirilerek görüntü elde eder. Fakat taranan yüzeye bağlı olarak sonuç vereceği için alınan veriler ortalama partikül çapı ve boyut dağılımı verme konusunda sentezlenen nanopartiküllerin tamamı için kısıtlı veriler verir. Görüntüleme ile elde edilen ortalama partikül çapı ile

dinamik ışık saçılımı sonuçları karşılaştırılmalı ve teknikler birden fazla denenmelidir (Pal ve ark., 2011).

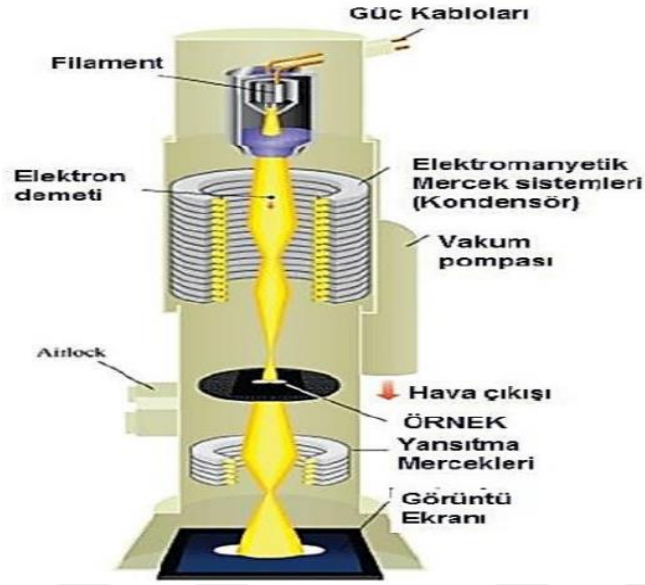
SEM ile görüntüleme yönteminin avantajları; yüksek çözünürlükte büyütme özelliği, yüksek çözme gücüne, yüksek çözme derinliğine sahip olmasıdır. Dezavantajları ise; vakum ortamında gerçekleşmesi, numunenin iletken olması, zaman alan bir karakterizasyon yöntemi olması ve bakım maliyetlerinin çok yüksek olması söylenebilir (Saribel, 2017). SEM yönteminin çalışma prensibi şekil 1.19’da gösterilmiştir.



Şekil 1.19. SEM yönteminin çalışma prensibi

1.3.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

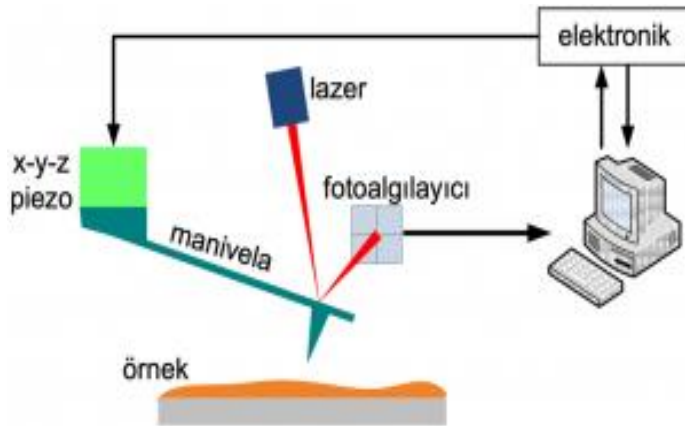
TEM ile çalışmak numune hazırlama aşamasında SEM’e göre daha farklı prensipler içerir hem daha zordur hem de zaman alıcıdır. Hazırlanan örnek malzeme içerisinde elektronların geçirilebilmesi için çok ince olarak hazırlanmaktadır. TEM ile nano boyuttan daha küçük yapılarda görüntüleme yapması SEM’den farklılığıdır ve atomik kristal yapının incelenmesi için malzeme biliminde TEM kullanılmaktadır (Hassellöv et al., 2008; Pal ve ark., 2011; Djurisic ve ark., 2015). Karakterizasyonda benzer veriler sağlayıp daha az maliyetli olup, zaman yönünden daha avantaj sağladığı için SEM, TEM yerine daha çok tercih edilmektedir (Pal ve ark., 2011). Geçirimli mikroskobun çalışma prensibi Şekil 1.20’de gösterilmiştir.



Şekil 1.20. Geçirimli mikroskop

1.3.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Yapısında bulunan prob ile numune yüzeyinde topografik görüntü veren bunu temaslı veya temassız yapabilen mikroskoptur. Yapılan tarama hakkında çözünürlüğü yüksek olduğu için mikron altı seviyelerde partikül boyut dağılımı hakkında en doğru bilgiyi veren mikroskopik tekniktir. Bu yöntemin avantajlarında biri de numune yüzeyinin iletken olmasına gerek yoktur. Bu durum polimer yapıların ve biyolojik yapıların görüntülenmesine de olanak sağlamaktadır (Pal ve ark., 2011).



Şekil 1.21. Atomik kuvvet mikroskopunun çalışma prensibi (URL-4, 2020)

1.3.4. Dinamik ışık saçılımı tekniği (DLS)

Mikron altı nanopartiküllerin boyut dağılımını kolloidal bir süspansiyondan tespit etmek için genellikle kullanılan diğer yöntemlerden daha hızlı bir yöntemdir. Monokromatik ışın kaynağından gelen ışınlar süspansiyon içerisinde Brownian hareketleriyle küresel partiküle çarparak çıkardığı ışığın dalga boyundaki değişim Doppler etkisi oluşturur ve bu durum partikülün süspansiyon içindeki boyutuna ilişkin veriler oluşturur. Partikülün boyutundaki değişim dalga boyunu da etkiler. Foton korelasyon spektroskopisi DLS prensibi ile çalışan teknikler den en çok kullanılandır (Pal ve ark., 2011). DLS yönteminin avantajları arasında; örneklerin kolay hazırlanması daha hızlı ve kolay bir teknik olması, çok fazla ekipman gerektirmemesidir. Dezavantajları arasında özellikle polidispersitenin çok olduğu örneklerde partikül boyut analizleri güvenilir sonuçlar vermeyebilir ve ayrıntılı olarak elde edilen verilerin yorumlanması, değerlendirilmesi gerekir (Hassellöv ve ark., 2008).

1.3.5. FT-IR spektroskopisi

Kimyasal bağların gerilme, büzülme, bükülme gibi titreşimlerinin kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorpsiyonu ile fizikokimyasal olarak ölçüldüğü bir yöntemdir. Fourier dönüşüm kızıl ötesi (FT-IR) spektroskopi cihazlarıyla alınan spektral veriler geniş spektrum aralığına sahiptirler. İnorganik ve organik yapıdaki katı, sıvı, gaz numunelerin bu yöntemle kızıl ötesi (IR) aktif özellikleriyle madde ve miktar analizlerini çok kısa sürede yapmak mümkündür. Kimyasal bağların IR bölgesindeki titreşim değişimleri ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin meydana gelmesini sağlar. Titreşim sıklığı her fonksiyonel grup için kendine özgüdür ve IR ışık dizisi de özgüdür. Değişik fonksiyonel grup bulunup bulunmadığını, IR spektroskopisi kullanarak basit ve hızlı şekilde belirleyebiliriz. IR spektroskopisi diğer spektroskopilerde olduğu gibi atom veya moleküllerin elektromanyetik ışınımla etkileşmesine bağlıdır. Organik bileşiklerin atom ve atom gruplarının kovalent bağlarının etrafında IR ışınları, genellikle artan genliklerde titreşimler yaratır (Skoog 2013).

1.3.6. X ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı doğal ve üretilmiş maddelerde kimyasal yapısı, bileşimi ve kristal yapısı ile ilgili ayrıntılı olarak çok yönlü veriler sunan tahribat yaratmayan karakterizasyon yöntemidir. Nanopartikül analizlerinde tüm uzamsal uygun çözünürlükler elde edildiği için tercihen kullanılsa da farklı kullanım alanları da vardır. Monokromatik X ışını demeti dalga boyu λ da geliş açısı teta olacak şekilde bir kristal materyale yansıtılırsa kırınım yalnızca ardışık düzlemlerden yansıyan ışınların kat ettiği mesafe, tam n sayısı dalga boyu kadar farklı olduğunda gerçekleşir.

Bu ilişki Bragg kanunu olarak bilinir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Burada;

λ x ışınının dalgaboyu

n pozitif tamsayı

d örgü mesafesi

θ saçılım açısıdır.

Bragg tarafından 1922 yılında Bragg kanunu olarak bilinen bu yasa kristal materyallerdeki x ışını kırınımı için temel yasadır. Bragg kanunu şartları, polikristal materyallerdeki d boşlukları teta açısı değiştirildiğinden sağlanır. Radyasyon ile oluşan kırınım piklerinin şiddetleri ve açısal pozisyonları grafik edildiğinde ortaya çıkan modeller numuneye özgü olur. Farklı fazların olduğu durumda elde edilen kırınım grafiği her modelin toplamından oluşur. Tüm saçılım sinyallerinin analizi üzerinden XRD kullanarak amorf materyallerle çalışmalar yapmak da mümkündür. Partiküllere ait çok sayıda yapısal, fiziksel, kimyasal bilgi, X-ışını kırınımı ilkesine göre mümkündür. Kristal özelliklerini araştırmak için kolime edilmiş(yönlendirilmiş) foton demeti kullanılır. Kristalin örgü özellikleri oluşan enterfrans (girişim istatistikleri) şekli ile ilişkilidir.

XRD cihazının temel parçaları şu şekilde sıralanabilir:

- Laboratuvar ekipmanları için monokromatik bir X-ışını kaynağında, aşağıdaki özelliklere sahip X-ışını kullanılabilir: Cr (2.2897 Å); Mo (0.7093 Å); Ag (0.55941 Å); Fe (1.93604 Å); Cu (1.540598 Å); Ni (1.65791 Å); Co (1.78897 Å)
- Gelen X ışınının açısını değiştirmek için tabla
- X ışını sinyallerini değerlendirmek için dedektör için dedektör.
- Odaklama ve monokromatik ışını iyileştirmek için optik sistem.

X ışını kırınımı materyallerde fazların tanımlanmasından başka katmanların kalınlık ölçümü, biçim değişim miktarlarını da inceleyecek kadar geniş kullanım alanına sahiptir. Polikristallerin tanecik büyüklüğü ile rezidüel gerilimin ölçümünde de kullanılır. Gerilim ölçümünde kristalografik pikler arası düzlemsel mesafesi, atomik ölçekte ekstenso metre (uzam ölçer) olarak kullanılır. Kristal hücrenin geometrisi Pik pozisyonlarına bakarak öğrenmek ve numunelerde yapıyı tanımlanır hale getirmek mümkündür. Piklerin şiddeti, atomların hücre içindeki yönelimlerini belirler. Piklerin şekli ve asimetrisi, kristalin ortalama boyutuyla ilgili bilgi verir. Rezidüel gerilim numune rotasyonuna bağlı pik kayması ile ilişkilidir (Ersöz ve ark., 2018).

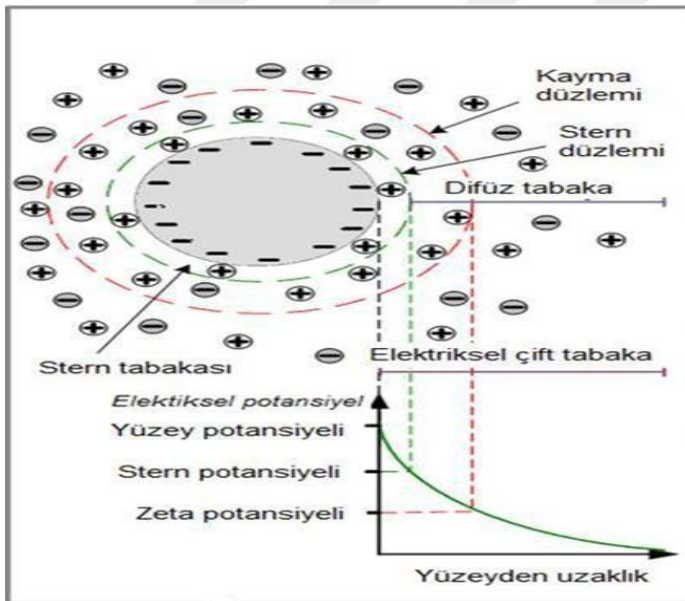
Standart uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

- Çevresel analiz: serbest silisyum, topraklar, kayalar, mineraller, killeri, ince tozlar, lifler ve asbest
- Çimento, nükleer endüstrisi cam, tekstil, petrol, elektronik
- Polimerler, seramik materyaller, patlayıcılar ve yeni materyaller
- Katalizör çalışmaları
- İlaç bilimi ve kozmetikte
- Biyoloji, tarım ve kimya bilimleri
- Adli tıp alanında çalışmalarının yanı sıra arkeoloji, arkeometri, sanat vb alanlarda uygulama alanları mevcuttur.

1.3.7. Zeta potansiyeli

Analitik açıdan iyi tanımlanmış olan zeta potansiyeli, elektrokimyasal yüzey özelliklerinin karakterizasyonunda yüzey yükünün bir ölçüsüdür. Çeşitli maddelerin farklı yüzeylerdeki adsorpsiyonu/desorpsiyonu veya yüzey yükünün fiziksel ve kimyasal süreçlerde değişiminin incelenmesi mekanizmanın aydınlatılması için önem arz eder. Endüstriyel ölçekten analitiğe kadar farklı alanlarda zeta potansiyeline örnek olarak; medikal cihazlarda materyalin biyouyumluluk testleri, katı-sıvı fazlarda gerçekleşen arayüzey antijen-antibadi tepkimeleri, tekstil endüstrisinde giysi kumaşının karakterizasyonu, enzim biyosensörleri, hücre zarlarındaki anormal durumların saptanması, enzim-ligant bağlanması ve ultrafiltrasyonla ayırma işlemleri verilebilir (Koch ve ark., 1999; Maheshwari ve ark., 2006)

Partikül ve onu ortamda çevreleyen etkin sınırdaki Zeta potansiyeli (ζ) ortaya çıkan katı partikülün yüzey yükünün bir ölçüsüdür. Zeta potansiyeli ya grupların partikül yüzeyinde buharlaşmasıyla ya da sıvı fazdan iyon absorpsiyonu ile ortaya çıkar. Elektrolit ile temas eden negatif yüklü bir yüzey elektrolitteki pozitif yükleri çeker ve pozitif yüklü iyonların oluşturduğu sınırdaki tabakaya “Stern tabakası” denir. (Şekil 1.22). Stern tabakasına bitişik iyonlar tarafında oluşan, elektronötraliteyi sağlayan yayılım tabakasına difüz tabaka denir. Elektrostatik kuvvet dengesi, rastgele ışıl hareketler ve iyon dağılımını difüz tabaka belirler. Stern ve difüz tabakalarının ikisine birden elektriksel çift tabaka/Debye uzunluğu denilmektedir (Lee ve ark., 2001; Zaucha ve ark., 2011) Stern tabakasında, yığın ile katı yüzey arasında meydana gelen potansiyeller arasındaki fark, doğrusal şekilde yüzeyden uzaklık mesafesiyle azalırken, azalma difüz tabakasında üstel olarak devam eder ve potansiyel eğrisi bu şekilde oluşmuş olur. Partikülün sıvı içinde her hareketinde Stern tabakasında düzlemsel bir kayma olur. Zeta potansiyeli düzlemsel kaymanın potansiyel eğriyi kestiği noktadan yararlanarak hesaplanır ve partikülün elektriksel özelliklerini belirlemek için kullanılır.



Şekil 1.22. Negatif yüklü bir partikül ile yığın arasındaki iyon dağılımının şematik gösterimi (URL-2, 2019)

Zeta potansiyelini belirleme prensibi oldukça basittir. Kontrollü bir elektrik alanı, bir örnek süspansiyonuna batırılmış elektrotlar aracılığıyla uygulanır ve bu yüklü parçacıkların zıt kutuplu elektrotta doğru hareket etmelerine sebep olur. Hareketli parçacık üzerine etki

eden viskoz kuvvetler, bu harekete karşı çıkma eğilimindedir ve elektrostatik çekimin etkileri ile viskozite sürüklemesi arasında hızla bir denge kurulur. Parçacık bu nedenle sabit bir hıza ulaşır.

Yüklü yüzey ve onu çevreleyen sıvının hareketi sebebiyle veya hareket sonucunda oluşan elektrik alanda zeta potansiyelinin ölçülmesi için yöntemler geliştirilmiştir. Yöntemler, elektroforez ve elektroosmoz olmak üzere yürütücü kuvvetlerine göre ikiye ayrılırlar. Bu iki olayda da yürütücü kuvvet elektriksel alandır ve bu alan mekanik akıya sebep olur. Sedimentasyon potansiyeli ve akım potansiyeli ölçümü yapılırken yürütücü kuvvet mekanik olarak akı oluşmasına yol açar. Mekaniksel akı bu yöntemde elektriksel alan oluşturur. Yerçekimi kuvvetinin etkisiyle, sedimentasyon potansiyeli ölçümünde yüklü partikül hareketinin durgun sıvı faza doğru olmasından yararlanır.

Tablo 1.4. Zeta potansiyeli ölçüm yöntemleri

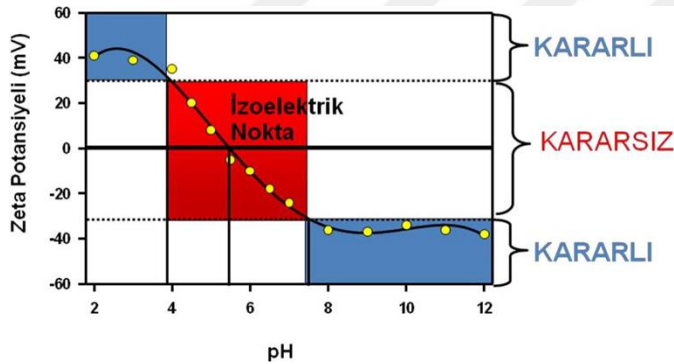
Elektriksel Alan	Mekaniksel Akı	Yürütücü Kuvvet
(Mekanik bir akı oluşturur)	(Elektriksel bir alan yaratır)	
Elektroosmoz	Akım Potansiyeli	Katı faz hareketsiz
Elektroforez	Sedimentasyon Potansiyeli	Katı faz hareketli

Zeta potansiyelinin belirlenmesinde kullanılan akım potansiyeli ölçüm yöntemi, özellikle membran gibi katı yüzeylerde elektrokinetik karakterizasyonu için kullanılan deneysel bir yöntemdir. Gözeneklerdeki çift tabakada, membran yüzeydeki yük ve ona zıt yüklü iyonların (counter-ion) toplanmasına sebep olur. Bu iyonlar kayma düzlemini uygulanan basınç ile sıyrarak ilerler. Gözenek çıkışında biriken zıt yüklü iyonlar sonuçta bir elektriksel potansiyel/akım potansiyeli oluştururlar. Akım potansiyelinin bu durumu, aynı yüklü iyonların akış yönünde, zıt yüklü iyonların akış yönünün tersine taşınımını sağlar. Bu iyon akıları yatışmış halde-elektronötrallitenin sağlanması açısından dengeye ulaşır (Salgın Elmas, 2004). Zeta potansiyelin belirlenmesinde kullanılan elektroforez yöntemi, sıvı içinde belirli yük değerine sahip partiküllerin farklı differansiyel hızlarda uygulanan elektriksel alan altında hareket/göç hızlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Kolloidal sistemin kararlılığında, zeta potansiyelinin büyüklüğü önemli bir göstergedir. Süspansiyonda eğer tüm parçacıklar artı ya da tüm parçacıklar eksi zeta

potansiyeline sahipse birbirilerini itme eğilimindedirler. Böyle bir ortamda agregasyon olayı gözlenmez, yani partiküller bir araya gelme eğilimi göstermezler.

pH, tuz ya da tampon türünün iletkenliği ve katkı maddelerinin derişimi değişirse zeta potansiyeli de değişiklik gösterebilir. pH değeri zeta potansiyeli ölçümü yapılırken mutlaka verilmelidir. Zeta potansiyelinin tek başına verilmesi anlamlı olmayabilir. Bir süspansiyon içinde bu durumu örneklersek, negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse partiküllerin negatif yükü yüklenmeleri daha da artar. Aynı süspansiyona asit ilave edilirse, yükün nötralize olacağı bir noktaya ulaşılır, asit ilavesine devam edilirse ortam pozitif yükün lehine döner. Bu durum zeta potansiyeli-pH eğrisinde düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde düşük ya da negatif değerde titrasyon eğrisi (S eğrisi) oluşturacaktır. Zeta potansiyelin sıfır olduğu anda S eğrisinde izoelektronik noktada kolloidal sistemin kararlılığı en azdır. Zeta potansiyelinde parçacık -30 mV değerinden daha düşük veya +30 mV değerinden daha yüksek olduğu durumda kararlı olarak kabul edilir.



Şekil 1.23. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi (URL-3, 2018)

1.4. Kitosan

Önemli bir aminopolisakkarittir olan kitosan, doğada selülozdan sonra en yaygın bulunan biyopolimer olan kitinin alkali ortamda N-deasetilasyonu ile elde edilmektedir (Özbelge, 1992). Karides, ıstakoz, yengeç, gibi kabuklu deniz canlıların kabuğundan, funguslardan ve bazı omurgasızlardan elde edilen kitin yaygın kullanım alanlarına sahiptir (Shahidi ve Arachchi Jeon, 1999). Yüksek sıcaklıklarda heterojen ortamda kitin potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit ile destilasyonundan kitosan elde edilir. Kitosan çevre ve

insana zarar vermeyen, ucuz reaksiyon verimi yüksek olan bir maddedir (Volesky ve Holan, 1995). Doğada, biyosorbentlerden sonra ikinci en çok bulunan doğal polimerdir.

Kitosan etkin bir tutucu olması nedeniyle, ağır metallerin uzaklaştırılmasında giderek artan kullanım alanına sahiptir. Sentetik reçinelerin artan fiyatları, atık bertarafının fazlalaşan sorunu ve ucuz absorbanlara duyulan ihtiyaç dolayısıyla, kitosanı atık su arıtımı için önemli malzemelerden biri haline getirmiştir.

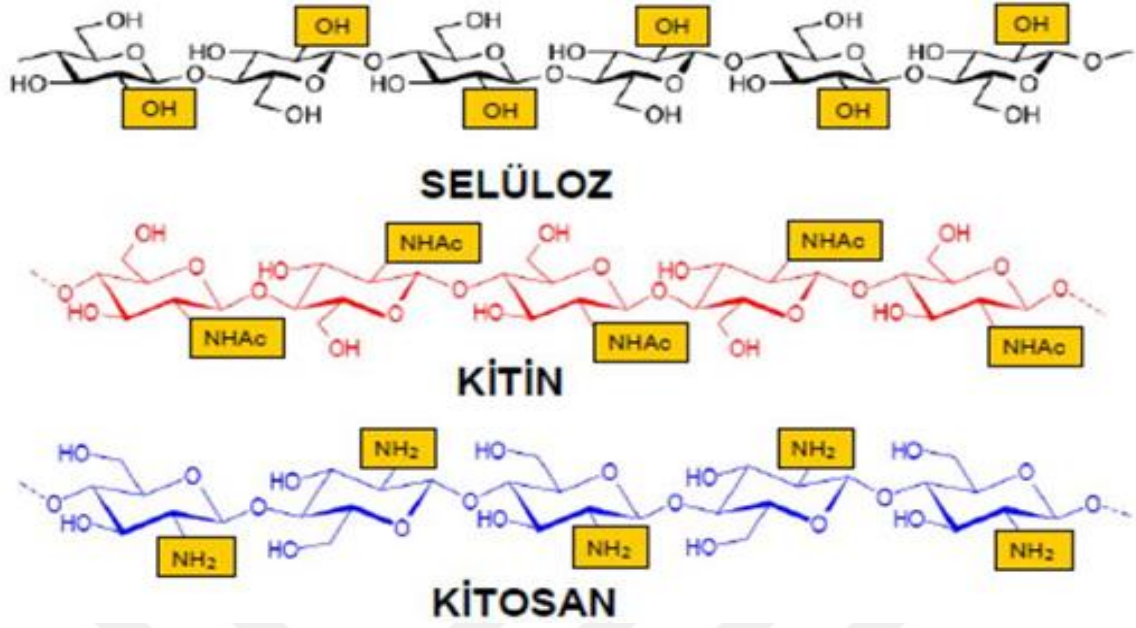
Kitin ve kitosan katyon adsorplama özelliği sebebiyle atık çözeltilerden katyon uzaklaştırılması işleminde özel bir yere sahiptirler. Yapı olarak kitosanda bulunan amin grupları, kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olması ile beraber çözünürlüğünün de artmasının başlıca sebebidir. Ayrıca aşağıdaki faktörlerle kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri desteklenmektedir.

- Hidroksil sayısının çok olması sebebi ile yüksek hidrofiliğe sahiptir.
- Çok sayıda birincil amin grubuna sahiptir. Bu amin grupları adsorpsiyonda kullanılmaktadır.

Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı kompleks oluşumunda metal iyonları ile uygun yönlenebilir. Bunun yanında şelat oluşturabilen kitosan aminopolimerlerin düşük pH değerlerine sahip atık sularda protonlanma nedeniyle amin gruplarının metal uzaklaştırmadaki verimi düşmektedir. Ayrıca asidik ortamlarda kitosan gibi aminopolimerler çözünür olmaları nedeniyle adsorbent olarak kullanılmaktadır. Asidik ortamda kitosanın kimyasal kararlılığını arttırmak ve çözünürlüğünü engellemek için çapraz bağlanması gerekmektedir. Bu olumsuzluğu gidermek için bir metalle kompleksleştirilmiş kitosanın çapraz bağlanması ile reçine oluşturulması önerilmektedir.

1.4.1. Kitosanın yapısı

Kitosan kitinin bazik ortamda deasetillenmesi elde edilen en önemli ürünüdür. İlk kez 1811 yılında kitosan Henri Bracannot tarafından keşfedilmiştir. Hoppe-Seyler, 1894'te potasyum hidroksit içinde kitini 180 °C'de asetil içeriği azaltılmış kitosanı deasetillasyon işlemiyle bulmuştur. Kitin ve kitosan polisakkaridleri, kendi aralarında farklılıklar gösterse de kimyasal olarak selüloza benzemektedir. Selülozda hidroksil (-OH) grubu ikinci karbona bağlı iken, kitinde asetamid (-NHCOCH₃), kitosanda ise amin (-NH₂) grubu bulunmaktadır.



Şekil 1.24. Selüloz, kitin, kitosanın kimyasal yapıları (Inoue ve ark., 1999).

Kitosan, toplam üç reaktif grup olmak üzere her tekrarlayan primer (C-6), sekonder (C-3) hidroksil grubu ile amin (C-2) grubu birimlerine sahiptir. Bu gruplar kolayca kimyasal modifikasyona uğrayabilmekte kitosanın çözünürlüğünü mekaniksel ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir (Inoue ve ark., 1999).

1.4.2. Kitosanın özellikleri

Molekül ağırlığı bakımından yüksek, orta ve düşük molekül ağırlıklı olarak sınıflandırılan kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kilo Dalton (kDa) arasındadır. Kitosanın, kitinin deasetillenmesiyle elde edildiği için deasetillenme derecesi de önemlidir. DD, %40-100 aralığında gerçekleşebilir. Asidik ortamda ($pH < 6.5$) çok iyi çözünen kitosan suda çok iyi çözünmemektedir. Kitosan için sülfürik, sebasik ve fosforik asit gibi asidik çözeltiler iyi çözücüler değildir, ancak kitosan; seyreltik olarak hazırlanmış asetik asit, formik asit ve sitarik asit çözeltilerinde iyi çözünür. Asetik asit genellikle standart çözelti olarak kullanılır.

Derişim, asidin cinsi, pH ve deasetilasyon derecesi çözünürlüğü etkiler. Asit derişimi azalırca çözünürlükte azalır. Kitosan kitin ve selülozdan farklı olan amin grubu, çözünme esnasında protonlandığı için kitosan pozitif yükle yüklenmiş olur (Alyüz ve Veli, 2005). Kitosanın katyonik bir polisakkarit olmasını bu özellik gösterir. Diğer polimerlerden farklı olarak kitosan hidrofilik, pozitif yüklü (zayıf baz grupları nedeniyle) bir polimerdir. Bu

özelliklerinden dolayı polianyonlarla, negatif yüklü polimerlerle, makromoleküllerle vs. etkileşir.

Kitosan;

- ✓ Proteinler, lipitler ve biyoaktif maddelerin birçoğu ile bağlanabilir.
- ✓ Alginat gibi negatif yüklü polimerler ile matris ya da ağ oluşumu sağlayabilir.
- ✓ Hyalüronik asit ve mukopolisakkarit gibi vücuttaki önemli karbonhidratlar ile uyum sağlar.

Mevcut özelliklerine ek olarak yağ ve su bağlama miktarı oldukça fazla olup çok iyi film oluşturma özelliğine sahiptir. Kitosanın özellikleri Tablo 1.5'te verilmiştir. Aşağıda belirtilen özellikleri sebebiyle kitosan endüstri alanında da yaygın olarak kullanılma sahiptir;

- Yenilenebilirler, fazla miktarda bulunabilmektedirler.
- Toksik değildirler, biyo uyumluğa sahiptir ve biyo bozunurlar.
- Asit giderici, antimikrobiyal, antioksidant, antitümör, antiülser, antifungal etki gibi biyoetkilere sahiptir.
- Çözünmesi için organik zararlı çözücülere ihtiyaç yoktur.
- Katyonik polimerlerdir. Negatif yüke sahip yüzeyler ile etkileşmeleri kolaydır.

Tablo 1.5. Kitosanın bazı fiziksel özellikleri (Elmas, 2014)

Özellikler	Değer
Molekül Ağırlığı	50-2000 kDa
DD	%40-100
Viskozite	<2000 mPaS
Su Bağlama Kapasitesi	%450-1150
Yağ Bağlama Kapasitesi	%314-535
Yığın Yoğunluğu	0.06-0.39 g/cm ³
Renk	Donuk Sarı
Çözünürlük (suda)	pH<6.5

1.4.3. Endüstriyel uygulamalarda kitosanın kullanımı

Su arıtımında ve bitkilerin büyümesi alanında 1990'lara kadar kullanılan kitosan ilerleyen yıllarda endüstriyel alanda çalışmaların artması ve sonuç olarak kitosanın antibakteriyel, toksik olmama, biyouyumluluk, antitümör, antimikrobiyal etkisi vb. önemli özelliklerinin keşfedilmesiyle umut vaat eden bir polimer olduğu faredilmiştir. Endüstriyel alandaki bazı uygulamaları Tablo 1.6'da verilmiştir. Katyonik polimer olma avantajı, içerdiği fonksiyonel gruplar ve parçacıkların nano boyutta hazırlanabilmesi özellikle kozmetik, biyomedikal, gıda, farmasötik sektörde olan ilgiyi arttırmıştır (Casas ve Sordo, 2006).

1.4.4. Metal gideriminde kitosanın kullanımı

Biyopolimerik birçok uygulamanın yanısıra atık sulardan ağır metal iyonlarının giderimi için düşük maliyetli adsorban olarak kullanımları üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Güler, 1997). Kitosanın kitinden daha yüksek potansiyele sahip olmasına ek olarak çözünürlüğünün yükselmesinin ana sebeplerinden biri kitosanın yapısında bulunan amin gruplarıdır. Kitosan biyopolimer zincirde bulunan glukozaminde bulunan amino grubu, 3. grup geçiş metallerinin iyonları için seçici bağlayıcı konumda bulunmaktadır.

Kitosan polimer zinciri esnek yapısı sayesinde kompleks oluşumunda özellikleri uygun yönlenebilir (DPT., 2001). Ağır metal iyonlarının seçici ayrımını yapabilecek ve yüksek verimlilikte adsorplayacak birçok şelatlayıcı reçine kitosandan sentezlenmesi 1990'lı yıllardan sonra hız kazanmıştır (Üstün, 2005).

Tablo 1.6. Endüstride kitosanın kullanımı ve bazı uygulamaları (Casas ve Sordo, 2006)

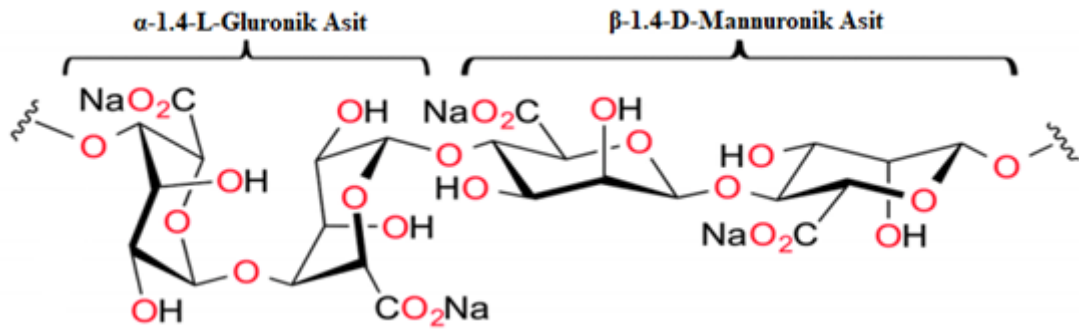
Endüstriyel Alan	Uygulama
Atık su iyileştirme	-Metal iyonlarının uzaklaştırılması -Protein, boya, aminoasit ve organik bileşiklerin tutulması
Su Arıtma	-Gıda Prosesleri -Meşrubat/İçme Suyu
Çevresel Temizleme	-Radyoaktif Atıkların Uzaklaştırılması
Tarım	-Tohum kaplama -Gübre -Kontrollü toprak kimyasalı salınım
Kağıt-Kağıt Hamuru	-Böcek/Parazit öldürücüler -Yüzey iyileştirme
Gıda Endüstrisi	-Kaplama ve Fiber -Besleyici İlaçlar -Boyar Maddenin Uzaklaştırılması
Biyoteknoloji	-Besin Koruması -Enzimin immobilizasyon -Protein ayrılması -Kromatografi
Kozmetik	-Hücre Geri Kazanımı -Nemlendirici
Membran	-Saç Bakımı -Geçirgenlik Kontrolü -Ters Osmoz
Ürün Ayrımı ve Geri Kazanımı	-Membran Ayrımı -Koagülasyon -Kromatografik Kolonlar -Kapsülleme Adsorbentleri

1.5. Aljinat

Stanford tarafından 1881’de keşfedilen aljinik asit kahverengi su yosunlarından ekstraksiyonla elde edilmiştir (Güler, 1997). Polisakkarit olan aljinik asit kahverengi alglerin hücre duvarında bulunan doğrusal asidik bir yapı olup belli başlı elde edilme yöntemleri aşağıda sıralanmıştır. Aljinik asit içeriği bu yosunlarda %20-40 arasında değişmekle beraber, temel bileşen olarak hücre zarını oluşturur (Cooke ve ark., 2000). Aljinik asit, heteroblok bir kopolimer olarak üronik asidin β -1.4-D-Mannuronik Asit (M) ve α -1.4-L-Gluronik Asit (G) in iki türünün birleşiminden meydana gelmiştir. Aljinik asidin bütününde her iki homopolimerik sıra birlikte bulunur. Algin türüne, mevsime ve algin yetiştiği ortama göre, mannuronik asit-gluronik asit oranı (M/G) değişkenlik göstermektedir. G bloğu düşük

aljinatlar esnek ve basınca karşı dayanıksız iken G bloğu yüksek aljinatlar basınca dayanıklı ve kırılıgandırılar (European, 2009).

Genellikle propilen glikol esteri ve potasyum, sodyum, amonyum tuzları şeklinde bulunan aljinik asidin ve kalsiyum aljinatın sudaki çözünürlüğü son-derece sınırlı iken, amonyum, potasyum, sodyum tuzları ile propilen glikolesteri suda çok iyi çözünür. Sodyum aljinat, tatsız kokusuz olup beyaz renkli hafif bir tozdu. Suda çözündüğünde viskozitesi yüksek kolloidal bir karışım oluşturur. Sodyum aljinat, alglerden elde edilen bir biyopolimerdir. Aljinatlar gibi doğal olarak elde edilen biyopolimerlerin oldukça iyi metal iyonu absorplama kabiliyetleri vardır (Pathak ve ark., 2009). Aljinatlar biyoteknolojik ve biyomedikal uygulama alanlarında yaygın kullanılırlar. Genel olarak hücre uygulamalarında materyali sabitleme ve kapsüllemede kullanılırlar. Aljinat doku uyumu sayesinde doku mühendisliğinde yaygın kullanılır. Bu alanda uygulamaları; cilt, kemik, kırıldak, kalp ve karaciğer dokularının yenilenmesidir (Moon ve ark., 2009). Sodyum aljinatın farklı bileşimleri ile oluşturulan jeller, kemik iliği hücre dokularında kullanılır (El-Din ve ark., 2008).



Şekil 1.25. Sodyum aljinatın kimyasal yapısı

Molekül kütlesi yüksek olan alginatın, çözünürlüğünün suda iyi olması ve biyoyumluluğu sebebiyle, gıda endüstrisinde koyulaştırıcı ve stabilizatör olarak kullanıldığı gibi, kâğıt, ilaç, plastik ve kozmetik sektöründe sık sık kullanılmaktadır. Ayrıca iki değerlikli metal çözeltileri içinde aljinatın damıtılmasıyla elde edilen Ca-aljinat küreleri, atık sularda ağır metallerin arıtılması çalışmalarında immobilize enzim olarak kullanılmaktadır (Weber, 1972).

1.6. Nadir Toprak Elementleri

Japonların “teknolojinin tohumu”, Amerikalıların “teknolojik metal” olarak adlandırdığı nadir toprak elementleri (NTE), periyodik tabloda, 15 tanesi Lantanit Grubu olan ve ek olarak skandiyum ve itriyum elementlerinin de içinde bulunduğu 17 adet kimyasal elementtir (MTA, 2017).

57 atom numaralı Lantan ile başlayarak Seryum, Praseodimyum, Neodimyum, Prometyum, Samaryum, Europyum, Gadalyum, Terbiyum, Disprosyum, Holmiyum, Erbiyum, Tulyum, İterbiyum ve 71 atom numaralı Lutesyum’a kadar devam eden NTE’nin 14 tanesi doğal 1 tanesi yapaydır. Skandiyum ve İtriyum’un NTE’ne dahil edilmesinin nedeni ise lantanit grubu elementleri ile benzer jeokimyasal özellikler göstermesidir (Öztürk ve ark., 2019).

NTE’nin tamamı metal olduğu için suda çözünmeleri halinde kuvvetli elektrolit özelliği olan tuzlar açığa çıkarmaktadırlar. Ayrıca NTE’in sahip oldukları katalitik, kimyasal, elektriksel, metalurjik, nükleer, manyetik ve optik özellikler bu elementlerin kullanım alanını genişleten niteliktedir (Terzi, 2017).

1.6.1. Nadir toprak elementlerinin özellikleri

Nadir toprak elementlerinin “nadir” olarak nitelendirilmesinin nedeni doğada az bulunmalarından kaynaklı olmayıp, yer kabuğu üzerinde dağılık halde bulunmalarından oluşumlarının nadir olmasındandır. Doğada dağılık halde bulunan NTE’in, ekonomik anlamda, yüksek konsantrasyonlu bulmak zordur. Oysaki doğada kendiliğinden oluşmayan Pm hariç diğer NTE’nin yer kabuğundaki miktarı Gümüş (Ag) ve Altın (Au) elementlerinden fazladır (Dandıl, 2019).

Doğada parlak, demir gri veya gümüş renginde bulunan NTE, genel olarak yumuşak, kolayca şekillendirilebilir, haddelenebilir ve tipik olarak tepkimeye girebilir yapıdadır. Kendilerine has manyetik ve optik özellikleri olan NTE’nin ergime noktaları seri boyunca artar. Seryum’un ergime derecesi 798 °C iken Lutesyum’un ergime noktası 1663 °C’dir. Metal üretiminde indirgenme sürecinde erime noktasının direkt etkisi vardır (MTA, 2017).

1.6.2. Nadir toprak elementlerinin sınıflandırılması

NTE sınıflandırılırken her bir NTE'nin karakteristiği, kimyasal verileri, iyonik yarıçapı ve elektron konfigürasyonu göz önünde bulundurularak görüşler ileri sürülmüştür (Dandıl, 2019).

NTE yaygın olarak, elektron kabuğunun yapısına bağlı olarak hafif NTE ve ağır NTE olmak üzere 2 gruba ayrılmıştır. Ancak hangi elementin ağır NTE hangi elementin hafif NTE olduğu ile ilgili ortak bir sınıflandırma yapılmamıştır. La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu ve Gd elementlerini hafif NTE olarak sınıflandırırken Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu elementlerini ağır NTE sınıfına dahil eden Birleşik Devletler Jeoloji Araştırmaları Ajansı (U.S. Geological Survey-USGS), ağır NTE ile ortak özellikler taşıdığından Y ağır NTE olarak sınıflandırılırken Se herhangi bir sınıflandırmaya dahil edilmemektedir (Dandıl, 2019).

Bazı kaynaklar ise Sm, Eu ve Gd elementlerinin yer aldığı orta NTE şeklinde 3. sınıflandırmayı daha eklemektedir.

Etibank (1996), NTE Çalışma Grubu Sonuç Raporunda ise hafif ve ağır NTE aşağıdaki tabloda (Tablo 1.7) görüldüğü şekilde sınıflandırılmıştır (Terzi, 2017)

1.6.3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları ve rezervleri

NTE'nin kullanım alanları sahip oldukları özellikler nedeni ile oldukça fazladır. Bu alanlardan bazıları katalizörler (%19-20, büyük ölçüde Ce ve La), nadir toprak mıknatısları (%20-21, çoğunlukla Nd, Sm ve Dy), alaşımlar (%18), parlatici toz üretimi (%12-15) ve fosfor (%7) üretimidir. Otomotiv, seramik, kimyasallar, savunma, elektronik, cam, aydınlatma, mıknatıslar, manyetostriktif, medikal, metalürji, fosfor ve diğer endüstri dallarında NTE'nden yararlanılır (Terzi, 2017).

Bunca kullanım alanına sahip önemli elementler olan NTE'ler, dünya üzerinde bilinen yüz milyon rezerve sahiptir. Bastnazit rezervlerinin en fazla olduğu ülkeler Çin ve ABD; monazit rezervlerinin en fazla bulunduğu ülkeler Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya, ABD, Brezilya ve Çin; Ksinotimin en fazla bulunduğu ülkeler ise Malezya, Endonezya, Tayland, Avustralya ve Çin'dir (Terzi, 2017).

Tablo 1.7. NTE'lerin sınıflandırılması

	Atom No	NTE	Sembol	Oksit Formu
Seryum Grubu Hafif NTE	57	Lantan	La	La ₂ O ₃
	58	Seryum	Ce	CeO ₂
	59	Praseodmiyum	Pr	Pr ₆ O ₁₁
	60	Neodimyum	Nd	Nd ₂ O ₃
	61	Prometyum	Pm	Yok
	62	Samaryum	Sm	Sm ₂ O ₃
	63	Europyum	Eu	Eu ₂ O ₃
	64	Gadolinyum	Gd	Gd ₂ O ₃
İtriyum Grubu Ağır NTE	39	İtriyum	Y	Y ₂ O ₃
	65	Terbiyum	Tb	Tb ₄ O ₇
	66	Disprosyum	Dy	Dy ₂ O ₃
	67	Holmiyum	Ho	Ho ₂ O ₃
	68	Erbiyum	Er	Er ₂ O ₃
	69	Tulyum	Tm	Tm ₂ O ₃
	70	İtterbiyum	Yb	Yb ₂ O ₃
	71	Lutesyum	Lu	Lu ₂ O ₃
21	Skandiyum	Sc	Sc ₂ O ₁₁	

1.6.4. Neodimyum hakkında genel bilgiler

Neodimyum “Nd” sembolü ile gösterilen atom numarası 60 olan reaktif bir elementtir. Kimyasal anlamda aktif bir metalin tipik özelliklerini gösterir. Yumuşak ve dövülebilen ayrıca oldukça kolay kesilebilen ve şekillendirilebilen bir elementtir. Erime noktası 1.024 °C, kaynama noktası 3.030 °C olan Neodimyum’un yoğunluğu santimetre küp başına 7.0 gramdır (Ölçer, 2021).

Nadir toprak elementlerinden olan Neodimyum’un doğadaki rezervi neredeyse bakır kadar olmakla beraber NTE’nin en çok bulunan ikinci elementidir. En çok çıkarıldığı yerler ise Brezilya, Çin, ABD, Hindistan, Sri Lanka ve Avustralya’dır (Ölçer, 2021).

Kullanım alanları açısından çeşitlilik gösteren Neodimyum’un en önemli iki kullanım alanlarından biri, Neodimyum İtriyum Alüminyum Granat Lazer olarak bilinen bir tür lazerdir. Bir diğer önemli kullanım alanı ise çok güçlü mıknatısların üretimidir. Neodimyum-Demir-Bor mıknatısı bilinen en güçlü mıknatıslardan olup dikkatli şekilde kullanılması gerekmektedir (Ölçer, 2021).

1.7. Yanıt Yüzey Metodu

Optimizasyon, belirlenen hedefler (cevaplar) doğrultusunda sürecin, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerinin ve bağımsız değişkenlerin hedefe (cevaba) olan etkilerinin göz önünde bulundurularak uygulanmasıdır. Optimizasyon genel olarak hedef fonksiyonu adı verilen, bağımsız değişkenler olarak önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için, belirlenen koşulların değiştirilmesi işlemidir. Yanıt yüzey metodu (YYM) basit deney metodlarının kullanıldığı deneme setlerinden türetilen bir optimizasyon tekniğidir (Koç ve Kaymak, 2009).

Her bir parametrenin sistem performansı üzerine etkisi araştırılırken geleneksel deney tasarım yöntemlerinde diğer bütün parametreler sabit tutulur. Sistem performansına etki eden tüm değişkenlerin aynı anda farklı seviyelerinin etkisinin incelenmesi mümkün değildir. Deney sayısının azaltılması, kaynakların verimli kullanılması, maliyetten ve zamandan tasarruf sağlarken, en önemlisi araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin hızlanması için deneysel tasarımın yapılması çok avantajlıdır (Aygün, 2012).

Matematiksel ve istatistiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı yanıt yüzey metodu, yanıt yüzeyi Y ile X_1, X_2, \dots, X_k şeklinde gösterilen bir grup değişken arasındaki yeterli bir fonksiyonel ilişki geliştirme yöntemidir. Prosese etki eden faktörler için deneysel planlamalar dâhilinde ön deneyler yapılarak sınırlar belirlenir.

Yanıt yüzey metodunda matematiksel ve istatistiksel yöntemler ardı ardına uygulanmaktadır. Her etap sonucunda elde edilen veriler bir sonraki etapta kullanılmaktadır. İlk etapta, belirlenmesi gereken parametreler, bir sistemi karakterize edebilecek performans ölçütleri ve bu ölçütler üzerinde etkili olabilecek etkenler ve değişkenlerdir. Bu etkenler çoğu süreçte oldukça fazladır. Bu sebeple istatistiksel olarak önemli etkenler ön denemeler yapılarak seçilebilir. Bu deneme işlemleri eleme olarak adlandırılır. Araştırmaların ilerleyen etaplarında deneme sayısı azaltılarak maliyet ve süre bakımından önemli avantajlar sağlanır. Yanıt yüzey metodunun ikinci aşamasında amaç, bağımsız değişkenlerin deneme bölgesinde belirlenen düzeylerinin sistemin hedefinde oluşturdukları değer, ideal nokta yakınlarında sonuçlar verip vermediğinin tespitidir. Yanıt yüzeyindeki eğrilik ideal nokta konumuna yaklaştıkça belirginleşir hale gelmektedir. Dolayısıyla yanıt yüzey metodunun ikinci etabı birinci dereceden modeller kullanılarak eğriliğin teste tabi tutulmasını içermektedir. Birinci derece modeller sistemin cevabını belirleme hususunda yeterli gelirse seçilen deneme bölgesinin sistemin optimum performansından uzak olduğu sonucuna varılır. Deneme

bölgesi seçilerek etken ayarlamaları yapılır. Yanıt yüzeyindeki eğriliğin önemli olduğu bölgeler belirleninceye kadar bu işlem sürdürülür. Üçüncü aşamanın başlayabilmesi için sistemin optimum noktaya ulaşması gerekmektedir. Bu noktada araştırmayı yapan, optimum nokta etrafında hassas ve doğru bir biçimde cevap fonksiyonunu tahmin etmektedir. Gerçek yanıt fonksiyonu, optimum nokta yakınlarında önemli değişiklikler göstermektedir. Bu eğriliğin tahmin edilmesinde daha çok ikinci dereceden modellerden yararlanır. Bu modelde eğrilik tahmin edilirken bir önceki etapta uygulanan deneysel tasarımın yanı sıra deneysel noktaların da eklenmesi gerekir. İdeal model elde edildiği zaman, optimum noktalar araştırılırken bu model kullanılır (Sabuncu, 2014).



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta olup kimyasal adları, kullanım amaçları ve markaları Tablo 2.1’de sunulmuştur.

Tablo 2.1. Kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Marka
Sodyum hidroksit, NaOH	Asit baz dengesi için	Merck, Almanya
FeCl ₂ .4H ₂ O	Nanopartikül sentezi için	Sigma-Aldrich, ABD
FeCl ₃ .6H ₂ O	Nanopartikül sentezi için	Sigma-Aldrich, ABD
Sodyum aljinat	Enkapsülasyon için	Sigma-Aldrich, ABD
Kitosan	Enkapsülasyon için	Sigma-Aldrich, ABD
Kalsiyum klorür (CaCl ₂)	Nanoboncuk eldesi için	Merck, Almanya
Asetik asit (CH ₃ COOH)	Kitosanın çözünürleştirilmesi için	Sigma-Aldrich, ABD
Metanol (CH ₃ OH)	Safsızlıkların gideriminde	Sigma-Aldrich, ABD

2.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda analiz ve/veya karakterizasyon amaçlı faydalanılan cihazlar ve markaları Tablo 2.2’de sunulmuştur.

Tablo 2.2. Kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları

Cihaz Adı	Kullanım Amacı	Marka-Menşei
Fourier dönüşümlü infrared (FTIR)	Sentezlenen kompozit malzemenin fonksiyonel gruplarının aydınlatılmasında kullanıldı	JASCO, 67000, Japonya
X-ray spektrometresi (XRD)	Sentezlenen kompozit malzemenin kristal yapısının aydınlatılmasında kullanıldı	RigakuMiniFlex-600, Japonya
SEM-EDS	Sentezlenen kompozit malzemenin yüzey morfolojilerinin incelenmesinde kullanıldı	Hitachi SU3500, Japonya
UV-GB	Sentezlenen nanopartiküllerin sentezinde kullanıldı	Shimadzu UV-1800, Japonya
Peristaltik pompa	Çözeltinin kolon sisteminden kontrollü olarak geçirilmesinde kullanıldı	Shenchen-Almanya
Manyetik karıştırıcı	Çözeltilerin homojen olarak karıştırılmasında kullanıldı	MTOPS, Güney Kore
pH metre	Çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesinde kullanıldı	(EZDO, PL-700PV, Tayvan)
Su banyosu	DeneySEL tasarımda belirlenen süre ve sıcaklık değerlerinde, sabit çalkalama hızında (150 rpm'de) örneğin hazırlanmasında kullanıldı	DAIHAN Scientific, Wisd-Çin
Santrifüj	Çözeltilerde katı veya asılı taneciklerin çöktürülmesi ve katı sıvı ayrımının gerçekleştirilmesinde kullanıldı	Nüve, NF200- Türkiye
Vorteks	Çözeltilerin homojenizasyonunda kullanıldı	Dragon Lab, Çin
Hassas terazi	Katı örnek miktarlarının tartılmasında kullanıldı	Radwag AS220/R/2, Polonya

2.3. Hibrit Biyokompozit Malzemenin Sentezi

2.3.1. Mantar (*Amanita vaginata*) ekstraktının hazırlanması

Tuncelinin pülümür ilçesinin dağlarından toplanıp kurutulmuş *Amanita vaginata* mantarından 1 g tartılıp bir erlene alındı ve üstüne 100 mL ultra saf su eklenip 24 saat 40 °C de 100 rpm karıştırma hızında sıcak su banyosunda ekstraksiyon yapıldı. Ardından ekstrakt kirliliklerden arındırılmak için süzüldü ve santrifüjlendi. Yaklaşık 90 mL olarak elde edilen

ektrakt +4 °C de buzdolabında manyetit nanopartikülleri (Fe₃O₄-NP)'nin sentezi için saklandı.

2.3.2. Fe₃O₄ nanopartiküllerin biyosentezi

Fe₃O₄-NP biyosentezi için ektrakt alınıp FeCl₃.6H₂O ve FeCl₂.4H₂O 100 mL ultra saf su içinde 2:1 mol oranı olacak şekilde hazırlanmış çözelti eklendi. Bu çözelti 80 °C'de kuvvetlice karıştırılarak 1 M NaOH çözelti ilave edildi. Bir süre 80 °C'de kuvvetlice karıştırılan çözelti reaksiyonun tamamlanması ile oda sıcaklığında soğutuldu. Fe₃O₄-NP 'leri içeren sonuçtaki demir oksit çözeltileri ultra saf su ve etanol ile yıkandı. Çökeltiler daha sonra bir mıknatıs yardımıyla ayrıldı ve birkaç kez santrifüjlendi. Daha sonra Fe₃O₄-NP toplandı ve 40 °C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Elde edilen Fe₃O₄-NP biyo-nanokompozit malzeme sentezi ve karakterizasyon için muhafaza edildi.

2.3.3. Hibrit biyonanokompozit (Alj-Fe₃O₄-NP) malzeme sentezi

Tipik bir prosedür olarak, taze hazırlanmış %1 (a/h) aljinat sodyum tuzu çözeltisi, oda sıcaklığında 3 saat süreyle sürekli karıştırılarak homojen hale gelmesi sağlandı. Daha sonra elde edilen Fe₃O₄ nanoparçacıkları ilave edilerek 1 saat ultrasonic su banyosunda karıştırma işlemine tabi tutulduktan sonra karışım bir peristaltik pompa yardımıyla %1 (a/h) CaCl₂ çözeltisine damla damla ilave edildi. Jelleşmeden sonra boncuklar 30 dakika CaCl₂ çözeltisinde bekletildi. Boncuklar daha sonra 400-500 µm gözenekli plastik bir elek vasıtasıyla CaCl₂ çözeltisinden çıkarıldı ve ultra saf su ile en az 3 defa yıkandı. Daha sonra, Nd³⁺ iyonlarını sentetik çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılmak üzere hibrit biyonanokompozit boncuklardan bir kısmı sabit kolonlara dolduruldu. Bir kısım hibrit biyonanokompozit malzeme karakterizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere kurutuldu ve oda sıcaklığında muhafaza edildi.

2.3.4. Hibrit biyonanokompozit (Kt-Fe₃O₄NP) malzeme sentezi

Taze hazırlanmış %1 (h/h) asetik asit çözeltisinde (a/h) kitosan çözeltisi oda sıcaklığında 3 saat boyunca sürekli karıştırılarak homojen hale gelinceye kadar karıştırıldı. Daha sonra elde edilen Fe₃O₄-NP nanoparçacıkları ilave edilerek 1 saat ultrasonik su

banyosunda karıştırma ile karıştırıldı ve karışım bir pompa yardımıyla 1 M NaOH ve methanol karışımına damla damla ilave edildi. Jelleşmeden sonra boncuklar 30 dakika çözeltide bekletildi. Boncuklar daha sonra 400-500 µm gözenekli plastik bir elek vasıtasıyla çözeltiden çıkarıldı ve ultra saf su ile yıkandı. Daha sonra, Nd³⁺ iyonlarını sulu ortamdan gidermek için Kt-Fe₃O₄-NP kompozit boncuklardan bazılarını sabit yataklı bir kolona doldurulduktan sonra, kalan Kt-Fe₃O₄-NP kompozit boncuklar kurutuldu ve karakterizasyonlar için oda sıcaklığında muhafaza edildi.

2.3.5. Kalibrasyon ve ölçüm

Sulu çözeltilerden Nd³⁺ iyonlarının kantitatif analizini yapmak için PerkinElmer AAnalyst 800 model atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Düşük konsantrasyonların ölçülebilmesi için grafit fırın sistemi tercih edildi. 2 mg L⁻¹ ile 100 mg L⁻¹ arasında ölçümler alındı ve standart çözeltiler ile elde edilen ve Eşitlik 1'de kalibrasyon eğrisi denklemi sunulmuştur. Elde edilen ve denklemi sunulan kalibrasyon grafiğinin R² değeri 0.9996 olarak hesaplandı.

$$y=0.2x-0.3075$$

Eşitlik 1

2.3.6. Sulu çözeltiden Nd³⁺ iyonlarını uzaklaştırma çalışmaları

2.3.6.1. Deneysel çalışmalarda merkezi kompozit tasarımının kullanımı

Deneysel çalışmada adsorpsiyon üzerine etkili olan parametrelerin seviyelerini optimize etmek için yanıt yüzey metodu (YYM) ile birleştirilmiş merkezi kompozit tasarımı (MKT) etkili bir yöntemdir. Bu yöntem bir dizi istatistiksel ve matematiksel veriyle birlikte yanıt üzerindeki bazı bağımsız değişkenin etkilerini analiz etmek için kullanışlı bir tekniktir. Ayrıca MKT tekniği ile regresyon denkleminin tahmini ve testi, model yetersiz uyum testi, regresyon parametreleri tahmini ve testi, faktör etkisi testi, model belirleme katsayısı hesabı, optimal seviye kombinasyon tahmini ve etrafındaki tepki yüzey özellikleri gibi çeşitli tahmin ve testler sağlanmaktadır. MKT, regresyon analizi olarak bilinir ve parametreleri tahmin etmek ve test indeksleri ile sürekli değişkenler arasında ilişkiler kurmak için kullanılır. Deneysel tasarım yaklaşımı, özellikle değişken durumlar arasındaki karmaşık sinerjileri

veya antagonistik etkileri optimize etmek için uygundur (Alam ve ark., 2021; Ince ve Kaplan Ince, 2019a; Ince ve Kaplan Ince, 2019b; Kaplan Ince ve Ince, 2019). Geniş uygulama alanlarına sahip olduğu için YYM birçok çalışmada kullanılmıştır (Kaplan Ince ve ark., 2018; Serdar ve ark., 2019; Pala ve ark., 2019).

Bu çalışmada, seçilen değişkenlerinin etkisini incelemek ve optimize etmek için üç faktör ve bu faktörlerin herbirinin beş seviyesini içeren bir MKT seçildi. pH (X_1), akış hızı (X_2) ve başlangıç konsantrasyonu (X_3) olmak üzere her bir bağımsız değişkenin hibrit biyokompozit malzeme tarafından Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisini ölçmek için bir MKT deney tasarımı (Tablo 2.3) oluşturuldu. Değişken düzeyleri sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak kodlanarak düşük, orta ve yüksek olarak tanımlandı. Ayrıca, her deney grubu için, sırasıyla $+a$ ve $-a$ 'ya karşılık gelen +2 ve -2 yıldız noktaları tanımlandı. Ana, etkileşim ve ikinci dereceden değişkenlerin etkileri MKT kullanılarak modellendi. Bu deneysel tasarım, kontrol edilemeyen parametrelerin etkilerini en aza indirmek için ve kontrol edilebilir faktörlere dayalı olarak gerçekleştirildi. Ayrıca, süreç parametrelerinin optimize edilmesi için ve bunların etkileşimleri, minimum sayıda deney ile bir MKT kullanılarak gerçekleştirildi. Söz konusu MKT tasarımı deneysel çalışma da tercih edilen ve adsorpsiyon üzerinde etkili olan bağımsız değişkenlerin aralıklarını ve bu değişkenlere karşılık gelen cevapları içermektedir (Tablo 2.3).

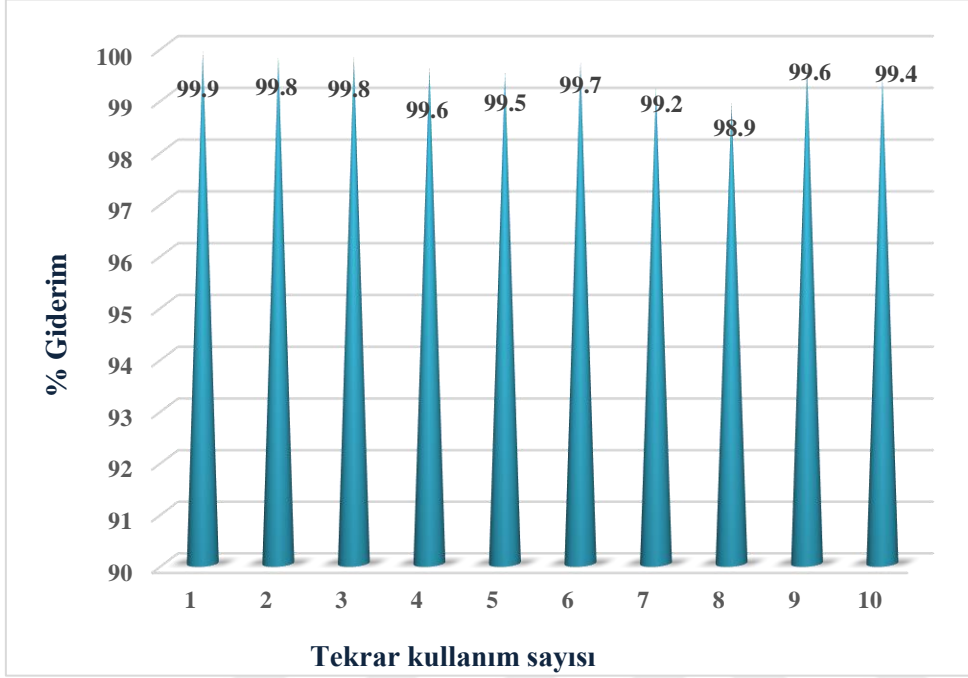
Tablo 2.3. Bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Sıra	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	<u>Cevap 1</u>	<u>Cevap 2</u>
	pH	Akış hızı (mL/dk)	Başlangıç derişimi (mg L ⁻¹)	Aljinat-Nd (mg L ⁻¹)	Kitosan-Nd (mg L ⁻¹)
1	7	4	120	118	88
2	7	8	60	33	35
3	7	8	120	73	68
4	5	6	90	90	88
5	5	6	30	26.5	22
6	5	6	90	79	76
7	1	6	90	32	22
8	5	6	150	132	89
9	3	4	60	36	45
10	3	8	60	42	38
11	9	6	90	32	10
12	7	4	60	44	37
13	5	6	90	87	83
14	5	10	90	69	66
15	5	6	90	79	73
16	3	4	120	108	80
17	5	2	90	93	90
18	3	8	120	76	71
19	5	6	90	76	88
20	5	6	90	85	90

2.3.6.2. Sabit yataklı kolon hazırlama ve adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları

Katı faz ekstraksiyonu için polietilen kolonları doldurmak için yaklaşık 10 mg boncuk formuna getirilen hibrit biyonaokompozit malzeme kullanıldı. Çözelti kolondan geçirilmeden önce kolon ultra saf su ile yıkandı. Daha sonra deney koşulları pH (3-7), akış hızı (4-8 mL dk⁻¹) ve başlangıç konsantrasyonu (60-120 mg L⁻¹) olan MKT ile belirlenen ve Tablo 2.3'te sunulan Nd³⁺ iyonları çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Çözeltilerin kolondan geçirilme işlemleri bir peristaltik pompa kullanılarak gerçekleştirildi. Kolon dolgu maddesi olan hibrit biyonomalzeme üzerine adsorplanan Nd³⁺ iyonları 1 mL 0.1 M HCl asit kullanılarak desorbe edildi ve grafit fırın sistemli atomik absorpsiyon (GFAAS) sistemi kullanılarak Nd³⁺ iyon konsantrasyonları hesaplandı. Sabit yataklı kolon dolgu malzemesi olarak kullanılan hibrit biyo-nanokompozit malzemenin tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar Şekil 2.1'de verilmiştir. Sentezlenen hibrit biyo-

nanokompozit malzemenin en az on tekrarlı çalışmasında adsorpsiyon-desorpsiyon veriminin %98'den büyük olduğu gözlemlendi.



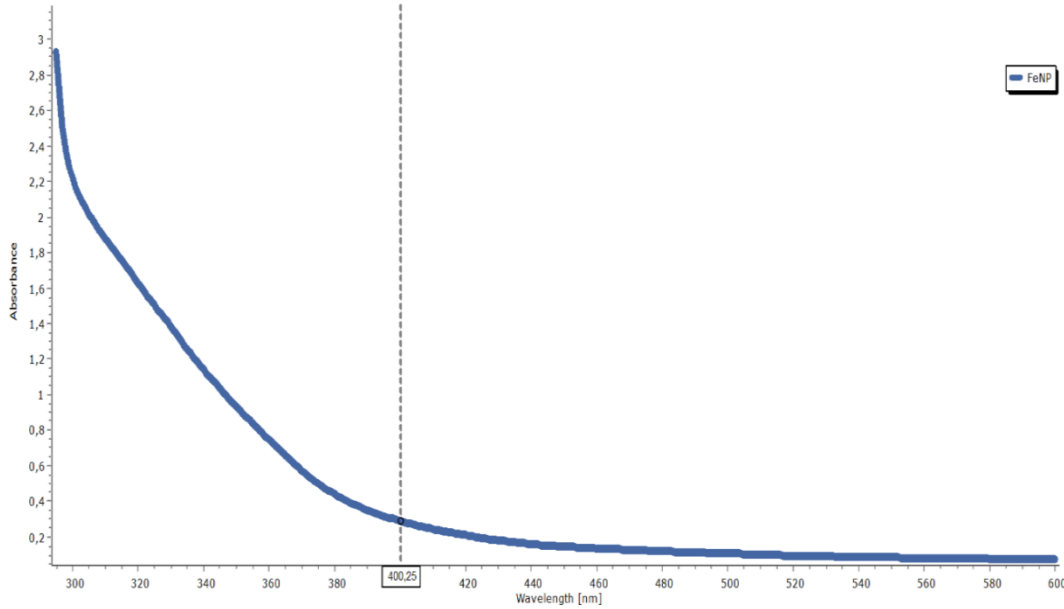
Şekil 2.1. Kompozit malzemenin tekrar kullanım performansı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Hibrit Biyonanokompozit Malzemenin Karakterizasyonu

3.1.1. UV-GB spektrofotometresi analizleri

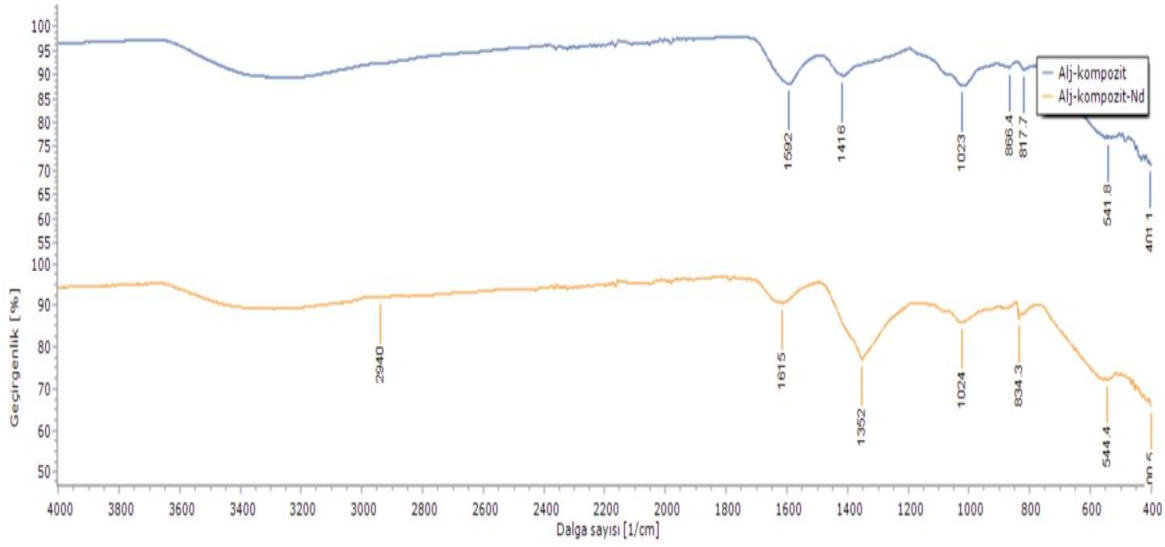
Bir ışın demetinin örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesi görünür bölge (UV-GB) absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilir. Örneğin bulunduğu ortamdan geçen ışığın şiddetinin azalması absorplamanın meydana geldiğinin göstergesidir. Bu spektroskopik teknik genellikle çözeltideki moleküller veya komplekslerin ölçümünde tercih edilmektedir. Bu çalışmada mantar örneğinden biyosentezlenen Fe_3O_4 nanopartiküllerin oluşumunun incelenmesi amacıyla Shimadzu UV-1800 marka spektrofotometre cihazı kullanıldı. Söz konusu cihaz ile 300-600 nm dalga boyu aralığında (Şekil 3.1) tarama yapılarak spektrumlar elde edilerek maksimum absorpsiyon ile dalga boyu saptandı ve Fe_3O_4 nanopartiküllerin sentezlendiği gözlemlendi.



Şekil 3.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerin oluşumuna dair UV-GB spektrofotometresi görüntüsü

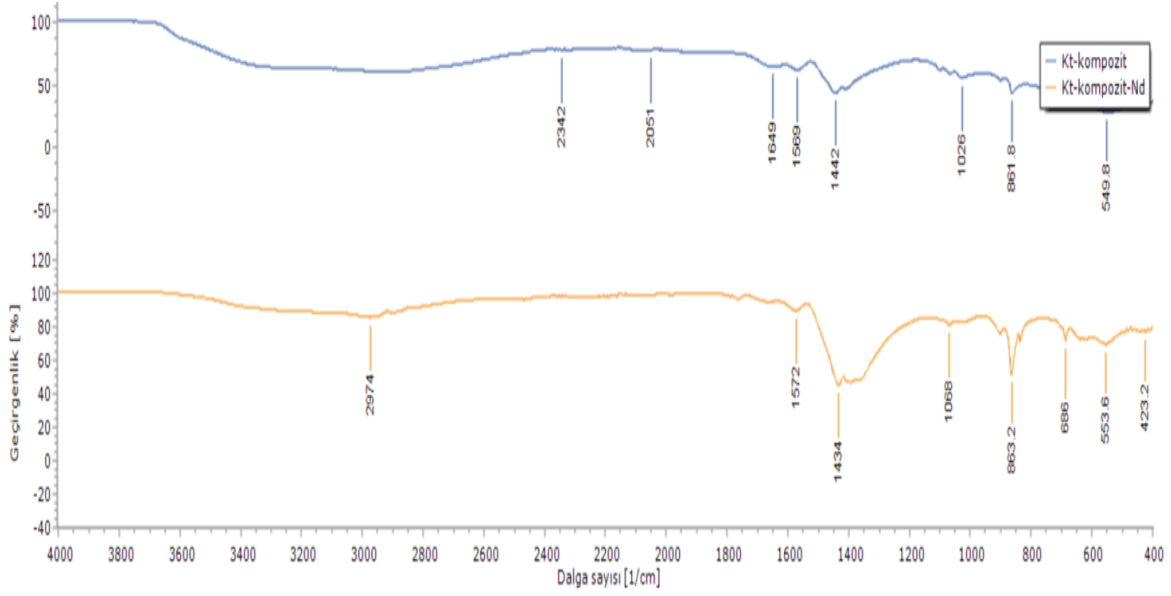
3.1.2. FT-IR analizleri

Sentezlenen hibrit kompozit malzemelerin yüzey kimyasının ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olan fonksiyonel grupların tespiti amacıyla Jasco marka FTIR spektrofotometre cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirildi. Aljinat-Fe₃O₄ ve kitosan-Fe₃O₄ kompozit malzemeelrinin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 3.2 ve 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Aljinat-Fe₃O₄ ve Nd³⁺ iyonları yüklü aljinat-Fe₃O₄ FT-IR spektrumu

Sodyum aljinat-magnetit ve Nd³⁺ iyonları yüklenmiş sodyum aljinat-magnetitin FT-IR spektrumlarının her ikisinde de görülen 3300 cm⁻¹'deki geniş bant, Fe₃O₄ nanoparçacığının yüzeyindeki hidroksit gruplarının (H–O gerilme) titreşimine karşılık gelir. Nd³⁺ iyonları yüklenmiş sodyum aljinat-magnetite ait spektrumda görülen 544 cm⁻¹'deki tepe noktası, Fe₃O₄'ün varlığını gösterir (Khasraw ve ark., 2021). Sodyum aljinat-magnetite ait 1592 ve 1416 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla alifatik asimetrik ve simetrik C–H bantlara aittir. Aynı pikler 1615 ve 1352 cm⁻¹'de Nd³⁺ iyonları yüklenmiş sodyum aljinat-magnetitin spektrumunda da görülmektedir. Her ikisin de görülen 1023 ve 1024 cm⁻¹'deki pikler, perianozilin C–O gerilme titreşimlerinden ve C–C–H ve C–O–H deformasyonundan kaynaklanan C–O halkalarından kaynaklanmaktadır (Rahmani ve ark., 2021).



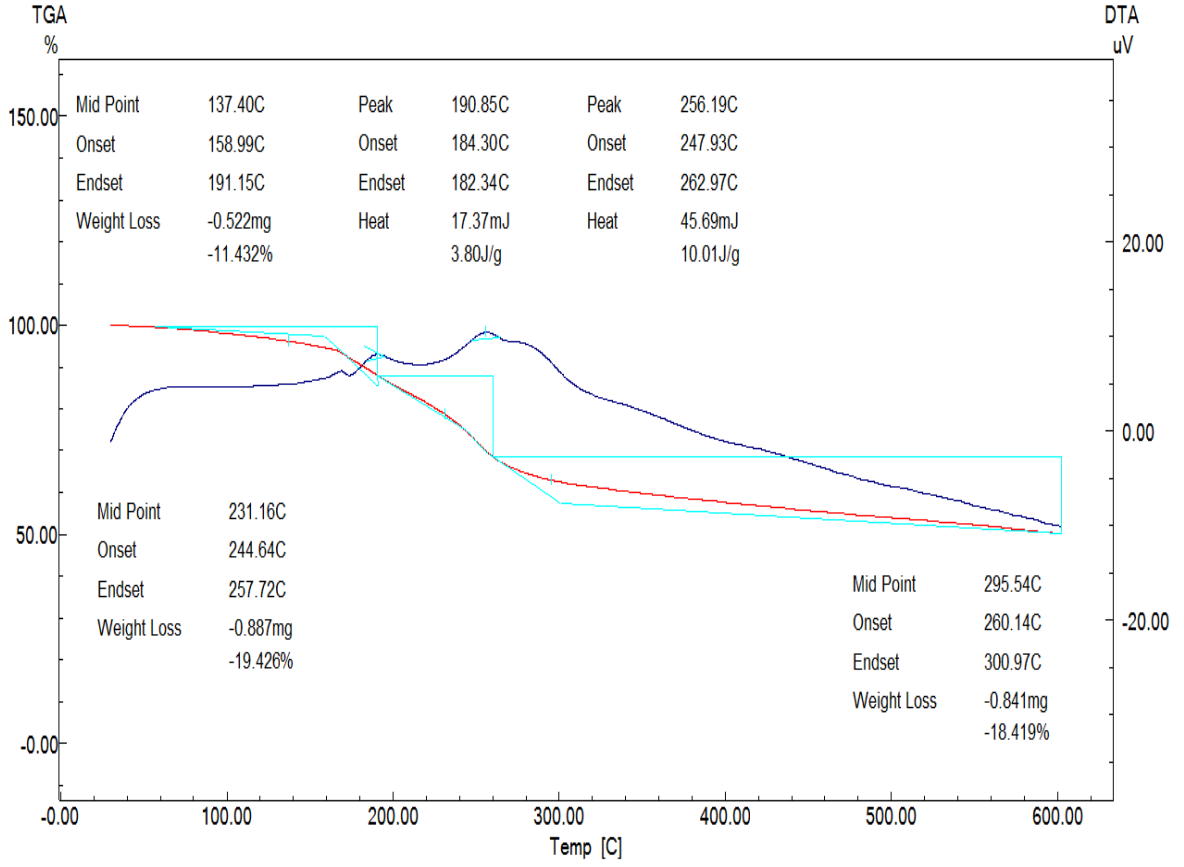
Şekil 3.3. Kitosan-Fe₃O₄ ve Nd³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe₃O₄ FT-IR spektrumu

Kitosan-manyetit ve Nd³⁺ iyonları yüklenmiş kitosan-manyetite ait FT-IR spektralarında 549 ve 553 cm⁻¹'deki bantlar spinel yapının tetrahedral bölgelerinin Fe-O germe titreşimine aittir (Pham ve ark., 2016). Kitosan-manyetitte 1649 ve 1442 cm⁻¹'deki bantları sırasıyla N-H ve C-N titreşimleri titreşim bantlarıdır (Villamin ve Kitamoto, 2018). Bu pikler Nd³⁺ iyonları yüklenmiş kitosan-manyetite ait spektrumda 1669, 1572 cm⁻¹'e kaymıştır. Kitosana ait spesifik bir pik olan -CH₂'nin C-H gerilmesi 2974 cm⁻¹'dedir (Sahbaz ve ark. 2019). Fe₃O₄ nanoparçacıklarının yüzeyinde adsorbe edilen O-H gerilmeleri nedeniyle nedeniyle her iki spektrumda 3400 cm⁻¹'de pik görüldü (Pham ve ark., 2016).

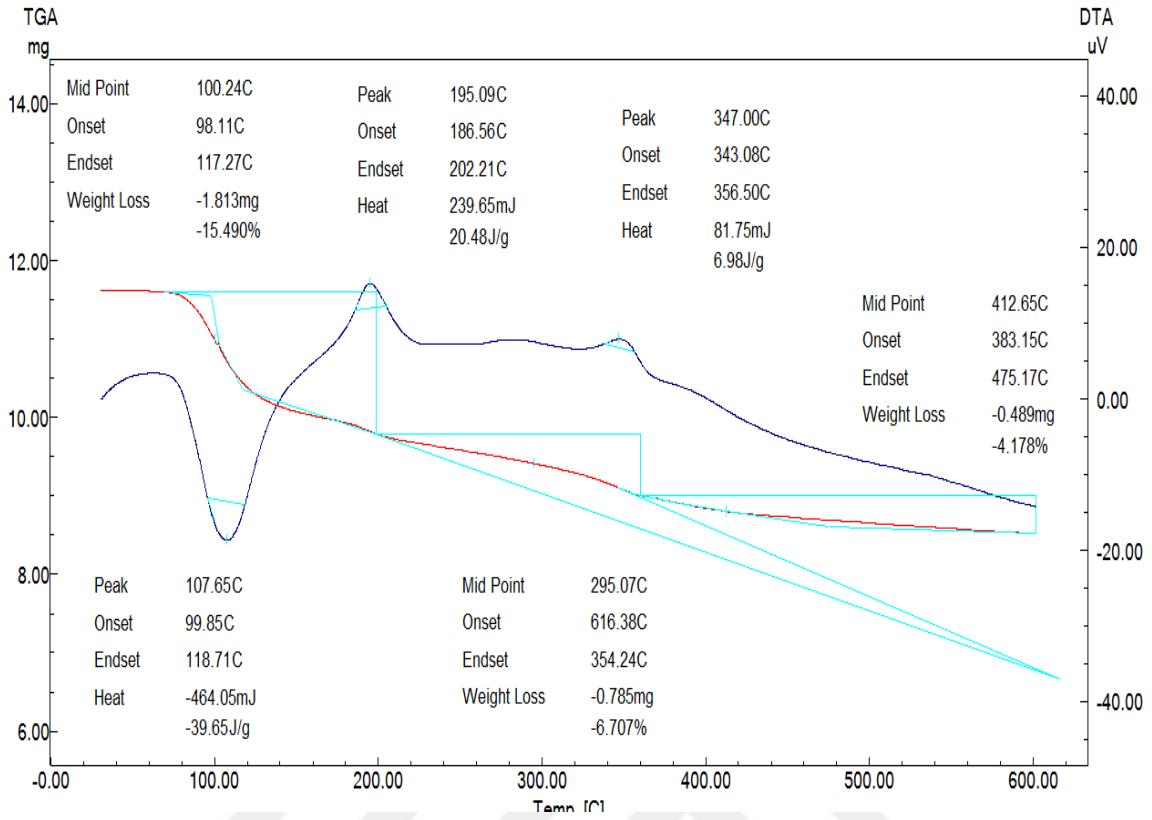
3.1.3. TGA-DTA analizleri

Sodyum aljinat-magnetit ve Nd³⁺ iyonları yüklenmiş sodyum aljinat-magnetitin termal stabilitesi normal basınç altında, 4 °C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar TGA kullanılarak incelendi. Sodyum aljinat-magnetit ve Nd³⁺ iyonları yüklenmiş sodyum aljinat-magnetitin iki ana kütle kaybı yüzdeleri Şekil 3.4'te verilmiştir. 150 °C'ye kadar olan ana kütle kaybı su moleküllerinin buharlaşması ve aljinatın polisakarit ağının glikosidik bağlarının parçalanması ile ilgilidir. 150 ila 300 °C arasında değişen ikinci dekompozisyon işlemi kütle kaybındaki artış depolimerizasyon ile ilişkilidir (Germanos ve ark., 2020).

Kitosan-magnetit ve Nd yüklenmiş sodyum aljinat-magnetitin iki ana kütle kaybı yüzdeleri Şekil 3.5'te verilmiştir.



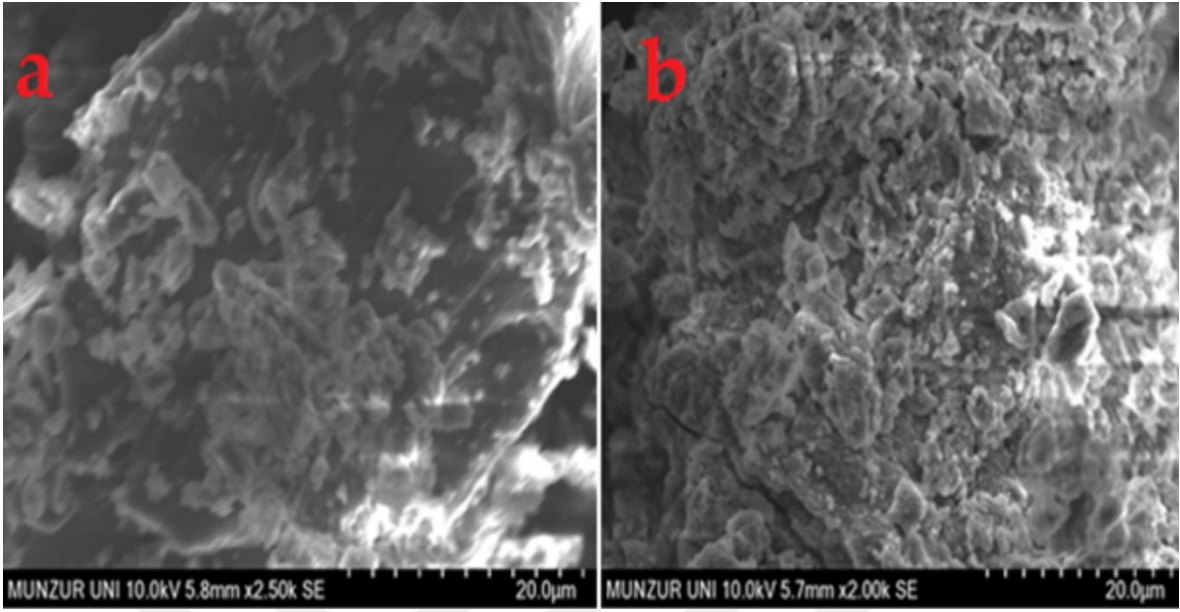
Şekil 3.4. Aljinate-Fe₃O₄ ve Nd³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe₃O₄ sıcaklığa bağlı kütle kaybı



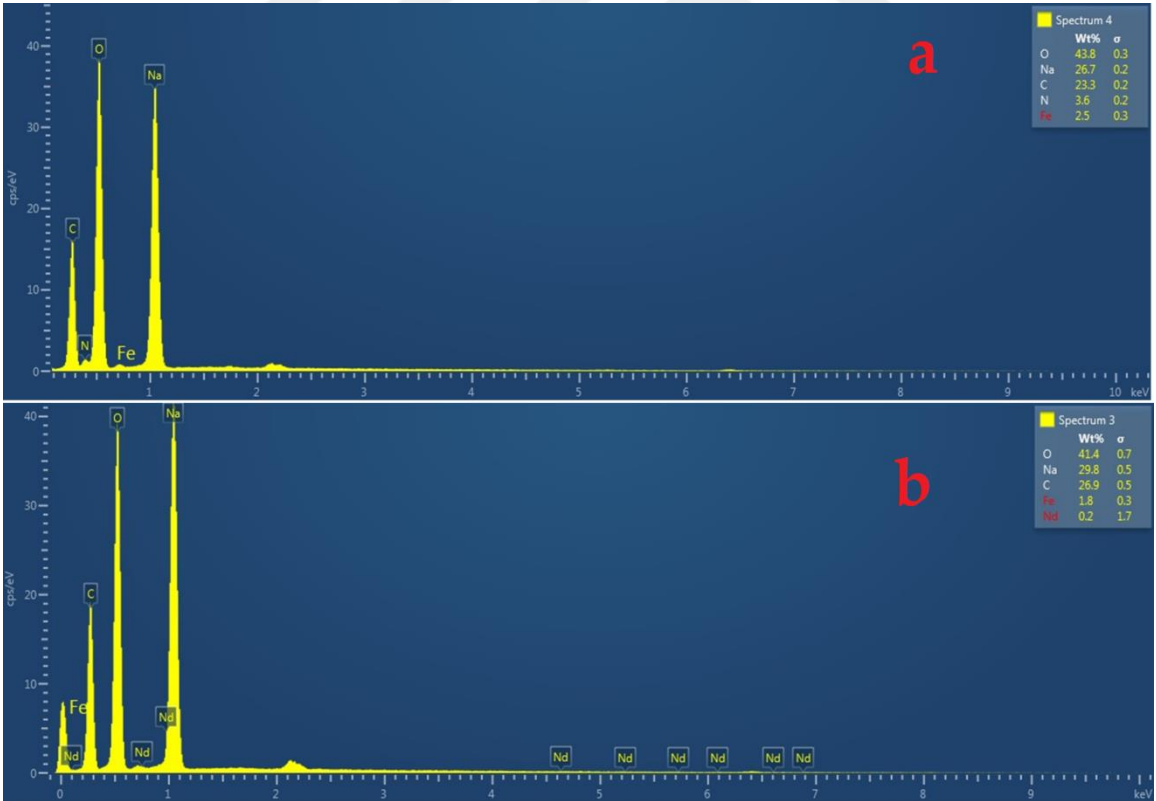
Şekil 3.5. Kitosan-Fe₃O₄ ve Nd³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe₃O₄ sıcaklığa bağlı kütle kaybı

3.1.4. SEM-EDS analizleri

Sentezlenen hibrit kompozit malzemelerin yüzey morfolojileri Hitachi SU3500 marka taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. Numunelerin yüzeyleri işlem öncesi altın ile kaplandı ve elde edilen yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Nanopartiküllerin EDS sonuçları (Şekil 3.7) incelendiği zaman % ağırlıkça oranı en yüksek olan elementlerin Na, C ve O elementlerinin olduğu ve kaynak olarak sodyum aljinat olduğu tespit edildi. Fe₃O₄ nanopartiküllerinden Fe ve O elementlerinin de miktarı yüksektir. Na-aljinat kaplı Fe₃O₄ nanopartiküllerin Nd³⁺ iyonlarını adsorpladığı belirlendi. Kitosan kaplı magnetit nanopartiküllerin EDS sonuçlarından (Şekil 3.7) da C ve O elementlerinin ağırlıkça yüksek olduğu ve bunun da kitosandan kaynaklandığı ayrıca O Fe₃O₄'ten de kaynaklanmaktadır. Ayrıca Fe oranı da Fe₃O₄'ten dolayı yüksektir. Adsorbanın adsorpladığı Nd³⁺ iyonları EDS sonuçlarından görüldü. EDS sonuçları ve elde edilen adsorpsiyon çalışma sonuçları da birbirini desteklemektedir ve aljinat kaplı magnetitin Nd'yi adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu gözlemlendi.



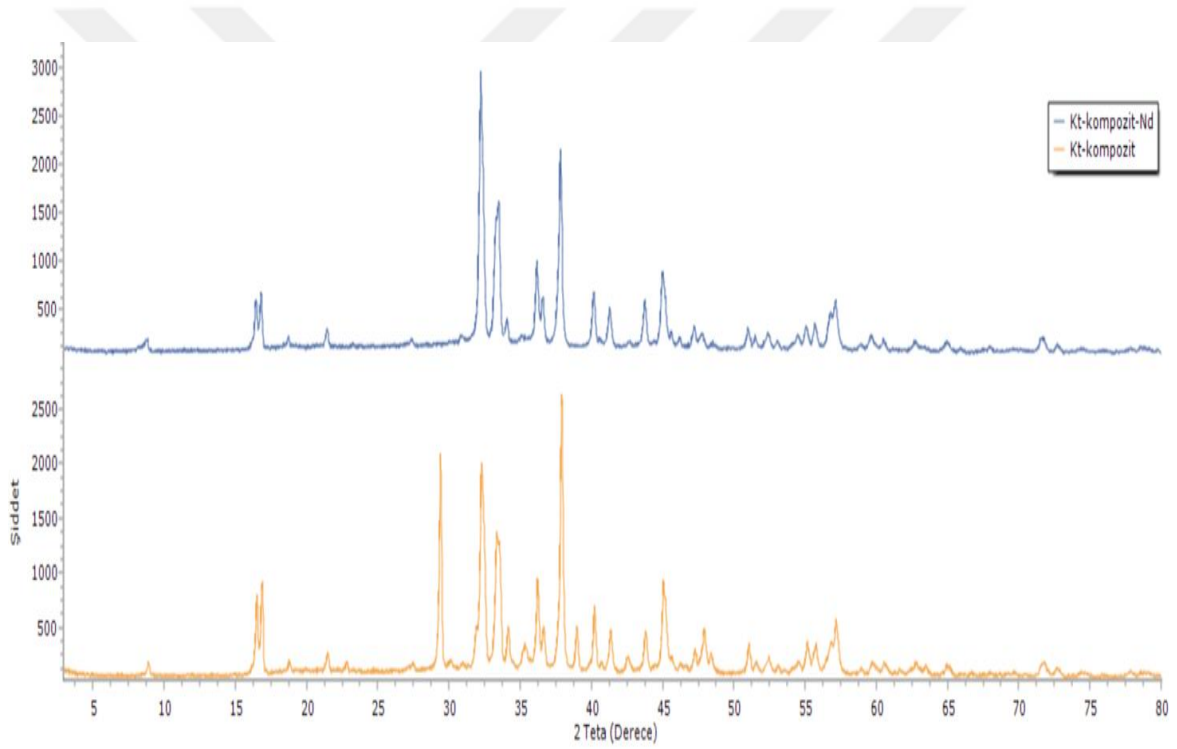
Şekil. 3.6. a) Kitosan-Fe₃O₄ ve b) Nd³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe₃O₄ SEM görüntüsü



Şekil 3.7. a) Kitosan-Fe₃O₄ ve b) Nd³⁺ iyonları yüklü kitosan-Fe₃O₄ EDS görüntüsü

3.1.5. XRD analizleri

Maddenin yapı tayininde X ışını kırınım desenleri sıklıkla kullanılmaktadır. Maddenin gözenek yapısı hakkında XRD doğrudan bilgi veren bir yöntemdir. Düşük açı aralığında pikler mezogözenekli malzemeler için kristal yapı (gözenek yapısı) hakkında bilgi verirken, amorf silikaya ait pikler daha yüksek açılarda yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında sentezlenen iki farklı kompozit yapı hakkında bilgi almak için XRD analizleri $0,5^\circ$ ile 80° açı aralığında gerçekleştirildi. X-ışını kırınım desenleri, $0,02^\circ/\text{dk}$ adım aralığında tarama yapılarak $\text{CuK}\alpha$ ışın kaynaklı Rigaku marka cihazı kullanılarak gerçekleştirildi ve elde edilen veriler Bragg yasasına göre yorumlandı (Şekil 3.8.).



Şekil 3.8. a) Kitosan- Fe_3O_4 ve b) Nd^{3+} iyonları yüklü kitosan- Fe_3O_4 XRD diyagramı

3.2. Aljinat ile Enkapsüle Edilen Biyokompozit Malzemenin Nd^{3+} İyonlarının Gideriminde Kullanımı için Uygun Model Seçimi

Adsorpsiyon prosesi üzerine etkili olan değişkenlerin aralık ve seviyelerinin optimize edilmesi ve deney tasarımında yanıt yüzeyinin doğasının açıklanması için, YYM ile birleştirilmiş MKT, tüm önemli etkileşimler dikkate alınarak seçilmiş ve geliştirilmiştir.

Aljinat ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme kullanılarak gerçekleştirilen çalışmadan MKT modelinin kuadratik olduğu, Tablo 3.1’de özeti sunulan verilerden elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır.

Tablo 3.1. Aljinat ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için ideal model seçimi

	Ardışık p- değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R²	Tahminlenen R²	
Doğrusal	0.0002	0.0034	0.6465	0.4629	
2FI	0.5557	0.0026	0.6272	0.4847	
<u>Kuadratik</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0.6332</u>	<u>0.9729</u>	<u>0.9388</u>	<u>Önerilen</u>
Kübik	0.6225	0.3868	0.9691	0.6829	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmamıştır.

Ayrıca model tarafından önerilen Uyumsuzluk (Lack of Fit) testi sonuçları Tablo 3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.2. Aljinat ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için uyumsuzluk testi

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri Olasılık > F	
Doğrusal	5220.84	11	474.62	15.89	0.0034	
2FI	4452.34	8	556.54	18.63	0.0026	
<u>Kuadratik</u>	<u>108.38</u>	<u>5</u>	<u>21.68</u>	<u>0.73</u>	<u>0.6332</u>	<u>Önerilen</u>
Kübik	26.82	1	26.82	0.90	0.3868	
Saf hata	149.33	5	29.87			

Tablo 3.2’den de anlaşıldığı gibi önerilen modelin uyumsuzluk test sonuçlarının kuadratik bir modelle uyumlu olduğu açıktır.

Aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme kullanılarak Nd³⁺’nın sulu çözeltilerden giderilmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.3’te sunulmuştur.

Tablo 3.3. Yanıt yüzey kuadratik model ANOVA sonuçları

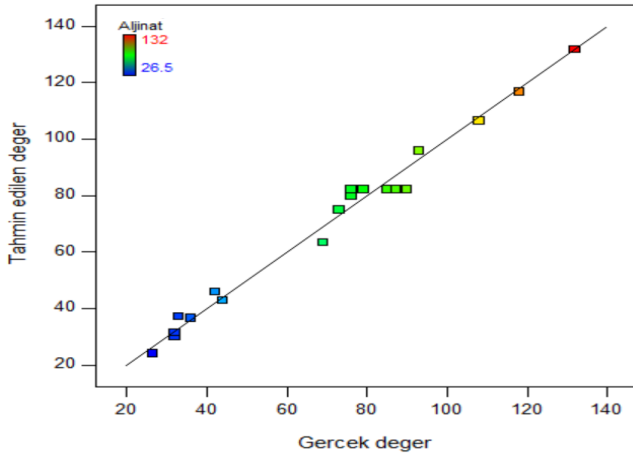
	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri prob > F	
Model	17781.02	9	1975.67	76.66	< 0.0001	ÖNEMLİ
X_1 -pH	2.25	1	2.25	0.087	0.7737	
X_2 -Akış hızı (mL/dk)	1056.25	1	1056.25	40.99	< 0.0001	
X_3 -Başlangıç derişimi (mg/L)	11610.06	1	11610.06	450.50	< 0.0001	
$X_1 X_2$	112.50	1	112.50	4.37	0.0632	
$X_1 X_3$	8.00	1	8.00	0.31	0.5897	
$X_2 X_3$	648.00	1	648.00	25.14	0.0005	
X_1^2	4178.86	1	4178.86	162.15	< 0.0001	
X_2^2	10.36	1	10.36	0.40	0.5402	
X_3^2	29.30	1	29.30	1.14	0.3114	
Atıklar	257.72	10	25.77			
Uyumsuzluk	108.38	5	21.68	0.73	0.6332	ÖNEMSİZ
Saf hata	149.33	5	29.87			
Cor Total	18038.74	19				
R ²	0.9857					
Ayarlanmış R ²	0.9729					
Tahminlenen R ²	0.9388					
Hassasiyet	30.017					

Tablo 3.3'te sunulan ANOVA sonuçları ve regresyon katsayıları, Nd³⁺ iyonları için ikinci dereceden modelin (p<0.0001) katkısının önemli olduğunu göstermektedir. Önerilen ikinci mertebeden denklem katsayılarını ve model terimlerini içeren ANOVA test sonuçlarını ve aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerinde Nd³⁺ iyonlarının adsorpsiyonu için bir MKT programını sunmaktadır. Önerilen model değişkenleri "Fisher testi" kullanılarak test edildi ve model istatistik değerleri Tablo 3.4'te sunulmuştur.

Tablo 3.4. Kuadratik modelin istatistiki özeti

	Standart Sapma	R ²	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	PRESS	
Doğrusal	18.32	0.7023	0.6465	0.4629	9688.29	
2FI	18.81	0.7449	0.6272	0.4847	9295.10	
<u>Kuadratik</u>	<u>5.08</u>	<u>0.9857</u>	<u>0.9729</u>	<u>0.9388</u>	<u>1103.48</u>	<u>Önerilen</u>
Kübik	5.42	0.9902	0.9691	0.6829	5719.96	

“Fisher testi” ile daha büyük “F değerlerinin” ve daha küçük “p değerlerinin” önerilen model terimlerinden daha anlamlı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada; 0.05'ten küçük p değeri %95 güven düzeyinde anlamlılığı, F değeri 76.66 ise modelin önemli olduğunu göstermektedir. "prob>F" değerleri, model terimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığının bir ölçüsüdür. "prob>F" değeri 0.05'ten küçükse, terimin model için istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve 0.05'ten büyük bir değer, o terimin model için istatistiksel olarak anlamsız olduğu anlamına gelir. Bu durumda; Nd³⁺ iyonlarının giderim prosesi için X₂, X₃, X₂X₃ ve X₁² model terimleri istatistiki olarak anlamlı model terimleridir. Ayrıca, deneysel verilere uyan model etrafındaki verilerin varyasyonu, modelin uyum eksikliği (LOF) olarak ifade edilir. LOF p değerleri, modelin uygunluğunu ölçer ve LOF'nin saf hatayla ilgili olarak anlamlı olmadığını ifade eder. Bu değer, ek yüksek dereceli terimlerin etkileri olmaksızın model uyumunun yeterliliği için yeterli bir deneydir. ANOVA tablosundaki LOF değeri 0.6332 olarak elde edildi. Nd³⁺ iyonlarının giderim yönteminin bu LOF p değerleri, reaksiyonun iyi oturması için uygulanabilirliği teyit etmektedir. Ayrıca, Nd³⁺ iyonları adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki etkilerini belirlemek için gerçekleştirilen deney sayısının yeterli olduğunu göstermektedir. R² ve ayarlanmış R² değerleri, yanıtta değişkenlik yüzdesini tanımladığı için polinom modellerinin geçerliliği bu değerler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Kullanılan kuadratik modelin R² değeri 0.9857 olarak elde edildiğinden, model tarafından tahmin edilen değerlerin %98.57'sinin aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerinde Nd³⁺ iyonları için adsorbe edilen deneysel değerlerle eşleştiği söylenebilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Tahminlenen ve elde edilen gerçek değerlerin örtüşme oranı

Hassasiyet terimi (AP), sinyal-gürültü oranını (S/N) ölçer ve bu oranın 4'ten büyük olması arzu edilmektedir. Bu değer 30.017 olarak elde edildi ve bu da modelin yeterli sinyal verdiğinin açık bir göstergesidir. Ön deneysel çalışmalar ışığında, bağımsız değişkenler olarak Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen üç kritik parametre seçildi ve aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu bağımlı değişken olarak kabul edildi. Tablo 3.4'ten anlaşılacağı üzere, kullanılan modelin istatistiki test sonuçlarına göre en yüksek R^2 (0.9857) değerine sahip olan kuadratik modelin kullanımı tercih edildi. Bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, deneysel veriler ikinci dereceden polinom matematiksel denklemlerle ifade edildi. Söz konusu modelden türetilen ikinci dereceden matematiksel bir denklem kodlanmış faktörler kullanılarak türetilmiş ve "Eşitlik 2"de sunulmuştur.

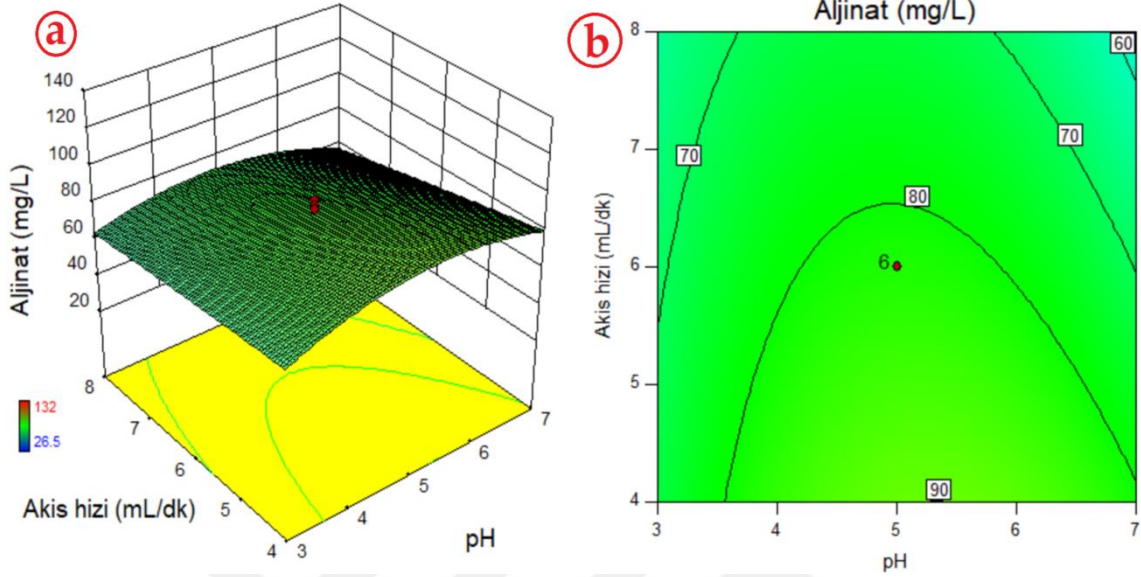
Adsorplanan mg Nd/g hibrit biyokompozit malzeme:

$$\begin{aligned}
 Y \text{ (mg Nd / g hibrit biyokompozit malzeme)} \\
 &= +82.22 - 0.37X_1 - 8.13X_2 + 26.94X_3 - 3.75X_1X_2 + 1.00X_1X_3 \\
 &\quad - 9.00X_2X_3 - 12.89X_1^2 - 0.64X_2^2 - 1.08X_3^2
 \end{aligned}$$

Eşitlik 2

Bağımsız değişken olarak seçilen parametrelerin maksimum etki gösterdikleri optimum noktayı belirlemek ve en yüksek giderim performansını elde etmek için en iyi yöntem, aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme etkileşiminde Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) yüzey grafiklerinin düzenlenmesidir. Her parametrenin aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi ve etkileşimleri Şekil 3.10'da sunulmuştur. 3D yanıt yüzey

grafikleri, yanıtın maksimum, orta ve minimum noktalarının belirlenmesinde kullanışlıdır ve MKT'den elde edildi.



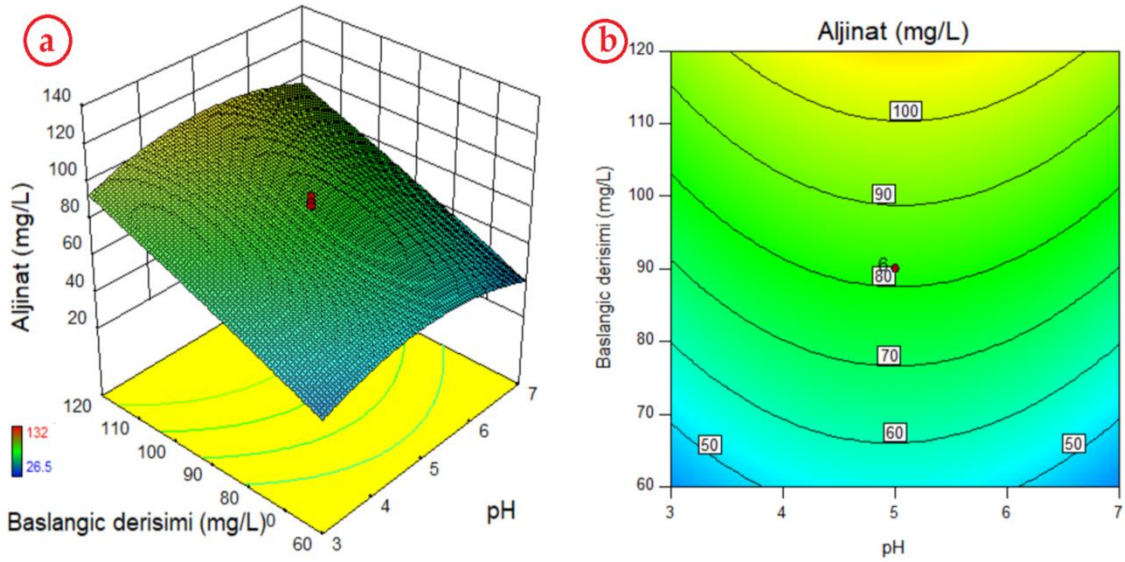
Şekil 3.10. pH-Akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.10 (a) ve 3.10 (b), pH-akış hızının Nd^{3+} iyonlarının aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisinin 3D ve 2D yanıt yüzey çizimlerini temsil etmektedir. pH 3'ten 7'ye yükseldiğinde ($p < 0.01$) Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda pH 5'e kadar arttığı ve ardından Nd^{3+} adsorpsiyonunda kısmi bir düşüş gözlenmiştir. Akış hızındaki artışın Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda ciddi bir etkiye sahip olmadığı gözlemlendi.

Chevinly ve ark. (2017), $\{[\text{Ce}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})]\text{DMF}\}_n$ metal organik kafesi sentezleyerek neodimyum iyonlarının uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Metal iyonu-ligand oranı, ısıl işlem sıcaklığı ve sentezleme çözeltisinin pH'ı gibi metal organik kafesin özelliklerine etki eden parametreler araştırılmıştır. Optimum sentez parametreleri belirlenerek ve ürün XRD, TGA, BET ve SEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen metal organik kafesi için yüzey alanı $806 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak yüksek bir yüzey alanı elde edilmiştir. Ürünün adsorpsiyon performansı adsorpsiyona etki eden parametreler (çözeltinin başlangıç pH'ı, temas süresi, metal iyonunun başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik güç) göz önünde bulundurularak Nd iyonlarını adsorpsiyon deneyleri ile ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar, denge Nd'nin adsorpsiyonunun yüksek oranda pH'a bağlı olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada metal organik kafesin adsorpsiyon kapasitesinin 100

mg/g olduğu ve neodimyum iyonunun nükleer atıklardan uzaklaştırılması için büyük bir potansiyele sahip olduğu rapor edilmiştir.

Demey ve ark. (2018), seyreltik sulu çözeltilerden neodimyumun geri kazanımı için düşük maliyetli bir kompozit malzeme sentezlemiştir. Kitosan ve demir içeren kompozit üretilmiş ve saf kitosan parçacıklarıyla karşılaştırılmıştır. Adsorban, FTIR ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Denge çalışmaları yapılmış ve sorpsiyon izotermelerinin Langmuir, Freundlich ve Sips modellerine uyduğu, deneysel verilerin Langmuir eşitliği ile daha iyi ifade edildiği, maksimum sorpsiyon kapasitesi pH 4'te $13,8 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir. Elüsyon pH 3.5'e (seyreltik HCl çözeltisi ile) ayarlı saf su ile gerçekleştirilmiştir.



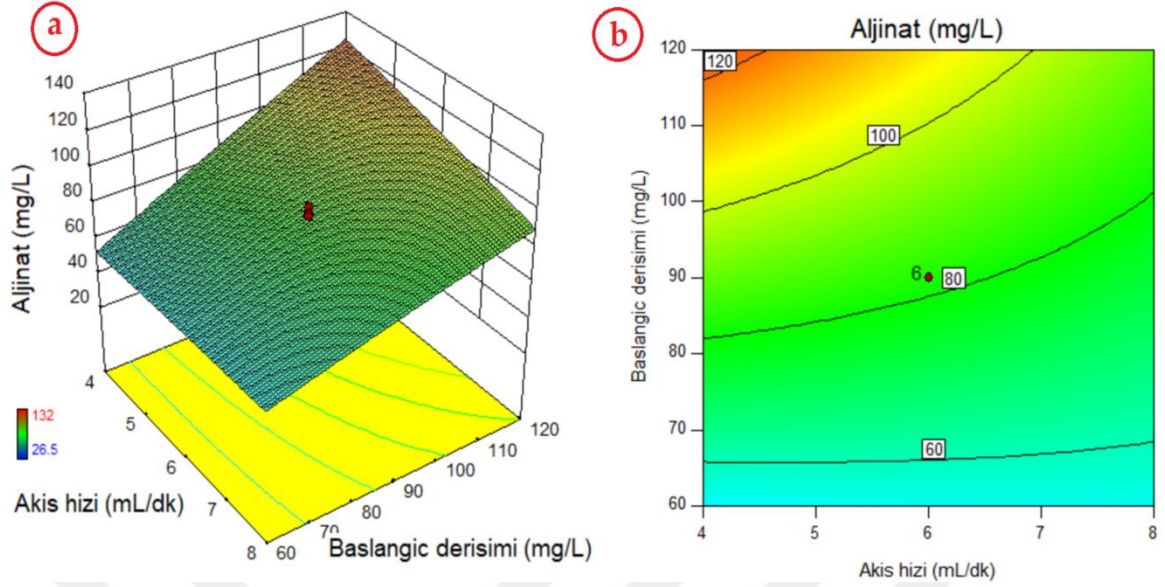
Şekil 3.11. Başlangıç derişimi-akış hızı arasındaki etkileşimi etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Başlangıç derişimi-akış hızının Nd^{3+} iyonlarının aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisinin 3D ve 2D yanıt yüzey çizimleri Şekil 3.11 (a) ve 3.11 (b)'de sunulmuştur. Başlangıç derişiminin artışı Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda önemli bir artışa sebep olurken, pH'ın 3'ten 5'e yükselmesiyle ($p < 0.01$) Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda arttığı fakat pH:5'ten sonra kısmi bir düşüş gözlemlendi.

Javadian ve ark. (2020), tarafından pirimidin ve metin tiyofen bağları içeren yeni bir poliamid (poli (pirimidintiyofen-amid) sentezlenmiştir. Daha sonra bu poliamidi içeren manyetik kalsiyum aljinat nanokompozit sentezlenerek Nd^{3+} , Tb^{3+} ve Dy^{3+} 'nın adsorpsiyonunda kullanılmıştır. XRD, FE-SEM, EDX, NMR, TGA ve VSM elde edilen

sonuçlar ile malzemenin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. Bu araştırma çalışmasında, NTE'lerin adsorpsiyon davranışını incelemek için çözeltilerin pH'ı 1.5-5.5 aralığında ayarlanmıştır. özeltelerde NTE'lerin çökelmesini önlemek için 5.5'ten küçük pH'lar çalışılmamıştır. Adsorban miktarının 0.01'den 0.04 g'a kadar artmasıyla Nd³⁺ için adsorpsiyon verimliliği de %51.14'ten % 98.11'e kadar arttığı bulunmuştur. Adsorban miktarının arttırılmasıyla iyonların adsorpsiyonundaki artış, aktif noktaların sayısındaki ve mevcut yüzey alanındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Denge durumu, maksimum adsorpsiyon verimliliği için gereken nanokompozit miktarı yardımıyla bulunur ve bu, NTE'ler için 0.04 g adsorban kullanılarak elde edilmiştir. NTE'lerin başlangıç konsantrasyonundaki artış ise adsorpsiyon verimliliğinde düşmeye (Nd³⁺ için %96.73'den %19.33'e) neden olmuştur. Maksimum adsorpsiyon verimliliği için optimum koşullar pH 5.5, 30 mg L⁻¹ konsantrasyonda NTE ve 0.04 g nanokompozit içeren çözelti kullanılmış ve optimum koşullar altında, Nd³⁺ için adsorpsiyon verimliliği %96.73 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca adsorbanın tekrar kullanılabilirliği de çalışılmıştır. Desorpsiyon için 0.2 M'lık HNO₃ kullanılmış ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinin sonuçlarına göre dördüncü döngüden sonra Nd³⁺ için adsorpsiyon verimliliğinin %96.12'den 91.78'e düştüğü tespit edilmiştir.

Kucuker ve ark. (2017), Nd³⁺'nin sulu çözelti­lerden biyosorpsiyonu için yeşil bir mikroalg olan *Chlorella vulgaris*'i kullanmıştır. Deneysel alışmalar için çözelti pH'ı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu ve biyosorbent dozajı gibi parametreler dikkate alınmıştır. Optimum pH 5'te, 21, 35 ve 50°C'de 250 mg L⁻¹'lik bir başlangıç Nd konsantrasyonunda maksimum Nd biyosorpsiyonu sırasıyla 126.13, 157.40 ve 77.10 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Nd'nin biyosorpsiyonunun biyosorbent miktarıyla arttığı ve başlangıç Nd konsantrasyonuyla azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, *Chlorella vulgaris*'in, aktif karbon ve diğer alg türlerine örneğin; *A. Gracilis*, *Sargassum sp.* ve *A. Densus*'e göre Nd için daha fazla biyosorpsiyon afinitesine sahip olduğunu göstermiştir.

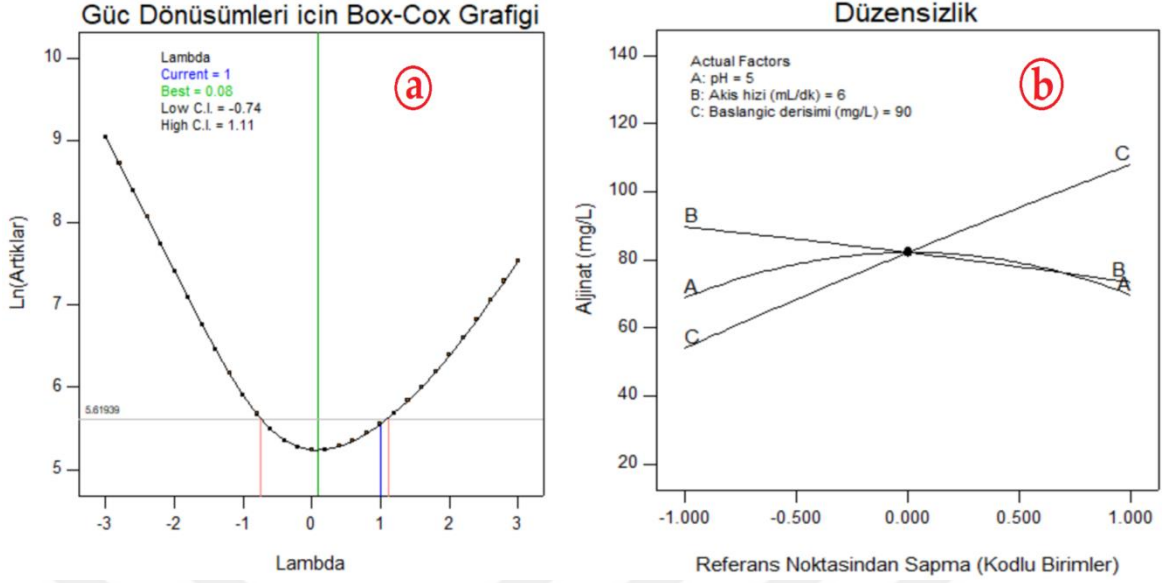


Şekil 3.12. Başlangıç derişimi-akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Başlangıç derişimi-akış hızının Nd^{3+} iyonlarının aljinate ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisinin 3D ve 2D yanıt yüzey çizimlerinden (Şekil 3.12 (a) ve 3.12 (b)) gözlendiği üzere bu iki parametrenin Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda önemli bir katkı sağladığı tespit edildi.

Elde edilen ve sunulan 3D ve 2D grafiklerinden Şekil 3.10-Şekil 3.12’de açıkça anlaşıldığı gibi, pH ve başlangıç konsantrasyonu gibi faktörlerin merkez noktalarına göre çok kritik olduğu gözlendi. Ayrıca, faktörlerin varyasyonunu analiz etmenin yanı sıra tüm faktörlerin bu süreç üzerindeki birleşik etkisi için de kullanıldı. Bahsedilen faktörler, Nd^{3+} iyonlarının uzaklaştırılmasının bu değişkenlerden oldukça etkilendiğini tespit edildi.

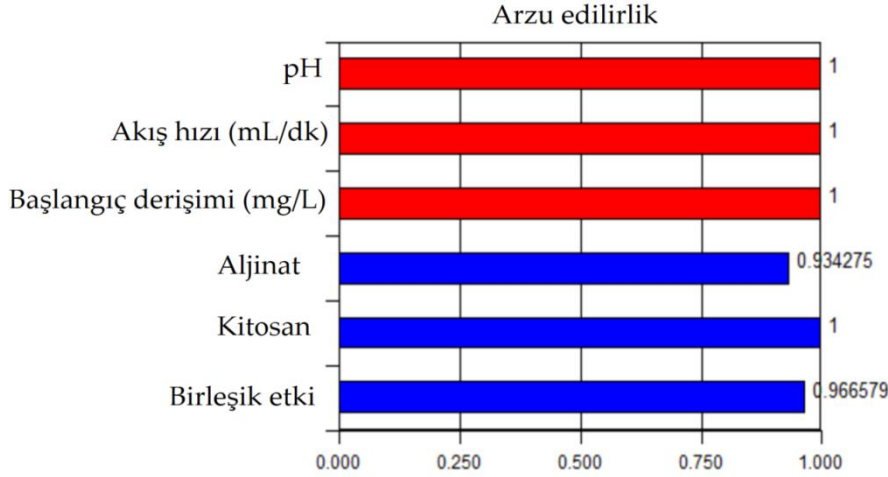
MKT yaklaşımı kullanılarak Nd^{3+} iyonlarının sulu ortamdan giderim optimizasyon süreci için tanımlama grafikleri olan güç dönüşümü grafiği ve düzensizlik grafikleri Şekil 3.14’te sunulmuştur.



Şekil 3.13. Teşhis grafikleri: Optimum koşullarda Nd^{3+} iyonlarının gideriminde için güç dönüşüm ve düzensizlik grafiği

Aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerinde Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu için optimum koşullar üzerindeki tüm faktörlerin etkisini karşılaştırmak için bir düzensizlik grafiği gerçekleştirildi. Ayrıca, faktörlerin varyasyonunu analiz etmenin yanı sıra tüm faktörlerin bir süreç üzerindeki birleşik etkisi için kullanıldı. Ek olarak, lambda (λ) değerini kontrol etmek için Nd^{3+} iyonları için bir güç dönüşümü grafiği elde edildi. Çünkü güç dönüşümü grafiği, modelin önemini artırmak için deneysel değerler gerekli herhangi bir dönüşümü tahmin etmek için sıklıkla tercih edilen bir tanı grafiğidir. Güç dönüşüm grafiğinden de analizildiği üzere, elde edilen λ değerine (1) göre herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyulmadığı model tarafından teyit edildi.

Optimal modeli ve elde edilen maksimum arzu edilebilirlik fonksiyonunu seçmek için, en düşük LOF ve p değeri en yüksek R^2 ve F değeri gibi en önemli istatistiksel metrikler araştırıldı (ANOVA tablosu). Optimizasyon sürecinin arzu edilebilirlik değeri 0.93 olarak bulundu ve Şekil 3.14'te sunuldu. Optimizasyon için kullanılan değişkenlerin optimum değerleri ve bu değerlere bağlı olarak elde edilen en yüksek arzu edilebilirlik değerleri aynı şekilde verildi.



Şekil 3.14. Optimum koşullarda Nd^{3+} iyonlarının giderimi için arzu edilirlilik grafiği

3.3. Kitosan ile Enkapsüle Edilen Biyokompozit Malzemenin Nd^{3+} Gideriminde Kullanımı için Uygun Model Seçimi

Nd^{3+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kitosan ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme kullanılarak gerçekleştirilen çalışmadan MKT modelinin nasıl bir eğilim gösterdiği Tablo 3.5'te özeti sunulan verilerden elde edilen sonuçlardan tespit edildi.

Tablo 3.5. Kitosan ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için ideal model seçimi

	Ardışık p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	Ayarlanmış R^2	Tahminlenen R^2	
Doğrusal	0.0326	0.0044	0.3025	-0.0084	
2FI	0.9857	0.0023	0.1508	-0.0958	
Kuadratik	< 0.0001	0.8816	0.9544	0.9290	Önerilen
Kübik	0.7541	0.9158	0.9423	0.9651	

Not: Güç dönüşümüne ihtiyaç duyulmamıştır.

Model tarafından önerilen Uyumsuzluk (**Lack of Fit**) testi sonuçları Tablo 3.6'da sunulmuştur.

Tablo 3.6. Kitosan ile enkapsüle edilen biyokompozit malzeme için uyumsuzluk testi

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F değeri	p-değeri	Olasılık> F
Doğrusal	7766.20	11	706.02	14.23	0.0044	
2FI	7679.70	8	959.96	19.35	0.0023	
Kuadratik	79.36	5	15.87	0.32	0.8816	Önerilen
Kübik	0.61	1	0.61	0.012	0.9158	
Saf hata	248.00	5	49.60			

LOF test sonuçlarının verildiği Tablo 3.6'dan da açıkça gözlendiği üzere önerilen modelin uyumsuzluk test sonuçlarının kuadratik bir modelle uyumlu olduğu tespit edildi. Bu modelden elde edilen veya türetilen veriler kullanıldı.

Kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme kullanılarak Nd^{3+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) sonuçları Tablo 3.7'de sunulmuştur.

Tablo 3.7. Kitosan kaplı malzemenin yanıt yüzey kuadratik model ANOVA sonuçları

	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri prob > F	
Model	13317.59	9	1479.73	45.20	< 0.0001	ÖNEMLİ
X_1 -pH	56.25	1	56.25	1.72	0.2192	
X_2 -Akış hızı (mL/dk)	462.25	1	462.25	14.12	0.0037	
X_3 -Başlangıç derişimi (mg/L)	5112.25	1	5112.25	156.16	< 0.0001	
$X_1 X_2$	4.50	1	4.50	0.14	0.7186	
$X_1 X_3$	32.00	1	32.00	0.98	0.3461	
$X_2 X_3$	50.00	1	50.00	1.53	0.2448	
X_1^2	7082.89	1	7082.89	216.36	< 0.0001	
X_2^2	41.46	1	41.46	1.27	0.2867	
X_3^2	1200.21	1	1200.21	36.66	0.0001	
Atıklar	327.36	10	32.74			
Uyumsuzluk	79.36	5	15.87	0.32	0.8816	ÖNEMSİZ
Saf hata	248.00	5	49.60			
Cor Total	13644.95	19				
R ²	0.9760					
Ayarlanmış R ²	0.9544					
Tahminlenen R ²	0.9290					
Hassasiyet	19.527					

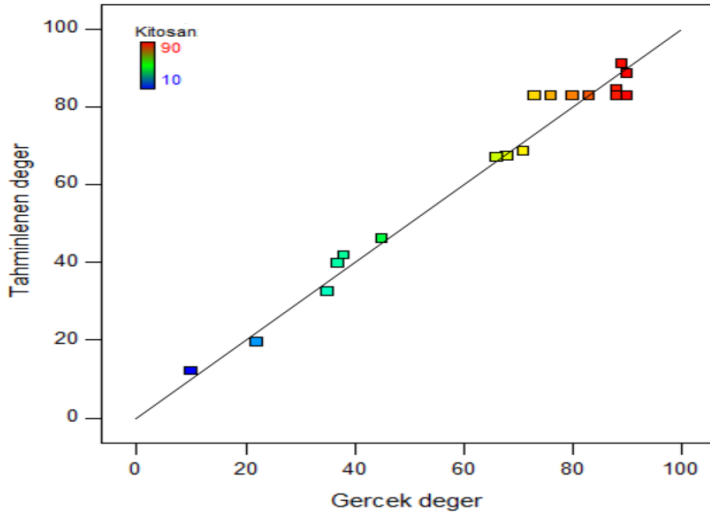
Tablo 3.7'de sunulan veriler Nd^{3+} iyonları için ikinci dereceden modelin ($p < 0.0001$) katkısının önemli olduğunu ve türetilen ikinci derece denklem katsayılarını ve model

terimlerini içeren ANOVA test sonuçlarını ve kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerinde Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu için bir MKT programını sunmaktadır. Önerilen model değişkenleri “Fisher testi” kullanılarak test ile kontrol edildikten sonra modelin istatistik değerleri Tablo 3.8’de sunulmuştur.

Tablo 3.8. Kuadratik modelin istatistiki özeti

	Standart Sapma	R ²	Ayarlanmış R ²	Tahminlenen R ²	PRESS	
Doğrusal	22.38	0.4127	0.3025	-0.0084	13759.37	
2FI	24.69	0.4190	0.1508	-0.0958	14952.70	
<u>Kuadratik</u>	<u>5.72</u>	<u>0.9760</u>	<u>0.9544</u>	<u>0.9290</u>	<u>968.54</u>	<u>Önerilen</u>
Kübik	6.44	0.9818	0.9423	0.9651	476.75	

Daha büyük “F değerlerinin” ve daha küçük “p değerlerinin” önerilen model terimlerinden daha anlamlı olduğunu gösterdiğinden “Fisher testi”nin kullanımı oldukça önemlidir. Kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme kullanılarak Nd^{3+} iyonlarının giderim sulu ortamdan uzaklaştırılması çalışmasında; 0.05'ten küçük p değeri %95 güven düzeyinde anlamlılığı, F değeri 45.20 ise modelin önemli olduğuna işaret etmektedir. "prob>F" değerleri, model terimlerinin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını açık bir belirteçidir. Eğer "prob>F" değeri 0.05'ten küçükse, terimin model için istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve 0.05'ten büyük bir değer ise, o terimin model için istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olmadığı anlamına gelir. ANOVA tablosuna göre Nd^{3+} giderim prosesi için X_2 , X_3 , X_1^2 ve X_3^2 model terimleri istatistiki olarak anlamlı ve etkili model terimleridir. Yine ANOVA tablosundaki LOF değeri 0.8816 olarak elde edildi. Nd^{3+} iyonlarının giderim yönteminin bu LOF p değerleri, reaksiyonun iyi oturması için uygulanabilirliği teyit etmektedir. Ayrıca, Nd^{3+} iyonları adsorpsiyonu için bağımsız değişkenlerin kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki etkilerini belirlemek için gerçekleştirilen deney sayısının yeterli olduğunu teyit etmektedir. R² ve ayarlanmış R² değerleri, yanıtta değişkenlik yüzdesini tanımladığı için polinom modellerinin geçerliliği bu değerler göz önünde bulundurularak değerlendirildi. Kullanılan kuadratik modelin R² değeri 0.9760 olarak elde edildiğinden, model tarafından tahmin edilen değerlerin %97.60'nın kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerinde Nd^{3+} iyonları için adsorbe edilen deneysel değerlerle eşleştiği (Şekil 3.15) gözlemlendi.



Şekil 3.15. Tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranı

Sinyal-gürültü oranının (S/N) ölçüsü olarak kabul edilen hassasiyet terimi değeri 19.527 olarak elde edildi ve bu değer 4'ten büyük olması arzu edilmektedir. Elde edilen bu yüksek ve arzulanan oran modelin yeterli sinyal verdiğinin açık bir göstergesidir. Ön deney çalışmaları ışığında, bağımsız değişkenler olarak Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen üç kritik parametre seçildi ve kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu bağımlı değişken olarak kabul edildi. Tablo 3.8'den anlaşılacağı üzere, kullanılan modelin istatistik test sonuçlarına göre en yüksek R^2 (0.9760) değerine sahip olan kuadratik modelin kullanımı tercih edildi. Bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi ifade etmek için, deneysel veriler ikinci dereceden polinom matematiksel denklemlerle ifade edildi. Söz konusu modelden türetilen ikinci dereceden matematiksel bir denklem gerçek faktörler kullanılarak türetildi ve "Eşitlik 3"te verilmiştir.

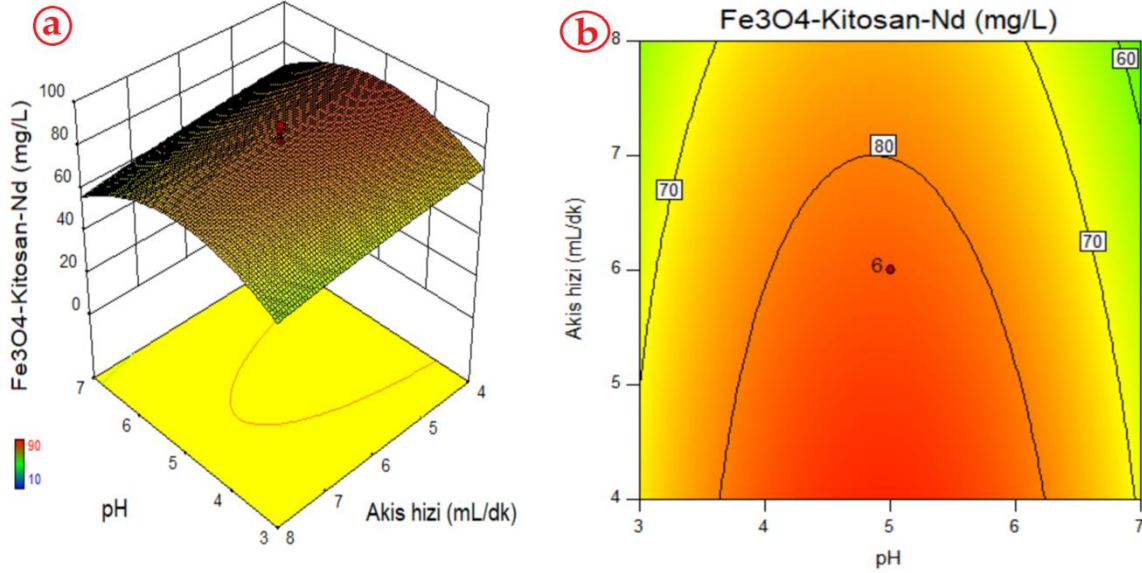
Asdsorplanan mg Nd/g hibrit biyokompozit malzeme:

$$\begin{aligned}
 Y \text{ (mg Nd /g hibrit biyokompozit malzeme)} \\
 &= -141.64 + 39.14X_1 + 5.85X_2 + 2.01X_3 - 0.19X_1X_2 + 0.03X_1X_3 \\
 &- 0.004X_3 - 4.19X_1^2 - 0.32X_2^2 - 7.68E - 003X_3^2
 \end{aligned}$$

Eşitlik 3

Adsorpsiyon sürecine etki ettikleri belirlenen bağımsız değişken olarak seçilen parametrelerin optimum etki gösterdikleri noktayı tespit etmek ve en yüksek giderim performansını elde etmek için en iyi yöntem, kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme etkileşiminde Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda 2D ve 3D yüzey

grafiklerinin düzenlenmesidir. Her parametrenin kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi ve etkileşimleri Şekil 3.16-3.18'de sunulmuştur. 3D yanıt yüzey grafikleri, yanıtın maksimum, orta ve minimum noktalarının belirlenmesinde daha kullanışlı olmasına rağmen 2D yanıt yüzey grafiklerinin yorumlanması daha kolaydır.

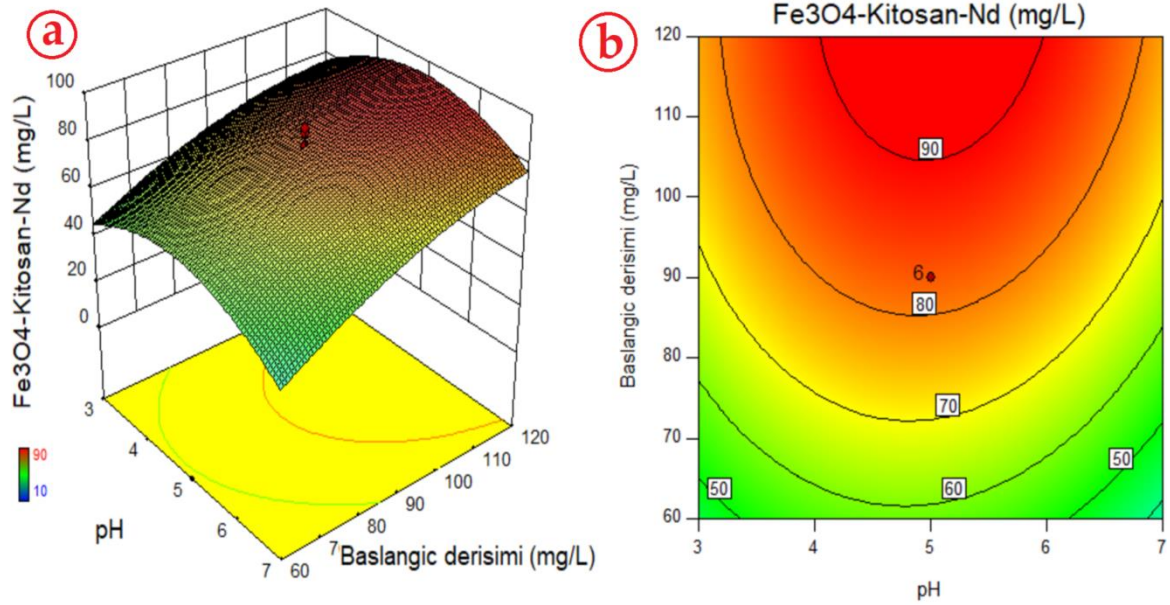


Şekil 3.16. pH-akış hızı arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.16 (a) ve 3.16 (b), pH-akış hızının Nd^{3+} iyonlarının kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisinin 3D ve 2D yanıt yüzey çizimlerini temsil etmektedir. pH 3'ten 7'ye yükseldiğinde ($p < 0.01$) Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunda pH 5'e kadar ciddi bir artış gösterdiği ve ardından Nd^{3+} adsorpsiyonunda kısmi bir azalmanın olduğu gözlemlendi. Birim zamanda kolondan geçen çözelti miktarının azaltılmasıyla da Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonundaki artışa ciddi bir etki yaptığı söylenebilir.

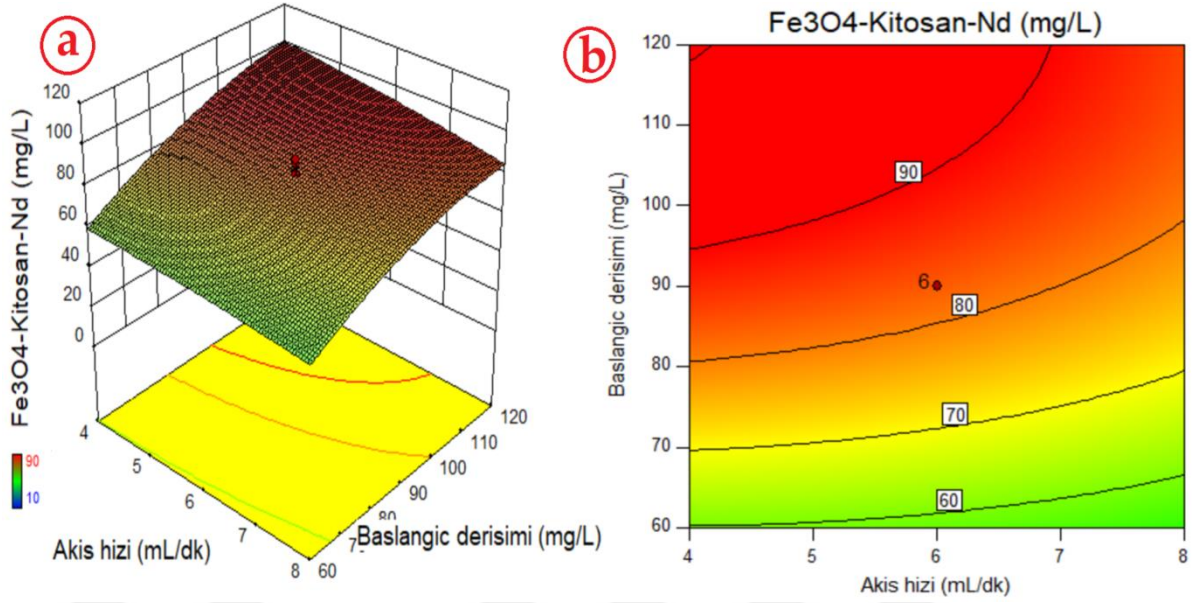
Elsalamouny ve ark. (2017), kitosan ve kitosan bazlı hidrofob (α -aminometilfosfonik asit) bir materyal üretmiş, Nd^{3+} 'nin biyosorpsiyonu için kullanılmıştır. Elde edilen materyal elementel analiz, SEM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Kirli çözeltinin pH'ı adsorbanın yüzey yükünü veya adsorbanın yüzeyinde bulunan hidroksil, karbonil ve amino grupları gibi fonksiyonel grupların ayrışma derecesini etkileyebilir. Ayrıca suda çözünen metal iyonlarının ve adsorban yüzeyince aktif noktalara bağlanma yarışını da etkileyebilir. Bu nedenle adsorpsiyona etki eden faktörlerden pH ve iyonik kuvvet çalışılmıştır. Metal iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması yarışmasız koşullarda farklı pH'larda çalışılmıştır ve pH 6

civarlarında neodimyumun hidroksitleri halinde çöktüğü bulunmuştur. Graft edilmiş biyosorbentın sorpsiyon kapasitesinin pH 1 ile 6 arasında arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca iyonik şiddetin adsorpsiyon prosesi üzerinde etkili olmadığı ve adsorpsiyon kapasitesinin ise 30.32 mg g^{-1} olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.17. pH-başlangıç derişimi arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Şekil 3.17 (a) ve 3.17 (b), pH-başlangıç derişimi etkileşiminin Nd³⁺ iyonlarının kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisinin pH 3'ten 7'ye yükseldiğinde ($p < 0.01$) Nd³⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda pH 5'e kadar ciddi bir artış gösterdiği ve ardından Nd³⁺ adsorpsiyonunda kısmi bir azalmanın olduğu açıkça ifade edilebilir. Başlangıç konsantrasyonunun artırılmasının Nd³⁺ iyonlarının adsorpsiyonundaki artışın sürekli ve ciddi bir etki gösterdiği gözlemlendi.



Şekil 3.18. Akış hızı-başlangıç derişimi arasındaki etkileşimin etkisi a) 3D grafiği b) 2D grafiği

Akış hızı-başlangıç derişimi etkileşiminin Nd³⁺ iyonlarının kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerindeki adsorpsiyon verimliliği üzerindeki etkisinin sunulduğu Şekil 3.18'den açıkça görülmektedir ki, başlangıç derişiminin artması ve kolondan birim zamanda geçen çözelti miktarı azaldıkça Nd³⁺ iyonlarının adsorpsiyonunda sürekli ve ciddi bir etki gösterdiği söylenebilir.

Lajevardi ve ark. (2015), tarafından yeni bir Fe ile modifiye edilmiş nano gözenekli MCM-41 yüzey etkinleştirici olan setiltrimetilamonyumbromür (C16TAB) ile hidrotermal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen madde XRD, SEM, FT-IR ve BET kullanılarak karakterize edilmiştir ve neodimyumun sulu çözeltiden adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametrelerden pH ve adsorban miktarı dikkate alınmış ve optimum pH 5-8, Fe-MCM-41 miktarı 0.0025 g olarak belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Rudeshkovich modelleri uygulanmış ve denge adsorpsiyonu bulunmuştur. Neodimyumun Fe-MCM-41 ile uzaklaştırma verimi %97 olarak indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile belirlenmiştir.

Miraoui ve ark. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, neodimyum, işlevselleştirilmiş (poli(aminoetilen N-metil 1-formik) asit, 1-fosfonik asit) ile iki farklı boyutta manyetik nanopartiküll kullanılarak sıvı katı ekstraksiyon yöntemi ve batch ile uzaklaştırılmıştır. İnce partiküller (<0.63 mm) için optimum ekstraksiyon verimi pH 7.0'a eşit bir başlangıç pH'ında elde edilmiş ve büyük partiküller (>0.63 mm) için pH 6.0'da elde

edilmiştir. Düşük pH'larda neodimyum iyonlarının tutulmasındaki aşamalı azalma, manyetik parçacıklar üzerindeki sorpsiyon bölgeleri ve aktif grupların protonasyonu için hidrojenin neodimyum ile rekabetinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, ince partiküller için 7.0 ve büyük partiküller için 6.0'ın üzerindeki pH değerlerinde ekstraksiyon veriminde çarpıcı bir düşüş gözlenmiştir. Bu da iyon değişim mekanizması yoluyla Nd(III) iyonlarının adsorpsiyonunu zorlaştıran neodimyum hidroksitinin oluşumundan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Desorpsiyon çalışmaları için 0.5 mol L⁻¹'lik CH₃COOH, H₂SO₄, HNO₃, ve HCl'den 4'er mL kullanılmış ve bu asitler içerisinde CH₃COOH'ın desorpsiyon veriminin en yüksek olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi büyük partiküller için 25 mg g⁻¹ ve ince partiküller için 23 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Ortamın pH'ının değişimi, çözülebilir metal komplekslerinin oluşumu ve daha sonra bunların sulu çözeltideki kararlılıkları ile ilgili olan konsantrasyon ve metal geri kazanım prosedürünü etkileyen en önemli faktörlerdendir. Adsorbanın yüzey yükünün, çözeltinin pH'ı yüklenerek değiştirilebileceği ve çözeltideki kimyasal türlerin bu parametreye bağlı olduğu iyi bilinmektedir.

Mohamed ve ark. (2017) Silikaya iyonik bir sıvı olarak triheksil(tetradesil)fosfonyum bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinat emdirilerek neodimyum ve gadolinyum iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılması için silika kullanılmıştır. Silika ve emdirilmiş silika, FT-IR, SEM, XRD ve TGA kullanılarak karakterize edilmiş ve sorpsiyon davranışları karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, emdirme prosesinin silikanın sorpsiyon davranışını neodimyum için %18'den %67'ye arttırdığını göstermiştir. 1.0 mol/L HNO₃ kullanılarak yapılan desorpsiyonda emdirilmiş silikadan neodimyumun desorpsiyon yüzdesinin %86.33 olduğu bulunmuştur. Desorpsiyon çalışmaları emdirilmiş silikanın yeniden kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

Naser ve ark. (2015), tarafından silika bazlı üre-formaldehit kompozit malzemesi hazırlanmış ve organofosfor ile doyurularak 2-etilheksilfosfonik asit mono-2-etilheksil ester elde edilmiş ve Eu³⁺ ve Nd³⁺'nin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Elde edilen malzemenin adsorpsiyon kapasitesi Nd³⁺ için 2.8 meq/g olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulanmış ve sorpsiyon prosesi partikül içi difüzyon mekanizması ile kontrol edilmiştir. Termodinamik parametre değerleri, sorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunu ve endotermik bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Hazırlanan doyurulmuş kompozitin verimli bir adsorban ortamı olduğu rapor edilmiş ve bazı lantanit elementlerinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için önerilmiştir.

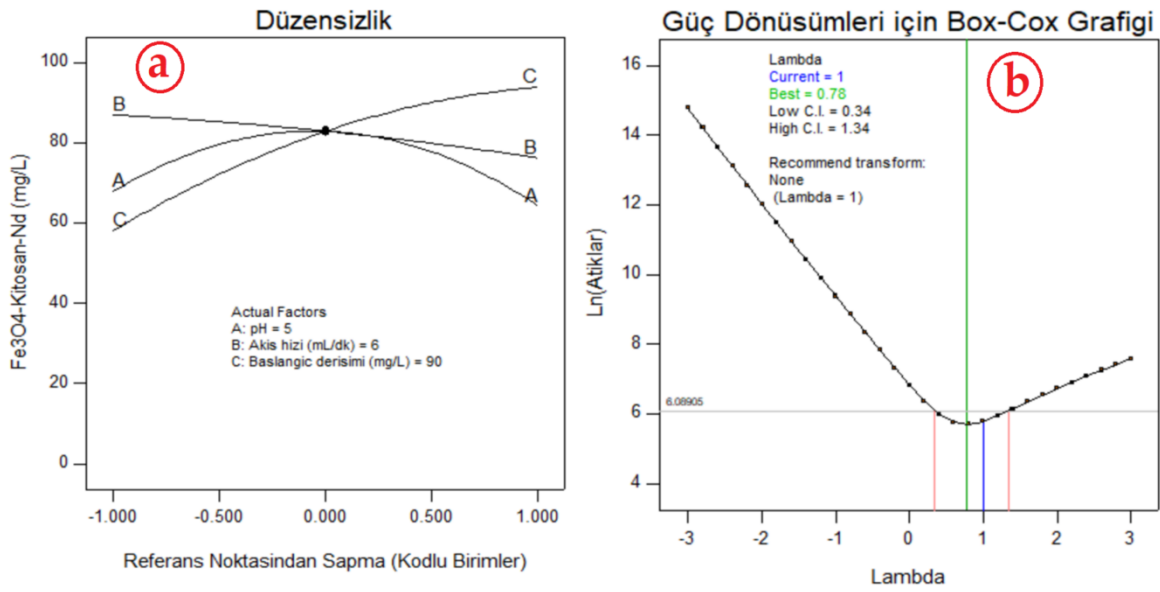
Wang (2018), yaptığı çalışmada, montmorillonit destekli sıfır değerlikli demir nanoparçacıklar (nZVI-M) hazırlamış ve bu nanoparçacıkların diğer NTE'lerin varlığında (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+}), Tb^{3+} ve Y^{3+} adsorpsiyonu için yüksek kapasite gösterdiğini bulmuştur. pH 4 ile 5 arasında (en fazla adsorpsiyon kapasitesini elde etmek için optimum pH 5.0) NTE adsorpsiyonunun hızla arttığı bulundu ve adsorpsiyon dengesine genellikle kısa sürelerde (8-15 dakika) ulaşıldığı rapor edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Nd(III) için $319,92 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu ve adsorpsiyondan sonra sistemin rastgele azaldığı tespit edilmiştir. NTE'lerin nZVI-M üzerindeki adsorpsiyonuna kimyasal adsorpsiyon hakim olduğu, adsorpsiyon mekanizmaları esas olarak iyon değişimi, süstitüsyon ve yüzey kompleksleşmesine dayandığı ifade edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalar çözelti pH'ının NTE'lerin biyosorpsiyonu kontrol eden önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. pH sadece biyokütle bölgesi ayrışmasını değil, aynı zamanda metallerin çözelti kimyasını da etkiler. H^+ iyonlarının konsantrasyonu azaldığında, pozitif yüklü lantanit iyonları ile biyokütlenin negatif yüklü bağlanma bölgeleri arasındaki çekim artar, bu da giderme verimliliğinde bir artışa neden olur. Düşük pH değerinde, aktif bölgeler için hidrojen iyonları ile metal iyonları arasında güçlü bir rekabet vardır. Ayrıca, Nd dahil çoğu Lantanit, asidik ile nötr pH iyonik formdadır ve Nd 7'den daha düşük bir pH'ta herhangi bir hidroksit çökmesi oluşturmaz.

Sorbent miktarındaki bir artışın, uzaklaştırma oranlarındaki bir artışla, ancak aynı zamanda sulu çözülden Nd için uzaklaştırma veriminde bir düşüşle ilişkili olduğu bildirilmiştir. Biyokütlerdeki bir artış, bağlanma bölgeleri arasında girişime yol açmaktadır. Biyosorbent konsantrasyonundaki bir artış, bağlanma bölgelerinin sayısının artmasından dolayı teorik olarak çözünen biyosorbent miktarını artırır. Diğer taraftan mevcut çözünen maddenin biyosorbent üzerindeki değiştirilebilir bölgeleri tamamen kaplamadaki yetersizliği ve aktif bölgeleri metal tarafından işgal edilmekten koruyarak kabuk etkisi uygulayabildiğinden yüksek biyokütle konsantrasyonları gibi çeşitli faktörlerin kompleks etkileşimlerden dolayı biyosorbent miktarının artmasıyla metal alımı azalır. Bu nedenle, daha yüksek bir Nd alımına sahip düşük bir biyosorbent konsantrasyonu, biyosorbentin fonksiyonel gruplarına maksimum düzeyde bağlanabilen çözültideki nispeten yüksek iyonik konsantrasyona yorulabilir.

Çözeltide NTE'lerin konsantrasyonu düşük olduğunda, yüzey alanı ve toplam mevcut adsorpsiyon bölgelerinin çözeltideki başlangıç iyonlarının sayısına oranı nispeten

yüksek olur, bu da iyonların adsorpsiyonunun iyonların başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olmasına yol açar; böylece iyonlar kolayca adsorbe edilir. NTE konsantrasyonundaki bir artışla, mevcut toplam adsorpsiyon alanındaki sınırlama, nano-kompozit kapasitede NTE'lerin adsorpsiyonuna doğru bir azalmaya neden olur. Nanokompozitin daha yüksek başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon kapasitesindeki artış, kütledeki artışla ilgili olabilir. İyonların sulu ve katı faz arasındaki tüm kütle transfer dirençlerinin üstesinden gelebilecek itici güç transferi, iyonlar ve adsorban arasında daha yüksek çarpışma olasılığı ile sonuçlanır.



Şekil 3.19. Teşhis grafikleri: Optimum koşullarda Nd^{3+} iyonlarının gideriminde için düzensizlik ve güç dönüşümü grafiği

Adsorpsiyonda etkili olan faktörlerin varyasyonunu analiz etmenin yanı sıra tüm faktörlerin bir süreç üzerindeki birleşik etkisi için Şekil 3.19 (a)'daki düzensizlik grafiği oluşturuldu ve kullanıldı. Çünkü düzensizlik grafiği, kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzeme üzerinde Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu için optimum koşullar üzerindeki tüm faktörlerin etkisini izlenmesi için ideal bir grafik özelliği taşımaktadır. Şekil 3.19 (b)'deki ise lambda (λ) değerini kontrol etmek için Nd^{3+} iyonları için bir Box-Cox grafiği elde edildi. Box-Cox grafiği, modelin önemini artırmak için deneysel değerlerin gerekli herhangi bir dönüşümünü tahmin etmek için sıklıkla tercih edilen bir tanı grafiğidir. Güç dönüşüm grafiğinden de analiz edildiği üzere, elde edilen λ değerine ($\lambda:1$, en ideal değer ise

0.78) göre herhangi bir dönüşüme ihtiyaç duyulmadığı model tarafından teyit edildi. Kullanılacak en ideal modeli seçmek ve elde edilen maksimum arzu edilebilirlik fonksiyonunu (DF) seçmek için, en düşük LOF ve p değeri ve en yüksek R² ve F değeri gibi en önemli istatistiksel metrikler araştırıldı (ANOVA tablosu). Optimizasyon sürecinin arzu edilirlık değeri 0.93 olarak elde edildi ve Şekil 3.14'te sunuldu. Deneysel çalışma sonunda elde edilen ve kuadratik modelin Nd³⁺ iyonlarının gideriminde alt-üst sınırları Tablo 3.9'da sunuldu ve önem derecesinin 3 olduğu tespit edildi.

Tablo 3.9. Kuadratik modelin Nd³⁺ iyonlarının gideriminde alt-üst sınırları ve önem derecesi

Bağımsız değişken	Amaç	Alt sınır	Üst sınır	Düşük ağırlık	Yüksek ağırlık	Önem
pH	Aralık	3	7	1	1	3
Akış hızı (mL/dk)	Aralık	4	8	1	1	3
Başlangıç derişimi (mg/L)	Aralık	60	120	1	1	3
Aljinat ile enkapsülasyon	Aralık	26.5	132	1	1	3
Kitosan ile enkapsülasyon	Aralık	10	90	1	1	3

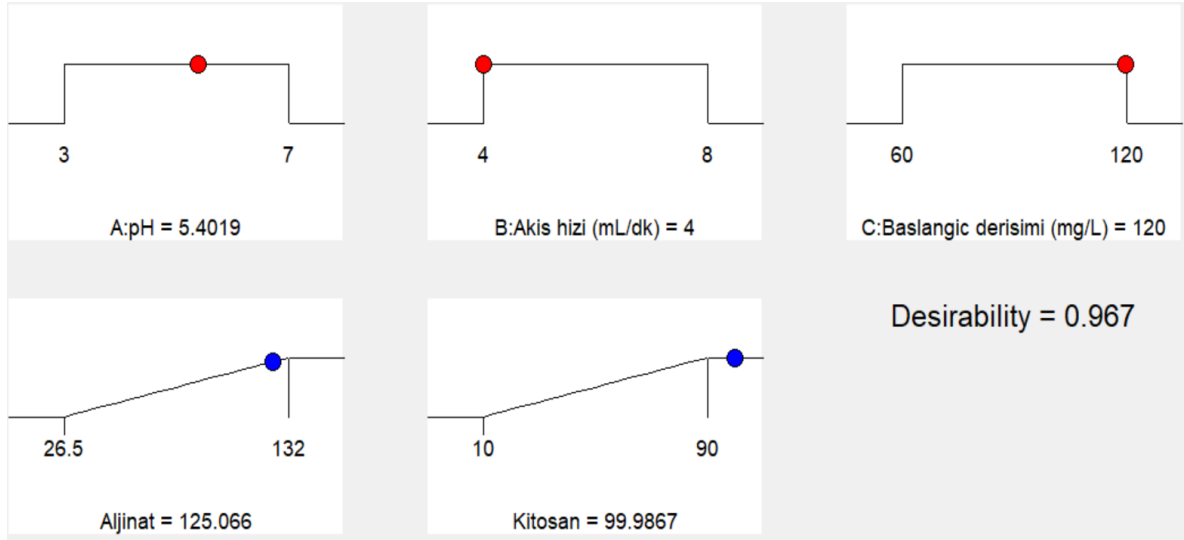
Olası global çözüme dayalı olarak (Tablo 3.10), optimum koşullar altında sayısal modellemeden elde edilen optimize verileri desteklemek için doğrulama deneyleri gerçekleştirildi. Elde edilen deneysel sonuçlar, ikinci dereceden modelin önerdiği olası Nd³⁺ uzaklaştırma sonuçlarıyla da karşılaştırıldı ve önerilen model sonuçlarıyla doğrulama değerlerinin %99.8 oranında örtüştüğü gözlemlendi.

Tablo 3.10. Olası çözüm önerileri

Sıra	pH	Akış hızı (mL dk ⁻¹)	Başlangıç derişimi (mg L ⁻¹)	Aljinat	Kitosan	Arzulanabilirlik	Önerilen
1	<u>5.4</u>	<u>4.0</u>	<u>120.0</u>	<u>125.066</u>	<u>99.987</u>	<u>0.967</u>	<u>Önerilen</u>
2	5.4	4.0	120.0	125.065	99.954	0.967	
3	5.3	4.0	120.0	125.065	100.044	0.967	
4	5.3	4.0	120.0	125.061	100.111	0.967	
5	5.4	4.0	120.0	125.057	99.835	0.967	
6	5.4	4.0	120.0	125.051	99.782	0.967	
7	5.3	4.0	120.0	125.045	100.205	0.966	
8	5.2	4.0	120.0	125.035	100.245	0.966	
9	5.3	4.0	120.0	125.005	100.142	0.966	
10	5.2	4.0	120.0	124.965	100.380	0.966	
11	5.4	4.0	120.0	124.927	99.862	0.966	
12	5.1	4.0	120.0	124.925	100.422	0.966	
13	5.6	4.0	120.0	124.833	98.918	0.965	
14	5.3	4.0	119.7	124.728	99.949	0.965	
15	5.3	4.0	119.6	124.704	99.997	0.965	
16	5.0	4.0	120.0	124.634	100.498	0.964	
17	5.2	4.1	120.0	124.132	100.024	0.962	
18	4.5	4.0	120.0	122.804	99.483	0.955	
19	6.2	4.0	120.0	122.687	94.412	0.955	
20	5.1	4.23	120.0	122.500	99.680	0.954	

Deneysel tasarımdan elde edilen değerlerin MKT sistemine yüklenmesiyle hem kitosan hem de aljinat ile enkapsüle edilen hibrit biyokompozit malzemenin kullanılmasıyla bağımsız değişkenlerin optimum noktalarının rampa çizelgesi Şekil 3.20'de verildi. Şekilde bütün değişkenlerin aralıklarının sunulmasının yanı sıra arzulanabilirlik değeri 0.967 gibi yüksek bir değer olarak elde edildi.

Kullanılan kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu (Tablo 3.11) incelendiğinde standart sapmanın 0.000 olarak elde edildiğinin ve modelin önemli ve geçerli olduğu tespit edildi. Ayrıca kuadratik modelden elde edilen katsayılar ve önemleri de Tablo 3.12'de sunuldu.



Şekil 3.20. Nd^{3+} iyonlarının uzaklaştırılması için istatistiksel olarak optimize edilmiş faktörler için rampa çizelgesi

Tablo 3.11. Kuadratik modelin %95 güven aralığında onay raporu

Çift yönlü Faktör	Name	Seviye	Alt seviye	Üst seviye	Std sapma	Kodlama
X ₁	pH	5.40	3.00	7.00	0.000	Gerçek
X ₂	Akış hızı (mL dk ⁻¹)	4.00	4.00	8.00	0.000	Gerçek
X ₃	Başlangıç derişimi (mg L ⁻¹)	120.00	60.00	120.00	0.000	Gerçek

Tablo 3.12. Kuadratik modelden elde edilen katsayılar

Yanıt	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ ²	X ₂ ²	X ₃ ²
Aljinat	0.375	-8.125	26.9375	-3.75	1	-9	-12.892	-0.642045	-1.07955
p=	0.7737	< 0.0001	< 0.0001	0.0632	0.5897	0.0005	< 0.0001	0.5402	0.3114
Kitosan	-1.875	-5.375	17.875	-0.75	2	-2.5	-16.7841	-1.28409	-6.90909
p=	0.2192	0.0037	< 0.0001	0.7186	0.3461	0.2448	< 0.0001	0.2867	0.0001
Gösterge	p < .01	.01 ≤ p < .05	.05 ≤ p < .10	p ≥ .10					

NOT: Kırmızı renkli: Çok önemli; yeşil renkli: Önemli; mavi renkli: Önemli; siyah renkli: önemsiz

Tablo 3.12'den de anlaşıldığı üzere kuadratik modelden türetilen katsayıların önemli bir kısmının çok önemli veya önemli olduğu çok az bir kısmının istatistiki etkisinin önemsiz olduğu gözlemlendi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yenilebilir bir biyomateryal olan *Amanita vaginata* mantarından yola çıkarak aljinat ile enkapsüle edilmiş ve kitosan ile enkapsüle edilmiş iki tür hibrit biyo-nanokompozit malzeme sentezlendi ve UV, FT-IR, TGA-DTA, SEM-EDS ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Karakterizasyonu tamamlanan ve boncuk formunda üretilen kompozit malzemeler sabit yataklı kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı ve hafif nadir toprak elementlerinin en önemli üyelerinden biri olan ve ileri teknolojinin olmazsa olmazı Neodimyum'un sulu çözeltilerden giderilmesi için kullanıldı. Sentezlenen kompozit malzemelerin Nd^{3+} iyonlarının sulu ortamdan elimine edip edemeyeceği araştırıldı. Söz konusu kompozit malzemelerin yeniden kullanılabilirlik potansiyeline ek olarak deneysel çalışma tasarımı ve çok parametrelili optimizasyon gerçekleştirilerek aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1- Aljinat ile enkapsüle edilen ve kitosan ile enkapsüle edilen hibrit biyo-nanokompozitler kullanılarak sulu ortamdan Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunu maksimize etmek için global bir optimal çözüme ulaşmak için bir MKTOptimizasyon prosedürü gerçekleştirildi ve her uygulama için ayrı ayrı kuadratik modeller oluşturuldu. Seçilen bağımsız değişkenlerin optimum şartlarını (pH: 5.4, çözeltinin kolondan akış hızı $4 \text{ mL dk}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$ ve Nd^{3+} iyonlarının başlangıç konsantrasyonu: 120 mg L^{-1}) elde etmek için ve uygun bir model önermek için maksimum Nd^{3+} iyonlarının uzaklaştırılmasını sağlamak için bir MKT yöntemi tanımlandı ve kullanıldı.

2- Önerilen matematiksel modeller (Eşitlik 2 ve Eşitlik 3) ayrıca seçilen bağımsız değişkenlerin Nd^{3+} iyonlarının adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileşimli etkileri için kritik analizler sağlandı.

3- Varyans analizi (ANOVA) tablolarından elde edilen R^2 değerlerinin (aljinat ile enkapsüle edilmiş kompozit malzeme için: $R^2=0.9729$ ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}=0.9388$; kitosan ile enkapsüle edilmiş kompozit malzeme için: $R^2=0.9760$, ve $R^2_{\text{ayarlanmış}}=0.9544$) değerleri tatmin edici bir seviye olduğu ve her iki kompozit malzemenin tahminlenen ve gerçek değerlerin örtüşme oranlarının %97'den daha iyi olduğu sonucuna ulaşıldı. Yani, model tarafından tahmin edilen değerlerin %97'sinden daha fazlasının kompozit malzemeler üzerinde deneysel olarak adsorbe edilmiş Nd^{3+} iyonlarının değerleriyle eşleştiği söylenebilir.

4- 3D ve 2D grafiklerine dayalı olarak, Nd^{3+} iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırma yüzdesinin (%) pH 3'ten 5'e yükseldikçe ve Nd^{3+} iyonlarının başlangıç konsantrasyonu artmasına bağlı olarak ciddi anlamda arttığı gözlemlendi.

5- Aljinat ile enkapsüle edilmiş ve kitosan ile enkapsüle edilmiş hibrit biyo-nanokompozit malzemelerin maksimum Nd^{3+} iyonlarını adsorplama kapasitesi, değişkenlerin deneysel aralığında sırasıyla 125.01 ve 99.99 mg Nd^{3+} g⁻¹ kompozit malzeme olarak hesaplandı.

6- YYM ile birleştirilmiş önerilen üç faktörlü MKT'den elde eden veriler, optimizasyonun Nd^{3+} iyonlarının sorpsiyon sürecini modellemek için bağımsız ve yanıt değişkenleri arasındaki ilişkileri anlamak ve süreç verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için etkili bir yaklaşım olduğunu açıkça doğruladı.

Sonuç olarak, sentezlenen, karakterize edilen ve kullanılan kompozit malzemelerin, adsorpsiyon kapasitesi ve yeniden kullanım potansiyeli nedeniyle diğer nadir toprak elementlerinin veya ağır metallerin uzaklaştırılması için ve su arıtımı için iyi birer aday oldukları tartışmasızdır.

5. KAYNAKLAR

- Alam, E., Feng, Q., Yang, H., Fan, J., Mumtaz, S.,** 2021. Synthesis of magnetic core-shell amino adsorbent by using uniform design and response surface analysis (RSM) and its application for the removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} . *Environmental Science and Pollution Research*, 28:1–16.
- Alyüz, B., Veli, S.,** 2005. Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3, 94-105.
- Altmann, J.,** 2004. Military uses of nanotechnology: perspectives and concerns. *Security Dialogue*, 35 (1): 61-79.
- Alves, K.A., Bergmann, C.P., Berutti, F.A.,** 2013. Combustion synthesis, Chapter 2. *In Novel synthesis and characterization of nanostructured materials*, Berlin Heidelberg, 11-22.
- Arıg, E.,** 2010. Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 53 s.
- Ateş, H., Bahçeci, E.,** 2015. Nano malzemeler için üretim yöntemleri. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 3 (2): 483-499.
- Aygün, A.,** 2012. Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atık sularının elektrokoagülasyon prosesiyle arıtımı ve yanıt yüzey yöntemiyle optimizasyonu. *Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 45s.
- Aytekin, B.,** 2015, Yanma yöntemiyle TiO_2 sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özellikleri, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 77 s.
- Balaguru, R.J.B., Jeyaprakash, B.G.,** 2013. Quantum size effect, electrical conductivity and quantum transport. *NPTEL*, India.
- Baykara, T.,** 2016. Nanoteknolojiler dünyasına doğru. Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, 437s.
- Bhagyaraj, M.S., Oluwafemi, O.S.,** 2018. Nanotechnology: the science of the invisible, Chapter 1. *In Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Eds.; Bhagyaraj S, Oluwafemi O, Kalarikkal N, Thomas S.; Woodhead Publishing, pp. 1-18.
- Casas, J.S., Sordo, J.,** 2006. Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects, 1.Baskı, Elsevier.
- Celep, Ş., Koç, E.,** 2007. Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları. Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 17 (7); 49-52.
- Ceylan, A., Abdul, K.R., Ismat Shah, S.,** 2007. Inert gas condensation of evaporated Ni and laser ablated CoO. *Journal of Applied Physics*, 101 (9): 294-302.

- Choi, C., Tolochko, O., Kim, B.,** 2002. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation. *Materials Letters*, 56 (3): 289–294.
- Cooke, M., Poole, C.F.,** 2000. *Encyclopedia of separation science*, Vol. 7, Academic Press, London
- Çağlar, Ö.,** 2017. Seryum oksit nanopartiküllerinin fungal üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 73s.
- Charitidis, C.A., Georgiou, P., Kokoti, M.A., Trompeta, A.F., Markakis, V.,** 2014. Manufacturing nanomaterials: from research to industry. *Manufacturing Review*, 1 (11): 1-19.
- Chevinly, A.S., Mobtaker, H. G., Yousefi, T., Shirani, A.S., Aghayan, H.,** 2017. {[Ce(BTC)(H₂O)]DMF}_n metal organic framework as a new adsorbent for removal of neodymium ions. *Inorganica Chimica Acta*, 455:34-40.
- Chhabra, V., Ayyub, P., Chattopadhyay, S., Maitra, A.N.,** 2006. Preparation of acicular Y-Fe₂O₃ particles from a microemulsion-mediated reaction. *Mater. Lett.*, 20, 21-26.
- Czerwińska, M.,** 2014. Military institute of armament technology in zielonka, *Chemik*, 68(6):536–543.
- Dandıl, S.,** 2019. Nadir toprak elementlerinin ayrılmasında kullanılacak iyonik sıvı sentezi ve geliştirilen iyonojellerin kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Doktora Tezi*, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, s.180.
- Dar, G. N.,** 2015. Metal oxide nanostructures and their applications. *Doctoral dissertation*, University of Patras Department of Materials Science University of Patras, Greece.
- Das, V.L., Thomas, R., Varghese, R.T., Soniya, E.V., Mathew, J., Radhakrishnan, E.K.,** 2014. Extracellular synthesis of silver nanoparticles by the *bacillus* strain cs 11 isolated from industrialized area. *3 Biotech*, 4:121-126.
- Deljou, A., Goudarzi, S.,** 2016. Green extracellular synthesis of the silver nanoparticles using thermophilic bacillus Sp. AZ1 and its antimicrobial activity against several human pathogenetic bacteria. *Iranian Journal of Biotechnology*, 14(2): 25-32. DOI: 10.15171/ijb.1259.
- Demey, H., Lapo, B., Ruiz, M., Fortuny, A., Marchand, M., Sastre, A.M.,** 2018. Neodymium recovery by chitosan/Iron(III) hydroxide [ChiFer(III)] sorbent material: batch and column systems. *Polymers*, 204:1-21.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT),** 2001. Metal madenler alt komisyonu kurşun-çinko-kadminyum çalışma grubu raporu, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu.
- Dhandapani, K.V., Anbumani, D.I., Gandhi, A.D., Annamalai, P., Kavitha, P.,**

- Ranganathan, B.**, 2020. Green route for the synthesis of zinc oxide nanoparticles from *Melia azedarach* leaf extract and evaluation of their antioxidant and antibacterial activities. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 24(10):15-17.
- Djurisic, A.B., Leung, Y.H., Alan, M.C., Xu, X.Y., Lee, P.K.H., Degger, N., Wu, R.S. S.**, 2014. Toxicity of metal oxide nanoparticles: mechanisms, characterization, and avoiding experimental artefacts, *Small*, DOI: 10.1002/sml.201303947.
- Duman, Ş., Özkal, B.**, 2019. Farklı püskürtmeli kurutucu proses parametreleri ve çözelti konsantrasyonunda ZnO nanopartiküllerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, *Academic Platform Journal of Engineering and Science* 7-2, 324-331.
- Durán, N., Marcato, P.D., Durán, M., Yadav, A., Gade, A., Rai, M.**, 2011. Mechanistic aspects in the biogenic synthesis of extracellular metal nanoparticles by peptides, bacteria, fungi, and plants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90(5): 1609-1624. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3249-8>.
- El-Din, H.M.N., Taleb, M.F. A., El-Naggar, A.W.M.**, 2008. Metal sorption and swelling characters of acrylic acid and sodium alginate based hydrogels synthesized by gamma irradiation, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 266, 2607–2613.
- Elmas, A.**, 2014. Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 71s.
- Ersöz, M., Sulak, M., Bersani, M., Işıtan, A., Balaban, M., Yakar, Z., Ünlü, C.G., Onar, V.**, 2018. Nanoteknoloji 2: Karakterizasyon ve uygulamalar.
- European, C.**, 2009. Integrated pollution prevention and control reference document on best available techniques for the waste treatments industries.
- Elsalamouny, A. R., Desouky, O. A., Mohamed, S.A., Galhoum, A.A., Guibal, E.**, 2017. Uranium and neodymium biosorption using novel chelating polysaccharide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104:963-968.
- Fanfair, D., Desai, S., Kelty, C.**, 2007. The early history of nanotechnology. *Nanotechnology: Content And Context*, 1-15.
- Fernández-García, M., Rodriguez, J.A.**, 2011. Metal oxide nanoparticles. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 1-22.
- Germanos, G., Youssef, S., Farah, W., Lescop, B., Rioual, S., Abboud, M.**, 2020. The impact of magnetite nanoparticles on the physicochemical and adsorption properties of magnetic alginate beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104223.
- Goya, G.F., Berquo, T.S., Fonseca, F.C., Morales, M.P.**, 1999. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles.

- Güler, Ç.**, 1997. Su kalitesi, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi
- Gürmen, S., Ebin, B., ve İTÜ., M.** 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri 1. Metalurji Dergisi, 150, 31-38.
- Harikrishnan, H., Shine, K., Ponnuragan, K., Moorthy, I.G., Kumar, R.S.**, 2014. In vitro eco-friendly synthesis of cadmium sulfide nanoparticles using heterotrophic bacillus cereus. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 6(1): 1-7. ISSN: 2066-0049
- Hassellöv, M., Readman, J.W., Ranville, J.F. Tiede, K.**, 2008. Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles, *Ecotoxicology*, 17:344-361pp.
- Hulla, J., Sahu, S., Hayes, A.**, 2015. Nanotechnology: history and future. *Human and Experimental Toxicology*, 34 (12): 1318-1321 s.
- Ince, M., Kaplan Ince, O.**, 2019a. Application of response surface methodological approach to optimize removal of Cr ions from industrial wastewater. *Atomic Spectroscopy*, 40(3): 91–97.
- Ince, M., Ince, O.K.**, 2019b. heavy metal removal techniques using response surface methodology: Water/wastewater treatment, *Biochemical Toxicology - Heavy Metals and Nanomaterials*, Muharrem Ince, Olcay Kaplan Ince and Gabrijel Ondrasek, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.88915. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/68822>.
- Inoue, K., Yshizuka, K., Ohta, K.**, 1999. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan, *Analytica Chimica Acta*, 338,209-218.
- Javadian, H., Ruiz, M., Taghvai, M., Sastre, A.M.**, 2020. Novel magnetic nanocomposite of calcium alginate carrying poly (pyrimidine-thiophene-amide) as a novel green synthesized polyamide for adsorption study of neodymium, terbium, and dysprosium rare-earth ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125252.
- Jiang, H, Huo, J. C., Hu Y.J., Hou X.Y., Li, C.Z.**, 2014. Continuous flame synthesis of near surface nitrogen doped TiO₂ for dye-sensitized solar cells. *Chem Eng J*, 258, 163-70.
- Kamacı, Y.**, 2019. *Etkili yanma yöntemiyle metal oksit nanopartiküllerin sentezi*, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Bartın.
- Kaplan, Ince, O., Ince, M.**, 2019. Using Box–Behnken design approach to investigate benzo[a]anthracene formation in smoked cattle meat samples and its' risk assessment. *Journal of Food Science Technology*, 56:1287-1294.

- Kaplan Ince, O., Ince, M., Onal, A.,** 2018. Response surface modeling for Pb(II) removal from alcoholic beverages using natural clay: Process optimization with Box–Behnken experimental design and determination by electrothermal AAS. *Atomic Spectroscopy*, 39(6):242–250.
- Karthikeyan, S., Karuppuswamy, P.,** 2017. Overview on the methods of preparation of nanoparticles, 5: 2321-9653.
- Khan, R., Fulekar, M.H.,** 2016. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using bacillus amyloliquefaciens culture and enhancement of its photocatalytic activity for the degradation of a sulfonated textile dye reactive red 31. *Journal of Colloid and Interface Science*, 475: 184-191.
- Khasraw, S.S., Ghaderi, S., Saeed, S.R, Hallaj, R., Hassanzadeh, A.,** 2021. Fe₃O₄ manyetik nanoparçacıklarının Langmuir-Blodgett tek katmanlarında nanoalanların ve nanoşeritlerin gözlemlenmesi. *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği: B*, 273, 115402.
- Koç, B., Kaymak, Ertekin, F.,** 2009. Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları. *The Journal of Food*, 35(1):63-70.
- Koch, S., Woias, P., Meixner, L.K., Drost, S., Wolf, H.,** 1999. Protein detection with novel ISFET-based zeta potential analyzer. *Biosensors Bioelectronics*, 14:413-421.
- Kucuker, M.A., Nadal, J.B., Kuchta, K.,** 2016. Comparison between batch and continuous reactor systems for biosorption of neodymium (Nd) using microalgae. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences* 6: 197–203.
- Lajevardi, S.A., Madadı, H.K.R., Manoochehri, M.,** 2015. Removal of neodymium from aqueous solutions using a new fe-modified nanoporous adsorbent of Fe-MCM-41.
- Lee, H., Kim, Y.W., Baird, J.K.,** 2001. Electrophoretic mobility and zeta- potential of lysozyme crystals in aqueous solutions of some 1:1 electrolytes. *Journal of Crystal Growth*, 232:294-300.
- Loos, M.,** 2015. Nanoscience and nanotechnology chapter 1. in carbon nanotube reinforced composites. *William Andrew Publishing*, 1-36.
- Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA),** Dünyada ve türkiye’de nadir toprak elementleri (NTE), Maden Serisi:5, Ankara, 2017.
- Maheshwari, R., Bhavani, R., Dhathathreya, A.,** 2006. Solid-liquid interfacial energy as a tool to estimate shifts in isoelectric points of adsorbed proteins on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293:500-504.
- Mohamed, W.R., Metwally, S.S., Ibrahim, H.A., El-Sherief, E.A., Mekhamer, H.S., Moustafa, I.M.I., Mabrouk, E.M.,** 2017. Impregnation of task-specific ionic liquid into a solid support for removal of neodymium and gadolinium ions from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 236:9-17.

- Mahmoud, W.M., Abdelmoneim, T.S., Elazzazy, A.M.,** 2016. The impact of silver nanoparticles produced by bacillus pumilus as antimicrobial and nematicide. *Frontiers in Microbiology*, 7: 1746. DOI: 10.3389/fmicb.2016.01746.
- Miraoui, A., Didi, M. A. Villemin, D.,** 2016. Neodymium(III) removal by functionalized magnetic nanoparticles. *J Radioanal Nucl Chem*, 307:963-971
- Moon, S.C., Ryu, B.Y., Choi, J.K., Jo, B.W., Farris, R.J.,** 2009. The morphology and mechanical properties of sodium alginate based electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers, *Polymer Engineering and Science*, 49:52–59
- Mukasyan, A.S., Dinka, P.,** 2007. Novel approaches to solution–combustion synthesis of nanomaterials, *International Journal of Self-Propagating HighTemperature Synthesis*, 16(1): 23-35
- Nagarajan, R.,** 2008. Nanoparticles: Building blocks for nanotechnology. *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization*, 2–14.
- Narayanan, K.B., Sakthivel, N.,** 2010. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 156:1-13.
- Naser, A.A., Sharaf El-deen, G.E., A. Bhran, A., Metwally, S.S., El-Kamash, A.M.,** 2015. Elaboration of impregnated composite for sorption of europium and neodymium ions from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32:264-272.
- Nayak, P.S., Arakha, M., Kumar, A., Asthana, S., Mallick, B.C., Jha, S.,** 2016. An approach towards continuous production of silver nanoparticles using *bacillus thuringiensis*. *The Royal Society of Chemistry*, 6:8232-8242.
- Nimesh, S.,** 2013. Nanotechnology: an introduction. *Gene Therapy*, 1–12 p.
- Ölçer, M.,** 2021. Neodimyum nedir? Özellikleri nelerdir ve nerelerde kullanılır? <https://evrimagaci.org/neodimyum-10156>, 27 Mayıs 2021.
- Örün, H.,** 2018. MnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik proste uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını, Konya, 63 s.
- Öztürk, H., Hanilçi, N., Altuncu, S., Kasapçı, C.,** 2019. Türkiye'nin nadir yer element (NYE) kaynakları: Özelliklerine ve kökenlerine genel bir bakış. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 159: 133-148.
- Pal, S. L., Jana, U., Manna, P.K., Mohanta, G.P. Manavalan, R.,** 2011. Nanoparticle: An overview of preparation and characterization. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 01(06):228-234.
- Pala, A., Serdar, O., Ince, M., Onal, A.,** 2019. Modeling approach with Box-Behnken design for optimization of Pb bioaccumulation parameters in *Gammarus pulex* (L.,

1758), *Atomic Spectroscopy*, 40 (3):423-435.

- Pathak, T.S., Yun, J.H., Lee, S.J., Baek, D.J., Paeng, K.J.,** 2009. Effect of cross-linker and cross-linker concentration on porosity, surface morphology and thermal behavior of metal alginates prepared from algae (*Undaria pinnatifida*), *Carbohydrate Polymers*, 78:717-724.
- Pham, X.N., Nguyen, T.P., Pham, T.N., Tran, T.T.N., Tran, T.V.T.,** 2016. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(4), 045010.
- Prakash, A., Sharma, S., Ahmad, N., Ghosh, A., Sinha, P.,** 2010. Bacteria Mediated Extracellular Synthesis of Metallic Nanoparticles. *International Research Journal of Biotechnology*, 1(5): 071-079.
- Rahmani, H., Rahmani, A., Rahmani, S., Farokhnejad, R., Yousefi, M., Rahmani, K.,** 2021. Synthesis and characterization of alginate superparamagnetic nanoparticles deposited on Fe₃O₄ and investigation its application in adsorption of tetracycline in aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, 1-21.
- Ramsden, J.,** 2011. Nanoteknolojinin esasları. 1.Basım, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 156s.
- Rane, A.V., Kanny, K., Abitha, V.K., Thomas, S.,** 2018. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites, Chapter 5, In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 121–139
- Reddy, A.J., Kokila, M.K., Nagabhushana, H., Chakradhar, R.P.S., Shivakumara, C., Rao, J.L., Nagabhushana, B.M.,** 2011. Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17), 5349–5355.
- Sabuncu, M.E.,** 2014. Süt ve süt ürünleri endüstrisi atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında RSM kullanılarak proses optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 90s.
- Sahbaz, D.A., Yakar, A., Gündüz, U.,** 2018. Magnetic Fe₃O₄-chitosan micro-and nanoparticles for wastewater treatment. *Particulate Science and Technology*.
- Salgın, S.E.Y., Takaç, S.T.D., Özdamar, T.H.,** 2004. Protein-membran etkileşimleri ve proteinlerin membran sistemlerle ayrılması. *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Salunke, B.K., Sawant, S.S., Lee, S.I., Kim, B.S.,** 2016. Microorganisms as efficient biosystem for the synthesis of metal nanoparticles: Current scenario and future possibilities. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32(5): 88. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2044-1>.

- Sarıbel, M.**, 2017. SnO nanopartiküllerinin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 60s.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M.**, 1996. Iron oxides in the laboratory preparation and characterization.
- Serdar, O., Pala, A., Ince, M., Onal, A.**, 2019. Modelling cadmium bioaccumulation in *Gammarus pulex* by using experimental design approach, *Chemistry Ecology*, 35: 922-936.
- Shahidi, F., Arachchi Jeon, J.K.V.**, 1999. Food applications of chitin and chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 37-51.
- Sharon, M.**, 2019. History of nanotechnology: From prehistoric to modern times. *John Wiley ve Sons*, 213-270.
- Singh, P., Kim, Y.J., Zhang, D., Yang, D.C.**, 2016. Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in Biotechnology*, 34(7):588-599.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.**, 2013. Enstrümental analiz ilkeleri. Ankara, Bilim Yayınevi, 98s.
- Sönmez, M.Ş.**, 2019. Çözelti yanma sentezi ile metal oksit tozlarının üretilmesi. *DEUFMD*, 21(63):697-706.
- Sun, S., Zeng, H.**, 2002. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:8204-8205.
- Şahan, N.**, 2011. Faz değiştiren maddelerin nano malzemelerle kullanımının araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 55s.
- Telçeken, Y., Bükülmez, E.**, 2016. Dr. Akın Çakmakçı V. tez ödülleri 2016: Sanayide uygulanmış akademik tez çalışmaları, Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı (TTGV), 76s.
- Terzi, M.**, 2017. Isparta yöresi nadir toprak elementlerinin kazanımı için yeni proseslerin geliştirilmesi. *Doktora Tezi*, T.C. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 228s.
- Türker, M.**, 2002. Asal gaz yoğunlaştırma metodu ile nanoboyutlu Ag tozlarının üretimi ve özelliklerinin değerlendirilmesi. *Turkish J. Eng. Env. Sci*, 26: 147-154.
- Özbelge, T.**, 1992. Atıksu Özellikleri ve Analizleri, Endüstriyel Atıksu Arıtımı, Bölüm 1, Tmmob Kimya Mühendisliği Odası Yayınları, 1-28.
- URL-1**, 2019. ceyrekmuhendis.com/nanoteknoloji-nedir/ Nanoteknoloji Nedir? 11 Ocak 2022.
- URL-2**, 2019. web.harran.edu.tr/assets/uploads/other/files/muhendis/files/sunum_posteri-2019.pdf

- URL-3,** 2018. <http://acemikimyager.blogspot.com/2017/12/optik-parlatclar-ph-duzenleyiciler-ve.html>
- URL-4,** 2020. <https://sarkac.org/wp-content/uploads/2020/12/sekil1-610x337.png>
- Üstün, N.,** 2005. Uçucu küllerin peletlenmesi ve çinko(II), bakır(I) ve krom(III) adsorpsiyonunda kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vardar, D.Ö., Aydın, S., Başaran, N.,** 2018. Kuantum nokta nanopartiküllerin toksik etkilerine genel bakış. *Journal of Literature Pharmacy Sciences*, 7 (1): 82-88.
- Varma, A., Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S., Manukyan, K.V.,** 2016. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 116 (23); 14493–14586.
- Villamin, M.E., Kitamoto, Y.,** 2018. Synthesis of multifunctional clustered nano-Fe₃O₄ chitosan nanocomposite for biomedical applications. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1929, No. 1, p. 020014). AIP Publishing LLC.
- Volesky, B., Holan, Z.R.,** 1995. Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, 11:235-250.
- Wang, J.,** 2018. Adsorption of aqueous neodymium, europium, gadolinium, terbium, and yttrium ions onto nZVI-montmorillonite: kinetics, thermodynamic mechanism, and the influence of coexisting ions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:33521–33537.
- Weber, W.J.,** 1972. Physicochemical processes: For water quality control, *Wiley Interscience*, 199-255.
- Widiarti, N., Sae, J.K., Wahyuni, S.,** 2017. Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 172
- Wu, Z., Li, W., Zhang, M., Tao, K.,** 2007. Advances in chemical synthesis and application of metal-metalloid amorphous alloy nanoparticulate catalysts. *Front. Chem. Eng. China*, 1:87-95.
- Yılmaz, E.,** 2017. Çözelti yanma senteziyle üretilen vanadyum oksitlerin ince film kaplanması ve optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 89s.
- Yokoyama, T.,** 2018. Basic properties and measuring methods of nanoparticles Chapter 1. In. *Nanoparticle Technology Handbook*, 3-47.
- Zaucha, M., Adamczyk, Z., Barbasz, J.,** 2011. Zeta potential of particle bilayers on mica: A streaming potential study. *Journal of Colloid interface*, 21-2