



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

**SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE
PESTİSİT ARITIMI VE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gamze ÇOLAK

DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Mesut ŞAM

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 212307005 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, **Gamze ÇOLAK** tarafından hazırlanan “**SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE PESTİSİT ARITIMI VE OPTİMİZASYONU**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Biyoloji Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mesut ŞAM

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Necdet SAĞLAM

Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Gamze TAN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 07/03/2024

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS
Fen Bilimleri Enstitüsü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Gamze ÇOLAK

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mesut ŞAM'a, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gamze ÇOLAK
AKSARAY, 2024



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler.....	4
1.1.1 Sıfır değerlikli demir.....	4
1.1.2 nZVI immobilizasyonu.....	5
1.1.3 nZVI'nin diğer metaller ile katkılanması.....	7
1.1.4 nZVI'nin ağır metaller gideriminde kullanılması.....	9
1.1.5 nZVI'nin boya gideriminde kullanılması.....	10
1.1.6 nZVI'nin pestisit gideriminde kullanılması.....	10
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1 Materyal.....	15
3.1.1 Kimyasal ve cihazlar.....	15
3.1.2 Sıfır değerlikli demirin hazırlanması.....	15
3.1.3 Analitik yöntemler.....	15
3.1.4 Pestisit giderim çalışmaları.....	16
3.1.5 KOİ analizlerinin yapılması.....	16
3.1.6 MTT toksisite testinin uygulanışı.....	17
4. ARAŞTIRMA VE BULGULARI.....	18
4.1 Nanofibriler Membranların Karakterizasyonu.....	18
4.2 MTT Test Sonuçları	21
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	22
KAYNAKLAR	25
ÖZGEÇMİŞ.....	32

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOPARTİKÜLLERİ İLE PESTİSİT
ARITIMI VE OPTİMİZASYONU

Gamze ÇOLAK

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoloji Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mesut ŞAM

ÖZET

Bilinçsiz şekilde kullanılan pestisitler hem doğamıza hem de bizlere zararlı olmaktadır. Zararlı pestisitlerin birçoğunun parçalanmasıyla ortaya çıkan metabolitler ve ana bileşiğin bizzat kendisi doğada yüksek kalıntı bırakma potansiyeline sahiptir. Bu parçalanma süreçlerinde hava ve toprak koşulları, uygulama dozları, uygulanan ortam, uygulama zamanı gibi birçok etken önemli rol oynamaktadır. Örneğin DDT ve imidacloprid pestisitleri parçalanmadan uzun süre toprakta kalabilirken bazıları zamanla daha zararsız metabolitler oluşturabilir, yeraltı sularına karışabilir veya ortam koşullarına bağlı olarak daha zararlı metabolitler oluşturabilir. Zamanla toprak ve suda biriken pestisitlerin arındırılmasına ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Bu ihtiyaç doğrultusunda değişik arındırma yöntemleri ortaya çıkmış olsa da birçoğu pahalı, zahmetli ve geniş alanlarda yetersiz kalmıştır. Kullanılan tekniklerin çoğu kimyasal arıtım temeline dayanmak ile birlikte kimyasal arıtımın pahalı ve çevre dostu bir teknik olmaması nedeni ile bu alanda daha çevre dostu, daha düşük maliyetli ve daha yüksek başarılı yeni tekniklerin araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Bu ihtiyaca ise son yılların hızlı gelişen bilim dallarından olan nanoteknoloji oldukça olumlu bir cevap vermiştir. Makro boyuttaki bir maddenin nano boyutta bir partiküle çevrimi ile mesela sadece 1 gr ağırlığında bir demirden milyonlarca demir nanopartikülü sentezlenmekte ve her demir nanopartikülünün yüzey alanı hesaplandığında makro boyuttaki az bir malzemeden çok yüksek bir yüzey alanına sahip malzeme elde edilmektedir. Demir partiküllerinin pestisitler ve bunlar gibi birçok bileşiğin remediasyonu üzerinde oldukça başarılı bir şekilde kullanılması da pestisit arıtımında yüksüz demir nanopartiküllerinin kullanımı konusunda büyük bir heyecan yaratma potansiyeli taşımaktadır.

Bu çalışmada +2 veya +3 değerlikli olan demir yüksüz hale getirilerek pestisit arıtımında kullanılmak üzere hazır hale getirilmiş ve bir piretroid ester istektisiti olan Deltametrin'in arıtımında kullanılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen giderim değerlerinin toksisiteye etkisini ortaya koymak amacı ile yüksüz demir nanopartikülleri ile muamele edilmiş örnekler için MTT testi uygulanmış ve deney sonucunda % 84 oranında detoksifikasyon oranı elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sıfır Değerlikli Demir, Pestisit, Arıtım, Detoksifikasyon.

Ocak, 2024; 32 sayfa

M.Sc. THESIS
**PESTICIDE TREATMENT AND OPTIMIZATION WITH ZERO-
VALENT IRON NANOPARTICLES**

Gamze ÇOLAK

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied
Sciences Department of Biology**

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Mesut ŞAM

ABSTRACT

Pesticides used unconsciously are harmful both to our nature and to us. Metabolites resulting from the breakdown of many harmful pesticides and the parent compound itself have a high residue potential in nature. Many factors such as weather and soil conditions, application doses, application environment and time of application play an important role in these degradation processes. For example, while DDT and imidacloprid pesticides can remain in the soil for a long time without being degraded, some of them can form more harmless metabolites over time, mix into groundwater or form more harmful metabolites depending on the environmental conditions. Over time, there has been a need for decontamination of pesticides accumulated in soil and water. Although various treatment methods have emerged in response to this need, most of them are expensive, laborious and inadequate in large areas. Most of the techniques used are based on chemical treatment, but since chemical treatment is expensive and not an environmentally friendly technique, there is a need to search for new techniques that are more environmentally friendly, lower cost and higher performance. Nanotechnology, one of the fastest developing sciences of recent years, has provided a very positive response to this need. By converting a macro-sized material into a nano-sized particle, for example, billions of iron nanoparticles can be synthesized from an iron weighing only 1 g, and when the surface area of each iron nanoparticle is calculated, a material with a very high surface area can be obtained from a small macro-sized material. The highly successful use of iron particles in the remediation of pesticides and many other compounds has the potential to create great excitement about the use of uncharged iron nanoparticles in pesticide treatment.

In this study, +2 or +3 valence iron was made ready to be used in pesticide treatment by making it uncharged and used in the treatment of Deltamethrin, a pyrethroid ester residue. In order to reveal the effect of the removal values obtained as a result of the study on toxicity, it was treated with uncharged iron nanoparticles. MTT test was applied to the samples and as a result of the experiment, a detoxification rate of 84% was obtained.

Keywords: Zero Valent Iron, Pesticide, Treatment, Detoxification.

January, 2024; 32 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. nZVI partiküllerin SEM görüntüleri.....	18
Şekil 4.2. Sentezlenen nZVI partiküllerin zeta potansiyel ölçümleri.....	19
Şekil 4.3. Sentezlenen nZVI partikül miktarlarının % pestisit giderimine etkisi.....	19
Şekil 4.4. pH'nın pestisit giderimine etkisi.....	20
Şekil 4.5. Sıcaklığın pestisit giderimine etkisi.....	20
Şekil 4.6. MTT yüzde (%) canlılık sonuçları.....	21



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. nZVI ile kirleticilerin giderimi ile ilgili temsili çalışmalar.....	6
Çizelge 1.2. Bimetal partiküller tarafından kirleticilerin giderilmesi ile ilgili temsili çalışmalar.....	8



SİMGELER VE KISALTMALAR

ÇÖ	Çözünmüş Oksijen
HOC	Halojenli Organik Kirleticiler
NB	Nitrobenzen
nZVI	Sıfır Değerlikli Demir Nnaopartikülü
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCE	Trikloroeten



1.GİRİŞ

Dünya, hızlı nüfus artışı, sanayileşme, kentleşme ve doğal afetlerin sürekli çevre kirliliğine yol açması nedeniyle temiz içme suyu talebinde ciddi bir sorunla karşı karşıyadır. Çeşitli zararlı bileşikler açığa çıkar gibi endüstrilerden çevreye yayılmaktadır. Deri, gıda, plastik, çelik, ilaç, tekstil, kağıt, mürekkep vb. işlem görmeden. 600'den fazla organik, inorganik ve biyolojik olarak toksik kirleticilerin farklı toksisite seviyelerine sahip olduğu rapor edilmiştir [1]. Bu kirleticiler arasında Hg(II), As(V), Cd(II), Pb(II), Cr(VI), Ni(II), Zn(II), Cu(II) gibi ağır metaller, ametaller, iyonlar (NO_3^- , NO_2^- , PO_4 vb.) ve fenoller, organik boyalar, pestisitler, ilaçlar ve gübreler gibi organik kirleticiler su kirliliği [2,3]. Biyolojik önemi olmayan bazı ağır metaller, canlı organizmalardaki biyoakümülyasyonları ve biyolojik olarak parçalanamamaları nedeniyle toksiktir [4]. Ancak ağır metallerin çoğu, çevrede uzun süre kalmaları ve besin zincirinde barınmaları nedeniyle küçük miktarlarda bile kanserojendir. Benzer şekilde, çoğu Organik kirleticilerin çoğu ekolojik ortamda kalıcıdır. Su kirliliği sadece içme suyunu değil suyun yanı sıra yaşayan mikroorganizmalar, hayvanlar, ve firmaları ve tüketicilerin ekonomileride etkilemektedir [5].

Nanoteknolojideki ilerlemeler sonucunda metaller, metal oksitler, karbon malzemeler, zeolitler veya bimetalik ve trimetalik nanopartiküller kullanılarak atık su ve toprağın iyileştirilmesi için yeni teknikler ortaya çıkarılmıştır [6,7]. Nanomalzemelerin boyutları çok küçüktür (<100 nm) ve kirleticilere karşı hassas olabilen yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler [8,9]. Ag, Au, Cu, Fe gibi nanometaller ve TiO_2 ve ZnO gibi metal oksit nanopartikülleri su iyileştirme ve arıtma için yüksek potansiyel taşımaktadırlar [10]. Nanopartiküller adsorpsiyon, indirgeme, fotokatalitik bozunma, membran filtrasyonu ve dezenfeksiyon yoluyla atık sulardan toksik maddeleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Yüksüz Demir Nanopartikülleri (nZVI), yüksek yüzey alanı ve enerjisi, mükemmel adsorpsiyon kapasitesi, güçlü indirgeme gücü, küçük boyutu, yüksek reaktivite ve yumuşak manyetik özellik, hem organik hem de inorganik kirleticilerin arıtılmasını sağlar. Yüksek yüzey alanı, enerjisi ve reaktivitesi nedeniyle nZVI, nem veya havayı kolayca barındırabilir ve FeOOH , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$ gibi demir oksit formları oluşturmak için yüzey oksitlenmesine eğilimlidir [11]. Bu nedenle, nZVI kirleticilerle doğrudan etkileşime

girer ve hedef kirleticilerin oksitlenmesine yol açar [12,13]. NZVI'nin kendine özgü manyetik etkileşimleri, yüksek yüzey enerjisi ve zayıf van der Waals kuvvetleri, kirleticilerle etkileşimi zorlaştırmaktadır [14]. Bu nedenle, nZVI kararlılığını artırmak için modifiye edilmiştir ve sülfür, metaller, bentonit, zeolit, kil, kaolin ile kaplama yoluyla aglomerasyonu önlererek veriminin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Yüzey aktif maddeler kullanılarak nZVI yüzeyinin kaplanması ve kitosan, nişasta ve karboksi gibi polimerler metil selüloz sterik engelini artırır ve nZVI arasındaki elektrostatik itme, değiştirme nZVI yüzeyi genellikle aglomerasyonu önler ve elektron taşınmasına ve çekirdeklenme ürünü faz büyümesine aracılık ederek aktarım kapasitesini artırır [15,16]. Buna ek olarak, kararlılığı artırmak için, nZVI'nin yüzey modifikasyonu da yüzey oksidasyonunu engellemede ve elektron transferini hızlandırmada rol oynamıştır [17].

Örneğin, nZVI'nin persülfat (PS) ile sülfatlanması, hedeflenen kirleticiye karşı mükemmel seçicilik sağlayan su ile inhibe edici bir yan reaksiyon oynamasına neden olur. NZVI'nin reaktivitesi malzemelere, kirletici türüne ve bozunma yollarına bağlıdır. Örneğin, NO_3^- , H_2O , kloramfenikol ve C_2H_2 gibi hidrojen içeren bileşikler için hidrofobiklik, elektron transferi, hidrojen blokajı ve yük yoğunluğuna neden olur. Ancak, reaksiyon çıplak nZVI'nin hidrofilik ve hidrofobik indüklenmiş halinden daha iyidir. Bu reaktivite eğilimi, elektron aracılı β -eliminasyon reaksiyonu nedeniyle trikloroeten (TCE) gibi hidrofobik organik kirleticiler için tersine dönmektedir [18]. Bu nedenle, hedeflenen kirleticilere bağlı olarak nZVI'nin kaplama yapılarak kullanılması daha uygundur [20,21].

Öte yandan, nZVI'nin yüzeyine metallerin katkılanması, metallerin elektro indirgenmesi ve hidrojenin rolü nedeniyle reaksiyon hızını artırabilir ve korozyon ürünlerini azaltabilir. Üç değerlikli ve iki değerlikli demirin dönüşümü, nZVI'nin katalitik uygulaması sırasında meydana gelmiştir; burada nZVI'nin yüzeyinde demir oksit tabakaları oluşmakta, kalınlığı artmakta ve kirleticilerin reaksiyonda nZVI yüzeyi ile teması önlenmektedir [22]. Çıplak nZVI'nin hızlı agregasyonu, partiküller arasındaki manyetik çekime bağlanmaktadır. Bu nedenle, nZVI'nin agregasyonu hareketlilik, yüzey alanı, reaktivitesinde azalmaya neden olur. Bu nedenle, kaplama

malzemeleri reaktiviteyi azaltır ve etki yarıçapını sınırlandırarak nZVI'nin hareketliliğini artırır. Su arıtımında nZVI'nin hareketliliği çeşitli faktörlerden etkilenir pH, doğal organik madde, iyonik güç, su sertliği, tuzluluk, sıcaklık vb. faktörler bunlara örnek olarak verilebilir. Doğal organik maddenin nZVI yüzeyine adsorpsiyonu, yapışma katsayısındaki azalma nedeniyle hareketliliği artırır [23].

nZVI'nin oksidasyon yüzeyi, içme suyundaki kirleticileri parçalayan veya adsorbe eden serbest radikaller üretir [24]. Bu bağlamda, çözünmüş oksijenin (ÇÖ) varlığı, organik boyalar, fenoller ve ilaçlar gibi kirleticileri CO_2 ve H_2O 'ya indirgeyecek kadar güçlü olan OH radikallerinin oluşumunda önemli bir rol oynamıştır. nZVI'nin ÇÖ tarafından korozyonu, iki elektron transfer reaksiyonu ile H_2O_2 ve Fe(II) oluşumuna neden olur, daha sonra Fe(II), organik ve inorganik safsızlıkları ve kirleticileri azaltan süreçte reaktif oksidanlar ve Fe(III) ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$) üretmek için H_2O_2 (Fenton reaksiyonu) ile reaksiyona girer [23,25]. nZVI kullanılarak farklı işletim parametreleri altında kirleticilerin giderim mekanizmaları temel olarak adsorpsiyon, çökeltme, indirgeme ve oksidasyondur [25,26].

Shad vd. (2020) [27] 10 $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ nZVI dozu kullanarak tarımsal kirleticileri (fosfat, amonyak, nitrat, kurşun ve klorür) gidermek için bitki destekli nZVI sentezlemiştir. Sonuçlara bakıldığında nZVI'nin 24 saat ve 4-8pH içinde fosfat, amonyak, nitrat ve klorürün %85.01, 99.51, 86.33, 83.4 ve 79.33'ünü ve buna bağlı olarak kurşunu adsorbe ettiğini göstermiştir. Organik ve inorganik toksik maddelerin ve kirleticilerin tamamen giderilmesi nZVI kullanılarak sağlanmıştır. Ayrıca geniş spektrumlu aktivitesi nedeniyle sudaki patojenlerin inhibisyonunu veya inaktivasyonunu da gerçekleştirmiştir. nZVI ile ilgili önceki çalışmaların çoğu, nZVI'nin giderim verimliliği ve giderim oranlarına odaklanmıştır, ancak kirletici-nZVI etkileşimleri, nZVI'nin çekirdek-kabuk yapısı ile yüzeyi arasında gerçekleşen reaksiyonlardır ve bu yüzey etkileşimlerinin daha fazla araştırılması gerekmektedir.

Mukherjee vd. (2015) [23] nZVI kullanarak kirleticilerin çevresel iyileştirilmesini gözden geçirmiş, ancak çevresel iyileştirmenin yanı sıra nZVI'nin faktörleri ve çalışma koşulları, sentezi ve karakterizasyonu hakkında çok fazla ayrıntı vermiştir. Monga vd. (2020) [29, 30] nZVI'nin çevresel bir uygulamasını gözden geçirmiş, ancak nanopartikülün yeşil sentezi ve ağır metal, boya ve antibiyotik giderimi uygulamaları

hakkında çok daha fazla çalışma gerçekleştirmiştir. Fu vd. (2014) [31] yüzey-modifiye nZVI kullanarak yeraltı suyu ve atık su iyileştirme ve arıtımını gözden geçirmiştir. Benzer şekilde, Curcio vd. (2022) ile Wang vd. (2021) [32,33] sırasıyla nitrat ve organik bileşiklerin sudan uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Bununla birlikte, literatürdeki n araştırmalar, yeni nZVI'yi ağır metalleri, pestisitleri, organik bileşikler, farmasötikleri, nitrat, fosfat iyonlarını ve mikrobiyal kirleticileri topraktan ve atık sudan uzaklaştırmak için kapsamlı bir şekilde uygulandığını göstermektedir. Yakın zamana kadar, yüzeyi modifiye edilmiş ve çıplak nZVI kullanılarak mikroorganizmaların dezenfeksiyonu ve fosfat iyonlarının sudan uzaklaştırılması incelenmemiştir. Her bir kirleticinin atık sudan giderim mekanizması ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

1.1 Genel Bilgiler

1.1.1 Sıfır değerlikli demir

Demir, yer kabuğunda en çok bulunan dördüncü elementtir. Son on yılda, kirleticiler maddelerin sıfır değerlikli demir (ZVI) ile giderilmesi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır çünkü ZVI toksik değildir, bol miktarda bulunur, ucuzdur, üretimi kolaydır ve indirgeme işlemi çok az bakım gerektirir. ZVI, standart redoks potansiyeline ($E^0 = -0,44$ V) sahip reaktif bir metaldir. Bu nedenle Cr(VI) gibi oksitlenmiş kirleticilerle reaksiyona girdiğinde etkili bir indirgeyicidir. Kirleticilerin ZVI ile giderim mekanizması, elektronların ZVI'dan kirleticilere doğru aktarılması ve bu aktarımın kirleticileri toksik olmayan veya daha az toksik türlere dönüştürmesi ile ilgilidir. Öte yandan, ZVI H_2O_2 üretmek için O_2 'ye iki elektron aktardığından, ZVI çözünmüş oksijen (ÇÖ) varlığında bir dizi organik bileşiği bozabilir ve oksitleyebilir. Üretilen H_2O_2 , ZVI'dan başka bir iki elektron transferi ile suya indirgenebilir. Ayrıca, H_2O_2 ve Fe^{2+} kombinasyonu (Fenton reaksiyonu olarak bilinir), çeşitli organik bileşiklere karşı güçlü oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikalleri (OH) üretebilir.

ZVI, klorlu organik bileşikler (COCs) [1,2-4], nitroaromatik bileşikler (NACs) [5,6], arsenik [7,8,9], ağır metaller [10,11,12], nitrat [13,14,15], boyalar [16,17] ve fenol [18,19] ile kirlenmiş yeraltı sularının ve atık suların iyileştirilmesi/arıtılması için başarıyla uygulanmıştır. Yeraltı sularından ve atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için ZVI kullanımına yönelik artan bir ilgi vardır ve bu durum son

zamanlarda yayınlanan dergi makalelerinin sayısındaki artışa da yansımaktadır. ISI Web of Knowledge veri tabanına göre son on yılda ZVI ile ilgili yayınlanan makaleler, ZVI ile ilgili gelmiş geçmiş tüm yayınların yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır. Son 10 yılda ZVI ile arıtılan başlıca kirleticilerin trikloroetilen (TCE), nitrat, arsenik, Cr(VI), fenol ve nitrobenzen (NB) olması da dikkat çekicidir.

Son 10 yılda, nano boyutlu ZVI'nın ZVI'ya göre daha yüksek yüzey alanı ve daha yüksek reaktivitesi nedeniyle birçok kirletici türünü gidermek için uyarlanmasına yönelik artan bir ilgi görülmüştür. Nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI) üzerine yayınlanan makaleler toplam ZVI'nın %15,8'ini oluşturmaktadır. Bilindiği gibi, nZVI oksitlenmeye karşı güçlü bir eğilime sahiptir. Greenlee vd. (2012) [20] stabilize nZVI ve demir-nikel nanopartikülleri için oksidasyon kinetiğini bir kuvars kristal mikrobalsan ile araştırmış ve nZVI'nin oksijenli suda öncelikle demir oksit-hidroksit lepidokrosite oksitlendiğini tespit etmiştir. Son 5 yılda nZVI remediasyon teknolojisi üzerine en az altı inceleme makalesi yayınlanmıştır. Bu makalelerde bu alandaki bilim ve teknolojinin farklı yönleri özetlenmiştir. Özellikle sentez, özellikler ve uygulama için nZVI üzerine bir inceleme Kharisov vd. (2012) tarafından rapor edilmiştir [21]. nZVI sulu korozyon, üretim ve partikül reaktivitesini, stabilitesini ve yüzey altı hareketliliğini artırma yöntemlerine odaklanan bir çalışma Bristol Üniversitesi'nden Crane ve Scott tarafından özetlenmiştir [22]. İki inceleme, sırasıyla Avrupa'da yeraltı sularının iyileştirilmesi için nZVI uygulamasına [23] ve ağır metaller ve klorlu çözücülerle kirlenmiş sahaların iyileştirilmesi için nZVI/bimetalik nanometallere [24] odaklanmıştır. Diğer iki inceleme ise nZVI'nin in situ remediasyon için faydaları ve risklerine katkıda bulunmuştur [25,26].

1.1.2 nZVI immobilizasyonu

Kirlenmiş yeraltı suyu veya atık suyun iyileştirilmesinde nZVI kullanımı, stabilite eksikliği, kolay toplanması ve nZVI'nin arıtılmış çözeltiden ayrılmasındaki zorluk nedeniyle sınırlıdır. Bu sorunları ele almak için karbon, reçine, bentonit, kaolinit ve zeolit gibi katı gözenekli malzemeler üzerinde desteklenen nZVI, farklı kirleticileri gidermeye çalışmıştır. Destekli nZVI ile farklı kirleticilerin giderimine ilişkin temsili çalışmalar Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. nZVI ile kirleticilerin giderimi ile ilgili temsili çalışmalar.

MATERYAL	Kontaminant	Konsantrasyon mg/L	nZVI Dozu	Optimum pH	Yüzde Giderim	Referans
Ordered mesoporous silica	NB	20	lg/L	NA	83.9-94	[27]
Ordered mesoporous carbon	NB	80	0.5 and 1 g/L	5.8	92 - 94	[28]
Activated carbon	Arsenic	2.0	1 g/L	6.5	86	[29]
Resin	Arsenic	5	0.50 and 1.04g./L	6.5	82	[30]
Chitosan	Cr(VI)	20	2.0 g/L	3.0	>90	[31]
Bentonite	Cr(VI)	20	3 g/L	4.0	100	[32]
Kaolinite	Pb ²⁺	500	10 g/L	5.1	96%	[11]
Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)	Cr(VI)	20	0,5	7.0	98	[33]
Zeolite	Pb ²⁺	100	lg/L	4	>96	[34]
Enhanced chitosan beads	Total Cr. Cu(II). Cd(H). Pb;ii)	62.6, 55.8.32.4.22.8	In PRBs	4.56	99.4	[35]
Polystyrene resins	Nitrate	50 mgN L	2.4 g/L	5	97.2	[36]
Pillared clays	Nitrate	50	0.5g/L	7.0	100	[37]
Resin	Acid Blue 113 dye	100	20 g/L	5.6	100	[38]
Bentonite	Methyl orange dye	100	0.5 g/L	6.5	100	[38]
Palygorskit	Methylene blue dye	94	lg/L	5.9	89.36	[39]

Kirleticilerin giderilmesi için nZVI partiküllerinin destekleyici malzemeler üzerine immobilize edilmesi sadece kolay bir işlem sağlamakla kalmaz, aynı zamanda nZVI'nin mükemmel indirgeme kabiliyetinide korur. Örneğin, sıralı mezogözenekli karbon (nZVI/OMC) üzerinde desteklenen nZVI, tek başına OMC ve nZVI ile karşılaştırıldığında gelişmiş giderim verimliliğini gösterdiği NB'yi azaltmak için sentezlenmiştir [28, 29]. Bifonksiyonel reçine destekli nZVI, As(III) ve As(V)'yi

gidermek için geliştirilmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 121 ve 125 mg/g olacak şekilde hem As(III) hem de As(V)'ye karşı yüksek giderim verimliliği göstermiştir [30].

Literatür raporlarına göre, en çok desteklenen nZVI ağır metal giderimi için kullanılmaktadır. Örneğin, kaolin-nZVI, Pb(II)'yi gidermek için kullanılmış ve 500 mg/L Pb(II) içeren sulu çözeltiden Pb(II)'nin %90,1'inin 5 g/L kaolin-nZVI kullanılarak 60 dakika içinde giderilebileceği belirtilmiştir[40]. Ayrıca, elektrokaplama atık suyundan Pb(II) (%98,8) ve toplam Cr (%99,8) gideriminde etkili olmuştur. Son zamanlarda, elektrokaplama atık suyundan ağır metalleri gidermek için PRB'lerde destek malzemesi olarak geliştirilmiş kitosan boncuklar tanıtılmıştır [35]. Gerçek elektrokaplama atık suyundan toplam Cr, Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) giderim oranı sırasıyla %89,4, %98,9, %94,9 ve %99,4 olmuştur.

nZVI partiküllerinin destekleyici malzemeler üzerine immobilize edilmesi de atık sulardan boyaların giderilmesi için araştırılmıştır. Shu ve arkadaşları, Asit Mavisi 113'ün renginin giderilmesi için sentezlenmiş bir katyon değişim reçinesi destekli nZVI üzerinde çalışmış ve 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ile boyanın renginin tamamen giderildiğini tespit etmiştir [37]. Ayrıca, bentonit destekli nZVI ile gerçek atık sudan %99,75'ten fazla metil turuncu giderilebilmektedir [38].

1.1.3 nZVI'nin diğer metaller ile katkılanması

ZVI'nin reaktivitesini artırmak için, ana metal olarak demir içeren bimetalik partiküller ve demir yüzeyinde paladyum (Pd), bakır (Cu), nikel (Ni) veya platin (Pt) gibi ince bir geçiş metalleri tabakasının biriktirilmesi, özellikle COC'lerin indirgenmesi dehalojenasyonu için kirleticilerin giderilmesinde etkili olmuştur. ZVI yüzeyindeki geçiş metalleri katkısının, hidrojen katalizörleri veya reaktif elektron donörleri olarak hizmet ederek indirgeme oranlarını artırdığına inanılmaktadır. Bimetalik partiküller, ZVI'ya göre daha hızlı reaksiyon kinetiği ve partikül yüzeyinde korozyon ürünlerinin daha yavaş birikmesi gibi çeşitli potansiyel avantajlara sahiptir. Bimetalik partiküller tarafından kirleticilerin giderilmesi ile ilgili temsili çalışmalar Çizelge 1.2'de özetlenmiştir. Örneğin, Xu vd. (2012) [45] 4-klorofenol için yüksek deklorinasyon aktivitesine sahip yeni bir Ni-Fe bimetal hazırlamış ve 4-klorofenol oksidasyonunun katalitik hidrojenasyon mekanizması nedeniyle arttığını bulmuştur.

Çizelge 1.2. Bimetal partiküller tarafından kirleticilerin giderilmesi temsili çalışma

Kontaminant	Konsantrasyon	Bimet al	Metal/ Fe (wt%)	Bimet al dozu g/L	pH	Gideri m	Referans
p-nitrophenol	500 mg/L	Ctx.Fe	47.11	35	6.7	98	[41]
TCE	50mg/l	Pd Fe	13	2.5	7	99	[42]
Tetrachlorobisphenol A	20pM	MFe	0.044	5	6.0	100	[43]
Hexachlorobenzene	291 mg/l	AgFe	0.09	48.5	7	100	[44]
4-chlorophenol	20mg/l	Ni/Fe	15	100	2.0	96	[45]
1,2,4-trichlorobenzene	25mg/l	Fe-Cu	0.5	1	7	88	[46]
Explosive compounds	438-50 mg/L	Ni/Fe Cu/Fe	0.99 - 12.66	10	2,00	100	[47]

Bimetalik partiküller arasında Pd/Fe bimetalik sistemi tetrabromobisfenol A, 2,4-diklorofenol, monoklorobenzen, pentaklorofenol ve poliklorlu bifeniller için son derece yüksek giderim verimliliği sergilemektedir [43,48-51]. Tetraklorobisfenol A'nın Pd/Fe bimetalik partikülleri ile deklorinasyon hızı ZVI ile olandan daha hızlıydı ve bisfenol A ana ürünü [43]. Ayrıca, ZVI yüzeyine biriktirilen metal Pd, ZVI yüzeyinde biriken toksik ara ürünlerin üretimini etkili bir şekilde azaltabilmiştir [52].

Kirleticilerin giderimini iyileştirmek için, Fenton bazlı oksidasyon reaksiyonu ile birlikte ZVI çalışılmış ve genellikle NAC'lerin arıtılmasında kullanılmıştır. ZVI ile Fenton kombinasyonu, 2,4-dinitroanisol üreten atık suyun ön arıtımı için araştırılmıştır [53]. Optimum koşullar altında prosesle ön arıtmadan sonra aromatik organik bileşik giderimi %77,2 gibi yüksek bir oranda gerçekleşmiştir. Barreto-Rodrigues ve diğerleri [54] 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) endüstrisi atık suyunun arıtılması için kombine ZVI ve Fenton proseslerinin optimizasyonunu araştırmıştır. Arıtma TNT'nin %100'ünü, organik azotun %100'ünü ve kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) %95,4'ünü

giderebilmektedir. Jiang vd. (2019) [55], sulu çözeltide ve endüstriyel atık suda NB'yi bozundurmak için ZVI yoluyla indirgeyici bir ön arıtmayı Fenton prosesi ile entegre eden yeni bir sistem geliştirmiştir. Entegre sistemin biyolojik parçalanabilirliği artırdığını ve atık suyun akut toksisitesini azalttığını ve geleneksel Fenton sürecinden önemli ölçüde üstün olduğunu bulmuşlardır.

Kirleticilerin giderilmesi için ZVI ve H_2O_2 bazlı ileri Fenton prosesleri de araştırılmıştır. İleri Fenton prosesi, atık sulardan toplam fenolün giderilmesi için etkili bir yöntemdir ve koklaştırma atık suyunun biyolojik bozunmasını önemli ölçüde artırabilir [56]. Fu vd. (2010) [57] ileri Fenton prosesinin C.I. Acid Red 73 azo boyasını etkili bir şekilde bozundurabildiğini bildirmiştir. Devi vd. (2013) [58] Alizarin Red S antrakınon boyasını bozundurmak için gelişmiş foto Fenton prosesini araştırmıştır.

1.1.4 nZVI'nin ağır metaller gideriminde kullanılması

Organik kirleticilerin aksine, ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir. Birçok ağır metal iyonunun toksik veya kanserojen olduğu bilinmektedir. Atık su arıtımında özellikle endişe verici olan toksik ağır metaller arasında krom, bakır, nikel, cıva, kadmiyum ve kurşun bulunmaktadır. Son birkaç yılda, ZVI'nın $Cr(VI)$, Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} dahil olmak üzere metalik iyonlar için farklı türlerin etkili bir şekilde giderildiğini gösterdiği bildirilmiştir. Ağır metallerin ZVI ile giderimi üzerine yapılan çalışmaların çoğu $Cr(VI)$ giderimine odaklanmıştır. Bu açıdan Gheju [32], $Cr(VI)$ ile kirlenmiş suların arıtılması için ZVI kullanımındaki gelişmeler ve yenilikçi yaklaşımlar hakkında güncel bilgiler sağlamıştır.

$Cr(VI)$ metalürji, deri tabaklama ve elektrokaplama endüstrilerinde yaygın olarak tanımlanan bir kirleticidir. $Cr(VI)$ toksiktir, kanserojendir ve yüksek yüzey altı hareketliliği çevreye büyük zarar verir [33]. Çin'de, çevresel öncelikli kontrol kirleticilerinden biri olarak kabul edilmektedir. $Cr(VI)$ 'nın ZVI ile reaksiyon mekanizmalarının, elektron transferinin gerçekleştiği ve $Cr(VI)$ 'nın ZVI'nın Fe^{3+} 'e oksidasyonu ile Cr^{3+} 'e indirgendiği ZVI yüzeyinde $Cr(VI)$ 'nın anlık adsorpsiyonunu ve ardından karışık Cr ve Fe hidroksitlerin çökmesini içerdiğine inanılmaktadır.

1.1.5 nZVI'nin boya gideriminde kullanılması

İnsanın günlük faaliyetleri, toprağı, suyu (su kütleleri) ve havayı insanlar ve diğer farklı türleri için toksik seviyelere kadar kirleterek doğal çevre üzerinde çeşitli bozulmalara ve etkilere neden olmuştur. Kirleticiler, kimyasal indirgeme veya fotokatalitik işlemler yoluyla hava, su veya yeraltı suyu kütlelerinden yüksek derecede reaktif nano ölçekli malzemeler kullanılarak ortadan kaldırılır veya saflaştırılır [34, 52].

Organik boyalar gibi endüstriyel atıklar oldukça kararlı ve kalıcıdır. Kirleticiler tekstil, plastik, ilaç ve diğer endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [35]. Üretilen toplam organik boyanın neredeyse %60'ı, tekstil endüstrilerinde kumaş veya elyafların ve diğerlerinin renklendirilmesi için kullanılıyor ve yaklaşık %15'i tüketilmemiş atıkların salınımına neden oluyor ve çevreye, çoğunlukla su kütlelerine ve göllere deşarj edilmektedir. Bu nedenle atık suların çoğu suda çözünür ve tamamen çevreye deşarj edilir [36]. Mutajenler ve kanserojenler sentetik tekstil boyalarının çoğunluğunu oluşturur ve dünya çapında en tehlikeli kirleticiler olarak kabul edilirler [37]. nZVI, küçük boyutları ve reaktiviteleri nedeniyle normal sıcaklıklarda tehlikeli organik boyaları parçalayabilen, çevre temizliği için etkili bir fotokatalizördür. nZVI mükemmel bir elektron donörüdür ve organik boyalar elektron alıcılarıdır.

Chen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [40] Metil Orange (MO) boyasını gidermek için bentonit destekli nZVI (B-nZVI) kullanmıştır. B-nZVI kullanarak atık sudan %99,75 oranında boyanın giderilmesini sağlamıştır.

1.1.6 nZVI'nin pestisit gideriminde kullanılması

Nitrat (NO_3^-) ve pestisitlerle kirlenmiş yeraltı sularının yerinde artırılması, çevresel iyileştirme alanında giderek artan bir ilgi görmektedir. NO_3^- 'ü sudan büyük ölçekte uzaklaştırmak için en uygun maliyetli yöntemlerden birisi de nZVI kullanılması olup, yüksüz demir nanoartikülü uygulaması kirletici madde elektron donörü ve enerji kaynağı olarak kullanır [59].

ZVI oldukça reaktif ve mükemmel bir elektron donörüdür. klasik arıtım tekniklerine göre avantajları arasında düşük sıcaklıkta da daha güçlü indirgeme performansı,

reaksiyonun daha hızlı kinetiği, daha düşük biyokütle oluşumu ve ikincil organik karbon kontaminasyonu riskinin olmaması yer almaktadır [60]. Yeraltı suyunun yerinde arıtımı için ZVI geleneksel olarak milimetrik ZVI'ya (mmZVI), özellikle de halojenli organik bileşikler, ağır metaller ve metaloidler ve radyonüklidler dahil olmak üzere çok çeşitli kirleticiler için PRB'lerde katı dolgu malzemesi olarak dayanmaktadır.

Ancak yerinde iyileştirme için ZVI üzerine yapılan araştırmalar, mikro boyutlu (mZVI) ve özellikle nano boyutlu ZVI (nZVI) olarak sentezlenmesinden bu yana bir artış yaşamıştır. Bunun nedeni, nZVI'nin mmZVI ve mZVI'ye kıyasla daha reaktif olması (nZVI'nin küçük partikül boyutu ve geniş yüzeyi sayesinde) ve aynı zamanda nZVI'nin, mZVI'ye benzer şekilde, kirlenmiş akiferlere doğrudan sulu süspansiyon şeklinde enjekte edilebilmesidir [61]. Bununla birlikte, çıplak nZVI iki önemli zayıflık göstermektedir: nZVI partikülleri topaklanma eğilimindedir ve suda hızla pasifleşir. Bu zayıflıklar, nZVI'nin stabilitesini ve dağılımını artırabilen ve diğer yandan nZVI'yi oksidasyona karşı koruyabilen uygun polimerlerle kaplanarak azaltılabilir [62].

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sıfır değerlikli demir (ZVI), düşük maliyeti ve çevre güvenliği nedeniyle çeşitli çevresel kirleticileri ortadan kaldırmak için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Örneğin, halojenli organik kirleticiler (HOC'ler), hidroklorinasyon işlemi [Denklem (1~ 3)] yoluyla ZVI tarafından etkili bir şekilde dehalojenlenebilir ve sonraki işlem sırasında HOC'lerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırabilir [63]. Bu nedenle, demir talaşı içeren geçirgen reaktif bariyerler (PRB'ler) HOC'lerle kirlenmiş atık suların ön arıtımında kullanılmıştır [64]. Bu arada, nano boyutlu sıfır değerlikli demir (nZVI), hem pilot hem de tam ölçekli saha testlerinde HOC'ler tarafından kirlenilen yeraltı suyunu iyileştirmek için kullanılmıştır. Son çalışmalar ayrıca ZVI'nin hidroksil radikali (-OH), süperoksit anyonu ($-O_2^-$) ve H_2O_2 [Denklem (4 ~ 7)] gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu teşvik etmek için "iki elektronlu" veya "tek elektronlu" reaksiyonlar yoluyla moleküler oksijeni (O_2) aktive edebileceğini göstermiştir [65]. Bu oksidasyon süreci, havadaki yeşil ve ucuz O_2 'yi doğrudan kullanmanın ve organik kirleticileri mineralize etmenin avantajını kullanabilir.

Bununla birlikte, ZVI çevresel iyileştirmede kendine özgü zorluklardan muzdarip olabilir. Başlıca zorluklardan biri, düşük redoks potansiyeli nedeniyle ZVI'nin refrakter kirleticilere (örneğin halojenli aromatik hidrokarbonlar) karşı düşük reaktivitesidir. Bu durum, pratik su arıtımında hidrolik alıkonma süresini (HRT) uzatacaktır [66]. Bu bağlamda, ZVI'nin reaktivitesini artırmak için büyük çaba sarf edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen yöntemler ZVI'nin reaktivitesini artırmak için faydalı olsa da, bu stratejilerin çoğunun yüksek enerji tüketimi, pahalı reaktiflerin girişi veya pratikte uygulanabilir olmaması gibi bazı dezavantajları vardı ve bu da kirli sahaların iyileştirilmesinde büyük ölçekli uygulamalarını sınırladı. Ayrıca, çalışma parametrelerinin ve altta yatan mekanizmaların etkisi pilot ve tam ölçekli saha testlerinde tam olarak değerlendirilmemiştir. Bu nedenle, bu derlemede, yaygın olarak kullanılan bu stratejilerin sistematik ve kapsamlı bir özeti şu amaçlarla yapılmıştır:

- ✓ Seçilen yaklaşımların temel mekanizmalarını anlamak;
- ✓ Avantajlarını ve eksikliklerini belirtmek;

- ✓ Büyük ölçekli uygulamalarının temel sorunlarını göstermek;
- ✓ ZVI teknolojilerinin gelişme eğilimini tahmin etmek.

ZVI yüzeyinde oksit tabakası oluşumu, sentezi, depolanması ve kullanımı sırasında ortam koşulları altında termodinamik olarak elverişlidir [67]. Bu kaplama tabakası, iç ZVI'nın daha fazla oksidasyonunu önleyecek ve ZVI'dan kirleticilere elektronik transfer sürecini engelleyecektir. Bu nedenle, uygulamadan önce ZVI'nın ön işlemden geçirilmesi, oksit tabakasının olumsuz etkisini hafifletmek için yararlı bir stratejidir; asitle yıkama, sıvı nitrojenle aktive etme ve H₂ ile ön işlemden geçirme en yaygın kullanılan yöntemlerdir [68].

Al ve Si yüzeyindeki yoğun oksit tabakasıyla karşılaştırıldığında, hidroksitler/oksitler ve Fe matrisi arasındaki etkileşim nispeten zayıftır ve nötr veya hatta zayıf alkali koşullar altında Fe'nin sürekli çözünmesine neden olur [69]. Bu nedenle, asit yıkama ön işlemi ZVI'nın reaktivitesini artırmak için en popüler yöntemlerden biri haline gelmiştir. Asit yıkama ön işlemi sırasında genellikle sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi güçlü asitler tercih edilmektedir. Asitle yıkama, oksit filminin kalınlığının azalmasına ve yüzey alanının artmasına yol açarak ZVI'nın reaktivitesini artırır. Örneğin, Su vd. (2014) hem demir tozunun spesifik yüzey alanının hem de ZVI tarafından trikloroetan bozunmasının görünür hız sabitinin (K_{obs}) asit yıkamadan sonra önemli ölçüde artabileceğini göstermiştir [70].

Spesifik yüzey alanı, ZVI'nın organik maddelerin bozunmasına yönelik performansını önemli ölçüde etkileyebilir. Tipik olarak, daha küçük partikül boyutuna sahip ZVI daha büyük spesifik yüzey alanına ve çok daha fazla aktif bölgeye sahiptir. Örneğin Wang ve Cheng (2010) 4-klorofenollerin indirgeyici deklorasyonu için 100 gözenekli ve 300 gözenekli ZVI'nın performansını karşılaştırmış ve 4-klorofenollerin indirgeyici deklorasyon oranının ZVI'nın azalan partikül boyutu ile arttığını bulmuşlardır [71]. Wang ve Zhang (1997) nZVI'nın trikloretilen ve poliklorlu bifenillere (PCB'ler) karşı mükemmel deklorasyon özelliklerine sahip olduğunu bildirdiğinden beri [72]. nZVI, kirlenmiş su ve toprakların iyileştirilmesi için pompa ve arıtma sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

ZVI'nın biyolojik süreçlerle kombinasyonu (bio-ZVI) son yıllarda büyük ilgi

uyandırmıştır. Biyo-ZVI entegre sisteminde, ZVI mikroorganizmalar için elektron donörü olarak hareket edebilir, indirgeyici bir ortam üretebilir ve bazı biyolojik süreçleri (hidroliz ve asitleştirme süreci gibi) düzenleyebilir, böylece bazı anaerobik bakterilerin (metanojenler, sülfat indirgeyen bakteriler gibi) büyümesini kolaylaştırabilir [73]. Kirleticilerin (HOC'ler gibi) ZVI tarafından detoksifikasyonu, atık sudaki hedef kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırabilir [74]. Ayrıca, eskiyen ZVI atık sudaki demir indirgeyici bakteriler tarafından yeniden üretilir [75]. Avantajlarının yanı sıra, biyo-ZVI'nin birçok belirgin sınırlaması da vardır. Örneğin, ZVI ilavesi indirgeyici bir ortam oluşturabileceğinden, biyo-ZVI yalnızca anaerobik proseslerde kullanılabilir. Ve bazı demir materyalleri (özellikle nZVI) bakteri hücrelerini adsorbe edebilir ve hatta nüfuz edebilir, bu da normal metabolizmalarını ve atık sudaki hareketliliklerini kesinlikle etkileyecektir [76].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kimyasallar ve cihazlar

Deltametrin Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, ABD) satın alınmıştır. Analitik sınıf sodyum persülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), demir sülfat (FeSO_4), ferrik sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4), di-potasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4) ve diğer kimyasallar da Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. nZVI tozu Nanostructured & Amorphous Materials Inc. şirketinden (Houston, TX, ABD) temin edilmiştir. Tüm sulu çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.2 Sıfır değerlikli demirin hazırlanması

Sentezlenme şartları nZVI partiküllerinin karakteristiğini doğrudan etkilediğinden oldukça önemlidir. Öncelikle çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan destile su yaklaşık 30 dk süreyle azot gazından geçirilmiştir. Deneylerde kullanılan sıfır değerlikli nano ölçekli demir (nZVI) Hwang vd. [77] tarafından verilen yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Bu sentezde öncül madde olarak 500 mL'lik 71.7 mM Fe^{+3} , FeCl_3 kimyasalından (Merck), indirgen madde olarak da 500 mL'lik 358.5 mM BH_4 'den (Merck) hazırlanmıştır. Böylece iki maddenin konsantrasyonları oranı (1:5) olarak ayarlanmıştır. nZVI, dört açık boyunlu 500 ml'lik balon içinde sentezlenmiştir. Bu balonun bir boynundan karıştırıcı, diğer boynundan NaBH_4 geçirilirken geride kalan 2 boynundan ise azot gazının giriş ve çıkışı sağlanmıştır. Sentez işleminde, çözeltiler 250 rpm'de kuvvetli şekilde karıştırılırken, indirgen madde 20 mL/dk hızla ortama verilmiştir. Elde edilen gri-siyah nZVI çözeltisi vakumla süzülerek toplanmıştır. Toplanan nZVI partikülleri etanol ile 3 kez yıkanıp anaerobik ortamda kurutulmaya bırakılmıştır.

3.1.3 Analitik yöntemler

Sentezlenen nZVI partiküllerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için SEM cihazı ve zeta potansiyellerinin ölçülmesi için ise zeta sizer kullanılmıştır. Zeta potansiyel ölçümü için sentezlenen nZVI partiküller 2 ml'lik distile su içerisine eklendikten sonra zeta potansiyel cihazının (Malvern Zetasizer Nano-Z) ölçüm hücresine enjekte edildi

ve cihazdaki yerine yerleştirildi. Cihaz zeta potansiyel ölçümlerini “Laser Doppler Electrophoresis” metodunu kullanarak yapmaktadır. Cihaz 633 nm dalgaboyunda çalışan dahili bir He-Ne lazer kaynağına sahiptir. Cihazın iletkenlik ölçüm aralığı ise 0-200 mS/cm arasındadır. Cihazın numune kompartımanının sıcaklığı 2°C- 90°C arasında veya daha geniş bir aralıkta cihazın yazılım programı tarafından ayarlanabilmekte ve izlenebilmektedir.

3.1.4 Pestisit giderim çalışmaları

Sentezlenen nZVI partiküllerin Deltametrin’in gideriminde etkinliğini test etmek amacı ile ilk önce 1, 5, 10 ve 20 mg nZVI partikülü 10 ppm / 2 ml deltametrin içeren deney tüplerine eklenerek 20 dakika 30 °C’de inkübe edildikten sonra her bir deney setinden elde edilen örnekler için KOİ analizi yapılarak KOİ değerindeki azalmaya bağlı olarak % giderim değeri hesaplandı.

Ph’nın etkisinin reaksiyon ortamına ve buna bağlı olarak deltametrin giderimine etkisini test etmek için pH 2, 4, 6 ve 8’lik 10 ppm / 2 ml deltametrin içeren deney setleri hazırlandı ve 20 mg nZVI partikülü eklenerek her bir pH için hazırlanan set 20 dakika 30 °C’de inkübe edildikten sonra her bir deney setinden elde edilen örnekler için KOİ analizi yapılarak KOİ değerindeki azalmaya bağlı olarak % giderim değeri hesaplandı.

Sıcaklığın reaksiyon ortamına etkisinin ve buna bağlı olarak deltametrin giderimine etkisini test etmek için 20 mg nZVI partikülü eklenmiş, 10 ppm / 2 ml deltametrin içeren deney setleri hazırlandı ve sıcaklığın etkisini test etmek için 10, 20, 30, 40 ve 50 °C’lik ortamlarda her bir deney seti ayrı ayrı test edildi. Her bir deney setinden elde edilen örnekler için KOİ analizi yapılarak KOİ değerindeki azalmaya bağlı olarak % giderim değeri hesaplandı.

3.1.5 KOİ analizlerinin yapılması

KOİ analizinde kapalı reflux kolorimetrik yöntemi kullanılmıştır [78]. Bu amaçla Aquamate marka UV spektrofotometre, termoreaktör ve KOİ küvet test kitleri (Merck ve Matriks Marka) kullanılmıştır. Deney boyunca belirli zaman aralıkları ile alınan örnekler santrifüjlendikten sonra bu örneklerden birer mL alınarak KOİ test tüplerine

eklenmiştir. Bu tüpler termoreaktörde 148 °C’de 2 saat bekletildikten sonra soğutulmuş ve UV spektrofotometrede 605 nm dalga boyunca cihazda yüklü olan kalibrasyon doğrusu kullanılarak KOİ derişimi mg/L olarak ölçülmüştür.

3.1.6 MTT toksisite testinin uygulanışı

MTT (3-(4,5-dimetiltiyazol-2il)-2,5-difeniltetrazolyum bromür) testi sitotoksitenin belirlenmesinde kullanılan ilk basamak testlerden biridir. Bu çalışmada MTT testiyle hücrelerin metabolik aktivitesi tetrazolyum tuzu ile spektrofotometrik olarak ölçülerek LC50 dozları belirlenmiştir. MTT testini uygulamak için ilk olarak hücreler 96 kuyucuklu plaklara her bir kuyucukta 1×10^5 hücre sayısı olacak şekilde yerleştirilmiş, hücreler 24 saat bekletilerek tutunmaları sağlanmıştır. Daha sonra benzil-benzoat besiyeri konsantrasyonları hazırlanmış, daha önceki besiyeri uzaklaştırılarak hazırlanan karışım 96 kuyucuklu plaklara yerleştirilmiştir. Ayrıca deney dizaynı yapılırken kör kuyu olarak sadece besiyeri içeren hücre kuyucukları da konulup, çalışmaya dahil edilmiştir. Uygulama 24 ve 48 saat inkübasyon sürelerinde yapılmıştır. Uygulama süresinin bitiminde 13 µl/kuyucuk olacak şekilde MTT çözeltisi kuyucuklara konulmuş ve prosedüre uygun olarak 3 saat inkübe edilmiştir. Bu sırada ışık almamasına özen gösterilmiş ve inkübasyon süresi bitiminde formazan kristallerini çözmek için 100 µl/kuyucuk olmak üzere izopropil alkol kullanılmıştır. Plakların optik dansite (OD) değeri 570 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak mikropalak okuyucuda (BIO-TEK µQUANT) ölçülmüştür. Verilerin ölçümü sonucunda hesaplama;

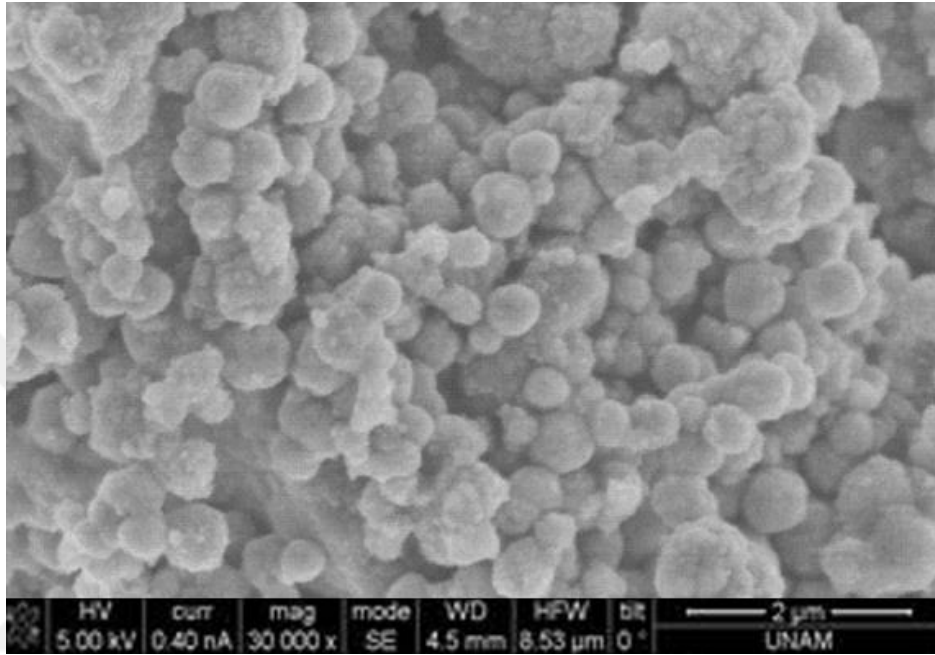
$$\frac{\text{Uygulama Dozu OD Ortalaması} - \text{Kör Kuyu}}{\text{Kontrol OD Ortalaması} - \text{Kör Kuyu}} \times 100 \quad (3.1)$$

denklem (3.1)’de belirtildiği şekilde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre LC50 değeri hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

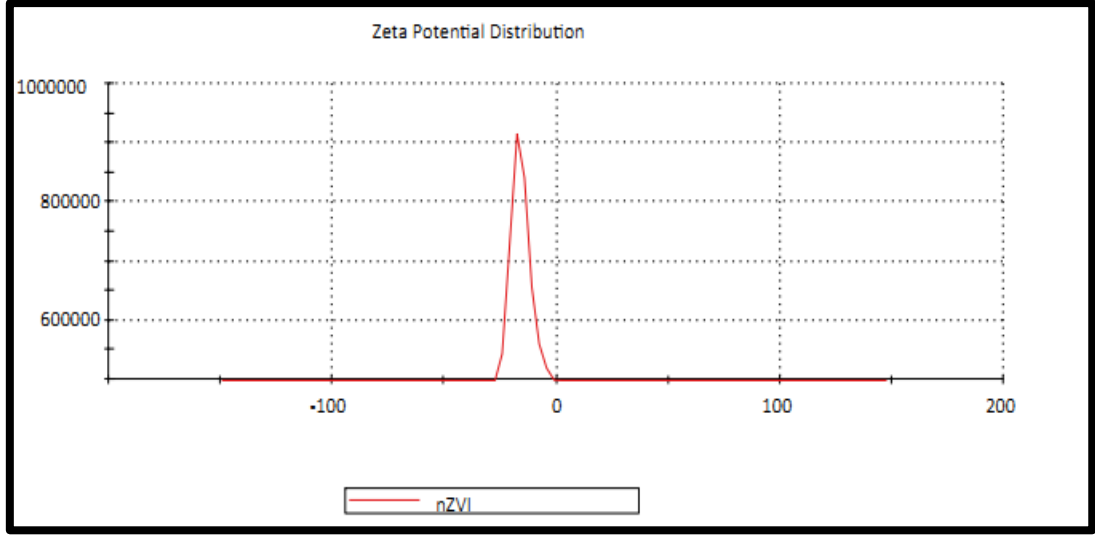
4.1 Nanofibriler Membranların Karakterizasyonu

Sentezlenen nZVI partiküller SEM incelemeleri ile karakterize edilmiştir. nZVI partiküllerin çapları 40-120 nm olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.1).



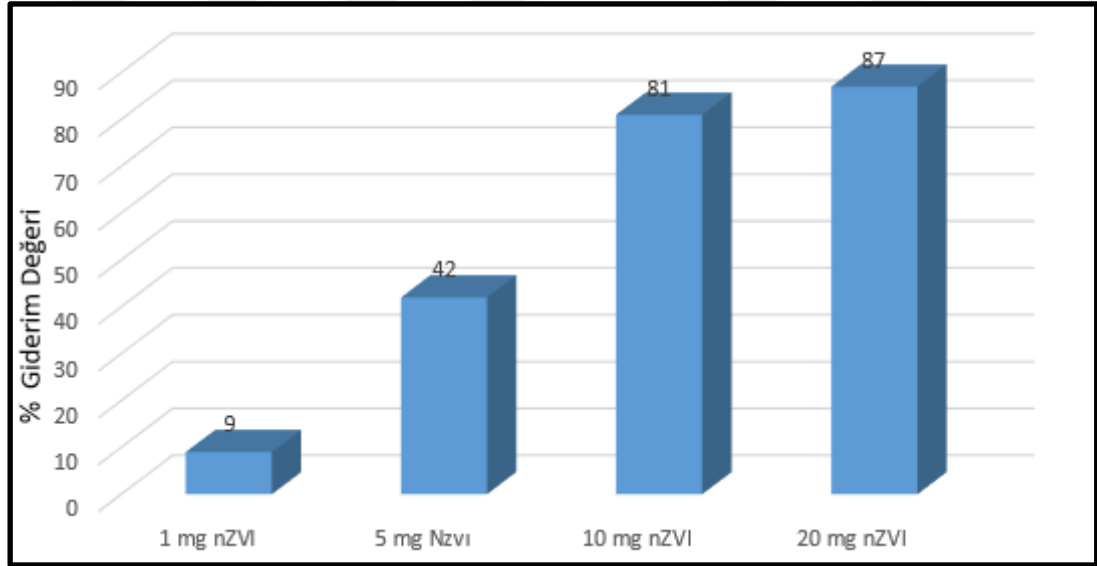
Şekil 4.1. nZVI partiküllerin SEM görüntüleri.

Zeta potansiyeli temel olarak nanopartiküllerin kararlılığını ve nZVI üzerinde bulunan yüzey yükünü ifade etmek için kullanılır. Şekil 4.2 nZVI'nin zeta potansiyelini göstermektedir. Sentezlenen nZVI'nin zeta potansiyelinin - 16.0 mV olduğu ve dolayısıyla orta derecede kararlılığından sorumlu olduğu araştırılmıştır. Bu bulgular, negatif yüklü yüzeylerinden kaynaklanan nanopartiküller arasındaki itici elektrostatik etkileşimlere atfedilebilir.



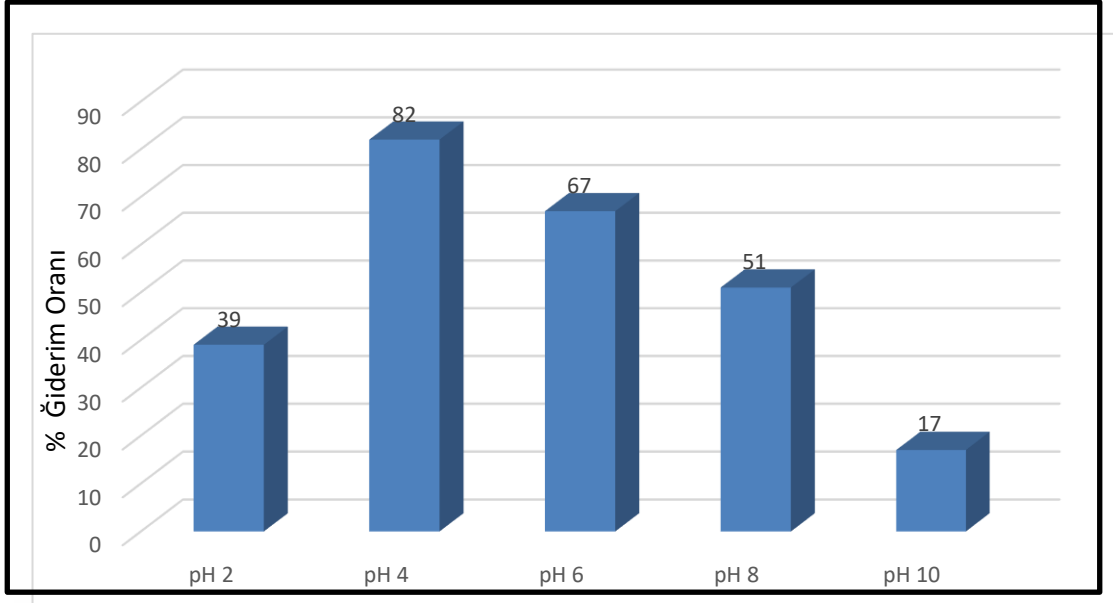
Şekil 4.2. Sentezlenen nZVI partiküllerin zeta potansiyel ölçümleri.

Sentezlenen nZVI partikül miktarının etkisinin test edildiği çalışma için 1, 5, 10 ve 20 mg nZVI içeren dozlar test edildiğinde en yüksek giderim % 87 ile 20 mg'lık örnek ile elde edilmiştir (Şekil 4.3). 1, 5, 10 ve 20 mg'lık örneklerde ise sırasıyla % 9, % 42 ve % 81'lik KOİ giderim değerleri elde edilmiştir.



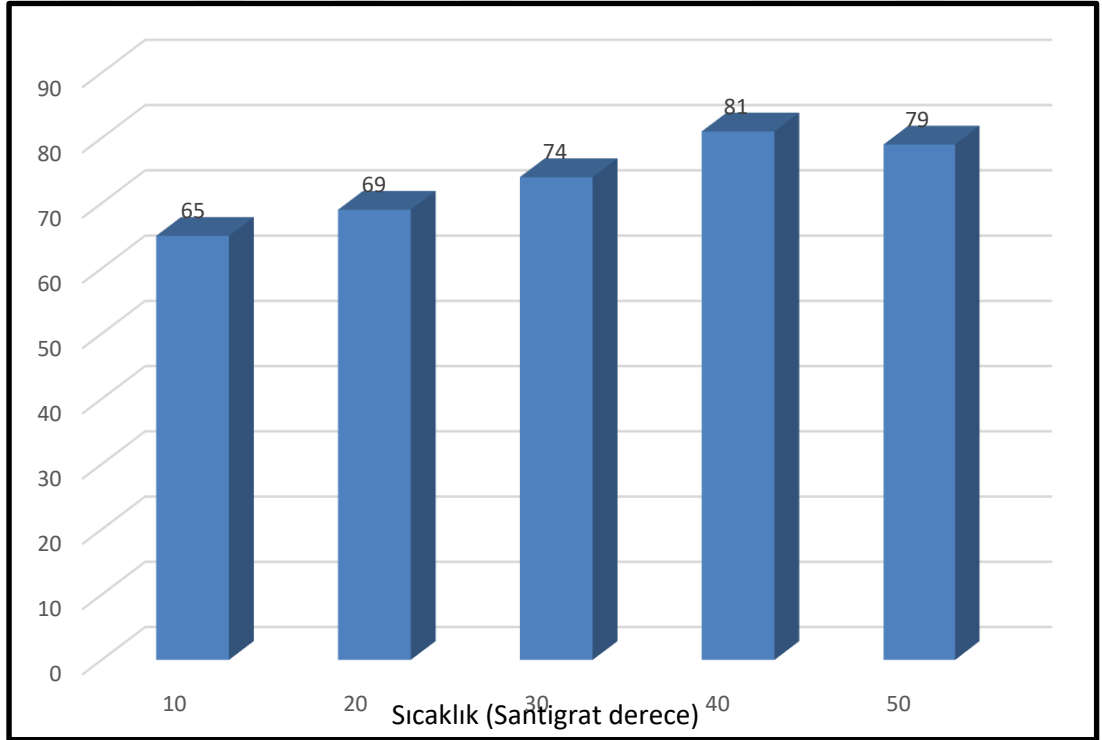
Şekil 4.3. Sentezlenen nZVI partikül miktarlarının % pestisit giderimine etkisi.

pH'nın deltametrin giderimine etkisinin araştırıldığı deney setinden sırası ile pH 2 için % 39, pH 4 için % 82, pH 6 için % 67, pH 8 için %51, pH 10 için % 17 giderim elde edilmiştir. En yüksek giderim değeri pH 4 ile hazırlanan deney setinden elde edilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. pH'nın pestisit giderimine etkisi.

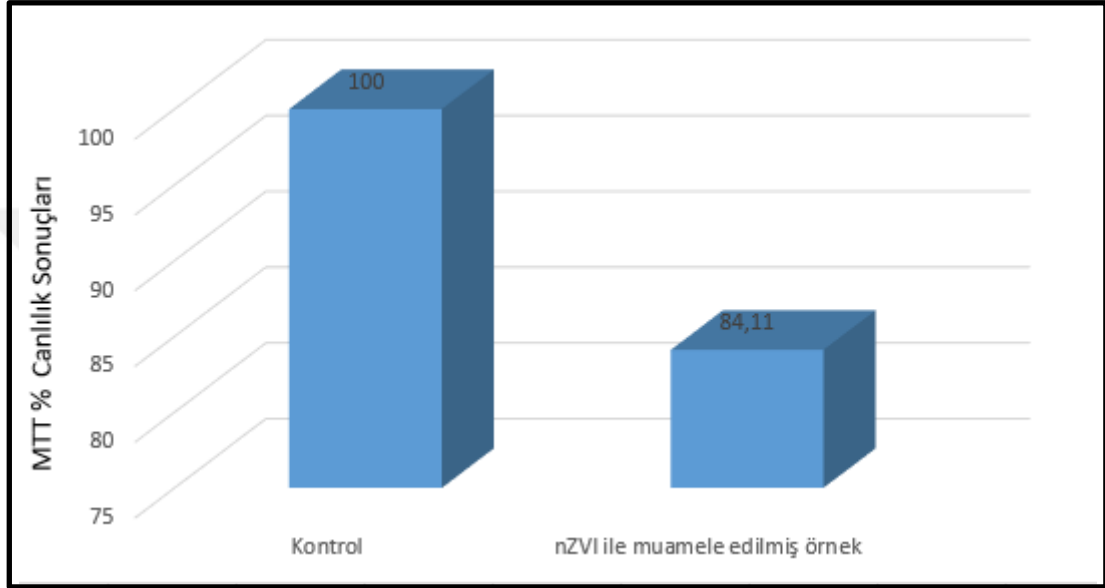
Sıcaklığın deltametrin giderimine etkisinin araştırıldığı deney setinden sırası ile 10 °C için % 65, 20 °C için % 69, 30 °C için % 74, 40 °C için %81, 50 °C için % 79 giderim elde edilmiştir. En yüksek giderim değeri 40 °C için ile hazırlanan deney setinden elde edilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Sıcaklığın pestisit giderimine etkisi.

4.2 MTT Test Sonuçları

Benzil benzoatın hücre canlılığı üzerine etkileri MTT testi ile değerlendirilmiştir. MTT testine dayanan LC50 değerini belirlemek amacıyla benzil benzoat L929 hücrelerinde daha önce belirtilen dozlarda denenmiştir. Kontrol grubu ile arasında herhangi önemli bir fark bulunmamıştır (Şekil 4.6). nZVI ile muamele edilmiş örnekte % 84.11'lik canlılık değeri elde edilmiştir.



Şekil 4. 6. MTT yüzde (%) canlılık sonuçları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıfır değerlikli demir (nZVI), demir atomlarının +3 değerlikli oksidasyon durumundan +2 veya +1 değerlikli oksidasyon durumuna indirgenmiş olduğu bir formdur. Bu, demir atomunun elektron kaybetmesi ve bu nedenle daha az reaktif olması anlamına gelir. nZVI, genellikle birkaç nanometre büyüklüğünde olan çok küçük parçacıklar halinde oluşur. Bu küçük boyut, nZVI'nin yüzeyinin çok büyük bir alanını sağlar ve bu da onu bir katalizör olarak etkili kılar.

nZVI, çeşitli uygulamalarda kullanılabilen çok yönlü bir malzemedir. En yaygın kullanımlarından bazıları şunlardır:

- ✓ Su arıtma: nZVI, sudaki çeşitli kirleticileri, örneğin organik bileşikler, ağır metalleri ve bakterileri gidermek için kullanılabilir.
- ✓ Topraksız tarımda: nZVI, topraksız tarım sistemlerinde bitki besin maddelerini sağlamak için kullanılabilir.
- ✓ Endüstriyel kirlilik kontrolü: nZVI, endüstriyel atık sularda kirleticileri gidermek için kullanılabilir.

nZVI'nin bu uygulamalarda etkili olmasının nedeni, aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli kimyasal reaksiyonlara katılma yeteneğidir:

- ✓ Redoks reaksiyonları: nZVI, bir elektron vererek bir başka maddeyi indirgeyebilir. Bu, organik bileşiklerin parçalanması, ağır metallerin indirgenmesi ve bakterilerin öldürülmesi gibi çeşitli reaksiyonları tetikleyebilir.
- ✓ Elektrokimyasal reaksiyonlar: nZVI, bir elektrik akımı altında reaksiyona girebilir. Bu, suyun elektrolizine ve çeşitli organik bileşiklerin bozulmasına neden olabilir.

nZVI, çevre dostu ve güvenli bir malzeme olarak kabul edilir. Toksik değildir ve biyolojik olarak parçalanabilir. Bu, onu su arıtma ve topraksız tarım gibi uygulamalar için ideal kılar. nZVI'nin bazı potansiyel dezavantajları şunlardır:

- ✓ Maliyet: nZVI, üretimi pahalı olabilen karmaşık bir malzemedir.
- ✓ Depolama: nZVI, oksijenle temas ettiğinde hızla oksitlenir ve özelliklerini

kaybeder. Bu nedenle, depolanması dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. nZVI, hala gelişmekte olan bir malzemedir. Ancak, çevre koruma ve sürdürülebilirlik alanındaki uygulamalar için büyük potansiyele sahiptir.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda optimum pH olarak 4.0 tespit edilmiştir. Literatür verilerine baktığımızda Khodabakhshi A vd. tarafından 2021 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada benzer pH değeri yine nZVI nanopartikülleri kullanılarak elde edilmiştir [79].

Optimum deltametrin giderim değeri olarak çalışmamızda % 87 değerine ulaşılmıştır. Literatür verileri ile karşılaştırdığımızda Khodabakhshi vd. tarafından 2021 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada % 85 [79], Sun Z. vd. tarafından 2013 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada [80] % 80, Jiang Z vd. tarafından 2020 yılında [81] gerçekleştirilen bir çalışmada % 78, Kang J. vd. tarafından [82] gerçekleştirilen çalışmada % 60'lık giderim değerleri elde edilmiştir. Cheng R. vd. tarafından 2015 yılında [83] pentachlorophenol ile gerçekleştirilen bir çalışmada % 57'lik giderim değeri elde edilmiştir. Bahsedilen çalışmalarda deltametrin kullanılmamıştır. Deltametrin'in nZVI partikülleri ile etkileşimlerinin deneysel çalışmasına ait bir literatür versine rastlanılmamıştır. Verilen literatür karşılaştırmalarındaki çalışmalarda Atrazin, DDT, para-chloronitrobenzene gibi çeşitli pestisitler kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- ✓ Deltametrin isimli pestisit'in nano boyutlu sıfır değerlikli demir partikülleri ile arıtımı gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Gerçekleştirilen bu arıtım yöntemi ile çevre bilimlerine nanoteknoloji prensiplerinin uygulanmasına yönelik bilimsel çalışmalara destek verecek sonuçlar elde edilmiştir.
- ✓ Çalışma sonucunda % 87'lik yüksek giderim değeri elde edilmiştir.
- ✓ Yapılan MTT toksisite testi sonucunda arıtılmış örneklerin toksisite açısından olumlu değerlere sahip olduğu gösterilmiştir.
- ✓ Tez çalışmasında kullanılan yöntem maliyet açısından da oldukça düşük olup büyük ölçekli endüstriyel uygulamalarda kullanılması açısından da gelecekte

yapılacak çalışmalara ışık tutacak optimizasyon parametrelerine ait veriler elde edilmiştir.

Sonuç olarak tez çalışmasında sentezlenen nano boyutlu sıfır değerkli demir partikülleri kullanılarak evre kirliliğine ve doğaya ciddi derecede zararı olan bir çok canlının endokrin sistemine ciddi derecede olumsuz etkisi olan ve toksisite açısından da ciddi derecede sorunlu bir pestisitın detoksifiye edildiğı basit ve süre açısından da hızlı bir yöntem bu tez ile literatüre kazandırılmıştır.



KAYNAKLAR

1. Mazumder A., Bhattacharya S., ve Bhattacharjee C., 2020. Role of nanophotocatalysis in heavy metal detoxification, In: Inamuddin, editor. Nanophotocatalysis and environmental applications, environmental chemistry for a sustainable world, Cham: Springer Nature Switzerland AG, 30, 1–33.
2. Qian, H., Pretzer, L. A., ve Velazquez, J. C., 2013. Gold nanoparticles for cleaning contaminated water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88, 735–741.
3. Lin, Y., Cao, Y., ve Yao, Q., 2020. Engineering noble metal nanomaterials for pollutant decomposition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 20561–20581.
4. Igiri, B. E., Okoduwa, S.I.R., ve Idoko, G. O., 2018. Toxicity and bioremediation of heavy metals contaminated ecosystem from tannery wastewater: a review, *Journal of Toxicology*, 9, 1–16.
5. Akpomie, K. G., Conradie, J., ve Adegoke, K. A., 2023. Adsorption mechanism and modeling of radionuclides and heavy metals onto ZnO nanoparticles: a review, *Applied Water Science*, 13, 20.
6. Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., ve Ok, Y. S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal*, 287, 618–632.
7. Gebre, S. H., ve Sendeku, M. G., 2022. Trimetallic nanostructures and their applications in electrocatalytic energy conversions, *Journal of Energy Chemistry*, 65, 329–352.
8. Yunus, I. S., Harwin, W., ve Kurniawan, A., 2012. Nanotechnologies in water and air pollution treatment, *Environmental Technology Reviews*, 1, 136–148.
9. Gebre, S. H., 2023. Recent developments of supported and magnetic nanocatalysts for organic transformations: an up-to-date review, *Applied Nanoscience*, 13, 15–63.
10. Gebre, S. H., 2023. Bio-inspired synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: the key role of phytochemicals, *Journal of Cluster Science*, 34, 665–704.
11. Chekli, L., Bayatsarmadi, B., ve Sekine, R., 2016. Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review, *Analytica Chimica Acta*, 903, 13–35.
12. Wang, Z., Choi, F., ve Acosta, E., 2017. Effect of surfactants on zero-valent iron nanoparticles (NZVI) reactivity, *Journal of Surfactants and Detergents*, 20, 577–588.

13. Kadhum, S.T., Alkindi, G. Y., ve Albayati, T.M., 2022. Remediation of phenolic wastewater implementing nano zerovalent iron as a granular third electrode in an electrochemical reactor, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 1383.
14. Zou, Y., Wang, X., ve Khan ,A., 2016. Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of eavy metal ions: a review, *Environmental Science & Technology*, 50, 7290–7304.
15. Gong, X. B., You, S.J., ve Wang, X. H., 2013. Silver-tungsten carbide nanohybrid for efficient electrocatalysis of oxygen reduction reaction in microbial fuel cell, *Journal of Power Sources*, 225, 330–337.
16. Li, Q., Chen, Z., ve Wang, H., 2021. Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites, *Science of the Total Environment*, 792, 148546.
17. Tang, H., Wang, J., ve Zhang, S., 2021. Recent advances in nanoscale zero-valent iron-based materials: characteristics, environmental remediation and challenges, *Journal of Cleaner Production*, 319, 128641.
18. Xu, J., Li, H., ve Lowry, G. V., 2021. Sulfidized nanoscale zero-valent iron: tuning the properties of this complex material for efficient groundwater remediation, *Accounts of Materials Research*, 2, 420–431.
19. Cao, Z., Liu, X., ve Xu, J., 2017. Removal of antibiotic florfenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science & Technology*, 51, 11269–11277.
20. Greenlee, L.F., Torrey, J.D., Amaro, R.L., ve Shaw, J.M., 2012. Kinetics of Zero Valent Iron Nanoparticle Oxidation in Oxygenated Water, *Environmental Science & Technology*, 46, 23, 12913–12920.
21. Kharisov, B.I, Dias, H. V. R., Kharissova, O.V., Jiménez-Pérez, V.M., Pérez, B.O., ve Muñoz Flores, B., 2012. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Advances*, 2, 9325-9358.
22. Sabouri, M. R., Sohrabi, M.R., ve Moghaddam, A.Z., 2020. A novel and efficient dyes degradation using bentonite supported zero-valent iron-based nanocomposites, *Materials Science Incorporated Nanomaterials & Polymers*, 5, 369–378.
23. Mukherjee, R., Kumar, R., ve Sinha, A., 2015. A review on synthesis, characterization and applications of nano-zero valent iron (nZVI) for environmental remediation, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46, 443–466.
24. Torrey, J. D., Killgore, J. P., ve Bedford, N. M., 2015. Oxidation behavior of zero-valent iron nanoparticles in mixed matrix water purification membranes, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 1, 146.

25. Lu, H., Wang, J., ve Ferguson, S., 2016. Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment, *Nanoscale*, 8, 9962–9975.
26. Kim, H., Kim, M. S., ve Kim, H., 2017. Nanoparticulate zero-valent iron coupled with polyphosphate: the sequential redox treatment of organic compounds and its stability and bacterial toxicity, *Environmental Science: Nano journal*, 4, 396–405.
27. Shad, S., Belinga-Desaunay-Nault, M.F.A., ve Sohail, S., 2020. Removal of contaminants from canal water using microwave synthesized zero valent iron, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6, 3057–3065.
28. Alazaiza, M.Y.D., Albahnasawi, A., ve Coptly, N.K., 2022. Nanoscale zero-valent iron application for the treatment of soil, wastewater and groundwater contaminated with heavy metals: a review, *Desalination Water Treatment*, 253, 194–210.
29. Srivastava, K., Srivastava, A., ve Singh, P., 2021. Remediation of distillery waste water using zero valent iron nanoparticles, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, 4, 100072.
30. Monga, Y., Kumar, P., ve Sharma, R.K., 2020. Sustainable synthesis of nanoscale zerovalent iron particles for environmental remediation. *Chemistry and Sustainability Chemistry Europe*, 13, 3288–3305.
31. Fu, F., Dionysiou, D.D., ve Liu, H., 2014. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194–205.
32. Curcio, G.M., Limonti, C., ve Siciliano, A., 2022. Nitrate removal by zero-valent metals: a comprehensive review, *Sustainability*, 14, 4500.
33. Wang, B., Deng, C., ve Ma, W., 2021. Modified nanoscale zero-valent iron in persulfate activation for organic pollution remediation: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 34229–34247.
34. Kozma, G., Rónavári, A., ve Kónya, Z., 2015. Environmentally benign synthesis methods of zero-valent iron nanoparticles, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 291–297.
35. Bhakya, S., Muthukrishnan, S., ve Sukumaran, M., 2015. Catalytic degradation of organic dyes using synthesized silver nanoparticles: a green approach, *Biodegradation and Bioremediation*, 6, 1–9.
36. Jyoti, K., ve Singh, A., 2016. Green synthesis of nanostructured silver particles and their catalytic application in dye degradation, *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 14, 311–317.

37. Veisi, H., Azizi, S., ve Mohammadi, P., 2018. Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by thymbra spicata extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water, *Journal of Cleaner Production*, 170, 1536–1543.
38. Raman, C. D., ve Kanmani, S., 2016. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review, *Journal of Environmental Management*, 177, 341–355.
39. Radini, I.A., Hasan, N., ve Malik, M.A., 2018. Biosynthesis of iron nanoparticles using trigonella foenum-graecum seed extract for photocatalytic methyl orange dye degradation and antibacterial applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 183, 154–163.
40. Chen, Z., Jin, X., ve Chen, Z., 2011. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 601–607.
41. Quan, G., Yang, M., ve Fan, Q., 2019. Palygorskite-supported sulfide-modified nanoscale zero-valent iron for Congo Red removal, *Environmental Pollutants & Bioavailability*, 31, 233–239.
42. Sravanthi, K., Ayodhya, D., ve Swamy, P. Y., 2018. Green synthesis, characterization of biomaterial-supported zero-valent iron nanoparticles for contaminated water treatment, *Journal of Analytical Science and Technology*, 9, 1–11.
43. Li, X., Zhao, Y., ve Xi, B., 2016. Decolorization of methyl orange by a new clay-supported nanoscale zero-valent iron: synergetic effect, efficiency optimization and mechanism, *Journal of Environmental Sciences*, 52, 8–17.
44. Wang, X., Wang, P., ve Ma, J., 2015. Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nano zero-valent iron for dye discoloration, *Applied Surface Science*, 345, 57–66.
45. Xu, F., Deng, S., ve Xu, J., 2012. Highly Active and Stable Ni–Fe Bimetal Prepared by Ball Milling for Catalytic Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol, *Environmental Science & Technology*, 46, 4576–4582.
46. Xin, H., Yang, X., ve Liu, X., 2016. Biosynthesis of iron nanoparticles using tie guanyin tea extract for degradation of bromothymol blue, *Journal of Nanotechnology*, 1–8.
47. Alshehri, A., Malik, M. A., ve Khan, Z., 2017. Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of hibiscus sabdariffa with enhanced photocatalytic activities. *RSC Advances*, 7, 25149–25159.
48. Dutta, S., Ghosh, A., ve Satpathi, S., 2015. Modified synthesis of nanoscale zero-valent iron and its ultrasound-assisted reactivity study on a reactive dye and textile industry effluents, *Desalination and Water Treatment*, 57, 19321–19332.

49. Barreto-rodrigues, M., Silveira, J., ve Zazo, J. A., 2017. Synthesis, characterization and application of nanoscale zero-valent iron in the degradation of the azo dye disperse Red 1, *Biochemical Pharmacology*, 5, 628–634.
50. Kerkez, D.V., Tomas̃evic, D. D., ve Kozma, G., 2014. Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: a comparative study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 2451–2461.
51. Khunjan, U., ve Kasikamphaiboon, P., 2021. Green synthesis of kaolin-supported nanoscale zero-valent iron using ruellia tuberosa leaf extract for effective decolorization of azo dye reactive black 5, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46, 383–394.
52. Bhatti, H.N., Iram, Z., ve Iqbal, M., 2020. Facile synthesis of zero valent iron and photocatalytic application for the degradation of dyes, *Materials Research Express*, 7, 015802.
53. Reza, M., Moghri, M., ve Amiri, S., 2016. Optimization of reactive blue 21 removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 518–525.
54. Xu, H., Tian, W., ve Zhang, Y., 2018. Reduced graphene oxide/attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron removal of acid Red 18 from aqueous solution, *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 388.
55. Jiang, W., Tang, P., Lyu, S., Brusseau, M.L., Xue, Y., Zhang, X., Qiu, Z., ve Sui, Q., 2019. Enhanced redox degradation of chlorinated hydrocarbons by the Fe(II)-catalyzed calcium peroxide system in the presence of formic acid and citric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 368, 506-513.
56. Liu, C., Li, X., ve Ma, B., 2014. Removal of water contaminants by nanoscale zero-valent iron immobilized in PAN-based oxidized membrane, *Applied Surface Science*, 321, 158–165.
57. Fu, F., Wang, Q., ve Tang, B., 2010. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 17-22.
58. Devi, L.G., Munikrishnappa, C., Nagaraj, B., ve Rajashekhar, K. E., 2013. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *Journal of Molecular Catalysis, Chemical*, 374, 125-131.
59. Weng, C. H., Lin, Y.T., ve Yuan, H. M., 2013. Rapid decoloration of reactive black 5 by an advanced fenton process in conjunction with ultrasound, *Separation and Purification Technology*, 117, 75–82.

60. Huang, D., Chen, G., ve Zeng, G., 2015. Synthesis and application of modified zero-valent iron nanoparticles for removal of hexavalent chromium from wastewater, *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 375.
61. Zhu, K., ve Chen, C., 2019. Application of nZVI and its composites into the treatment of toxic/radioactive metal ions. In: Changlun, C., editor. *Emerging natural and tailored nanomaterials for radioactive waste treatment and environmental remediation*, 1st ed. Hefei: Elsevier Ltd., p. 281–330.
62. Kumar, K. V. A., Amanchi, S. R., ve Sreedhar, B., 2017. Phenol and Cr (VI) degradation with Mn ion doped ZnO under visible light photocatalysis, *RSC Advances*, 7, 43030–43039.
63. Fazlzadeh, M., Rahmani, K., ve Zarei, A., 2017. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*, 28, 122–130.
64. Gao, H., Lv, S., ve Dou, J., 2015. The efficient adsorption removal of Cr (VI) by using Fe₃O₄ nanoparticles hybridized with carbonaceous materials, *RSC Advances*, 5, 60033–60040.
65. Lee, L. Z, Abbas, M., ve Zaini, A., 2019. Porous nanomaterials for heavy metal removal, In: Martizez, L., Kharissova, O., Kharisov, B., editor. *Handbook of Ecomaterials*, Springer, p. 469–494.
66. Yang, J., Hou, B., ve Wang J., 2019. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater, *Nanomaterials*, 9, 1–39.
67. Singh, S., Kapoor, D., ve Khasnabis, S., 2021. Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials, *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2351–2381.
68. Wu, Y., Guan, C.Y., ve Griswold, N., 2020. Zero-valent iron-based technologies for removal of heavy metal(loid)s and organic pollutants from the aquatic environment: recent advances and perspectives, *Journal of Cleaner Production*, 277, 123478.
69. Dai, L., Meng, K., ve Zhao, W., 2022. Mechanism-Enhanced active attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron for efficient removal of Pb²⁺ from aqueous solution, *Nanomaterials*, 12, 1591.
70. Akoto, J. D., Chai, F., ve Repo, E., 2022. Polyethyleneimine stabilized nanoscale zero-valent iron-magnetite (Fe₃O₄@nZVI-PEI) for the enhanced removal of arsenic from acidic aqueous solution: performance and mechanisms, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 108589.
71. Chai, F., Zhang, R., ve Min, X., 2022. Highly efficient removal of arsenic (III/V) from groundwater using nZVI functionalized cellulose nanocrystals fabricated via a bioinspired strategy, *Science of the Total Environment*, 842, 156937.

72. Huang, P., Ye, Z., ve Xie, W., 2013. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles, *Water Research*, 47, 4050–4058.
73. Kumar, R., Singh, N., ve Pandey, S. N., Potential of green synthesized zero-valent iron nanoparticles for remediation of lead-contaminated water, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 3943–3950.
74. Yang, F., Xie, S., ve Wang, G., 2020. Investigation of a modified metal-organic framework UiO-66 with nanoscale zero-valent iron for removal of uranium (VI) from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 20246–20258.
75. Onal, E. S., Yatkın, T., ve Aslanov, T., 2019. Biosynthesis and characterization of iron nanoparticles for effective adsorption of Cr(VI), *International Journal of Chemical Engineering*, 2019, 1–13.
76. Lv, X., Xu, J., ve Jiang, G., 2011. Chemosphere removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes, *Chemosphere*, 85, 1204–1209.
77. Poguberovi'c, S.S., Kr'cmar, D. M., ve Maleti', S. P., 2016. Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using “green” zero-valent iron nanoparticles produced by oak mulberry and cherry leaf extracts, *Ecological Engineering*, 90, 42–49.
78. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 1985. 16th Edition, American Public Health Association, Washington DC.
79. Khodabakhshi, A., Mohammadi-moghadam, F., ve Amin, M. M., 2021. Comparison of paraquat herbicide removal from aqueous solutions using nanoscale zero-valent iron-pumice/diatomite composites, *International Journal of Chemical Engineering*, 2021, 1–12.
80. Sun, Z., Zheng, S., ve Ayoko G.A., 2013. Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 768–777.
81. Jiang, Z., Li, J., ve Jiang, D., 2020. Removal of atrazine by biochar-supported zero-valent iron catalyzed persulfate oxidation: reactivity, radical production and transformation pathway, *Environmental Research*, 184, 109260.
82. Kang, J., Wu, W., ve Liu, W., 2019. Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for degradation of para-chloronitrobenzene in soil, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 140–146.
83. Cheng, R., Cheng, C., ve Liu, G., 2015. Removing pentachlorophenol from water using a nanoscale zero-valent iron/H₂O₂ system, *Chemosphere*, 141, 138–143.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Gamze ÇOLAK

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Erciyes Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, (2010-2014)

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji
Anabilim Dalı, (2021-2024)

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

Kayseri Hocalara Geldik Başarı Kursu Biyoloji Öğretmeni (2019-2024)

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

Çolak, G. ve Şam, M. 2024. Pesticide Treatment And Optimization With Zero Valent Iron Nanoparticles, 7th International Conference On Multidisciplinary Scientific Studies, Proceedings Book, 546-547.