T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# GIDA ATIKLARINDAN DEMİR NANOPARTİKÜL SENTEZİ

**Tuğçe AYDOĞAN**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Eş Danışman

Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI

Şubat, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# GIDA ATIKLARINDAN DEMİR NANOPARTİKÜL SENTEZİ

Tuğçe AYDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

| Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN | Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI |
|---|---|
| Yıldız Teknik Üniversitesi | Nişantaşı Üniversitesi |
| Danışman | Eş Danışman |

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Gıda Atıklarından Demir Nanopartikül Sentezi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Tuğçe AYDOĞAN

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün FYL-2021-4130 numaları projesi ile desteklenmiştir.

*Biricik Anneme*

# TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yer almamı sağlayıp yüksek lisans eğitimim süresince daima yanımda olan, beni cesaretlendiren, hoşgörüsünü ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, tecrübesiyle bana yol gösteren, çalışmalarım boyunca elinden gelen tüm desteği ve ilgiyi gösteren, tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN' a,

Çalışmalarımın her aşamasında emeği sonsuz olan ve süreç boyunca hızla yol almamı sağlayan, tecrübesini benimle paylaşan ve güler yüzüyle motivasyonumu daima artıran, eş danışmanım değerli hocam Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI' ya

Yüksek lisans eğitimim boyunca hoşgorü ve tecrübesiyle yanımda olan değerli hocam Doç. Dr. Nurcan Tuğrul' a

Hayatımın her alanında örnek aldığım, yüksek lisans eğitimi alma kararımda beni yüreklendiren, karşılaştığım her zorlukta koşulsuz yanımda olan ve hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım annem Semahat AYDOĞAN' a teşekkür ederim.

Tuğçe AYDOĞAN

# İÇİNDEKİLER


**SİMGE LİSTESİ** viii

**ŞEKİL LİSTESİ** x

**TABLO LİSTESİ** xii

**ÖZET** xiii

**ABSTRACT** xv

**1 GİRİŞ** 1

1.1 Literatür Özeti ... 1

1.2 Tezin Amacı ... 4

1.3 Hipotez ... 5

**2 NANOPARTİKÜL** 6

2.1 Nanopartiküller ... 6

2.2 Nanopartiküllerin Sınıflandırılması ... 6

2.2.1 Karbon Bazlı Nanopartiküller ... 7

2.2.2 Yarı iletken Nanopartiküller ve Kuantum Noktaları ... 7

2.2.3 Polimerik Nanopartiküller ... 7

2.2.4 Biyomoleküllerden Türetilen Nanopartiküller ... 8

2.2.5 Metal ve Metal Oksit Nanopartikülleri ... 8

2.3 Nanopartikül Sentez Yöntemleri ... 10

2.3.1 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı (Bottom Up) ... 11

2.3.2 Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı (Top Down) ... 18

2.4 Demir Nanopartiküllerin Uygulama Alanları ... 20

**3 DENEYSEL ÇALIŞMA** 21

3.1 Hammadde Temini ve Uygulanan Ön İşlemler ... 21

3.2 Üretim Prosesi ... 23

3.2.1 Çözeltilerin Hazırlanması ... 23

3.2.2 Demir Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi ... 24

3.3 Adsorbsiyon Davranışlarının İncelenmesi ... 28

3.3.1 Kongo Kırmızısı Çözeltisinin Hazırlanması ... 28

3.3.2 Adsorpsiyon ... 28

3.4 Karakterizasyon ... 29

3.4.1 UV-vis Spektroskopisi ... 29

3.4.2 X- Işınları Kırınımı Difraktometresi (XRD) ..... 30
3.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 31
3.4.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ..... 31
3.4.5 Termal Analiz ..... 32
**4 DENEYSEL SONUÇLAR 33**
4.1 Hammadde Analiz Sonuçları ..... 33
4.2 Ürün Karakterizasyon Sonuçları ..... 35
4.2.1 UV- Visible Spektroskopisi Karakterizasyon Sonuçları ..... 35
4.2.2 X- Işınları Kırınımı Difraktometresi (XRD) Karakterizasyon Sonuçları ..... 38
4.2.3 Taramalı Elektron Misroskopisi (SEM) Analiz Sonuçları ..... 43
4.2.4 Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) Analiz Sonuçları ..... 49
4.2.5 Termal Analiz Sonuçları ..... 52
4.3 Adsorbsiyon Sonuçları ..... 56
**5 SONUÇ ve ÖNERİLER 59**
**KAYNAKÇA 62**
**EKLER 75**
**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 90**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $q_e$ | Adsorbentin Adsorpsiyon Kapasitesi |
| Co | Adsorbantın Başlangıç Derişimi |
| Ce | Adsorbantın Denge Derişimi |
| a.u | Arbitrary Unit |
| η | Adsorpsiyon Oranı |
| dk | Dakika |
| nm | Dalga Boyu |
| M | Molarite |
| $R^2$ | Regrasyon Katsayısı |
| °C | Sıcaklık |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| CNp | Karbon Nanopartikül |
| CVD | Kimyasal Buhar Biriktirme |
| GKE | Greyfurt Kabuğu Ekstratı |
| GKE-Fe Np | Greyfurt Kabuğu Ekstratı Kullanılarak Sentezlenen Demir Nanopartikül |
| LKE | Limon Kabuğu Ekstratı |
| LKE-Fe Np | Limon Kabuğu Ekstratı Kullanılarak Sentezlenen Demir Nanopartikül |
| MKE | Mandalina Kabuğu Ekstratı |
| MKE-Fe Np | Mandalina Kabuğu Ekstratı Kullanılarak Sentezlenen Demir Nanopartikül |
| Nd: YAG | Neodimyum Katkılı Yitriyum Aliminyum Granat |
| Np | Nanopartikül |
| NPC | Nazoferingal Karsinom |
| PKE | Portakal Kabuğu Ekstratı |
| PKE-Fe Np | Portakal Kabuğu Ekstratı Kullanılarak Sentezlenen Demir Nanopartikül |
| PVD | Fiziksel Buhar Biriktirme |
| QD | Kuantum Dot |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SLS | Sodyum Lauril Sülfat |
| TEM | Geçirimli Elektron Mikroskobu |
| TG/DTA | Termogravimetri / Diferansiyel Termal Analiz |
| TSC | Trisodyum Sitrat |
| Ti: Safir | Titanyum Katkılı Safir |
| UV-vis. | Ultraviyole Görünür Işıkları |
| XRD | X-Ray Difraktometresi |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 2.1** Mikroemilsiyon içerisinde nanopartiküllerin kapsüllenmesi [59] .....15
**Şekil 2.2** Çeşitli biyolojik kaynakların kullanıldığı yeşil sentez yöntemi [67] .....16
**Şekil 3.1** Üretimde kullanılacak olan meyve kabuğu atıkları; (a) limon kabuğu, (b) mandalina kabuğu , (c) portakal kabuğu , (d) greyfurt kabuğu.....21
**Şekil 3.2** Demir kaynağı olarak kullanılan $FeSO_4.7H_2O$.....22
**Şekil 3.3** Saf su cihazı.....22
**Şekil 3.4** Kongo kırmzısı boyar maddesi .....22
**Şekil 3.5** Manyetik karıştırıcı cihazı .....23
**Şekil 3.6** Mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu ekstratının süzme işlemi.....23
**Şekil 3.7** 0,1 M $FeSO_4.7H_2O$ çözeltisi.....24
**Şekil 3.8** Reaksiyon sonrasında soğumaya bırakılan farklı Fe:Ekstrat oranlarındaki çözeltiler.....25
**Şekil 3.9** Vakumlu süzme düzeneği .....25
**Şekil 3.10** Etüvde gerçekleştirilen kurutma işleminin ardından elde edilen toz ürünler.....25
**Şekil 3.11** Etüv cihazı .....26
**Şekil 3.12** Hassas tartım cihazı .....26
**Şekil 3.13** Farklı Fe:Ekstrat oranlarındaki ürünler .....27
**Şekil 3.14** Limon (a), mandalina (b), portakal (c) ve greyfurt kabuğu (d) ekstratı kullanılarak sentezlenen toz formundaki demir nanopartikülleri.....28
**Şekil 3.15** Farklı kabuklardan üretilen demir/demir oksit nanopartiküllerin adsorbsiyon çözeltileri .....29
**Şekil 3.16** UV-Vis. spektrometresi.....30
**Şekil 3.17** Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) .....31
**Şekil 4.1** Limon kabuğu ekstratının UV- vis. paterni .....33
**Şekil 4.2** Mandalina kabuğu ekstratının UV-vis. paterni.....33
**Şekil 4.3** Portakal kabuğu ekstratının UV-vis. paterni .....34
**Şekil 4.4** Greyfurt kabuğu ekstratının UV-vis. paterni .....34
**Şekil 4.5** Sentez aşamasında kullanılan $FeSO_4.7H_2O$ (demir sülfat heptahidrat)' ın UV-vis. paterni.....34
**Şekil 4.6** Oran taramasının UV-vis. paterni .....35
**Şekil 4.7** Sıcakık taraması UV-vis paterni.....36
**Şekil 4.8** Süre taraması UV-vis. paterni.....36
**Şekil 4.9** Çözücü taraması UV-vis. paterni .....37
**Şekil 4.10** Kabuk taraması UV-vis. paterni .....38
**Şekil 4.11** Farklı Fe:LKE oranlarında sentezlenen LKE-Fe Np' lerin XRD paterni 39
**Şekil 4.12** 1:2(Fe:LKE) oranı ve dört farklı sıcaklıkta üretilen örneklerin XRD paterni .....40
**Şekil 4.13** Süre taraması XRD paterni.....41
**Şekil 4.14** Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen Np' lerin XRD paterni.....42
**Şekil 4.15** Dört farklı meyve kabuğu kullanılarak sentezlenen örneklerin XRD paterni .....43
**Şekil 4.16** Farklı Fe:LKE oranları ile hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri .....44

**Şekil 4.17** Sıcaklık taraması SEM görüntüleri .....45
**Şekil 4.18** Süre taraması SEM görüntüleri .....46
**Şekil 4.19** Çözücü taraması SEM sonuçları .....47
**Şekil 4.20** Kabuk taraması SEM görüntüleri (a) LKE-Fe Np, (b) MKE-FE Np, (c) PKE-Fe Np, (d) GKE-Fe Np.....49
**Şekil 4.21** LKE-Fe Np TEM analiz sonuçları ; (a) 70000X, (b) 80000X, (c) 100000X, (d) 120000X büyütme oranı .....50
**Şekil 4.22** MKE-Fe Np TEM analiz sonuçları ; (a) 70000X, (b) 80000X, (c) 10000 X, (d) 120000X büyütme oranı .....51
**Şekil 4.23** PKE- Fe Np TEM analiz sonuçları ; (a) 70000 X, (b) 80000X, (c) 100000X, (d) 120000X büyütme oranı .....51
**Şekil 4.24** GKE- Fe Np Tem analiz sonuçları ; (a) 70000X, (b) 80000X, (c) 100000X, (d) 120000X büyütme oranı .....52
**Şekil 4.26** LKE- Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları.....53
**Şekil 4.27** MKE-Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları .....54
**Şekil 4.28** PKE-Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları .....55
**Şekil 4.29** GKE-Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları.....56
**Şekil 4.30** Kalibrasyon eğrisi grafiği.....58

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 2.1** Demir oksit fazları ve özellikleri [33] ..... 9
**Tablo 2.2** Meyve kabuğu özütünün kullanıldığı çalışmalar [14] ..... 17
**Tablo 3.1** Farklı Fe:Ekstrat oranlarından elde edilen ürünlerin tartım sonuçları 26
**Tablo 4.1** Farklı Fe:LKE oranlarıyla sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları ..... 39
**Tablo 4.2** Dört farklı reaskyion süresinde gerçekleştirilen sentezlerin XRD sonuçları ..... 40
**Tablo 4.3** Farklı çözücü ortamlarında gerçekleşen sentez ürünlerinin XRD sonuçları ..... 41
**Tablo 4.4** Limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu ekstratlarından sentezlenen demir bazlı nanopartiküllerin XRD sonuçları ..... 43
**Tablo 4.5** Farklı Fe:LKE oranlarının partikül boyut analizi ..... 44
**Tablo 4.6** Sıcaklık taraması partikül boyut analizi ..... 45
**Tablo 4.7** Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen örneklerin partikül boyutu analizi ..... 46
**Tablo 4.8** Farklı reaksiyon ortamlarında sentezlenen demir bazlı nanopartiküllerin boyut analizi ..... 48
**Tablo 4.9** Farklı kabuklardan sentezlenen ürünlerin partikül boyut analizi ..... 49
**Tablo 4.10** LKE-Fe Np TG/DTA analiz ..... 53
**Tablo 4.11** MKE- Fe Np TG/DTA sonuçları ..... 54
**Tablo 4.12** PKE- Fe Np TG/DTA analizi ..... 55
**Tablo 4.13** GKE- Fe Np TG-DTG sonuçları ..... 56
**Tablo 4.14** Kongo kırmızısı çözeltilerinin kalibrasyon analiz sonuçları ..... 57
**Tablo 4.15** Farklı kabuklar kullanılarak sentezlenen demir/demir oksit nanopartiküllerin adsorbsiyon kapasiteleri ..... 57

# ÖZET

## Gıda Atıklarından Demir Nanopartikül Sentezi

Tuğçe AYDOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Eş Danışman: Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI

Metal nanopartiküller arasında demir; biyosensörler, kataliz, atık su arıtma ve ilaç dağıtımındaki uygulamaları nedeniyle diğer nanopartiküllere göre daha fazla ilgi görmektedir. Demir nanopartiküller; küçük partikül boyutu, düşük toksisite, yüksek manyetizma gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu nanopartiküllerin yeşil sentezi için bitki özleri, mikroorganizmalar ve tarımsal atık ürünler kullanılır. Yeşil sentez, bitki ve mikroorganizmadan elde edilen metabolitleri indirgeyici ve kapayıcı ajan olarak kullanır. Aynı zamanda sert kimyasal içermemesi, toksik olmayan reaktiflerin kullanılması, biyouyumlu ve çevre dostu olması nedeniyle diğer sentez yöntemleri üzerinde üstünlük sağlamaktadır.

Bu yüksek lisans çalışmasında demir ve demir oksit nanopartiküller herhangi bir pH stabilizatörü ve kapayıcı ajan kullanılmadan; limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu özütü kullanılarak sentezlendi. Nanopartiküller; UV-Vis Spektrofotometresi, X- ışını difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektroon Mikroskobu (TEM) ve TG/DTA

(Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz) kullanılarak karakterize edildi.

Farklı kabuklardan sentezlenen ürünlerin XRD sonuçlarına göre; “01-074-1910” ve “03-065-0390” referans kodlarıyla magnetit $Fe_3O_4$ ile $Fe_2O_3$ ikili fazları elde edilmiştir. SEM görüntülerine göre en küçük partikül boyut aralığı 155-225 nm ile LKE- Fe Np’ de (limon kabuğu ekstratı kullanılarak sentezlenen demir nanopartiküller) gözlenmiştir. UV-vis. sonuçlarına göre; LKE Fe Np 250-300 nm , MKE Fe Np , PKE Fe Np ve GKE Fe Np’ leri 220-380 nm aralığında pik göstermiştir. TG/DTA sonuçlarına göre en fazla kütle kaybı %60,5 ile PKE-Fe Np’de görülürken en düşük kütle kaybı %58 ile MKE-Fe Np’ de ortaya çıkmıştır. LKE-Fe Np ve GKE-Fe Np kütle kayıplarının sırasıyla %59,1 ve %58,6 olduğu sonucuna varılmıştır. TEM analiz sonuçları amorf yapıların varlığını doğrular niteliktedir. Dört farklı kabuğun ekstratları kullanılarak elde edilen ürünlerin adsorbsiyon kapasiteleri UV-vis cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. PKE-Fe Np’ lerin 34,9056 gr/ ml konsantrasyon ile en yüksek adsorblama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Demir nanopartikül, nanoteknoloji, stabilizatör, yeşil sentezi

# ABSTRACT

## Synthesis of Iron Nanoparticle from Food Waste

Tuğçe AYDOĞAN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI

Among the metal nanoparticles iron; it has received more attention than other nanoparticles due to its applications in catalysis, biosensors, wastewater treatment and drug delivery. Iron nanoparticles; it has unique properties such as oxide forming affinity, small particle size, low toxicity, high magnetism. Plant extracts, microorganisms and agricultural waste products are used for the green synthesis of these nanoparticles. Plant extracts, microorganisms and agricultural waste products are used for the green synthesis of these nanoparticles. Green synthesis uses metabolites from plants and microorganisms as reducing and capping agents. At the same time, it provides superiority over other synthesis methods because it does not contain hazardous chemicals, uses non-toxic reagents, is biocompatible and environmentally friendly.

In this study, iron and iron oxide nanoparticles were synthesized using lemon, tangerine, orange and grapefruit peel extracts without using any pH stabilizers

and capping agents. Nanoparticles was characterized using UV-Vis Spectrophotometer, X-ray diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmissive Electron Microscopy (TEM) and TG/DTA (Thermogravimetric and Differential Analysis).

According to XRD results, binary phase was obtained. These are magnetite $Fe_3O_4$ and $Fe_2O_3$ with reference codes “01-074-1910” and “03-065-0390”. According to SEM images, the smallest particle size range of 155-225 nm was observed in LKE-Fe Np (iron nanoparticles synthesized using lemon peel extract). According to the UV-vis results; LKE Fe Np 250-300 nm, MKE Fe Np, PKE Fe Np and GKE Fe Np showed peaks in the 220-380 nm range. According to TG/DTA results, the highest mass loss was observed in PKE-Fe Np with %60,5 and the lowest mass loss was observed in MKE-Fe Np with %58. It was concluded that the mass losses of LKE-Fe Np and GKE-Fe Np were %59,1 and %58,6, respectively. The existence of amorphous structures was confirmed according to the TEM analysis results. The adsorption capacities of the products obtained by using the extracts of four different shells were characterized using a UV-vis device. It was observed that PKE-Fe Np had the highest adsorption capacity with a concentration of 34,9056 g/ml.

**Keywords:** Green syhnthesis, iron nanoparticle, nanotechnology, stabilizer

# 1
# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Nanoteknoloji, kendine özgü fizikokimyasal özellikleri ve uygulamaları nedeniyle on yıllar boyunca araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Yeşil sentez multidisipliner bir alandır ve nanopartikül sentezinin fiziksel ve kimyasal yöntemlerinden farklı olarak temiz ve çevre dostu, toksik olmayan gibi benzersiz özellikleri nedeniyle hızla gelişmektedir. Metal nanopartiküller arasında demir; kataliz, biyosensörler, atık su arıtımı ve ilaç dağıtımındaki uygulamaları nedeniyle son zamanların ilgi çeken araştırma konularından biri haline gelmiştir [1].

Literatürde çeşitli bitki ve meyve özleri kullanılarak demir/ demir oksit nanopartiküllerin yeşil senteziyle ilgili bazı çalışmalar aşağıdaki gibi derlenmiştir;

Rong vd., sulu çözelti ortamından Cr(VI)' nın uzaklaştırılması için Korla kokulu armut kabuğu özleri kullanılarak demir nanopartiküllerinin yeşil sentezi üzerine çalışmışlardır. Demir kaynağı olarak demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$)'ın kullanıldığı bu çalışmada sentezlenen demir nanopartiküllerin düzensiz şekilli ve boyutlarının 20 ile 90 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 40°C olarak belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerde sıfır değerlikli demir ($Fe^0$), iki değerlikli demir ($Fe^{+2}$) ve üç değerlikli demir ($Fe^{+3}$) oksitler olarak mevcut olduğu kanısına varılmıştır [2].

Kumar vd., Citrus Paradisi kabuğu özütlerini kullanarak demir oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi üzerine çalışmışlardır. $FeCl_3.6H_2O$ demir kaynağı olarak kullanılmıştır ve reaksiyon 78-80 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sentez sonucunda küresel şekilli nanopartiküllerin 28-32 nm boyutlarında olduğu ve antioksidan aktivite gösterdiği ortaya konmuştur [3].

Desalegn vd., mango kabuğu özütü kullanılarak sıfır değerlikli demir nanopartikülün yeşil sentezi ve yüzey karakterizasyonunu incelemişlerdir. Üç farklı pH koşulu altında (3, 6 ve 9) sıfır değerlikli demir nanopartikül boyutu ve agregasyon çalışması yapılmıştır. Düşük pH koşulları altında nanopartiküllerin daha küçük ve daha düzgün boyutlarda olduğu, bununla birlikte pH 3' te ortalama partikül boyutunun 23-12 nm olduğu sonucuna varılmıştır [4].

Wei vd., Citrus maxima kabuklarını, sulu çözeltiden Cr(VI)' yı uzaklaştırmak için kullanılan demir oksit nanopartiküllerini sentezlemek için bir indirgeyici ajan olarak kullanmıştır. Sentezlenen partiküllerin 10-100 nm arasında düzensiz bir boyut dağılımına sahip olduğunu ortaya konmuştur. Aynı zamanda nanopartiküllerin kapayıcı veya stabilize edici ajanlar olarak çeşitli biyomoleküllerle kaplanmış $Fe^0$ nanopartiküllerinden oluştuğu sonucuna varmışlardır [5].

Yusefi vd., Punica Granatum meyve kabuğu ekstresinin kullanıldığı yeşil sentezlenmiş demir oksit nanopartiküllerin antikanser aktivitelerini değerlendirmişlerdir. Sentez için yeşil stabilizatörler olarak ağırlıkça (%) dört farklı Punica granatum meyve kabuğu ekstresi kullanılan bu çalışmada sentezlenen tüm partiküllerin yüksek derecede kristallik ve saflığa sahip olduğu ortaya konmuştur. Spesifik olarak, ağırlıkça %2 ve %4 kabuk özü içeren nanopartiküllerin nazofaringeal karsinom (NPC) hücre hattına karşı güçlü antikanser aktivitesi sergilediği bildirilmiştir [6].

Devatha vd., farklı yaprak özleri kullanılarak demir nanopartiküllerin yeşil sentezini sağlayarak evsel atık sularının arıtılması üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılmış olan bitki kaynakları; Mangifera indica, Murraya Koenigii, Azadiracta indica, Magnolia champaca' dır. Demir kaynağı olarak $FeSO_4$ $.7H_2O$ (demir sülfat heptahidrat) kullanılmıştır ve ekstratlar ile 1:2 hacim oranında reaksiyona sokulmuştur. Nanopartiküllerin stabilitesini arttırmak için Kaviya vd., tarafından önerildiği gibi 0.01 M D-sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) kullanmışlardır [7]. Çalışmanın sonucunda Azadiracta indica bitkisi kullanılarak sentezlenen demir nanopartiküllerin, fosfatın %98,08' ini, amonyak azotunun %84,32' sini ve

kimyasal oksijen ihtiyacının %82,35' ini giderdiği ve evsel atık suyun arıtılması için diğer yaprak özütlerine kıyasla tatmin edici sonuçlar gösterdiği sonucuna varmışlardır [8].

Kirdat vd., zencefil (Z. officinale) özü aracılı demir oksit nanopartiküllerinin sentezi ve antibakyeriyel aktivitesi üzerine çalışmışlardır. Ferrik klorürün demir öncüsü olarak kullanıldığı bu çalışmada zencefil özütü indirgeyici madde olarak kullanılmıştır. Sentezlenen demir oksit nanopartiküllerin 406 nm' de karakteristik pik sergilediği ve kübik yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Çalışmanın sonucunda zencefil özütü kullanılarak sentezlenmiş demir oksit nanopartiküllerin gram negatif bakteri Escherichia Coli' e karşı antibakteriyel özellik sergilediği sonucuna varılmıştır [9].

Demirezen vd., demir oksit nanopartiküllerinin sentezlenmesi için kurutulmuş meyve özü olarak Ficus carica (adi incir) kullanmışlardır. Mevcut reaksiyon mekanizmasını kurutulmuş incir meyvesi özündeki biyolojik bileşiklerin, demir öncü tuzunu indirgeyerek demir nanopartiküllerin sentezlenmesi olarak tanımlamışlardır. Yine bu bileşiklerin kapayıcı ve stabilize edici ajanlar olarak görev yaptığı öne sürülmüştür. Nanopartiküllerin 20 nm çapından daha küçük ve küresel yapıda olduğu bildirilmiştir [10].

Jegadeesan vd., Terminalia bellirica ile Moringa oleifera meyve ve yaprak özleri kullanılarak demir oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bununla birlikte partiküllerin antioksidan, antibakteriyel ve termoakustik davranışlarını incelemişlerdir. Demir kaynağı olarak demir klorür heptahidrat ($FeCl_2.7H_2O$)' ı kullanmışlardır. Bu çalışmada, üç bitki kaynağının sulu ekstrelerinin kullanıldığı demir nanopartiküllerin basit bir biyojenik sentezini sunmuşlardır; Terminalia bellirica, Moringa oleifera meyvesi ve Moringa oleifera yaprakları. Terminalia bellirica özütü ile sentezlenmiş nanopartiküllerin küresel yapıda olduğu ve 21,32 nm boyutlarında olduğu, Moringa oleifera meyve ve yaprak özütlerinden sentezlenen nanopartikül yapılarının daha düzensiz ve 45 nm partikül boyutunda olduğu bildirilmiştir [11].

Ehrampoush vd., kontamine çözeltiden kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmak üzere, mandalina kabuğu ekstresi varlığında demir oksit nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Mandalina kabuğu özü demir (II) çözeltisi ve demir (III) çözeltisi ile reaksiyona sokularak boyutu 50-200 nm arasında değişen üniform, küresel şekilli nanopartiküllller elde edilmiştir. Üniform çökelmeyi kolaylaştırmak için karışıma %25 hidroksilamin ilave edilmiştir. Nanopartiküller, kahverengi çökeltiler olarak oluşturulmuştur. Mandalina kabuğunun farklı konsantrasyonlarının, nanopartiküllerin boyutu üzerinde bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Mandalina kabuğu özütünün konsantrasyonu %2'den %6' ya çıkarıldığında, sentezlenen demir oksit nanopartiküllerinin ortalama boyutunun 200 nm' den 50 nm' ye düştüğü bildirilmiştir. Kadmiyum iyonlarının maksimum uzaklaştırılması (%90), pH 4' te ve adsorban dozu 0,4 g/100 ml' de meydana gelmiştir. Kadmiyum iyonlarının sentezlenmiş demir oksit nanopartikülleri tarafından adsorpsiyonu, Freundlich adsorpsiyon modelini ve yalancı ikinci dereceden denklemi takip ettiği sonucuna varılmıştır [12].

## 1.2 Tezin Amacı

Geçmişten bu yana nüfusun hızla artmasına bağlı olarak artan tarımsal üretim ile birlikte tarımsal atık miktarı da hem Dünya' da hem de ülkemizde gün geçtikçe artmaktadır. Gıda sistemi aynı zamanda gıda ürünlerinin tarımını da içermektedir. Bu atıkların işlenmesi çevre üzerindeki negatif etkilerinin ortadan kaldırılması ve ülke ekonomisine katkı sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Yapılan bu yüksek lisans çalışmasında yeşil sentez yöntemi ile limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu özlerinin kullanıldığı demir/demiroksit nanopartikül sentezi gerçekleştirilerek, seçilen optimum parametrelerin sentez üzerinde etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ürünlerin herhangi pH stabilizatörü ve kapayıcı ajan kullanılmaksızın sentezi yenilikçi bir yaklaşım olup, her anlamda çevre dostu bir üretimin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

## 1.3 Hipotez

Gıda atık probleminin beraberinde getirdiği tarımsal atıkların değerlendirilmesi ve yönetilmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal sentezleri $NaBH_4$ (sodyum borohidrit) ve hidrazin hidrat gibi indirgeyici maddeler ile öncü bir materyalin reaksiyonunu gerektirir. Bu indirgeyici ajanlar çoğunlukla canlılar ve çevre üzerinde tehlikeli etkileri olan toksik maddelerdir. Bu durum nanopartikül oluşumu için daha kolay, daha yeşil ve çevre dostu indirgeyici ajanların geliştirilmesini içeren biyolojik yöntemlerin araştırılmasını gerektirmiştir. Yeşil bir yol izlenerek sentezlenen nanopartiküller, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak hazırlananlarla karşılaştırıldığında genellikle daha düşük toksisite, agloremasyon ve kanıtlanmış stabilite sergiler. Bu durum biyolojik materyallerin, özellikle bitkilerin stabilize edici ve sınırlayıcı etkisinden kaynaklanmaktadır.

# 2
# NANOPARTİKÜL

## 2.1 Nanopartiküller

Nanopartikül terimi ilk olarak Yunanca' da "cüce veya küçük" anlamına gelen "nano" kelimesinden türetilmiştir [13]. Nanopartiküller boyutları 100 nm' den daha küçük olan nano ölçekli materyaller olarak tanımlanmakla birlikte önemli ölçüde büyük bir yüzey alanı/hacim oranı ile benzersiz optik, elektrokimyasal ve termal özellikler sergiledikleri için yığın malzemelerden farklıdırlar. Nanopartiküller bu benzersiz özellikleri neticesinde; kimya, biyoteknoloji, tarım, iletişim, savunma, elektronik, enerji, çevresel iyileştirme, ağır sanayiler, malzeme bilimi, tıp, mikrobiyoloji, optik, ve çeşitli mühendislik alanları gibi yaygın kullanım alanlarına sahiptir [14].

Nanopartiküller genellikle üç katmandan oluşur;

(a) Çeşitli küçük moleküller, metal iyonları, yüzey aktif maddeler ve polimerler ile işlevsel hale getirilebilen yüzey tabakası;

(b) Kimyasal olarak çekirdekten her yönüyle farklı bir malzeme olan kabuk tabakası;

(c)Nanopartikülün merkezi kısmı olan çekirdek.

Nanopartiküller, ilaç dağıtımı , kimyasal ve biyolojik algılama , gaz algılama, $CO_2$ yakalama ve diğer ilgili uygulamalarda da kullanılabilirler [15].

## 2.2 Nanopartiküllerin Sınıflandırılması

Belirli şekil, boyut, aktivite ve yapıldıkları malzemelerin türü gibi özelliklere göre sınıflandırılabilen nanopartiküller genel olarak inorganik ve organik partiküller olarak iki gruptan oluşmaktadır [16]. Metalik ve kovalent etkileşimlerle moleküllere bağlanan inorganik tuzların çökelmesiyle inorganik nanopartiküller üretilir. Süt emülsiyonu, protein agregaları, lipid gövdeleri ve diğer karmaşık

yapılar gibi sentetik ve doğal organik bileşikler, organik nanopartikülleri üretmek için kullanılmaktadır [17]. İnorganik Np' ler(nanopartiküller) ; karbon bazlı Np' ler, metal ve metal oksit Np' ler, yarı iletken Np' ler, seramik Np' leri içerirken organik Np' ler ise iki kategoride sınıflandırılabilir; polimerik Np' ler ve biyomolekül türevli Np' ler [16].

### 2.2.1 Karbon Bazlı Nanopartiküller

Karbon bazlı nanopartiküller (CNp) 100 nm' den küçük bir çapa sahip küresel partiküllerle sınırlı değildirler. Bunun nedeni ise tüm karbon nanomalzeme türlerinin genellikle karbon Np' ler altında sınıflandırılabilmesidir. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler; grafen, floresan karbon kuantum noktaları (CQD' ler), karbon noktaları ve diğerleri karbon Np' leri olarak kabul edilir. Olağanüstü fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri nedeniyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [18, 19].

### 2.2.2 Yarı iletken Nanopartiküller ve Kuantum Noktaları

Yarı iletken nanopartiküller veya kuantum noktaları (QD' ler) DNA, hücre ve proteinlerin etiketlenmesinde mükemmel uygulamalar sağlamışlardır. Ultraviyole, yakın kızıl ötesi ve orta kızıl ötesi spektral aralıklar boyunca ayarlanabilen emisyon spektrumları sunarlar . Ayrıca yüksek foto stabilitesine, foto ağartmaya karşı dirence ve manipüle edilebilir yüzey özelliklerine sahiptirler. Yarı iletken QD' lerin bir başka avantajı da "kuantum hapsetme etkisi" dir. Emisyon spektrumları, QD' lerin boyutuna bağlıdır. Yarı iletken QD' ler, hücresel görüntüleme, güneş enerjisi dönüşümü, fotokataliz, optik cihazlar gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [20].

### 2.2.3 Polimerik Nanopartiküller

Polimerik Np' ler, 10 $nm^{-1}$ ile $\mu$m boyut aralığında olan katı kolloidal partiküllerdir. Genellikle biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak uyumlu polimerlerden yapılan nanopartiküller ilaçları kapsülleyerek veya kendi bünyesine hapsederek ilaç taşıyıcıları olarak kullanılırlar. Küçük boyutları, suda

çözünürlükleri, toksik özellikte olmamaları, yüksek raf ömrü ve mükemmel stabiliteleri nedeniyle mükemmel taşıyıcılardır [21].

### 2.2.4 Biyomoleküllerden Türetilen Nanopartiküller

Proteinler, nükleik asitler, lipidler ve polisakkaritler gibi biyomoleküller benzersiz özelliklere sahiptir ve Np' leri hazırlamak için kullanılabilirler. Günümüzde biyomoleküllerden türetilen Np' ler, biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen Np' lerin artan talebi nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Ayrıca biyolojik Np' ler kolaylıkla temin edilebilirler. Kendi benzersiz işlevlerinin yanı sıra biyomoleküller; özel biyomolekül-Np hibritleri oluşturmak için diğer inorganik Np' lerle birleşebilirler. Literatürde proteinler, nükleik asitler, lipidler ve polisakkarit bazlı Np' ler gibi biyomoleküllerin çeşitli uygulamalarda kullanıldığı çalışmalar bildirilmiştir [22, 23].

### 2.2.5 Metal ve Metal Oksit Nanopartikülleri

Metal ve metal oksit Np' leri, benzersiz ve geniş fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarının yanısıra dökme malzemelerine kıyasla gelişmiş; kimyasal, elektrik, optik, termal, mekanik, elektromanyetik ve yüzey özelliklerine de sahiptirler. Ayrıca geniş yüzey alanları, kontrol edilebilir boyut ve morfoloji ile basit yüzey modifikasyonu sunarlar. Demir oksit, titanyum dioksit, Au, Ag, Pt, Pd, Cu, CuO, Ni, NiO, Zn, ZnO, seryum oksit yaygın olarak kullanılan metal ve metal oksit Np ' leri arasındadır [16].

#### 2.2.5.1 Demir Bazlı Nanopartiküller

Demir nanopartiküller (Fe Np' ler) üstün boyutsal kararlılık sergilemekle birlikte toksik değildirler. Yüksek yüzey alanı, elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olmanın yanısıra manyetik özelliklere de sahiptirler ve manyetik nanopartiküller olarak da bilinirler [24].

Demir nanapartikülleri (metalik, bimetalik, trimetalik ve oksitler), çevresel iyileştirme için umut verici ajanlar olarak geniş çapta rapor edilmiştir [25]. Antimikrobiyal özelliklere sahiptirler ve boyaların bozunması (adsorpsiyon işlemi yoluyla), antibiyotikler, atık su arıtımı, metal kirleticilerin uzaklaştırılması için

ve çevresel süreçlerde heterojen katalizörler olarak kullanılmışlardır. Çevresel iyileştirme uygulamaları için demir nanopartiküllerinin ortaya çıkışı; manyetik duyarlılık, toksik olmama ve su ile reaksiyonda ikili redoks yeteneğinden kaynaklanmaktadır [26].

Demir oksitler, Fe (II) veya Fe (III) katyonlarından, $O_2$ veya $OH^-$ anyonlarından oluşan oksitler, hidroksitler ve oksi-hidroksitler için birleşik bir terimdir. On altı saf demir oksit fazı kabul edilmektedir. Bunlar; $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe_5HO_8.4H_2O$, $Fe_3O_4$, FeO, beş FeOOH polimorfu ve dört $Fe_2O_3$' tür [27, 28].

Manyetit ($Fe_3O_4$), maghemit $\gamma$-$Fe_2O_3$) ve hematit (a-$Fe_2O_3$) demirin en bilinen oksit formlarıdır [29, 30]. Sıfır değerlikli demir oksidasyonu üzerine yapılan araştırmalar şimdiye kadar götit (a-FeOOH), akaganeit (β- FeOOH), lepidokrosit ($\gamma$-FeOOH), manyetit ($Fe_3O_4$), maghemit ($\gamma$-$Fe_2O_3$), yeşil paslar I/II (bir grup mavimsi-yeşil Fe (II)–Fe (III) hidroksil tuzları ), siderit ($FeCO_3$) ve demir sülfür vb. dahil olmak üzere birçok ürünü oratay çıkarmıştır [31]. Bu oksihidroksit formlarına ek olarak; feroksihit (d-FeOOH), ferrihidrit (yaklaşık $Fe_5HO_8.4H_2O$) veya $5Fe_2O_3.9H_2O$, $FeOOH.4H_2O$ formunda daha iyi şekillendirilebilen ve yüksek basınçlı FeOOH demir oksitlerin başka bir oksit/hidroksit formlarıdır [28].

Hematit ($\alpha$-$Fe_2O_3$), maghemit ($\gamma$-$Fe_2O_3$) ve manyetit ($Fe_3O_4$) gibi demir oksit nano adsorbanları, çevresel veya endüstriyel atıklardan As (V), Cr (VI), $Cr_2O_7$ , $MnO_4$ , Cu (II), Pb (II), and Hg (II) gibi çeşitli kirleticilerin giderilmesi için araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır [32]. Demir oksit fazları Tablo 2.1' de verilmektedir.

**Tablo 2.1** Demir oksit fazları ve özellikleri [33]

| Demir oksit fazları | Kimyasal Formül | Kristal yapı | Renk |
|---|---|---|---|
| Magnetit | $Fe_3O_4$ | Kübik | siyah kahverengi |
| Hematit | $\alpha$-$Fe_2O_3$ | eşkenar dörtgen | kırmızı |

**Tablo 2.1** Demir oksit fazları ve özellikleri [33] (devamı)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Demir oksit beta faz | β-$Fe_2O_3$ | Kübik | - |
| Maghemit | γ-$Fe_2O_3$ | Kübik | kırmızımsı kahverengi |
| Götit | α-FeO(OH) | Ortorombik | sarımsı kahverengi |
| Akaganetit | β-FeO(OH) | Monoklinik | Sarımsı kahverengi |
| Lepidokrosit | γ-FeO(OH) | Ortorombik | turuncu |
| Ferroksit | δ-FeOOH | Hegzagonal | kırmızı kahverengi |
| Demir (III) hidroksit | $Fe(OH)_3$ | Ortorombik | koyu yeşil |
| Demir (II) hidroksit | $Fe(OH)_2$ | - | yeşil |
| Ferrihidrit | $Fe_5HO_8$ .$4H_2O$ | Hegzagonal | yeşil, kırmızı kahrengi |
| Wüstit | FeO | Kübik | siyah |

## 2.3 Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Nanopartiküller fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere çeşitli yöntemlerle sentezlenir ve bu yöntemler genel olarak aşağıdan yukarıya (bottom up) ve yukarıdan aşağıya (top down) yaklaşımlar olarak sınıflandırılabilir. Nanopartiküllerin birincil özellikleri sentez koşulları tarafından belirlenir. Bu özellikler; boyut ve boyut dağılımı, kristallik, şekil, yön özelliklerini içerir ancak bunlarla sınırlı değildirler [16].

### 2.3.1 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı (Bottom Up)

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı kullanan nanopartikül sentezi, atomların, moleküller veya küçük parçacıkların birleştirilmesi gibi küçük moleküllerden nanopartiküllerin oluşumuna dayanır. Bu yöntemde ilk olarak nanopartiküllerin yapı taşları oluşturulur ve daha sonra nihai nanopartikülü üretmek için bir araya getirilir [34].

#### 2.3.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme yönteminde malzeme ya ince bir film ya da nanopartiküller olarak bir yüzey üzerine biriktirilir. Termal buharlaştırma ve püskürtülerek biriktirme gibi yüksek düzeyde kontrollü vakum tekniği, bir alt tabaka üzerinde daha da yoğunlaşan malzemenin buharlaşmasına neden olur [35]. Darbeli buhar biriktirme gibi fiziksel buhar biriktirme teknikleri genellikle ince lantan stronsiyum kobalt filminin hazırlanması için kullanılır [36]. Bu yöntem, karbon nanotüpler üzerinde metal nanopartikül ve ince film biriktirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [35].

#### 2.3.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD), uygun substratların yüzeyinde inorganik Np' lerin sentezi için kullanılır. Genellikle üç adımda gerçekleşir. İlk olarak, bir taşıyıcı gaz yoluyla substratı içeren bir reaksiyon odasına uçucu bir öncü verilir. Buharlar, bazı ara ürünlere yol açan substratın yüzeyi üzerinde emilir. Son adımda, katı taneler ve Np' ler oluşturmak için ara ürünlerin ayrışması gerçekleştirilir [37].

#### 2.3.1.3 Sol Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi, nanopartikül sentezi için oldukça popüler bir prosedürdür. Metal alkoksit veya metal oksit çözeltisinin hidrolizine ve yoğunlaştırılmasına dayanır. Hidroliz basamağında sol olarak bilinen kolloidal bir çözelti oluşur yoğunlaştırma işlemi ile yarı katı faza dönüştürülür. Bu jel daha sonra istenen Np' leri elde etmek için yüksek sıcaklıkta kurutmaya tabi tutulur [38, 39].

Sol-jel oluşumu dört ana adımı içerir; hidroliz, yoğuşma, partikül büyümesi ve partikül aglomerasyonu [40]. Metal veya metal oksit tekniğinin doğrudan çökeltilmesinde, metal oksit partikülleri, genellikle düşük sıcaklıkta ısıl işlemle silika soldan çökeltilir. İnce filmler esas olarak bu teknik kullanılarak hazırlanmaktadır [41].

#### 2.3.1.4 Kimyasal İndirgeme Yöntemi

Kimyasal indirgeme yönteminde iyonik tuz, farklı indirgeyici ajanlar kullanılarak yüzey aktif madde varlığında uygun bir ortamda indirgenir [42]. Metal nanopartikülleri hazırlamak için sulu çözeltide sodyum borohidrit gibi indirgeyici ajan kullanılır. Oluşan metal nanopartiküller, trisodyum sitrat (TSC) veya sodyum lauril sülfat (SLS) kullanılarak kapatılır. Bazen stabilize edici ajan, indirgeyici ajanla birlikte kullanılır [43].

Metal nanopartiküllerin hazırlanması için kullanılan en basit yöntem olan kimyasal indirgeme yönteminin; [42] İndirgeyici ajanların toksisite özellikte olmaları, uygulamanın pahalı olması, zayıf indirgeme yeteneği, yüksek maliyetler ve safsızlıklar içermesi gibi dezavantjları mevcuttur [44].

#### 2.3.1.5 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal yöntem, sulu çözeltilerin buharının katı malzeme ile yüksek basınç ve sıcaklıkta reaksiyona girmesine dayanır. Bu durum küçük partiküllerin birikmesine yol açar. Bu yöntemde polimerik hidroksit formunda katyon çökelir. Böylelikle hidroksitler dehidre olur ve metal oksit kristal yapısının oluşumunu hızlandırır. Oluşan ikinci metal katyonu, metal tuzu çözeltisine baz eklendiğinde kompleks hidroksit oluşumunu önleyerek partikül oluşum sürecini kontrol etmek için uygun bir ortam oluşturur [45].

Kökü jeoloji bilimine dayanan ve 19. yüzyılda jeologlar tarafından belirli mineral veya kayaları incelemek için hidrotermal koşulların uyarılmasıyla başlayan hidrotermal yöntem, ince partikül üretme avantajlarına sahip olduğu için nanopartikül sentezinde yararlı hale gelmiştir [46]. Bu sentez yönteminde, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında (genellikle 300 °C' nin altında) kristal

büyütme yoluyla demir oksit nanopartikülleri oluşturulabilir. Genellikle, bu tip sentez için yüksek basınç ve sıcaklıkları koruyabilen reaktörler kullanılır. Reaksiyon hızı, yüksek kristallik üretimi ile birlikte artar [48]. Literatürde, boyutları 14 ile 25 nm arasında olan yüksek kristalli demir oksit nanopartiküllerin 473 K [47, 48] sıcaklıkta, basınca dayanıklı reaktörde demir öncü çözeltisi ve organik çözücü kullanılarak sentezlendiği bildirilmiştir. Pahalı reaktörlere ihtiyaç duyulması bu işlemin en büyük dezavantajıdır [49].

#### 2.3.1.6 Lazer Piroliz Yöntemi

Lazer piroliz tekniği, nanopartiküllerin hazırlanması için lazer enerjisinin uygulanmasını içermektedir. Bu yöntemde, öncünün homojen çekirdeklenme reaksiyonlarını indüklemek için lazer enerjisini emmesine izin verilir. Isıtma için en yaygın olarak kullanılan lazer enerjisi; enerjisi inert bir foto-duyarlılaştırıcı olan kükürt heksaflorür tarafından emilen kızılötesi $CO_2$ lazeridir. $CO_2$ pirolizinde nanopartikül oluşumu, buhar fazında yoğuşabilir ürünün aşırı doygunluğuna ulaştığında hemen başlamaktadır [50].

Lazer piroliz, yanma sırasında yakıt-hava oranının değiştiği ve gaz halindeki öncünün buhar basıncının değiştiği büyük ölçekli üretim için kullanılabilir. 2-7 nm boyutundaki partiküller yaygın olarak piroliz yöntemiyle elde edilmektedir. Bu işlemde, dağılmış demir oksit nanopartikülleri üretmek amacıyla demir öncü gaz karışımını ısıtmak için bir lazer kullanılır [51, 52]. Lazer piroliz yöntemiyle küçük boyutlu partiküller üretilse de gazlı karışımlar için tek tip boyutlu bir nanopartikül elde etmek zordur ve bu işlemle yapılan nihai nanopartiküller çok geniş bir boyut dağılımına sahiptir [52].

#### 2.3.1.7 Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemleri Np' lerin sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır [53-54]. Aynı anda çekirdeklenme, büyüme ve aglomerasyon süreçlerinin gerçekleşmesine izin veren reaksiyonlara dayanırlar. Çözünmeyen ürünler aşırı doymuş koşullar altında elde edilmektedir. Birlikte çöktürme, çok sayıda küçük boyutlu partikül oluşumuna izin verir. İkincil reaksiyonlar partikül boyutunda,

morfolojide ve agregasyonda değişikliklere neden olabilir. Basitlik ve hızlı sentez, birlikte çöktürmenin en büyük avantajıdır [16].

Kimyasal birlikte çöktürme sentezi, demir oksit nanopartiküllerini sentezlemek için yaygın olarak kullanılan en popüler tekniklerden biridir. Bu yöntemde demir öncüleri; sodyum hidroksit, amonyak gibi zayıf bir indirgeyici ajan tarafından demir oksitlere indirgenir. Reaksiyon genellikle Denklem 2.1 ile verilmektedir [55].

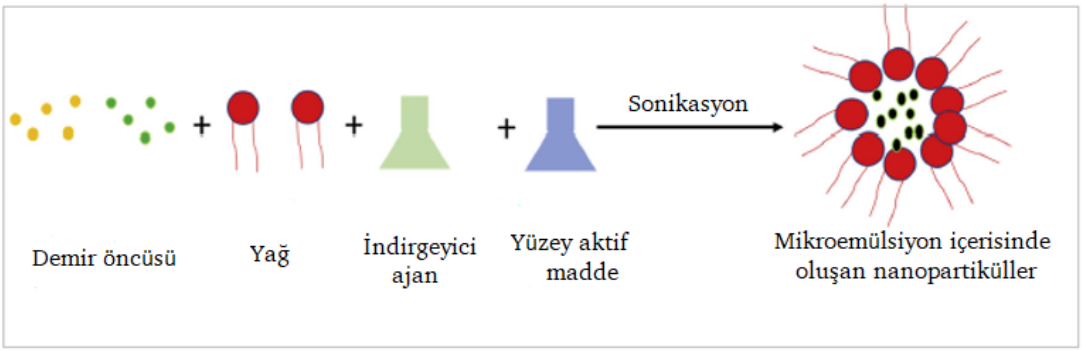
$$Fe^{2+} + 2\,Fe^{3+} + 8OH \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \qquad (2.1)$$

Farklı demir (III) öncüleri kullanılarak demir oksit nanopartiküllerinin farklı oluşum mekanizmaları incelenmiştir [56]. Kendiliğinden çekirdeklenme ve büyüme yoluyla öncü moleküllerden demir oksit nanopartiküllerinin oluşumunun reaksiyon yolu; kullanılan indirgeyici maddelerin pH kuvvetine, indirgeyici maddelere ve indirgeyici maddelerin ilave hızına bağlı olarak büyük ölçüde farklılık gösterir. Bu farklılıklar, farklı demir oksit nanopartiküllerinin üretilmesine yol açabilir [57]. Partikül boyutu ; sıcaklık, pH, iyonik güç ile kontrol edilebilir ve değiştirilebilir [58]. Benzer şekilde kararlı, homojen, daha küçük boyutlu kristal partiküller elde etmek için kimyasal birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır [59].

#### 2.3.1.8 Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyonlar, yağ, su ve yüzey aktif maddelerden oluşan termodinamik olarak kararlı izotropik karışımlardır ve bileşenlerin karıştırılmasıyla oluşmaktadırlar. Üç ana mikroemülsiyon kategorisi vardır, bunlar doğrudan emülsiyonlar (su içinde yağ), ters (yağ içinde su) ve çift sürekli emülsiyonlardır. Tek tip ve küçük boyutlu metal nanopartiküller, yüzey aktif maddeler kullanılarak ters mikroemülsiyon yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Demir oksit nanopartiküllerinin mikroemülsiyonlarını üretmek için (Şekil 2.1) birçok çalışma ve deneyler yapılmıştır. Silika kaplı demir oksit nanopartikülleri iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılarak sentezlenmiştir [60]. Lopez ve diğerleri [61] tarafından, partikül boyutunu kontrol etmek için organik bir

çözücüde su damlacıklarının oluşturulduğu demir oksit nanopartikülleri üretmek için ters mikroemülsiyon yöntemi gerçekleştirilmiştir.

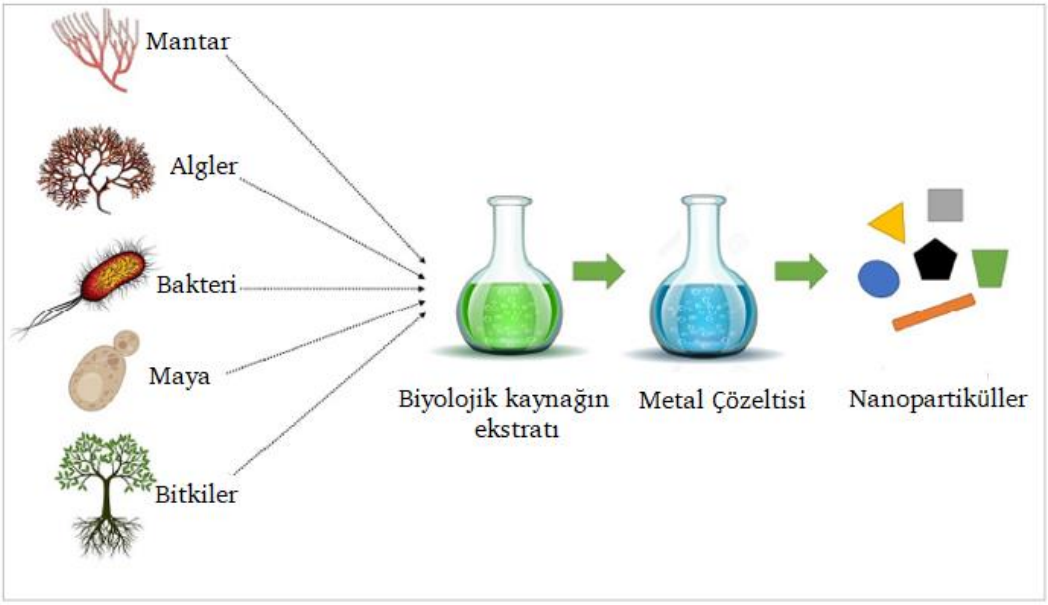



**Şekil 2.1** Mikroemilsiyon içerisinde nanopartiküllerin kapsüllenmesi [59]

#### 2.3.1.9 Yeşil Sentez Yöntemi

Bitkinin farklı kısımlarını (çiçek, yaprak, meyve ve diğer kısımlar) ve mikroorganizmaları (bakteri, mantar ve virüs) kullanarak nanomalzeme üretimi (Şekil 2.2), günümüzde araştırmacılar için ilgi çekici bir alandır [62]. Biyojenik materyaller, nanomalzemeler için yeşil indirgeyici ajan, yeşil kapayıcı/stabilize edici ajan görevi görmektedir [63]. Genel olarak biyojenik materyaller, nanomalzemelerin sentezi için farklı mekanizmalara sahiptir. En yaygın olarak kullanılan mekanizma, metal öncülerin biyolojik bileşenlerle işlenmesiyle stabil metal nanopartiküllerinin oluşturulduğu biyo-indirgemedir. Biyoaktif bileşenler metal iyonlarını indirgeyebilir ve ayrıca aglomerasyonun azaltılmasına ve nanopartiküllerin boyutunu, büyümesini ve morfolojisini kontrol etmeye daha fazla katkı sağlayabilir [64]. Biyo-indirgeyici ajanlar yoluyla metal nanopartiküllerin çevreye zarar vermeyen üretimi, borhidrür gibi kimyasal indirgeyici ajanların kullanımını azalttığı için günümüzde kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır [65]. Nanopartiküllerin hareketliliği ve reaktivitesi de biyojenik malzemelerden etkilenir. Genel olarak, nanomalzemelerin biyojenik sentezi, (i) mikroorganizma bazlı sentez ve (ii) bitki bazlı sentez olmak üzere iki tipte kategorize edilmiştir. Bakteriler, virüsler, algler ve mantarlar gibi mikroorganizmalar, hücre dışı veya hücre içi nanopartiküller ürettikleri için biyofabrika olarak kabul edilmektedir. Hücre içine toksik yabancı metal iyonu

istilası, metal iyonunun oksidasyon durumunu değiştirerek biyomineralizasyona veya biyobirikimine yol açmaktadır [66].




**Şekil 2.2** Çeşitli biyolojik kaynakların kullanıldığı yeşil sentez yöntemi [67]

Bitkilerin bolluğu ve kolay bulunabilirliği onları biyojenik sentez için önemli bir aday haline getirmiştir. Çiçek, yaprak, tohum, ağaç ve meyveden elde edilen bitki özleri, metal iyonlarını azaltmak, stabilize etmek ve desteklemek için biyoaktif bileşenler sağlar. Basit ve hızlı sentez yolu, daha fazla enerji verimliliği (yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmez), düşük maliyet, iyi stabilite nanopartiküller, daha fazla çevresel uyumluluk ve nanopartiküllerin morfolojisini, boyutunu ve büyümesini kontrol etme kapasitesi, bitki aracılı metal nanopartikül üretiminin başlıca faydalarıdır [68]. Son zamanlarda, bitki aracılı sentez, farklı nanometallerin (Fe, Ag, Au ve Pd) ve metal oksitlerin ($TiO_2$ ve ZnO) hazırlanması için kullanılmaktadır. Kimyasal olarak sentezlenmiş nanopartiküller gibi, bu yeşil nanopartiküller de ağır metaller, besinler, boyalar, farmasötik ajanlar, mikroplar ve organik bileşikler gibi su kirleticilerinin iyileştirilmesi için faydalıdır [68]. Bu tekniğin ; etkin maliyetli , çevre dostu bir yöntem olması ve büyük ölçekli üretim için kolayca ölçeklendirilebilmesi diğer fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre birçok avantaja sahip olmasını

sağlamaktadır . Ayrıca yeşil sentez, yüksek basınç, enerji, sıcaklık ve toksik kimyasalların kullanımını içermez [69].

Biyojenik metalik nanopartikül sentezi iki kategoriye ayrılır;

1) Biyo-indirgeme: Bu yöntemde metal iyonları, mikroorganizmalar ve onların enzimlerini kullanılarak kimyasal ve biyolojik olarak kararlı forma indirgenir. Oluşturulan metalik nanoyapılar, kontamine numuneden güvenli bir şekilde ayrılabilen, doğada kararlı ve inerttirler [70, 71].

2) Biyosopsiyon: bu yöntem sulu ortamdaki metal katyonlarının organizma hücre duvarına bağlanmasına izin verilen ve hücre duvarındaki peptit etkileşimi nedeniyle kararlı nanopartiküllerin oluşumuna yol açan benzersiz bir nanopartikül sentez yöntemidir [70, 72].

Meyve kabuğu, meyve etini çevreden ve böceklerden korumaktadır . Meyve ve sebze kabukları, toplumda atık olarak kabul edilen doğal bir gübre olarak kullanılmaktadır. Günümüzde bu tür tarımsal atıklar doğal bir kaynak olarak nanopartikül sentezi için kullanılmıştır. NP sentezi için bir kaynak olarak meyve kabuğu özü kullanılan araştırma çalışmalarından bazıları Tablo 2.2' de verilmektedir.

**Tablo 2.2** Meyve kabuğu özütünün kullanıldığı çalışmalar [14]

| Meyve Kabuğu | NP Boyutu (nm) | NP Morfolojisi |
|---|---|---|
| Muz | 30-50 | Küresel |
| Punica Granatum (nar meyvesi) | Ç: 40 , U: >200 | çubuk şekilli |
| Rambutan meyvesi | 100-200 | aglomere omurga |
| Citrullus lanatus (karpuz meyvesi) | < 17.0 | toplu küresel |

**Tablo 2.2** Meyve kabuğu özütünün kullanıldığı çalışmalar [14] (devamı)

| | | |
|---|---|---|
| Citrus aurantium (turunç meyvesi) | 17-25 | Çubuk |
| Ananas comosus (ananas meyvesi) | 10-16 | toplu küresel |

### 2.3.2 Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı (Top Down)

Bu yöntemde dökme malzemeler nano boyutlu partiküllere dönüştürülür. Nanopartiküllerin hazırlanması, farklı fiziksel ve kimyasal işlemlerle başlangıç materyalinin boyut küçültülmesine dayanmaktadır [73]. Mekanik frezeleme, termal ve lazer ablasyon gibi yöntemleri içerir. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin uygulanması kolay olsa da standart olmayan şekillerde ve çok küçük boyutlu partiküllerin hazırlanması için uygun değildirler. Bu yöntemle ilgili en büyük problem, nanopartiküllerin yüzey kimyası ve fizikokimyasal özelliklerindeki değişimdir [74].

#### 2.3.2.1 Bilyalı Frezleme Yöntemi

Mekanik öğütmenin çalışma prensibi, yüksek enerjili bilyalı öğütme ile partikül boyutunun küçültülmesine dayanmaktadır. 1970 yılında, John Benjamin partikül boyutunu küçültme yöntemini geliştirmiştir. Mekanik öğütme işleminin başarılı olabilmesi için öğütme tozunun proses değişkeni ve özellikleri önemlidir [75]. Toz karışımına indüklenen mekanik enerjiye bağlı olarak düşük enerjili ve yüksek enerjili öğütme olarak sınıflandırılırlar. Nano boyutlu partiküller genellikle yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi kullanılarak üretilir. Bu yöntem, intermetalik nanopartikül sentezi için yaygın olarak tercih edilmektedir [40].

Bu yöntemde, dökme toz ile birlikte birkaç ağır top bir kaba eklenir. Dökme toz malzeme üzerine yüksek hızda dönen bilye yardımıyla yüksek mekanik enerji uygulanır. Partikül boyutunu küçültmek için; aşınmalı bilyalı değirmen, titreşimli bilyalı değirmen, düşük enerjili tamburlu değirmen ve yüksek enerjili bilyalı değirmen gibi farklı yüksek enerjili değirmenler kullanılmaktadır [40].

Bu yöntem yüksek saflıkta ve büyük ölçekli nanopartiküllerin üretimi için kullanışlıdır [75, 76]. Tane boyutuna ve malzeme bileşimine bağlı olarak bileşene bazı yeni ve geliştirilmiş özellikler kazandırır [75].

#### 2.3.2.2 Lazer Ablasyon Yöntemi

Lazer ablasyon yönteminde, lazer ışınımı partikül boyutunu nano seviyeye azaltmak için kullanılır. Katı hedef materyal, ince bir tabakanın altına yerleştirilir ve ardından darbeli lazer ışımasına maruz bırakılır. Ağırlıklı olarak 106 $\mu$m çıkışlı Nd:YAG (neodimyum katkılı yitriyum alüminyum granat) lazer ve onun harmoniği Ti:Safir (Titanyum katkılı safir) lazer ve bakır buharlı lazerler kullanılmaktadır [77]. Lazerin malzemeye ışınlanması, hedefi çevreleyen ve kolloidal çözelti üreten sıvı içinde kalan katı malzemenin nanopartiküller biçiminde parçalanmasına yol açar. Lazer darbe süresi ve enerjisi, oluşan ablasyona uğramış atomların ve parçacıkların miktarını belirler [78]. Lazer darbesinin süresi, dalga boyu, ablasyon süresi, lazer akıcılığıı gibi çeşitli parametreler; ablasyon verimini ve oluşan metal partikülün karakteristiğini etkiler [79].

Büyük miktarda ve süspansiyon şeklinde küçük partikül (nano-boyut) üretiminde oldukça etkili ve basit bir yöntemdir. Sıvı ortamda yüzey aktif madde eklemeden nanopartikül oluşumu mümkündür [77].

Uzun süreli lazer ablasyonu, kolloidal solüsyonda lazer yolunu bloke eden yüksek miktarda nanopartikül oluşumuna neden olur. Bununla birlikte, lazer enerjisinin hedef yüzey üzerine halihazırda oluşturulmuş nanopartiküller tarafından emilmesine neden olur. Bu durum genel olarak ablsayon oranında azalmaya yol açmaktadır [80].

#### 2.3.2.3 Elektron Işını Litografisi

Elektron demeti litografisi, bir film/reçine kaplı substrat üzerine desenli bir şekilde bir elektron demetinin yayıldığı ve reçinenin açıkta veya açıkta olmayan bölgelerini seçici olarak kaldırdığı bir yöntemdir [81]. Dolayısıyla bu nanopartikül sentez yöntemi, fotolitografi gibi geleneksel tekniklerden daha iyi

olan küçük boyutlu nanopartiküller oluşturmak için bir elektron ışınına odaklanmayı içerir [82]. Bu teknik, üzerine organik bir reçinenin döndürülerek kaplandığı ince metalik filmlerden manyetik nano çubuk ve halkalar üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [83]. Dar bir elektron ışınının metalik film üzerinde desenler yapmasına izin verilir ve bir solvent banyosuna daldırılır. Böylece 50 nm'nin altında metal nanopartiküllerin oluşumu sağlanır. Elektron demeti litografi tekniği küçük boyutlu partiküllerin oluşumunu sağlayabilse de; yüksek üretim maliyeti, zaman alıcı süreci, elekron tarama ile ilgili potansiyel problemler, çözünürlük sınırlamaları gibi dezavantajlara da sahiptir [84].

## 2.4 Demir Nanopartiküllerin Uygulama Alanları

Demir oksit Np' ler genellikle ağır metallerin, boyaların, antibiyotiklerin su kaynaklarından uzaklaştırılmasından, biyomedikal alanda bölgeye özgü ilaç dağıtımına ve tümör hücrelerine zarar vermeye kadar geniş bir yelpazede uygulamalar için kullanılmaktadır [85].

Metal oksitler, atık su arıtımında adsorban olarak başarıyla kullanılmış ve organik kirleticileri uzaklaştırma konusunda yüksek performans göstermişlerdir. Mevcut nano boyutlu geçiş metal oksitleri arasında nano $Fe_2O_3$ ($\alpha$-$Fe_2O_3$), güçlü toksisite direnci ve yüksek katalitik aktivite avantajlarına sahiptir. Son zamanlarda manyetik ayırma adsorbanları atık su arıtımında etkili bir teknik olarak kabul edilmektedir ve manyetik adsorbanlar geniş çapta araştırılmaktadır. Boyaların uzaklaştırılması ve ayrılması için $Fe_3O_4$, $\alpha$-$Fe_2O_3$ kullanımı hakkında çeşitli raporlar yayınlanmıştır. Hematit ($\alpha$-$Fe_2O_3$), iyi tanımlanmış kararlı nano kristal polimorflardan biridir ve mükemmel adsorpsiyon kinetiği sergiler. Bununla birlikte, $\alpha$-$Fe_2O_3$ nanopartikülleri geniş yüzey/hacim oranı nedeniyle toplanmaya eğilimlidir. Boya gideriminde etkin demir oksit bazlı katalizör geliştirmek için yüzeyinin modifiye edilmesi gerekmektedir [86].

# 3
# DENEYSEL ÇALIŞMA

## 3.1 Hammadde Temini ve Uygulanan Ön İşlemler

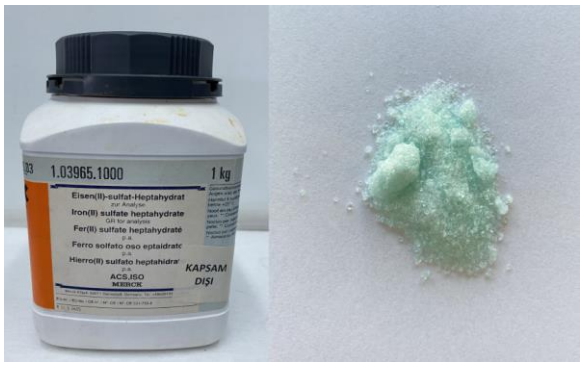
Üretim süresince kullanılacak olan meyve kabukları sırasıyla limon Mersin/ Erdemli , mandalina Adana/ Yüreğir , portakal Antalya/ Serik, greyfurt Antalya/ Finike yörelerinden temin edilmiştir. Meyvelerin kabuk kısımları Şekil 3. 1' deki gibi 1-1 cm boyutlarında kesilip, 4 °C saklama koşullarında muhafaza edilmiştir.




**Şekil 3.1** Üretimde kullanılacak olan meyve kabuğu atıkları; (a) limon kabuğu, (b) mandalina kabuğu , (c) portakal kabuğu , (d) greyfurt kabuğu

Demir kaynağı olarak kullanılacak olan ve Şekil 3.2' de göstrerilen demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$, %99.5) Merck Chemicals (Darmstadt, Almanya) tarafından temin edilmiştir ve herhangi bir ön işlem uygulanmadan tedarik edildiği gibi kullanılmıştır.

Üretim aşamasında çözücü olarak Lauda-GFL markasına ait Gesellschaft für Labortechnik mBH model saf su cihazından (Şekil 3.3) temin edilen saf su ve ISOLAB marka etanol (Saflık ≥ 99.9%) kullanılmıştır.




**Şekil 3.2** Demir kaynağı olarak kullanılan $FeSO_4.7H_2O$




**Şekil 3.3** Saf su cihazı

Sentezlenen partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla kullanıcalak olan AFG Bioscience markasına ait Kongo kırmızısı (Amerika Birleşik Devletleri) boyar maddesi (Şekil 3.4) ağzı kapalı bir şekilde oda koşullarında muhafaza edilmiştir.



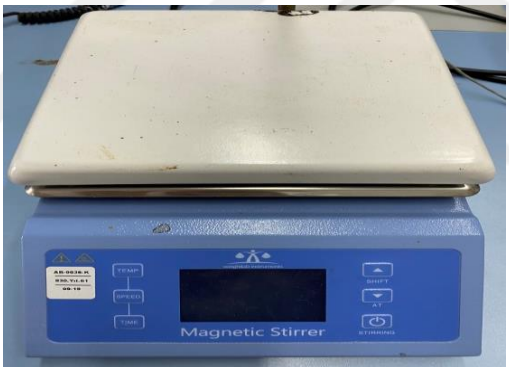

**Şekil 3.4** Kongo kırmızısı boyar maddesi

## 3.2 Üretim Prosesi

### 3.2.1 Çözeltilerin Hazırlanması

#### 3.2.1.1 Meyve Kabuğu Ekstratlarının Hazırlanması

Öncesinde üç kez su ile yıkanan limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabukları 1-1 cm boyutlarda homojen bir şekilde kesilmiştir. Daha önceden belirlendiği şekilde ekstrat çözeltilerinin konsantrasyonu kütlece %20 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan meyve kabukları Şekil 3.5' de gösterilen Weightlab Instruments markasına ait WF-MID1 model manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 rpm karıştırma hızında, 75 °C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Oluşan sarı-turuncu renkte ekstratlar Macherey-Nagel (Düren, Almanya) marka mavi filtre kullanılarak Şekil 3.6' daki gibi süzülmüştür. Süzme işleminin ardından elde edilen ekstratlar ağzı kapalı bir kapta +4 °C' de muhafaza edilmiştir.




**Şekil 3.5** Manyetik karıştırıcı cihazı




**Şekil 3.6** Mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu ekstratının süzme işlemi

### 3.2.1.2 Demir Kaynağı Çözeltisinin Hazırlanması

Demir öncüsü olarak kullanılan demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$, %99,5 saflık) 0,1 M' lık bir çözelti için kullanılmıştır. 500 ml' lik saf su içerisinde çözdürülen 13,9010 gram $FeSO_4.2H_2O$ manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığında (25°C) 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Reaksiyon kapalı bir kap içerisinde gerçekleştirilirken sıcaklık ve karıştırma hızı sabit tutulmuştur. Üretimde kullanılmak üzere hazırlanan demir çözeltisi Şekil 3.7' de verilmektedir.




**Şekil 3.7** 0,1 M $FeSO_4.7H_2O$ çözeltisi

### 3.2.2 Demir Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi

Hammade olarak kullanılan limon kabuğu özütünün daha önce belirlenen parametreler üzerindeki etkisi incelendikten sonra optimum parametreler belirlenecek ve bunların diğer meyve kabukları (mandalina, portakal ve greyfurt) üzerindeki etkileri incelenecektir. Bu sebeple demir nanopartikül üretim deneylerine ilk olarak limon kabuğu ekstratı (LKE) ile başlanmıştır.

0,1 M demir çözeltisi ile limon kabuğu ektratı 2:1, 3:2, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 Fe:LKE oranlarında reaksiyona sokulmuştur. Hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 rpm karıştırma hızında, 1 saat süreyle reaksiyona sokulmuş ve sıcaklık 80 °C' de sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresinin tamamlanmasıyla birlikte çözeltiler deney düzeneğinden alınıp Şekil 3.8' de gösterildiği gibi bir süre soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığında olan çözeltiler Macherey-Nagel (Düren, Almanya) marka mavi filtre kullanılarak Şekil 3.9' da gösterilen vakumlu süzme yöntemiyle süzülmüştür.



**Şekil 3.8** Reaksiyon sonrasında soğumaya bırakılan farklı Fe:Ekstrat oranlarındaki çözeltiler



**Şekil 3.9** Vakumlu süzme düzeneği

Süzme işleminin ardından farklı Fe: LKE oranlarına sahip çözeltiler kristalizuar kaplarına aktarılmış ve Şekil 3.11' de gösterilen Ecocell 111 ( Almanya) marka etüv kullanılarak 105°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Spatül yardımıyla Şekil 3.10' da gösterilen kristalizuarlardan kazınan numuneler saklama torbalarına aktarılmış ve karakterizasyon çalışmaları için oda koşullarında saklanmıştır. Optimum oran parametresi UV-vis. analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

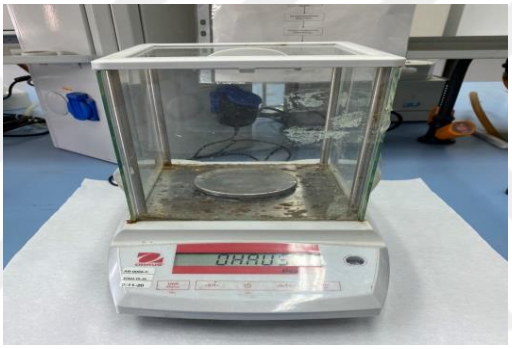


**Şekil 3.10** Etüvde gerçekleştirilen kurutma işleminin ardından elde edilen toz ürünler




**Şekil 3.11** Etüv cihazı

Kurutma işleminin ardından her bir üretim için Şekil 3.12' de verilen OHAUS markasına ait Pioneer model hassas tartım cihazı kullanılmıştır. Farklı Fe:LKE oranlarına sahip üretim tartımları Tablo 3.1' deki gibidir.

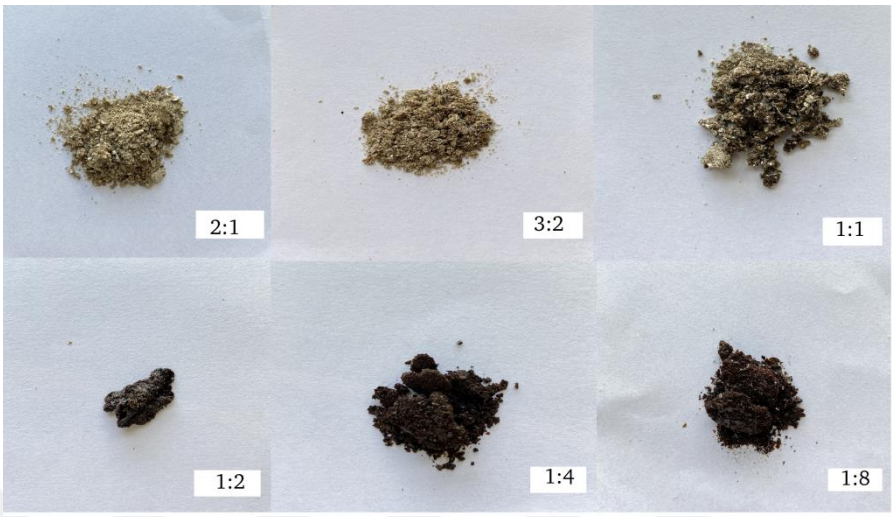


**Şekil 3.12** Hassas tartım cihazı

**Tablo 3.1** Farklı Fe:Ekstrat oranlarından elde edilen ürünlerin tartım sonuçları

| Fe: LKE | Tartım sonuçları (g) |
|---|---|
| 2:1 | 0,4855 |
| 3:2 | 0,8411 |
| 1:1 | 0,7376 |
| 1:2 | 1,3608 |
| 1:4 | 1,4598 |
| 1:8 | 2,5898 |

Farklı Fe:LKE oranlarına ait son ürünler Şekil 3.13' deki gibidir. Oran taramasının ardından sırasıyla sıcaklık, süre ve uygun çözücü parametreleri belirlenecektir.




**Şekil 3.13** Farklı Fe:Ekstrat oranlarındaki ürünler

Üretime sıcaklık taramasıyla devam edilmiştir. Deneyler 1:2 (Fe: LKE) oranında sırasıyla 25 °C ( oda sıcaklığı), 40 °C, 60 °C ve 80 °C reaksiyon sıcaklıklarında ve 500 rpm karıştırma hızında 1 saat reaksiyon süresi ile tekrarlanmıştır.

Deneylere optimum oran ve sıcaklık taramasının ardından süre taramasıyla devam edilmiştir. 1:2 (Fe: LKE) oranında , 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve sırasıyla 1, 2, 4, 6 saat reaksiyon süresiyle üretim yapılmıştır.

Daha önce yapılan üretimlerde çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Demir/ demir oksit nanopartiküllerinin üretiminde en uygun çözücünün belirlenmesi amacıyla reaksiyon ortamı sırasıyla; etanol, su-etanol (%50-%50), olacak şekilde, 1:2 (Fe: LKE) oranında, 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve 2 saat reaksiyon süresiyle tekrarlanmıştır.

Hammadde olarak limon kabuğu özütünün kullanıldığı deneysel üretimler neticesinde üretim parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen parametreler daha sonra mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu özütlerinin hammadde olarak kullanıldığı nanopartikül üretiminde tekrarlanmıştır. Ürünler daha sonra

karakterizasyonlarının yapılması amacıyla Şekil 3.14' deki gibi numune torbalarına aktarılmış ve oda koşullarında (25 °C) muhafaza edilmiştir.




**Şekil 3.14** Limon (a), mandalina (b), portakal (c) ve greyfurt kabuğu (d) ekstratı kullanılarak sentezlenen toz formundaki demir nanopartikülleri

## 3.3 Adsorbsiyon Davranışlarının İncelenmesi

### 3.3.1 Kongo Kırmızısı Çözeltisinin Hazırlanması

Üretim sonucunda elde edilen farklı kabuklara ait toz ürünlerin adsorbsiyon kapasitesi incelenecektir. Bu amaçla ilk olarak 50 mg/L konsantrasyonda 500 ml' lik Kongo kırmızısı çözeltisinin hazırlanması amacıyla 25 mg Kongo kırmızısı balon jojeye aktarılıp hacim 500 ml' e tamamlanmıştır. Ardından sırasıyla; 25 mg/L, 12,5 mg/L, 6,25 mg/L ve 3,125 mg/L konsantrasyonlarda Kongo kırmızısı çözeltileri hazırlanmıştır.

### 3.3.2 Adsorpsiyon

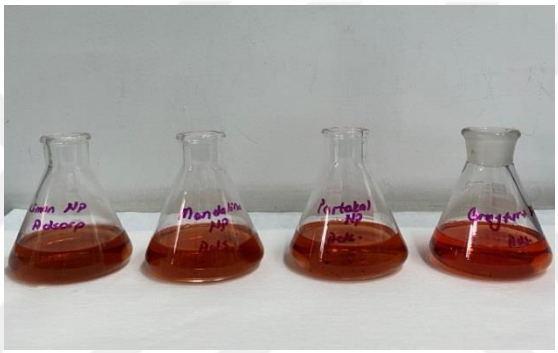
Üretim sonucunda elde edilen toz formundaki LKE- Fe Np' lerden 0,01 g örnek alınıp erlene aktarılmıştır. Daha önce hazırlanan 500 ml hacim ve 50 mg/L konsantrasyondaki Kongo kırmızısı çözeltisinden 50 mL alınarak erlene ilave edilmiştir. Adsorbsiyon çözeltisi manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında (25 °C) , 500 rpm karıştırma hızında, 90 dk karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından elde edilen çözeltiler Şekil 3.15' de verilmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen çözelti filtre kağıdı yardımıyla süzülmüştür. Farklı kabuklardan sentezlenmiş demir/ demir oksit ürünleri için (MKE-Fe Np, PKE-Fe Np ve GKE-Fe Np) bu işlem tekrarlanmıştır.

Sentezlenen nanopartiküllerin boya giderme oranları çözeltideki kongo kırmızısının konsantrasyon değişimi belirlenerek hesaplanmıştır. Giderme oranı (η, %) ve denge adsorpsiyon miktarı (qe, mg/g)  Denklem 3.1 ve 3.2' de verilen formüle göre hesaplanmıştır [87, 88].

$$\eta = \frac{\mathrm{Co}-\mathrm{Ce}}{\mathrm{Co}} \times 100 \tag{3.1}$$

$$q_e = \frac{\mathrm{Co}-\mathrm{Ce}}{\mathrm{m}} \times V \tag{3.2}$$

Co ve Ce, sulu çözeltide Kongo kırmızısının (mg/L) başlangıç ve denge konsantrasyonlarını temsil eder. m ve V, adsorbanın kütlesi (mg) ve çözelti hacmidir (L).



**Şekil 3.15** Farklı  kabuklardan üretilen demir/demir oksit nanopartiküllerin adsorbsiyon çözeltileri

## 3.4 Karakterizasyon

### 3.4.1 UV-vis Spektroskopisi

UV- vis. spektroskopisi, demir nanopartiküllerinin karakterizasyonu için basit ve hızlı bir yöntemdir [89]. Nanopartiküller, yüzey plazmon rezonansı nedeniyle UV-vis. spektral dalga boyundaki maksimum absorpsiyon zirvesi ile karakterize edilir [90]. Belirli bir dalga boyunda metal yüzeyindeki serbest elektronlar yüzey plazmon salınımı ile uyum sağlar ve serbest elektronların rezonansa girmesine neden olur ve böylece metal nanopartiküller için spesifik pik  noktasını verir [91]. Demir nanopartiküllerin UV-vis. spektroskopisi 250-350 nm aralığında gözlenir [92, 93]. Sentezlenen nanopartiküllerin yüzey plazma rezonansının (YPR) tepe noktası konumu; nanopartiküllerin boyutuna, şekline ve kararlılığına

bağlıdır [94]. Yüzey plazma rezonansı, gelen ışık tarafından uyarılan yüzey elektronları tarafından gösterilen salınımlardır. Metal nanopartiküllerinin özellikleri, gelen foton frekansı ile pozitif malzemelerin doğal yüzey elektron frekansı eşleştirilerek hesaplanır [95].

Demir nanopartiküllerinin karakteristik analizi Şekil 3. 16' da gösterilen Perkin Elmer (Lambda 35, Amerika Birleşik Devletleri) marka UV- vis. cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çift ışın taraması ,3.2 A (doğrusallık 0,99$R^2$) adsorbans aralığı , 0,5-4 nm bant genişliğine sahip bu cihazda, her bir üretim sonucunda elde edilen numuneler 190-1100 nm dalga boyu aralığında karakterize edilmiştir. Adsorbsiyon çalışması sonucunda elde edilen her bir örnek 498 nm dalga boyunda karakterize edilmiştir.



**Şekil 3.16** UV-Vis. spektrometresi

### 3.4.2 X- Işınları Kırınımı Difraktometresi (XRD)

Nanopartiküllerin kimyasal bileşimi, kristal yapısı ve faz tanımlaması X-ışını kırınımı ile karakterize edilebilir. XRD' nin temel prensibi, her parçacığın kendi kırınım modeline sahip olmasıdır [96]. Her partikülün boyutu, kırınım çizgilerinin genişlemesini etkiler ve XRD' de pikler olarak gözlenir [97]. Demir nanopartiküllerinin XRD modeli şunları göstermektedir; 2Θ (teta) değerine sahip pikler 24.16 ° , 30.4 °, 33.24 ° , 35.8° , 43.5 °, 54.1° , 57.4° ve (001), (104), (200), (311), (511) ve (440)'a karşılık gelen kristal pikler [98].

Deneysel üretim neticesinde elde edilen toz ürünler, PANalytical X'pert Pro XRD (PANalytical B.V., Almelo, Hollanda) kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD analizinde kullanılan parametreler; Cu-Kα tüpü (λ =0.153 nm), 45 kV voltaj, 40

mA akım, 0.03° adım boyutu, 0.5 s adım süresi, 0.06 °C/s tarama hızı ve 40-85 tarama aralığı şeklindedir .

### 3.4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM tekniği elektron tarama prensibine dayanmaktadır ve nano ölçekte partiküller hakkında mevcut tüm bilgileri sağlamaktadır. Bu tekniğin sadece nanomalzemelerinin morfolojisini değil, aynı zamanda Np' lerin yığın veya matris içindeki dağılımını incelemek için kullandığı geniş bir literatür mevcuttur [15].

Üretim sonucunda elde edilen demir/ demir oksit nanopartiküllerin yüzey morfolojileri Zeiss EVO LS 10 marka SEM (Zeiss EVO LS 10, Almanya) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan analizler ikincil elektron dedektörü kullanılarak; 13 kV' de ve 10000, 20000, 30000, 60000 X büyütme oranlarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

TEM, elektron geçirgenliği ilkesine dayanır, bu nedenle çok düşük büyütmeden yüksek büyütmeye kadar dökme malzeme hakkında bilgi sağlayabilmektedir [15].




**Şekil 3.17** Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabuklarından elde edilen özütler aracılığıyla sentezlenen demir/ demir oksit nanopartiküllerin yüzey morfolojileri

Şekil 3.17' deki Hitachi High Tech markasına ait TEM ( HT7700, Japonya) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon ; 120.0 kV gerilim, Zoom-1 HR-1 lens modu ve 30000, 40000, 50000, 60000, 70000, 80000, 100000,120000 X büyütme oranlarında gerçekleştirilmiştir.

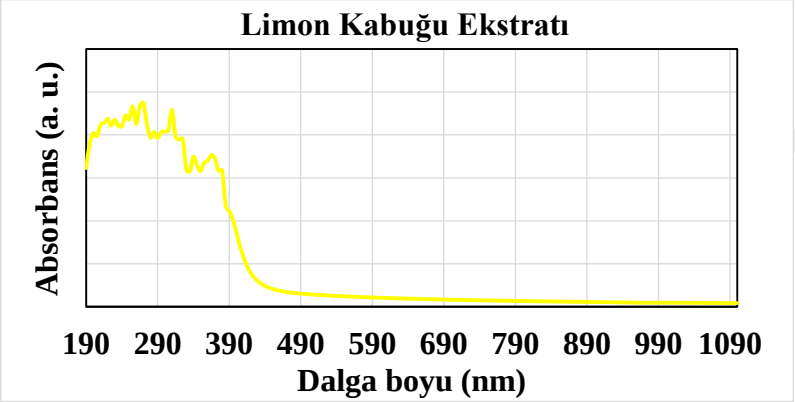
### 3.4.5 Termal Analiz

Dört farklı kabuk özütünün hammadde olarak kullanıldığı üretim neticesinde elde edilen son ürünler SII Nanotechnology markasına ait TG/DTA ( SII6000 Exstar TG/DTA 6300, Japonya) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Ependorf tüp içerisinde muhafaza edilen numunelerin karakterizasyonu 25 $^{o}$C-800 $^{o}$C sıcaklık aralığında, inert N (azot) ortamında, 10 dk/ $^{o}$C ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

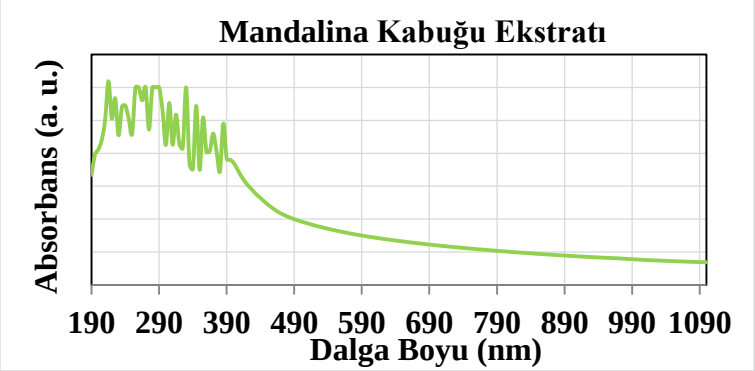
# 4
# DENEYSEL SONUÇLAR

## 4.1 Hammadde Analiz Sonuçları

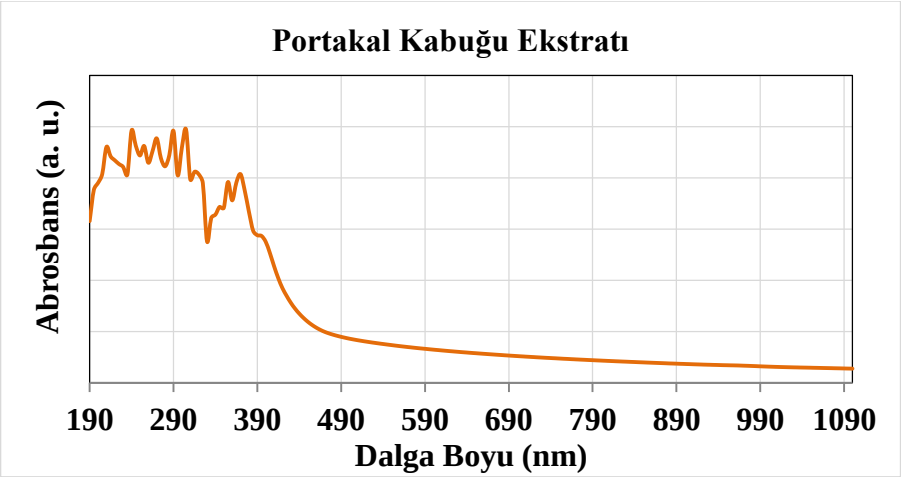
Sentezde kullanılan limon, mandalina, portakal, greyfurt kabuğu ekstratları ve demir sülfat heptahidratın UV-vis spektrumları sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5' de sunulmuştur. Demir kaynağı olarak kullanılan demir sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$), UV-vis spektroskopisinde 250-270 nm arasında bir absorpsiyon zirvesi sergilemiştir. Limon kabuğu ekstresi için 250 nm' den daha düşük bant değerleri, örneğin sitrik asit içeriği ile açıklanabilir [99]. Hammadde olarak kullanılan dört farklı meyve kabuğu ekstratının Uv-vis spektroskopisinde 190-390 nm arasında adsorpsiyon piki görülmüştür.



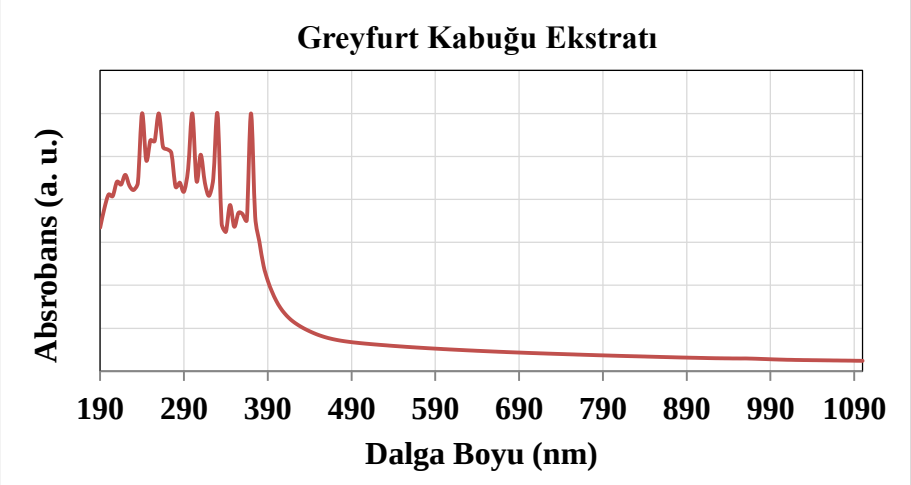

**Şekil 4.1** Limon kabuğu ekstratının UV- vis. paterni



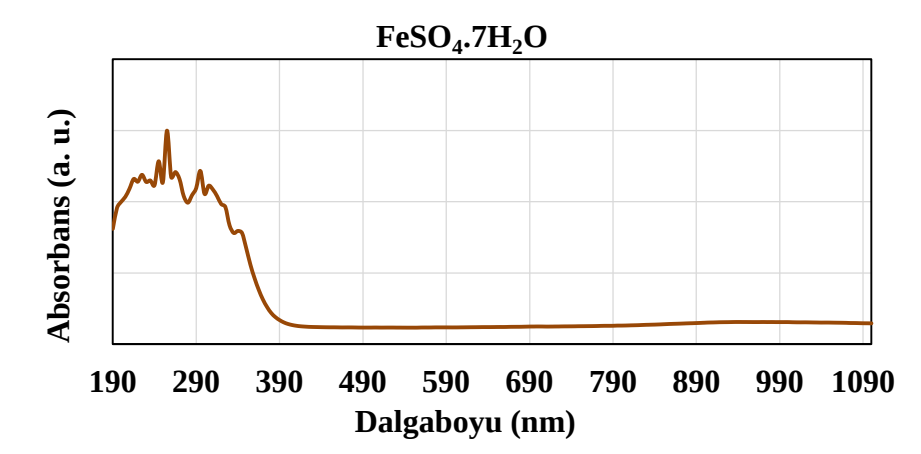

**Şekil 4.2** Mandalina kabuğu ekstratının UV-vis. paterni




**Şekil 4.3** Portakal kabuğu ekstratının UV-vis. paterni




**Şekil 4.4** Greyfurt kabuğu ekstratının UV-vis. paterni



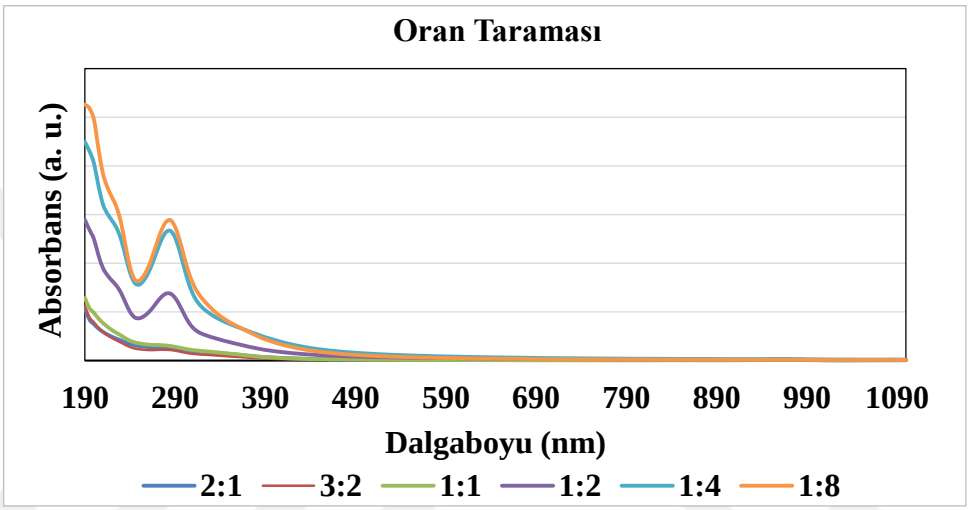

**Şekil 4.5** Sentez aşamasında kullanılan $FeSO_4.7H_2O$ (demir sülfat heptahidrat)' ın UV-vis. paterni

## 4.2 Ürün Karakterizasyon Sonuçları

### 4.2.1 UV- Visible Spektroskopisi Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen demir nanopartiküllerinin UV-vis. spektrumları, referans olarak damıtılmış suya karşı 190 ve 1110 nm arasındaki oda sıcaklığında kaydedildi. Yüzey plazmon rezonansı nedeniyle demir nanopartikülleri, bant aralığı 250-350 nm aralığında karakteristik pikler sergilemiştir [9].

#### 4.2.1.1 Oran Taraması UV- vis Analizi

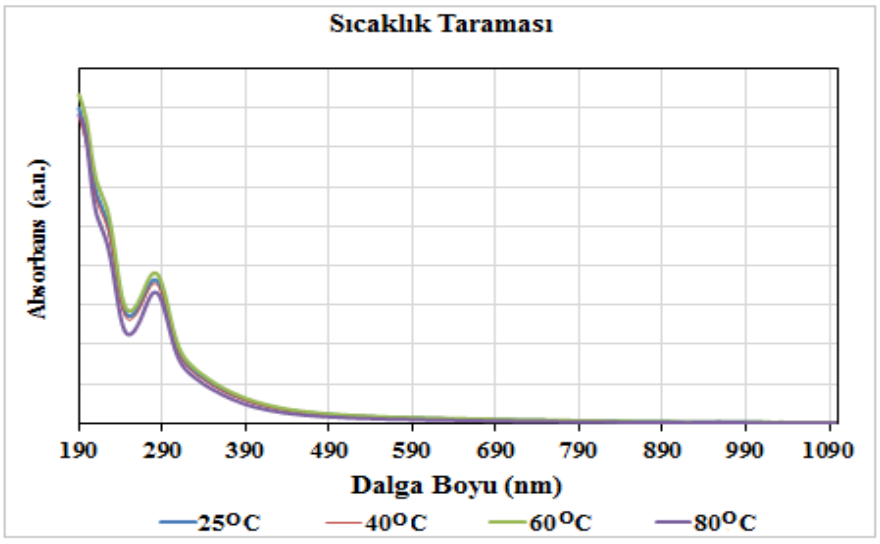



**Şekil 4.6** Oran taramasının UV-vis. paterni

Demir nanopartiküllerinin UV- vis. spektroskopisi 250-350 nm aralığında gözlenir [100] . Şekil 4.6' da farklı Fe:LKE oranlarına ait yapılan üretimlerin Uv-vis spektroskopi absorpsiyon pikleri sunulmaktadır. 250-350 nm' deki zayıf pikler, sırasıyla 2:1, 3:2, 1:1 Fe:LKE oranı olan ürünlerde elde edilmiştir. 250-350 nm civarında güçlü pikler Fe:LKE oranı 1:2, 1:4, 1:8 olan ürünlerde elde edilmiştir. Bu durum, artan limon kabuğu ekstrakt oranının nanopartikül oluşumuna olumlu etkisi ile yorumlanabilir. Ancak 1:2, 1:4, 1:8 oranlarında 220 nm civarındaki pik, limonun sitrik asit içeriği ile yorumlanabilir [99] Şekil 4.6' ya göre 1:2 oranı optimum olarak seçilmiştir.

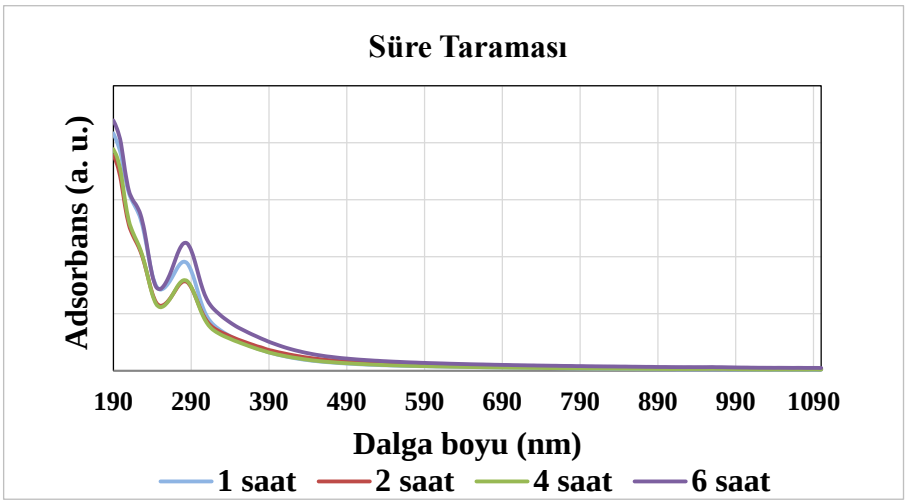
#### 4.2.1.2 Sıcaklık Taraması UV-vis Analizi

Nanopartikül üretiminde en uygun sıcaklık koşulunun belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen UV-vis analiz sonucunda (Şekil 4.7) 240-300 nm aralığında güçlü absorbsiyon pikleri elde edilmiştir. 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen üretim sonucunun 25°C, 40°C ve 80 °C sıcaklıklarda yapılan üretimlerden daha güçlü pik verdiği sonucuna varılmıştır ve 60 °C optimum reaksiyon sıcaklığı olarak seçilmiştir.




**Şekil 4.7** Sıcakık taraması UV-vis paterni

#### 4.2.1.3 Süre Taraması UV-vis Analizi

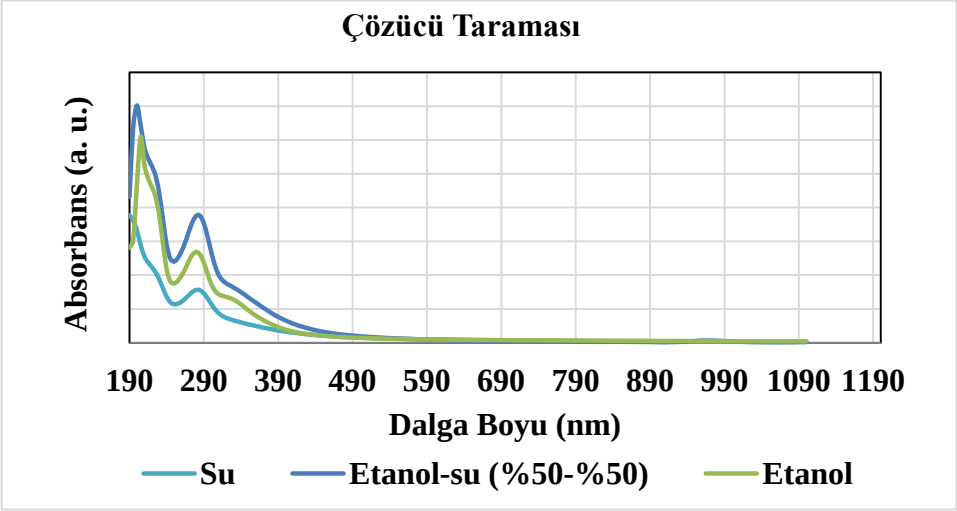



**Şekil 4.8** Süre taraması UV-vis. paterni

Reaksiyon süresinin değişken olduğu üretimlerin UV-vis sonuçları Şekil 4.8' deki gibidir. 250-300 nm dalga boyu aralığında pik gözlemlenirken; en güçlü pik 6 saatlik üretim ile elde edilmiştir. 2 ile 4 saat reaksiyon süresiyle üretilen nanopartiküller birbirlerine yakın pikler sergilerken 1 saat sonunda elde edilen ürünün UV-vis sonucunda daha güçlü pik elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre; optimum reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.

#### 4.2.1.4 Çözücü Taraması Uv-vis Analizi

Reaksiyon ortamının ; su, su-etanol karışımı (%50-%50) ve etanolün olduğu üç farklı üretimin U-vis. sonucu Şekil 4.9' daki gibidir. Sonuçlara göre, nanopartiküllerin 280 nm' de pik sergilediği sonucuna varılmıştır. En güçlü absorbsiyon piki su-etanol (%50-%50) karışımının kullanıldığı üretim neticesinde elde edildiğinden optimum çözücü ortamı su-etanol karışımı ( %50-%50) olarak belirlenmiştir.



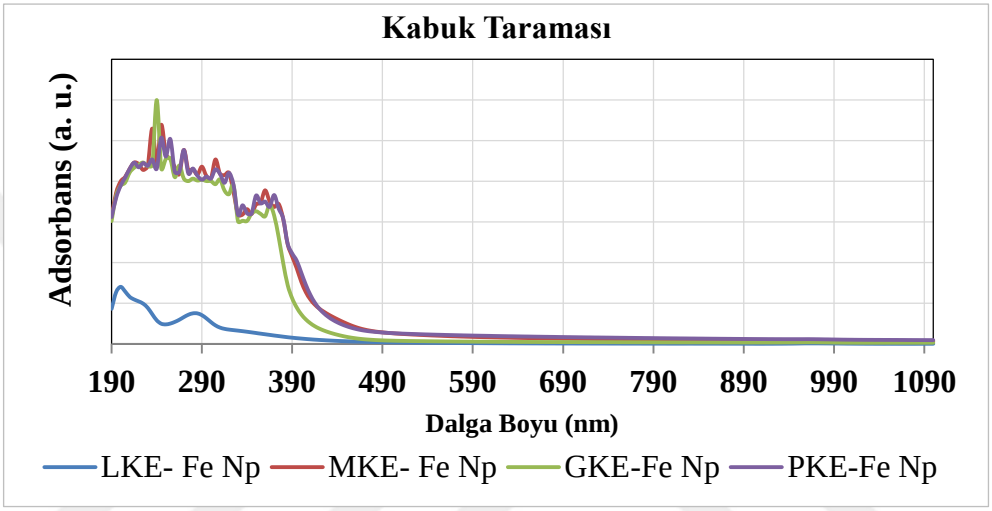

**Şekil 4.9** Çözücü taraması UV-vis. paterni

#### 4.2.1.5 Kabuk Taraması Uv-vis Analizi

Uygun şekilde seyreltilmiş ve oda sıcaklığında ölçülmüş LKE Fe Np, MKE Fe Np, PKE Fe Np, GKE Fe Np' lerin UV-vis sonucu Şekil 4.10' da verilmektedir. Sarı ve turuncu renklerde olan ekstratlara demir sülfat heptahidrat çözeltisinin eklenmesiyle siyaha yakın renk dönüşümü gözlenmiştir. Bu durum demir bazlı nanopartiküllerin oluşumunu doğrulamaktadır [101]. Uv-vis sonuçlarına göre;

LKE- Fe Np 250-300 nm , MKE- Fe Np, PKE- Fe Np ve GKE- Fe Np' leri 220- 380 nm aralığında pik göstermiştir. MKE- Fe Np, PKE- Fe Np ve GKE- Fe Np kodlu numuneler için 350 ile 380 nm arasındaki bant değerleri, kabuk ekstraktlarında kalan fonksiyonel gruplar ile açıklanabilir.

Flavonoidler, limonoidler, karotenoidler, furokumarinler ve organik asitler gibi bileşiklerin, reaksiyonda greyfurt kabuğu ekstaratı kullanıldığında [100] indirgeyici ve kapayıcı ajan olarak hareket ettiği öne sürülmüştür.




**Şekil 4.10** Kabuk taraması UV-vis. paterni

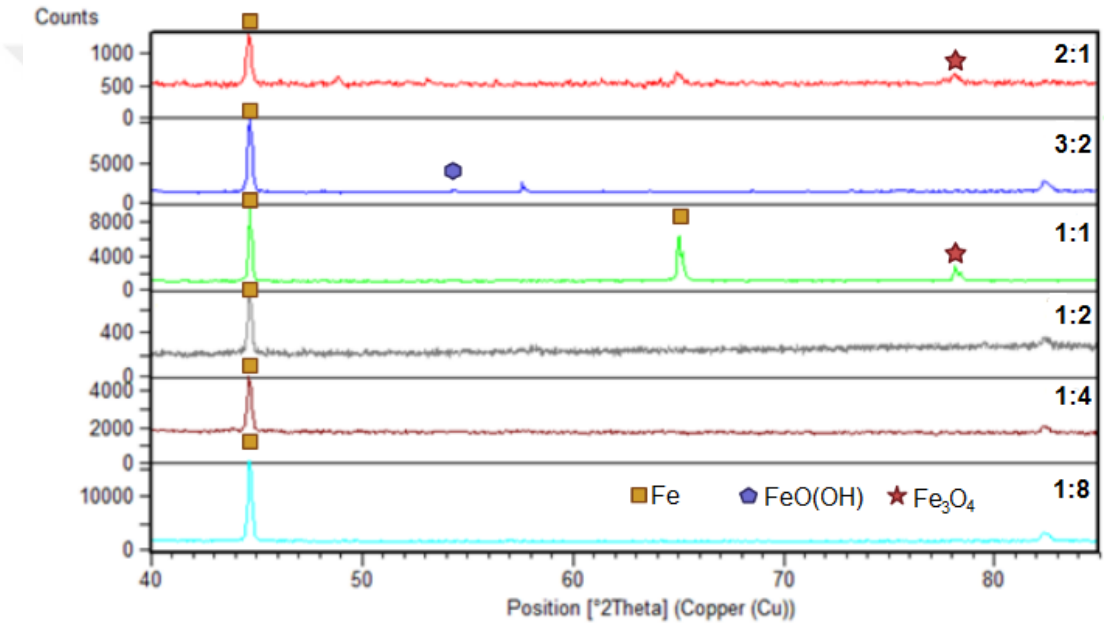
### 4.2.2 X- Işınları Kırınımı Difraktometresi (XRD) Karakterizasyon Sonuçları

#### 4.2.2.1 Oran Taraması XRD Analizi

Farklı oranlarda sentezlenen LKE-Fe Np' lerin XRD modeli Şekil 4.11' de, XRD kart numalararı ise Tablo 4.1' de sunulmuştur. Sonuçlara göre; Fe, $Fe_3O_4$ ve FeO(OH) karışımı 2:1 ve 3:2 oranlarında gözlenmiştir. Fe ve FeO(OH) karışımı 1:1 oranında belirlenmiştir. 1:2, 1:4 ve 1:8 oranlarında sentezlenen örnekler sıfır değerlikli Fe olarak tanımlanmıştır. 45° ' deki pik, α-Fe' e [98] karşılık gelir ve yüksek miktarda limon kabuğu ekstratının varlığı , 45° pik oluşumunu olumlu yönde etkilemiştir. Siyah renkli numuneler sırasıyla "01-089-7194", "00-022-0353" ve "01-089-6466" referans numarası ile Fe, FeO(OH) ve $Fe_3O_4$ karışımı olarak tanımlanmıştır.

**Tablo 4.1** Farklı Fe:LKE oranlarıyla sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları

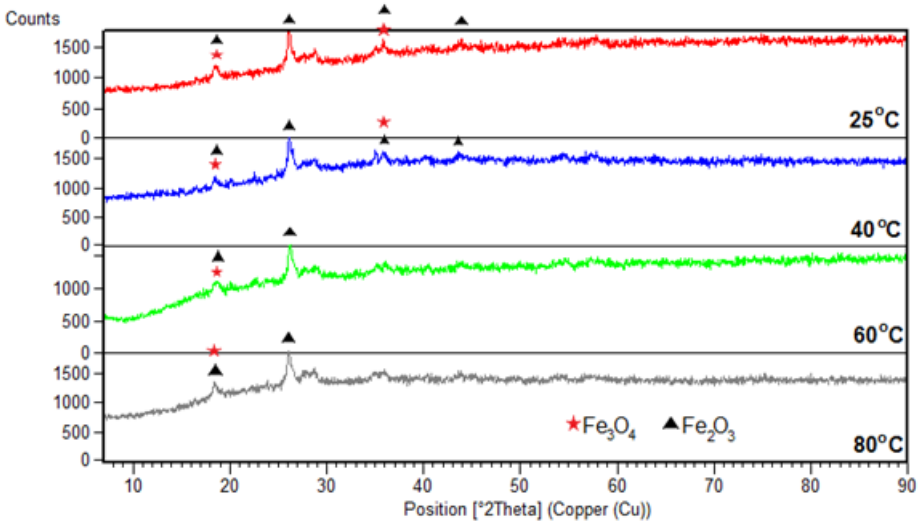
| Fe:LKE oranı | | 2:1 | 3:2 | 1:1 | 1:2 | 1:4 | 1:8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Referans Numaraları | 01-089-7194 | 47 | 51 | 42 | 48 | 65 | 68 |
| | 00-022-0353 | 2 | 4 | 4 | - | - | - |
| | 01-089-6466 | 7 | 2 | - | - | - | - |




**Şekil 4.11** Farklı Fe:LKE oranlarında sentezlenen LKE-Fe Np' lerin XRD paterni

#### 4.2.2.2 Sıcaklık Taraması XRD Analizi

25, 40, 60 ve 80 °C reaksiyon sıcaklıklarında üretimi gerçekleştirilen toz numunelerin XRD sonuçları Şekil 4.9' daki gibidir. XRD sonuçlarına göre; "03-065-0390" referans kodlu $Fe_2O_3$ ile "01-074-1910" referans kodlu magnetit demir yapılarıyla birlikte çok fazlı amorf yapıların varlığı dikkat çekmiştir.




**Şekil 4.12** 1:2(Fe:LKE) oranı ve dört farklı sıcaklıkta üretilen örneklerin XRD paterni

### 4.2.2.3 Süre Taraması XRD Analizi

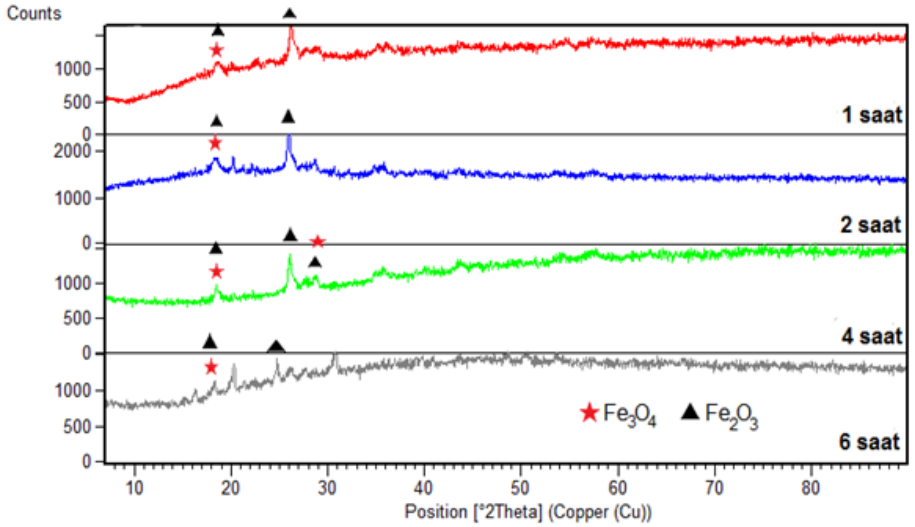
Reaksiyon süresi dikkate alındığında ve Tablo 4.2 incelendiğinde; 1 saat temas süresine sahip Fe:LKE Np' lerin amorf yapılar içerdiği ortaya çıkmıştır. 2 ve 6 saat reaksiyon süresinin gerçekleştirildiği sentezlerin iki fazlı yapıda olduğu görülmüştür. Bu fazlar "01-074-1910" ve "03-065-0390" referans kodu ile magnetit olarak bilinen $Fe_3O_4$ ve $Fe_2O_3$ (demir oksit)' dir. Reaksiyon temas süresinin 4 saat olduğu örneklerde "01-074-1910", "03-065-0390", "01-089-4186" referans kodları ile sırasıyla; magnetit olarak bilinen $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$ ve sıfır değerlikli Fe olduğu sonucuna varılmıştır. Temas süresinin 2 saat olduğu sentez koşullarında sıfır değerlikli Fe en yüksek skora sahiptir. 1, 2, 4 ve 6 saat reaksiyon süresinin XRD paterni ise Şekil 4.13' deki gibidir.

**Tablo 4.2** Dört farklı reaskyion süresinde gerçekleştirilen sentezlerin XRD sonuçları

| Reaksiyon Süresi (saat) | | 1 | 2 | 4 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Referans Numarası | 01-074-1910 | - | 22 | 8 | 21 |
| | 03-065-0390 | - | 9 | 9 | 5 |

**Tablo 4.2** Dört farklı reaskyion süresinde gerçekleştirilen sentezlerin XRD sonuçları (devamı)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Referans Numaraları | 01-089-4186 | - | - | 20 | - |




**Şekil 4.13** Süre taraması XRD paterni

#### 4.2.2.4 Çözücü Taraması XRD Analizi

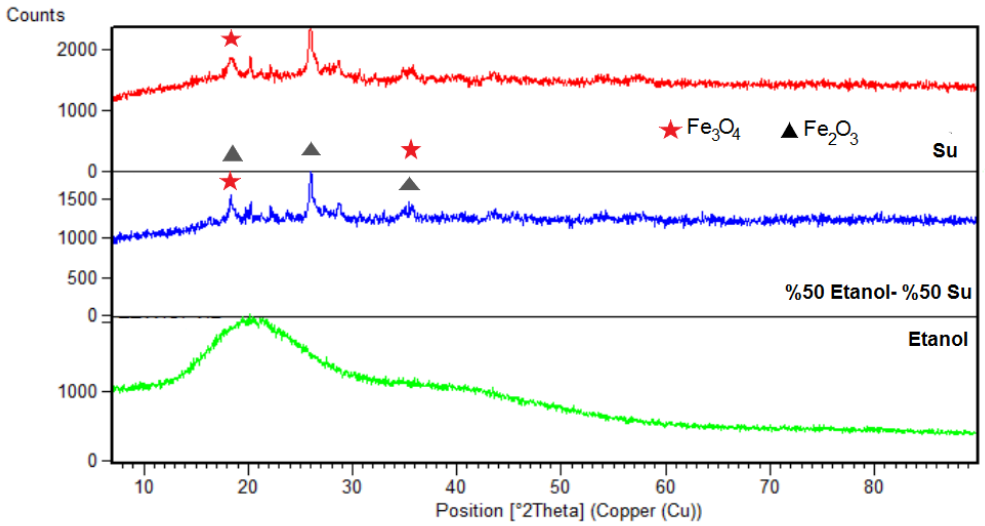
En uygun reaksiyon ortamının belirlenmesi amacıyla yapılan çözücü taramasının XRD sonuçları Şekil 4.14' deki gibidir. Etanol ortamında sentezlenen numunenin amorf yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Çözücü ortamının su ve su-etanol (%50-%50) karışımının olduğu sentez koşullarında iki fazlı bir durum söz konusudur ve bu fazların "01-074-1910" ve "03-065-0390" referans koduyla magnetit $Fe_3O_4$ ve $Fe_2O_3$ yapıları olduğu görülmüştür. Ürünler çözücü ortamına göre değerlendirildiğinde Tablo 4.3' de verildiği gibi en yüksek skorun su-etanol (%50-%50) karışımı olduğu sonucuna varılmıştır.

**Tablo 4.3** Farklı çözücü ortamlarında gerçekleşen sentez ürünlerinin XRD sonuçları

| Çözücü Ortamı | Su | Su-etanol | Etanol |
|---|---|---|---|

**Tablo 4.3** Farklı çözücü ortamlarında gerçekleşen sentez ürünlerinin XRD sonuçları (devamı)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Referans Numaraları | 01-074-1910 | 22 | 25 | Amorf Yapı |
| | 03-065-0390 | 9 | 9 | |



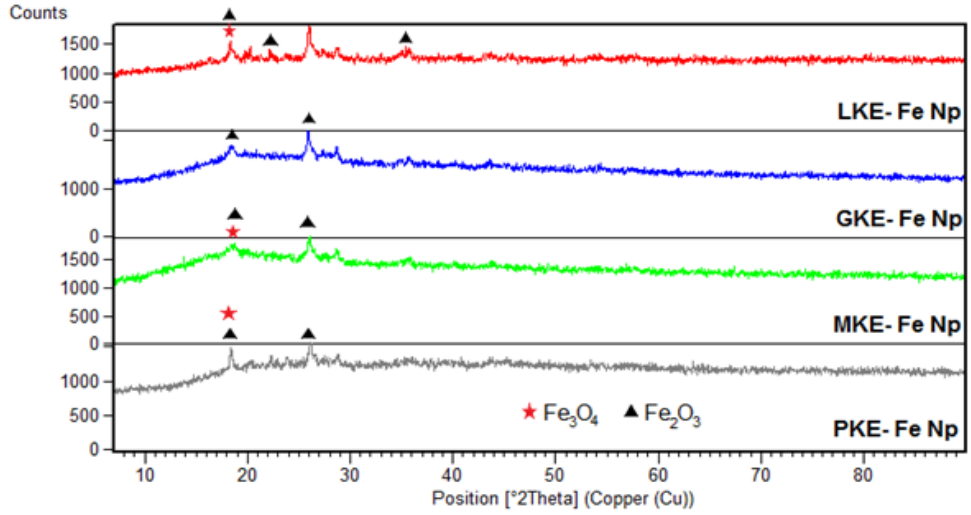

**Şekil 4.14** Farklı çözücü ortamlarında sentezlenen nanopartiküllerin XRD paterni

#### 4.2.2.5 Kabuk Taraması XRD Analizi

Limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu ekstratları kullanılarak sentezlenen ürünlerin iki fazlı yapılar içerdikleri Tablo 4.4 ve Şeklil 4.15' te gösterilen XRD sonuçlarına göre tespit edilmiştir. Bu yapılar "01-074-1910" ve "03-065-0390" referans kodlarıyla magnetit $Fe_3O_4$ ile $Fe_2O_3$' tir. Magnetit demir oksitin dört kabukta da daha yüksek skorlara sahip olduğu görülmüştür. Nanopartiküller limon kabuğu özütü kullanımında daha yüksek kristallikte sentezlendi. Örneklerin XRD paterni Şekil 4.15' te sunulmuştur. Buna göre en yüksek pikler LKE-Fe-Np' de 18.34°, 26.02°, 28.73° ve 35.83° 2θ değerlerinde gözlenmiştir.

**Tablo 4.4** Limon, mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu ekstratlarından sentezlenen demir bazlı nanopartiküllerin XRD sonuçları

| Kabuk Taraması | | Limon Kabuğu (LKE-Fe Np) | Mandalina Kabuğu (MKE-Fe Np) | Portakal Kabuğu (PKE-Fe Np) | Greyfurt Kabuğu (GKE-Fe Np) |
|---|---|---|---|---|---|
| Referans Numaraları | 01-074-1910 | 25 | 9 | 15 | 16 |
| | 03-065-0390 | 9 | 6 | 11 | 7 |



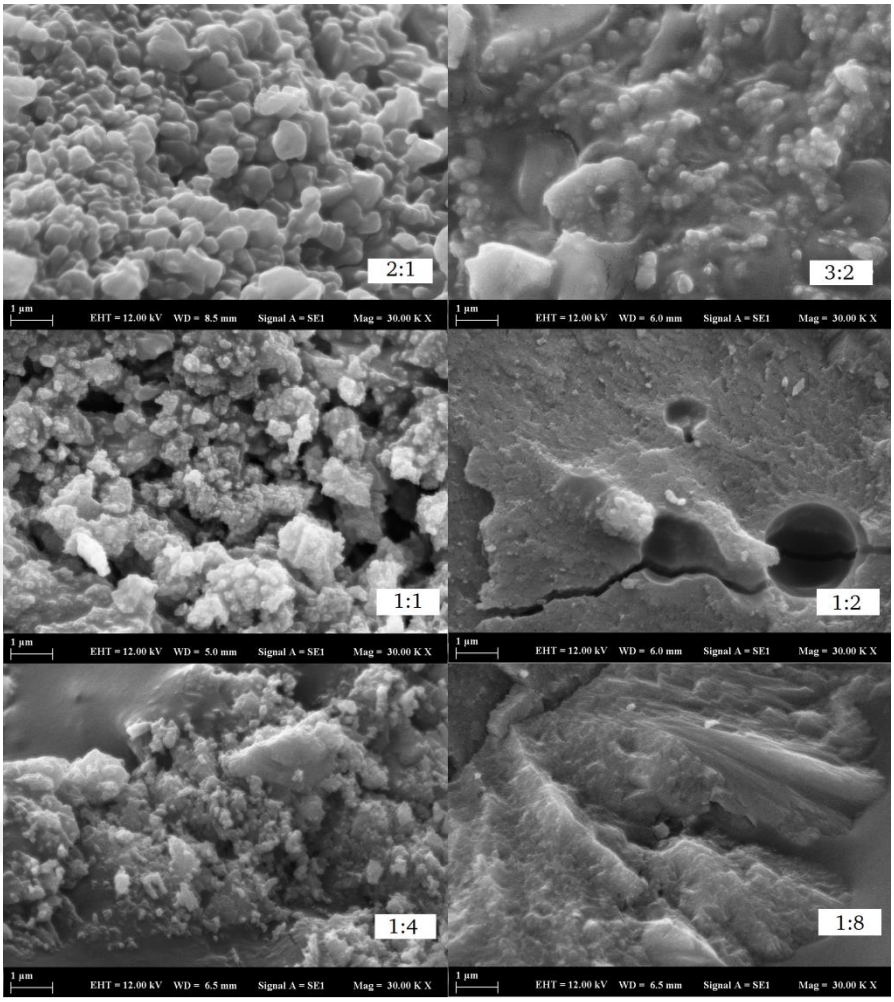

**Şekil 4.15** Dört farklı meyve kabuğu kullanılarak sentezlenen örneklerin XRD paterni

### 4.2.3 Taramalı Elektron Misroskopisi (SEM) Analiz Sonuçları

#### 4.2.3.1 Oran Taraması SEM Analizi

SEM analizlerine göre; SEM morfolojileri Şekil 4.16' da , farklı Fe:LKE oranları için partikül boyutu dağılımı Tablo 4.5' de verilmektedir. Sonuçlar, sentez ortamında limon kabuğu ekstratının artmasının partikül boyutlarını azalttığını göstermiştir. Demir nanopartiküllerinin yakın teması, Feng ve Lim tarafından bildirildiği üzere demir türlerinin manyetik özelliklerine atfedilir [99]. 1:4 ve 1:8

oranında partikül aglomerasyonu gözlendi. SEM sonuçlarına göre optimum Fe: LKE oranı 1:2 olarak seçilmiştir.



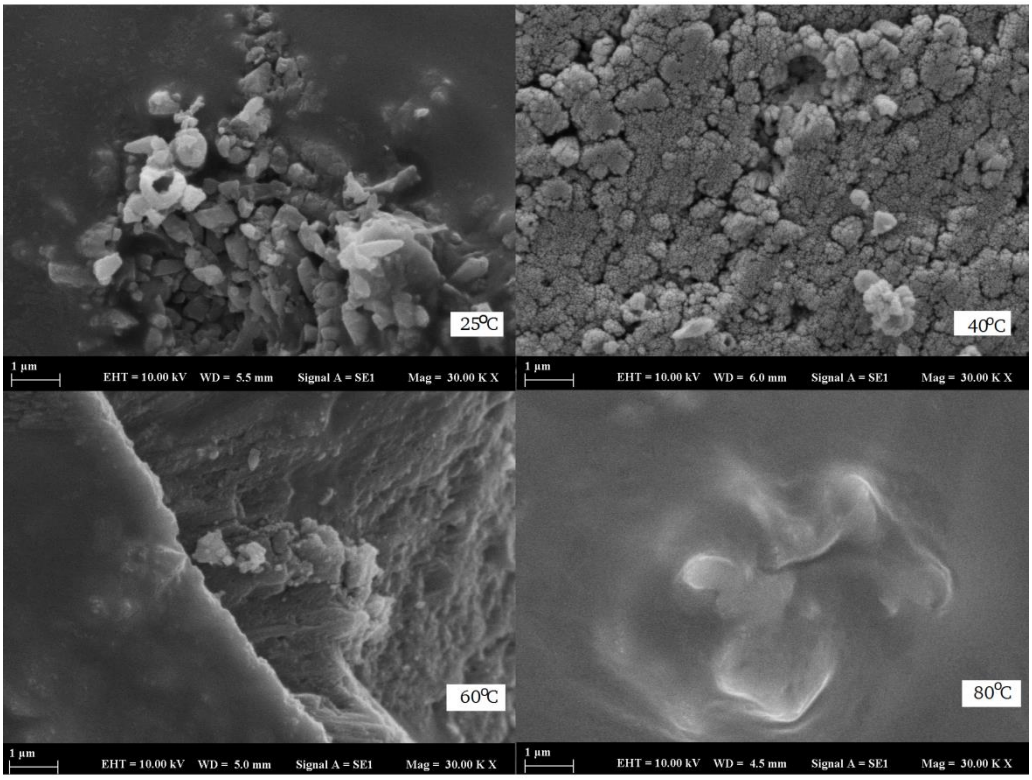

**Şekil 4.16** Farklı Fe:LKE oranları ile hazırlanan örneklerin SEM görüntüleri

**Tablo 4.5** Farklı Fe:LKE oranlarının partikül boyut analizi

| Fe: Ekstrat | Partikül Boyut Dağılımı (nm) |
|---|---|
| 2:1 | 938-339 |
| 3:2 | 425-250 |
| 1:1 | 172-84 |
| 1:2 | 159-67 |
| 1:4 | 227-52 |
| 1:8 | 114-47 |

### 4.2.3.2 Sıcaklık Taraması SEM Analizi

Farklı reaksiyon sıcaklıklarına ait SEM morfolojisi Şekil 4.17 'de verilmiştir. 80 °C sıcaklıkta amorf yapıların varlığının diğer sıcaklıklara göre daha fazla olduğu görülmüştür. En küçük partikül boyutu Tablo 4.6' da verilen üretimin 40 °C sıcaklıkta yapıldığı koşullarda elde edilmiştir. En büyük partikül boyutları ise oda sıcaklığın (25 °C)' da elde edilmiştir.



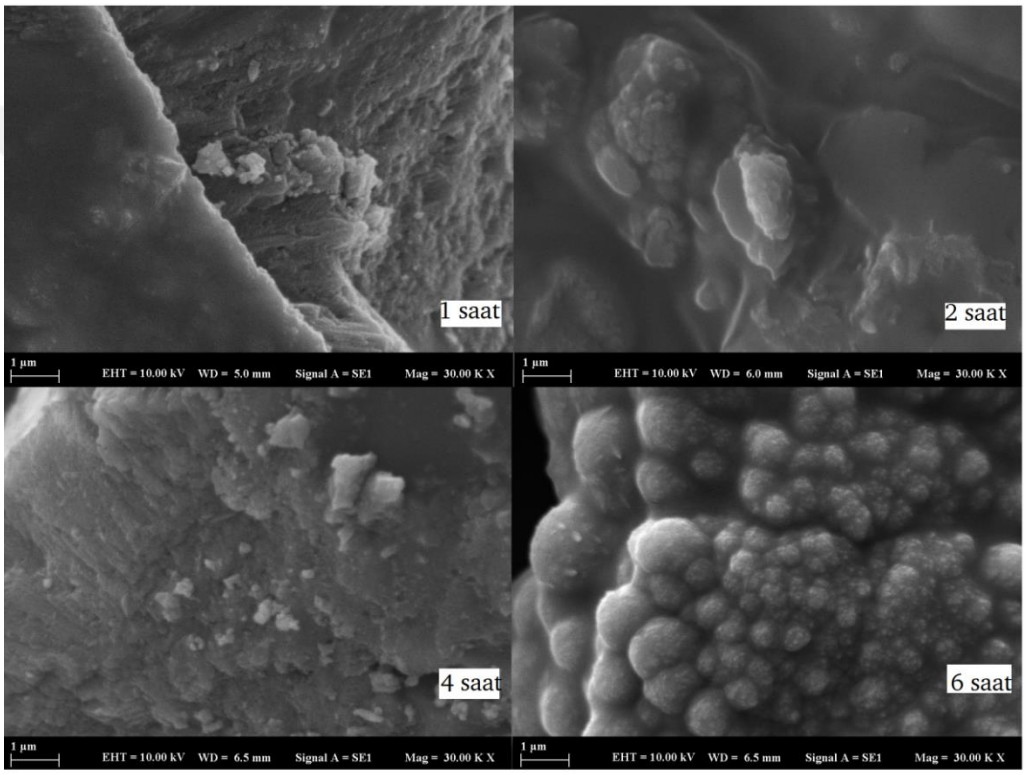

**Şekil 4.17** Sıcaklık taraması SEM görüntüleri

**Tablo 4.6** Sıcaklık taraması partikül boyut analizi

| Sıcaklık (°C) | Partikül Boyutu Dağılımı (nm) |
|---|---|
| 25 | 198- 663 |
| 40 | 57- 67 |
| 60 | 70- 83 |
| 80 | - |

#### 4.2.3.3 Süre Taraması SEM Analizi

Morfolojileri Şekil 4.15' de verilen SEM sonuçlarına göre; mevcut partikül aglomerasyonu ile birlikte kümelenmiş veya yığılmış nanopartiküllerin düzensiz şekilde olduğu sonucuna varılmıştır. En küçük partikül boyutu Tablo 4.7' de verilen 6 saat reaksyion süresiyle 48 nm olarak belirlenmişltir. En büyük partikül boyut oluşumunun 2 saat reaksiyon süresiyle sentezlenen Fe Np' lerde 733 nm olduğu sonucuna varılmıştır. Artan reaksiyon süresiyle birlikte 6 saat' lik numunenin SEM görüntüsünde küresel agloremat lar gözlenmiştir.




**Şekil 4.18** Süre taraması SEM görüntüleri

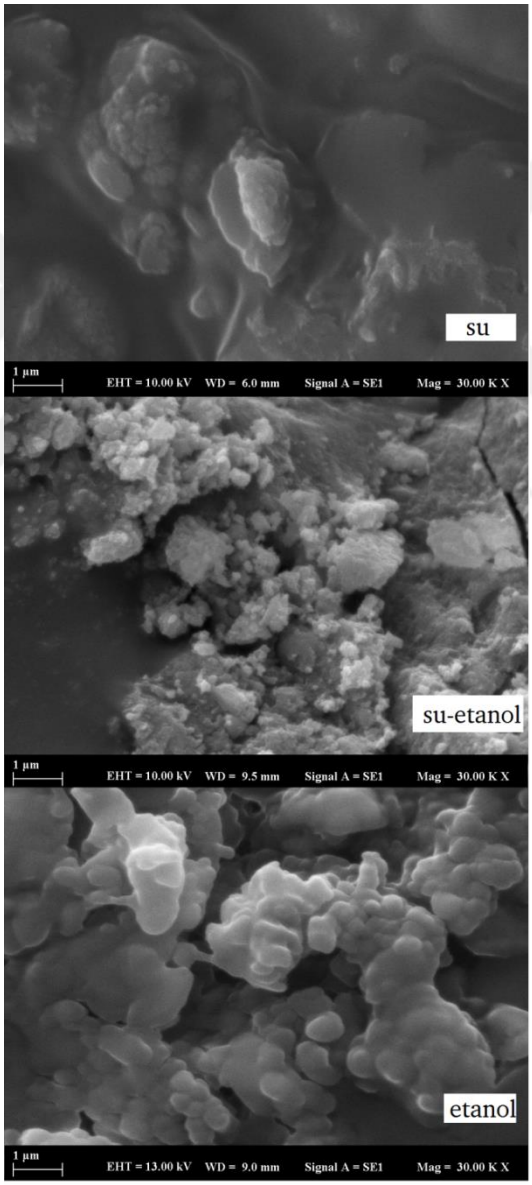
**Tablo 4.7** Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen örneklerin partikül boyutu analizi

| Reaksiyon Süresi (saat) | Partikül Boyut Dağılımı (nm) |
|---|---|
| 1 | 70-83 |

**Tablo 4.7** Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen örneklerin partikül boyutu analizi (devamı)

| | |
|---|---|
| 2 | 1.301$\mu$-733 |
| 4 | 263 -256 |
| 6 | 56 -48 |

### 4.2.3.4 Çözücü Taraması SEM Analizi




**Şekil 4.19** Çözücü taraması SEM sonuçları

Reaksiyon çözücü ortamının karakterize edildiği SEM analiz sonuçlarına göre en küçük partikül boyut dağılımı (Tablo 4.8) etanolün çözücü ortamı olarak kullanıldığı örnekte görülmüştür. Suyun çözücü olarak kullanıldığı örneğin SEM sonuçlarında en büyük partilkül boyut dağılımı gözlenmiştir. Aynı zamanda optimum çözücü olarak seçilen su-etanol(%50-%50) karışımının kullanıldığı ürünlerde partikül boyut dağılımının 689-791 nm olduğu sonucuna varılmıştır. Çözücü olarak suyun kullanıldığı numunenin SEM örneğinde çakıl taşı görüntüsü elde edilirken, etanolün kullanıldığı örnekte agloremasyonun arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.19).

**Tablo 4.8** Farklı reaksiyon ortamlarında sentezlenen demir bazlı nanopartiküllerin boyut analizi

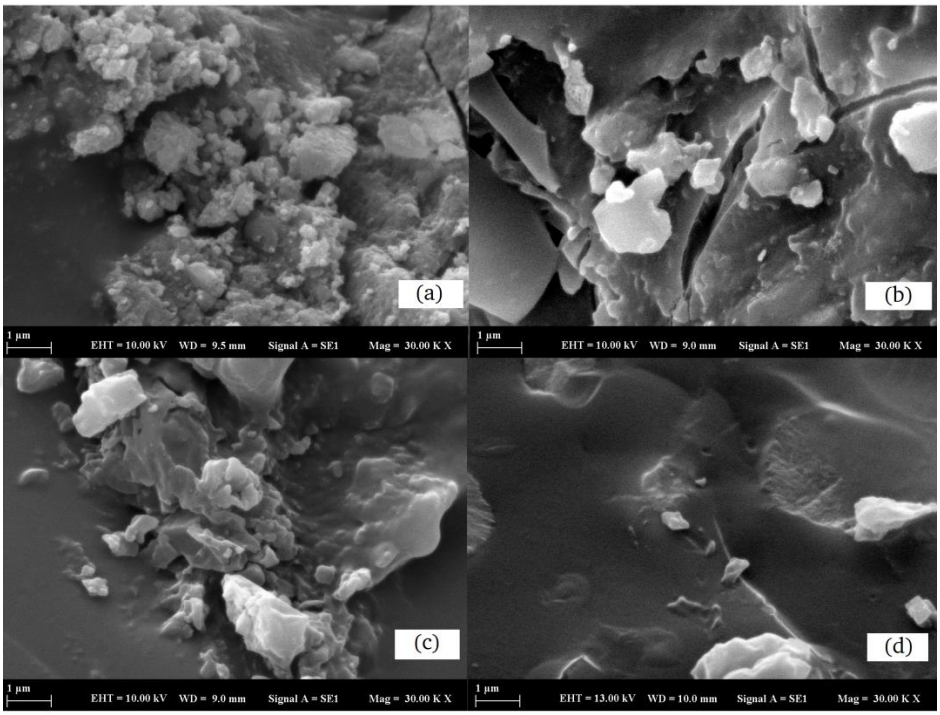
| Çözücü Taraması | Partikül Boyut Dağılımı (nm) |
|---|---|
| Su | 1.031 $\mu$- 733 |
| Etanol-su (%50-%50) | 791 - 689 |
| Etanol | 155 -228 |

### 4.2.3.5 Kabuk Taraması SEM Analizi

SEM sonuçlarına göre farklı kabuk ekstratlarından elde edilen nanopartiküllerin morfolojileri Şekil 4.20' de, ortalama partikül boyut dağılımı ise Tablo 4.9' da verilmektedir. Bu sonuçlara göre; LKE-Fe Np' lerin 155-228 nm ile en küçük , GKE- Fe Np' lerin 225- 755 nm ile en büyük partikül boyutlarında olduğu ve limon kabuğu ektratı kullanımının kristal oluşumuna katkı sağladığı sonucuna varılmıştır. PKE-Fe Np ve GKE-Fe-Np' nin morfolojileri, LKE-Fe Np' ye benzer şekilde kümelenmiş çok açılı partiküllerle açıklanabilir. PKE-Fe Np için partikül boyutları 161 ile 225 nm arasında değişirken, MKE-Fe Np için boyutlar 464-619 nm aralığındadır. SEM sonuçlarına göre limon kabuğu ekstratı optimum seçilmiştir. LKE-Fe Np' nin SEM görüntüsünde birikmeler gözlenmiştir.

**Tablo 4.9** Farklı kabuklardan sentezlenen ürünlerin partikül boyut analizi

| Kabuk Taraması | Partikül Boyut Dağılımı (nm) |
|---|---|
| LKE- Fe Np | 155-228 |
| MKE-Fe Np | 464-619 |
| PKE-Fe Np | 161-225 |
| GKE- Fe Np | 225-755 |



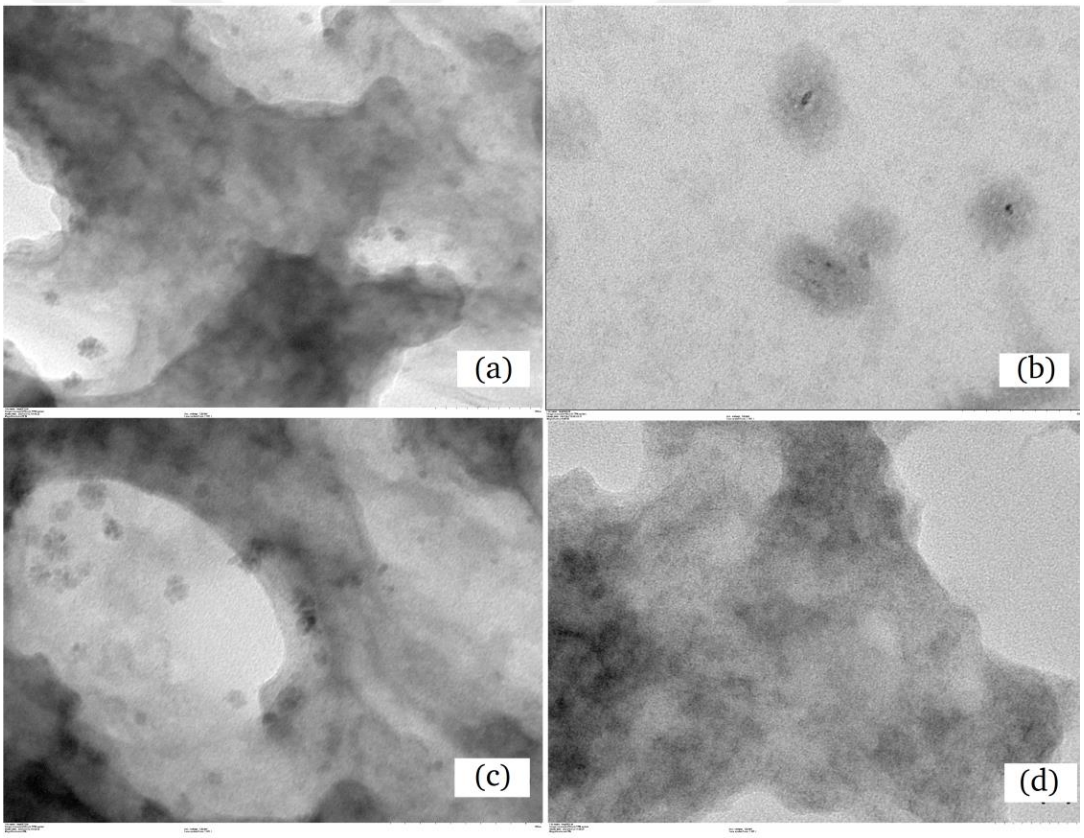

**Şekil 4.20** Kabuk taraması SEM görüntüleri (a) LKE-Fe Np, (b) MKE-FE Np, (c) PKE-Fe Np, (d) GKE-Fe Np

### 4.2.4 Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) Analiz Sonuçları

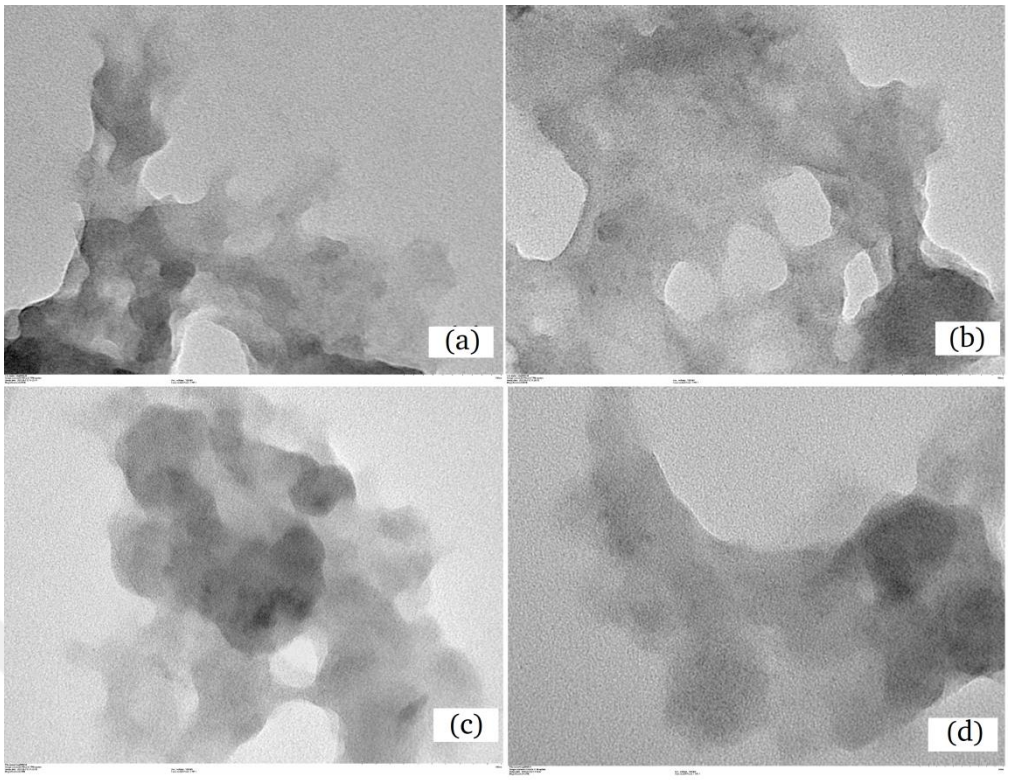
TEM analizi dört meyve kabuğunda da çoğunlukla aglomere yapıların varlığını doğrulamıştır. Mevcut aglomerasyon demir oksit yapıların manyetik doğası gereği ve yüzeyinde partikül büyümesini artıran aşırı fitokimyasallardan

kaynaklanabilir. Aglomerasyon sonucunda daha büyük ve değişen boyutlarda demir nanopartiküllerin oluşumu bildirilmiştir [100].

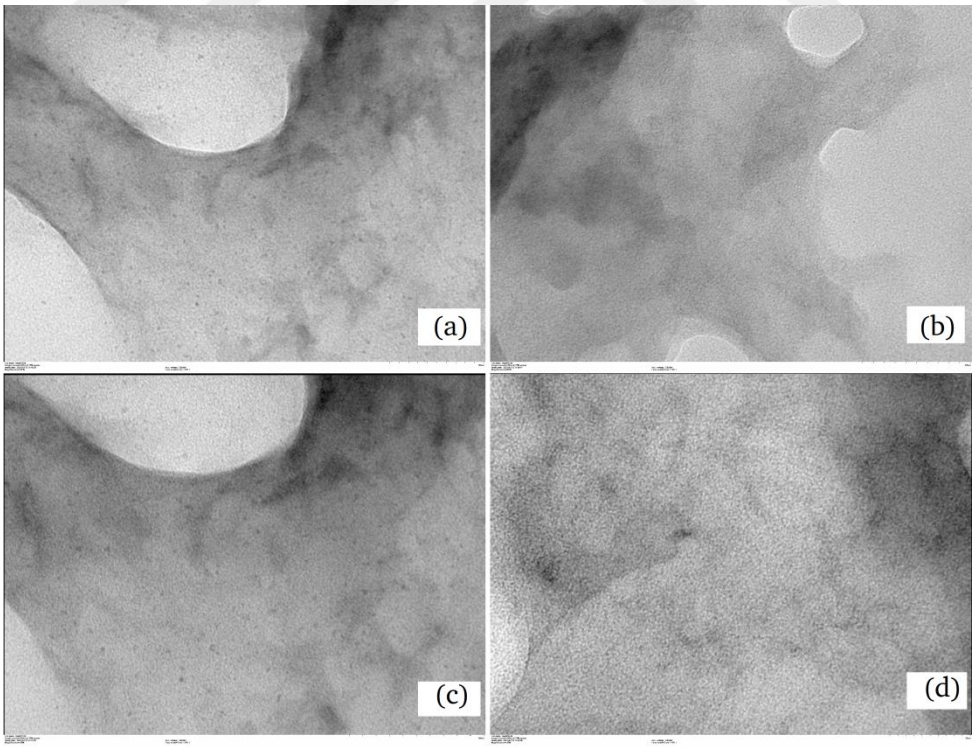
Farklı meyve kabuğu ekstratlarından üretilmiş demir/demiroksit nanopartiküllerin TEM görüntüleri Şekil 4.21 – 4.24 arasından görülmektedir. Görüntüler de genel olarak nano düzeydeki partikülllerin aglomerasyonu ve amorflaşması dikkat çekmiştir. Limon ve mandalina kabukları ekstratıyla hazırlanan örneklerde partikül oluşumu biraz daha gözlenebilirken, portakal ve greyfurt kabuklarının ekstratlarıyla hazırlanan örneklerde aglomerasyon ve amorflaşma sebebiyle net görüntü elde edilmemiştir. Buna göre ölçülen tane büyüklükleri LKE-Fe Np örneğinde 12-16 nm, MKE-Fe Np örneğinde ise 1,36-30,76 nm aralığında olup çok köşeli küresele yakın partiküller şeklindedir.



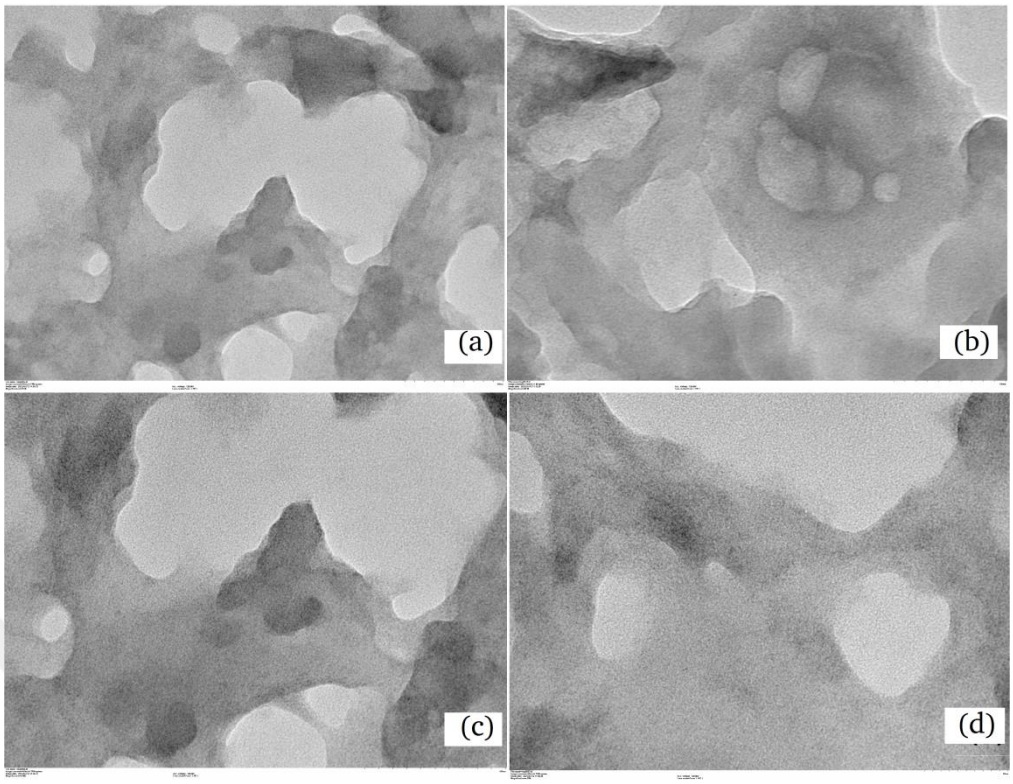

**Şekil 4.21** LKE-Fe Np TEM analiz sonuçları ; (a) 70000X, (b) 80000X, (c) 100000X, (d) 120000X büyütme oranı




**Şekil 4.22** MKE-Fe Np TEM analiz sonuçları ; (a) 70000X, (b) 80000X, (c) 10000 X, (d) 120000X büyütme oranı




**Şekil 4.23** PKE- Fe Np TEM analiz sonuçları ; (a) 70000 X, (b) 80000X, (c) 100000X, (d) 120000X büyütme oranı



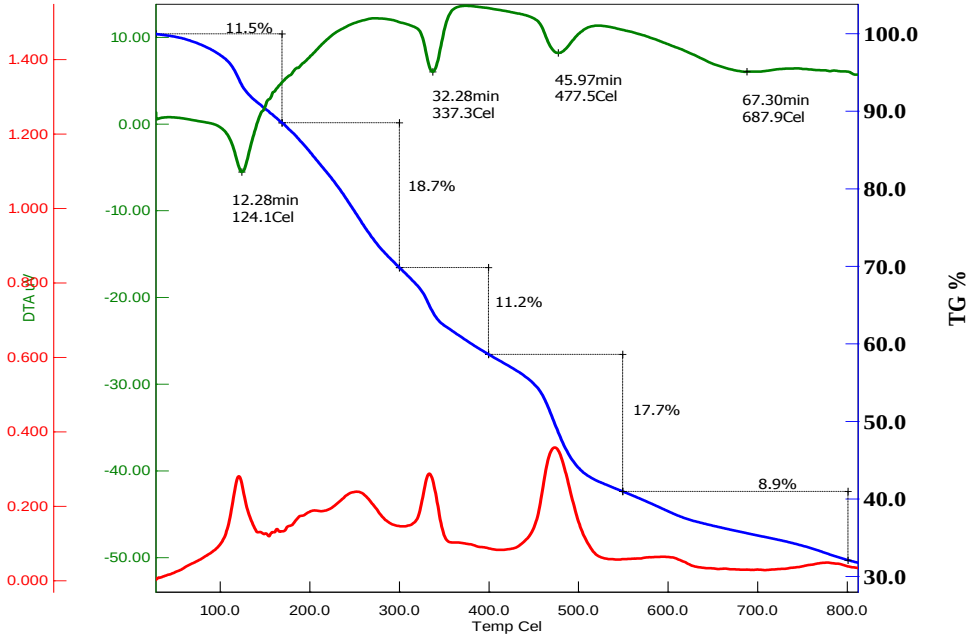

**Şekil 4.24** GKE- Fe Np Tem analiz sonuçları ; (a) 70000X, (b) 80000X, (c) 100000X, (d) 120000X büyütme oranı

### 4.2.5 Termal Analiz Sonuçları

Nanopartiküllerin termal stabilitesini, bozunma sıcaklığını ve bozunma hızını belirlemek için yapılan TG/DTA analizinde, dört farklı kabuk ekstratlarından sentezlenen ürünler temel alınmıştır. Toplam kütle kayıpları; LKE- Fe Np %59,1 , MKE-Fe Np %58, PKE-Fe Np % 60,4, GKE-Fe Np %58,6 olarak belirlenmiştir. Sentezlenen nanopartiküllerin termal ayrışmasında, süreç birden fazla adımda gerçekleşti. Ağırlık kayıpları ve yaklaşık 120 °C' ye kadar olan adımlar, numunedeki mevcut nemin uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Nemin uzaklaştırılmasından sonraki aşamalar, kapsülleyici biyomoleküllerin ortadan kaldırılması veya bozulması ile yorumlanabilir [101].

LKE- Fe Np' lerin TG/DTA sonuçları Tablo 4.10 ve Şekil 4.25' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; sentez reaksiyonu 4 adımda gerçekleşmiştir. 96,85 °C ile 135,7 °C sıcaklıkları arasındaki kütle kaybı numune içeriğindeki mevcut nemin uzaklaşması olarak yorumlanabilir. Reaksiyonun ikinci basamağında % 18,7' lik

bir kütle kaybı görülmüştür. Üçüncü ve dördüncü reaksiyon adımında; 309,79 °C ile 518,42 °C sıcaklık aralığında toplam kütle kaybı %28,9' dur.

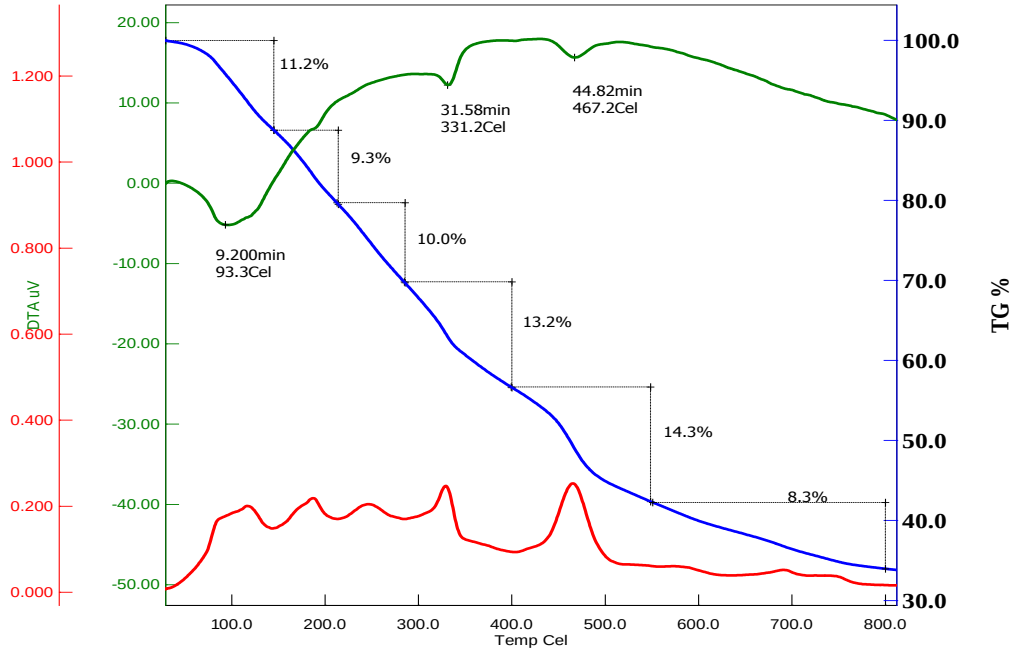



**Şekil 4.25** LKE- Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları

**Tablo 4.10** LKE-Fe Np TG/DTA analiz

| Reaksiyon Basamağı | $T_{ilk}$ °C | $T_{son}$ °C | $T_{maks}$ °C | Kütle Kaybı (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 96,85 | 135,72 | 114,94 | 11,5 |
| 2 | 171,90 | 287,44 | 244,52 | 18,7 |
| 3 | 309,79 | 348,85 | 328,25 | 11,2 |
| 4 | 428,28 | 518,42 | 466,11 | 17,7 |

MKE- Fe Np' lerin TG/DTA analizi Tablo 4.11' de ve Şekil 4.26' da verilmektedir. Beş adımda gerçekleşen sentez reaksiyonunda toplam ağırlık kaybı %58' dir. Birinci adımdaki %11,2' lik kütle kaybı fiziksel olarak emilmiş suyun ortadan kaldırılmasıyla ilgili olarak yorumlanabilir. DTA analizinde üç farklı endotermik tepeler görülmüştür.

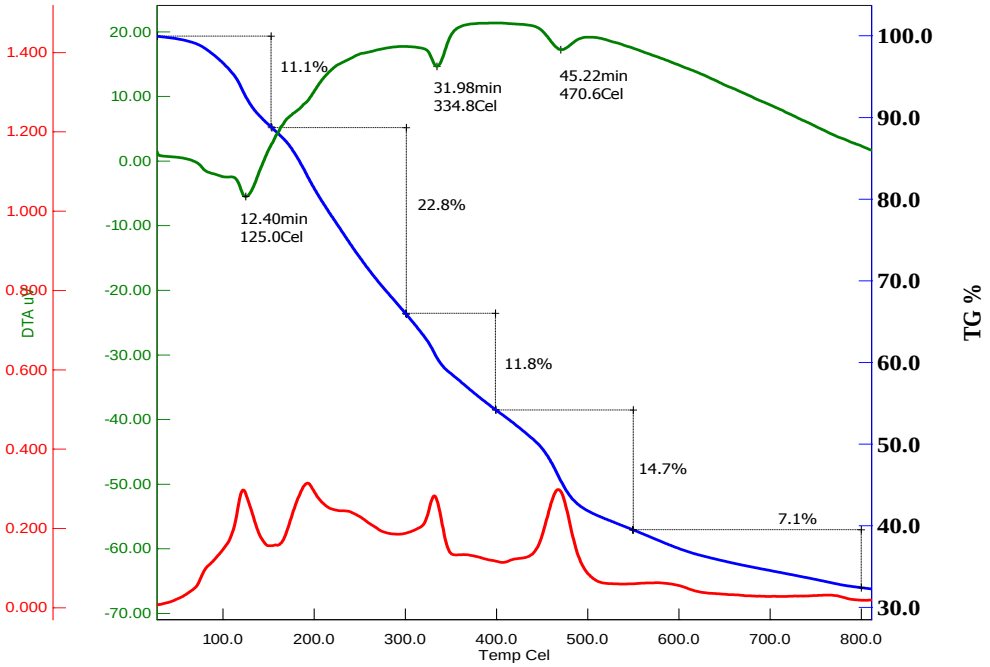



**Şekil 4.26** MKE-Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları

**Tablo 4.11** MKE- Fe Np TG/DTA sonuçları

| Reaksiyon Basamağı | $T_{ilk}$ °C | $T_{son}$ °C | $T_{maks}$ °C | Kütle Kaybı (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 76,08 | 130,92 | 111,07 | 11,2 |
| 2 | 146,02 | 198,48 | 181,07 | 9,3 |
| 3 | 219,47 | 265,01 | 240,52 | 10 |
| 4 | 309,45 | 350,06 | 323,37 | 13,2 |
| 5 | 431,89 | 499,61 | 458,83 | 14,3 |

Yeşil sentezlenmiş PKE-Fe Np' lerin TG/DTA analizi Tablo 4.12 ve Şekil 4.27' de gösterilmiştir. TG analizinde toplam ağırlık yüzdesi % 60,4' tür. Reaksiyon dört adımdan oluşmaktadır (Tablo 4.12). Portakal kabuğu ekstratının hammadde olarak kullanıldığı bu üretim boyunca üç farklı endotermik tepeler görülmüştür.

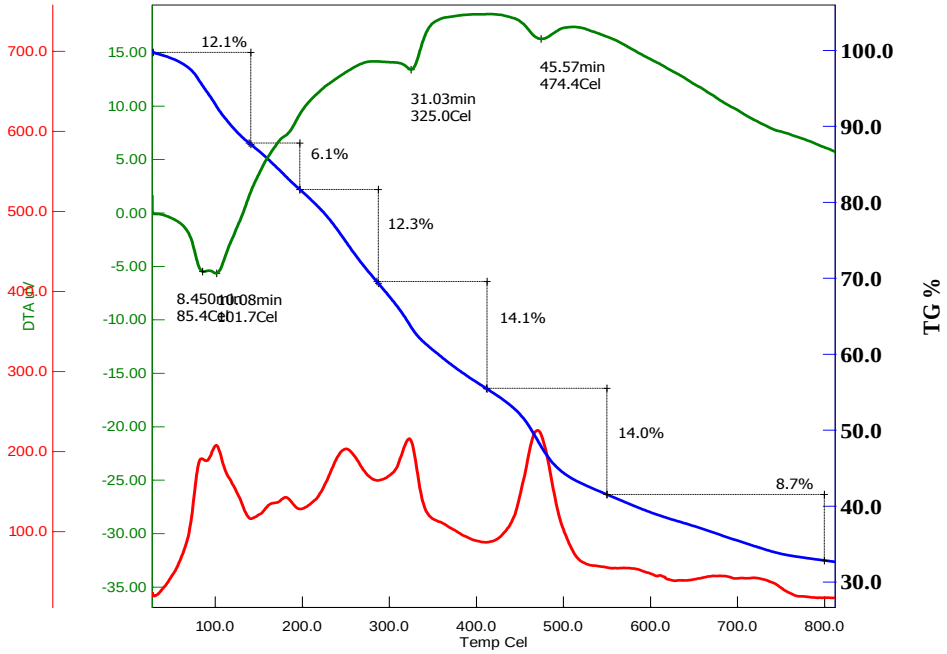



**Şekil 4.27** PKE-Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları

**Tablo 4.12** PKE- Fe Np TG/DTA analizi

| Reaksiyon Basamağı | $T_{ilk}$ °C | $T_{son}$ °C | $T_{maks}$ °C | Kütle Kaybı (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 93,79 | 137,17 | 116,89 | 11,1 |
| 2 | 156,85 | 264,86 | 185,06 | 22,8 |
| 3 | 309,60 | 349,49 | 325,58 | 11,8 |
| 4 | 434,38 | 495,87 | 459,18 | 14,7 |

GKE-Fe Np' nin TG-DTG analizi Tablo 4.13' de verilmektedir. Buna göre, sentez reaksiyonun beş adımdan oluştuğu görülmektedir. En fazla kütle kaybının 4.adımda %14,1 olarak gerçekleşmiştir. Reaksiyonun toplam kütle kaybı % 58,6' dır. GKE- Fe Np' nin DTA analizinde (Şekil 4.28 ) üç farklı endotermik tepeler görülmüştür.




**Şekil 4.28** GKE-Fe Np TG/DTA/DTG analiz sonuçları

**Tablo 4.13** GKE- Fe Np TG-DTG sonuçları

| Reaksiyon Basamağı | $T_{ilk}$ °C | $T_{son}$ °C | $T_{maks}$ °C | Kütle Kaybı (%) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 57,61 | 133,19 | 92,54 | 12,1 |
| 2 | 140,27 | 187,94 | 173,66 | 6,1 |
| 3 | 200,66 | 270,61 | 241,91 | 12,3 |
| 4 | 297,61 | 349,74 | 316,35 | 14,1 |
| 5 | 416,83 | 518,97 | 463 | 14 |

## 4.3 Adsorbsiyon Sonuçları

Üretilen demir bazlı nanopartiküllerin adsorbsiyon kapasiteleri UV-vis. cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. LKE-Fe Np, MKE- Fe Np, PKE-Fe Np ve GKE-Fe Np'lerin adsorbsiyon kapasiteleri Şekil 4.30' da verilmektedir. Buradan; $R^2$

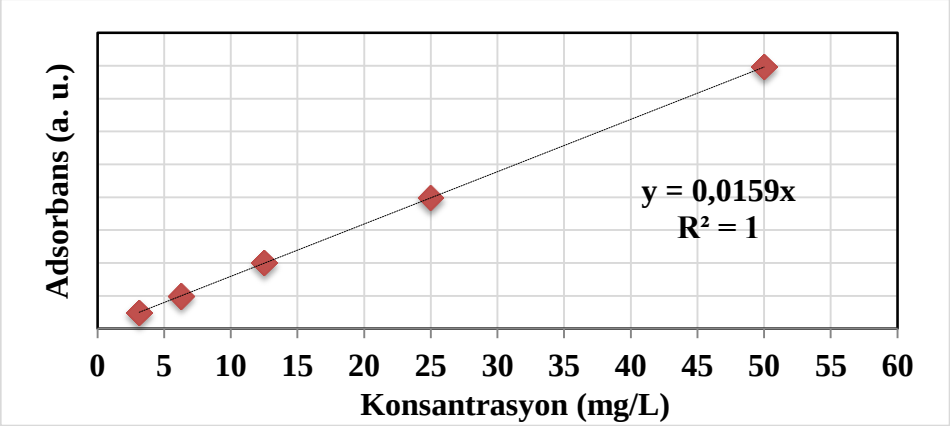
değerinin 1, eğri denkleminin ise “y= 0,0159” olduğu görülmektedir. Kongo kırmızısı çözeltilerinin konsantrasyon bilgileri Tablo 4.14’ deki gibidir. Farklı kabuklardan sentezlenmiş demir/demir oksit nanopartiküllerinin adsorpsiyon kapasitesinin verildiği Tablo 4.15’ de; en yüksek adsorbsiyon kapasitesinin 34,9056 mg/L ile PKE-Fe Np’ lere ait olduğu görülmüştür. En düşük adsorpsiyon kapasitesinin 31,7484 mg/L konsantrasyon ile GKE- Fe Np olduğu sonucuna varılmıştır. MKE-Fe Np ve LKE- Fe Np ürünlerine ait adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 34,0251 ile 32,1823 mg/L’ dir.

**Tablo 4.14** Kongo kırmızısı çözeltilerinin kalibrasyon analiz sonuçları

| Adsorbans (a.u) | Konsantrasyon (mg/L) |
|---|---|
| 3,125 | 0,0489 |
| 6,25 | 0,0995 |
| 12,5 | 0,2007 |
| 25 | 0,3981 |
| 50 | 0,7961 |

**Tablo 4.15** Farklı kabuklar kullanılarak sentezlenen demir/demir oksit nanopartiküllerin adsorbsiyon kapasiteleri

| Nanopartiküller | Adsorbans (a.u.) | Konsantrasyon (mg/L) |
|---|---|---|
| LKE-Fe Np | 0,5117 | 32,1823 |
| MKE-Fe Np | 0,5410 | 34,0251 |
| PKE-Fe Np | 0,5550 | 34,9056 |
| GKE- Fe Np | 0,5048 | 31,7484 |




**Şekil 4.29** Kalibrasyon eğrisi grafiği

# 5
# SONUÇ ve ÖNERİLER

Nanoteknoloji, malzemelerin nano ölçekte işlevselleştirilmesini ve modifiye edilmesini içeren atomik veya moleküler düzeyde bir mühendislik sürecidir ve artan uygulamaları nano malzemeleri sentezleme ihtiyacını zorunlu kılmıştır. Geleneksel nanopartikül sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında yeşil sentez yöntemi; yeşil reaktifleri kullanarak, daha az enerji ve doğal kaynak tüketen üretim yöntemleriyle ikincil etkilerden kaçınmayı hedeflemektedir. Çevresel iyileştirme için nanopartiküllerin sentezindeki ana zorluklar arasında partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol etme yeteneği yer almaktadır. Sıcaklık, ekstrat hacmi ve reaksiyon süresi gibi yeşil sentez işlemlerindeki değişkenlerin bu özellikler üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Aynı zamanda metal nanopartikül sentezinde; sıcaklık, çözücü tipi, öncü maddenin gücü ve bitki metabolitlerindeki fonksiyonel gruplar gibi proses değişkenleri, manyetik davranış değerinde herhangi bir değişiklikten kaçınmak için optimize edilmelidir. Literatürdeki mevcut çalışmalar incelendiğinde genel olarak pH ve kapayıcı ajanın kullanıldığı dikkat çekmektedir. Bu çalışmaların aksine zararlı kimyasallar kullanılmadan, çevre dostu demir bazlı nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiş ve üretim parametreleri değiştirilerek elde edilen ürünlerin karakterizasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Manyetik nanopartiküller genellikle bozunmaya maruz kalmaktadır. Bu nedenle biyolojik olarak uyumlu değildirler ve kullanılabilirliklerini sınırlayan zayıf stabilite ve dağınıklığa yol açan manyetik dipol-dipol çekimi nedeniyle kolayca aglomerasyona uğrarlar. Yüzey mimarisi olmayan manyetik nanopartiküllerin kolloidal süspansiyonu havada kolayca oksitlenir ve manyetizma kaybına karşı hassastır. Manyetik nanopartiküller bitkilerden elde edilen ekstrakt gibi organik maddeleri kullanarak işlevselleştirilebilir.

Daha önce yapılan çalışmalar incelenmiş ve genel olarak enerji sarfiyatı gerektiren, üretiminde zararlı kimyasalların kullanıldığı çalışmalar dikkat çekmiştir. Bu çalışmaların aksine yapılan bu yüksek lisans çalışması kapsamında pH stabilizatörü ve kapayıcı madde kullanılmadan, yeşil sentez metodu ile hidrotermal bir yol izlenerek üretim gerçekleştirilmiştir. Oran parametresi (Fe:Ekstrat), reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve uygun çözücü ortamı gibi proses değişikliklerinin oluşan ürüne etkisi incelenmiştir. Buna bağlı olarak öncelikle limon kabuğu ektratının hammade olarak kullanıldığı üretimlerde optimum parametreler UV-vis. cihazı ile karakterize edilerek belirlenmiştir. Belirlenen bu parametrelerin mandalina, portakal ve greyfurt kabuğu ektratlarının hammade olarak kullanıldığı üretimler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Uv-vis. analiz sonuçlarına göre 1:2 Fe:Ekstrat oranı, 60 $^{o}$C reaksiyon sıcaklığı, 2 saat reaksiyon süresi, su-etanol (%50-%50) çözücü ortamı optimum seçilmiştir. Yapılan üretimlerin XRD analizleri sonucuna göre; Fe:Ekstrat oranının 1:8 olduğu üretimde en yüksek skor elde edilmiştir. Bu durum artan ekstrat miktarının kristal oluşumunu olumlu yönde etiledği şeklinde yorumlanabilir. Buna ek olarak; 2 saat reaksiyon süresinde, etanol-su (%50-%50) karışımının kullanıldığı reaksiyon ortamında ve limon kabuğu ekstratından elde edilen ürünlerin daha iyi kristal ürünler oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan SEM analiz sonucunda elde edilen yüzey görüntülerinde en küçük partikül boyutları 1:2 ve 1:8 oranında gözlenmiştir. Artan reaksiyon sıcaklığının agloremasyona neden olduğu görülmüş ve uygun partikül boyutu 60 $^{o}$C sıcaklıkta elde edilmiştir. Reaksiyon süresi ve çözücü ortamının belirlendiği deney setlerinin SEM analizinde aglomerat yapılar elde edilmiştir. Farklı kabukların üretim parametresi olduğu deney setlerinin SEM analizine göre LKE-Fe Np' ün kristal oluşumunu olumlu yönde etkilediği partikül boyut analizleri ile desteklenmiştir.

Dört farklı meyve kabuğu ekstratlarının değişken üretim parametreleri olduğu deney setlerinde oluşan ürünler aynı zamanda TEM ve TG/ DTA ile karakterize edilmiştir. TEM analiz sonuçlarıyla elde edilen görüntülerde aglomerasyon ve amorf yapıların varlığı gözlenmiştir. Limon ve mandalina kabuğu ekstratların

kullanıldığı deney setlerinin TEM analizinde partikül boyut aralığı LKE- Fe Np için 12-16 nm iken, MKE-Fe Np için 1,36-30,76 nm olarak belirlenmiştir. TG/DTA analizi sonucunda elde edilen spektrumlara göre en az kütle kaybının %58 ile MKE-Fe Np' de olduğu belirlenmiştir. En fazla kütle kaybı ise %60,4 ile PKE- Fe Np' de görülmüştür.

Dört farklı kabuğun değişken olarak kullanıldığı üretimlerde elde edilen ürünlerin adsorbsiyon kapasitelerinin karakterizasyonu incelenmiş ve UV-vis sonucuna göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 34,9056 mg/L konsantrasyon ile PKE-Fe Np' ün adsorbans olarak kullanıldığı üretimde görülmüştür. En düşük adsorpsiyon kapasitesi 31,7484 mg/L ile GKE- Fe Np' ün adsorbans olarak kullanıldığı üretimde gözlenmiştir.

Demir nanopartiküller, herhangi bir pH stabilizatörü ve tehlikeli kapayıcı ajan kullanılmadan dört farklı meyve kabuk ekstraktlarının eklenmesiyle üretilmiştir. Hazırlanan nanopartiküller UV-vis spektroskopisi, XRD, SEM, TEM ve termal analizler ile karakterize edilmiştir. Reaksiyonun çalışma parametreleri de hidrotermal koşullarda optimize edilmiştir. Optimum koşullarda Kongo kırmızısı için adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Sonuçlar, nanopartikül sentezi için kabuk ekstraktlarının kullanımının uygunluğunu ve atık sudan Kongo kırmızısı adsorpsiyonu için sentezlenen partiküllerin mevcudiyetini göstermiştir. Bu sayede doğal meyve kabuklarından herhangi bir işlem ve yüksek enerji sarfiyatı gerektirmeyen, çevre dostu bir üretimin varlığı doğrultusunda literatüre katkı sağlanacaktır.

# KAYNAKÇA


[1] Sadhasivam S., Vinayagam V., Balasubramaniyan M., (2020), Recent advancement in biogenic synthesis of iron nanoparticles, Journal of Molecular Structure, 1217 , 128372.

[2] Rong K., Wang J., Zhang Z., Zhang J., (2020),Green synthesis of iron nanoparticles using Korla fragrant pear peel extracts for the removal of aqueous Cr(VI), Ecological Engineering, 149, 105793.

[3] Kumar B., Smita K., Galeas S., Sharma, V., Guerrero V., H., Debut A., Cumbal L., (2020), Characterization and application of biosynthesized iron oxide nanoparticles using Citrus paradisi peel: A Sustainable Approach, Journal Pre-proofs, 108116.

[4] Desalegn B., Megharaj M., Chen Z., Naidu R., (2019), Green synthesis of zero valent iron nanoparticle using mango peel extractand surface characterization using XPS and GC-MS, Heliyon, 5 , e01750.

[5] Wei Y., Fang Z., Zheng L., Tan L., Tsang E., P., (2016), Green synthesis of Fe nanoparticles using Citrus maxima peels aqueous extracts, Materials Letters, 185, 384–386.

[6] Yusefi M., Shameli K., Ali R., A., Pang S., W., Teow S. Y., (2019), Evaluating Anticancer Activity of Plant-Mediated Synthesized Iron Oxide Nanoparticles Using Punica Granatum Fruit Peel Extract, Journal of Molecular Structure, 127539.

[7] Kaviya S., Santhanalakshmi J., Viswanathan B., (2011), Green Synthesis of AgNPs Using Polyalthia longifolia Leaf Extract along with D-Sorbitol: Study of AntibacterialActivity, Journal of Nanotechnology, http://dx.doi.org/10.1155/2011/152970.

[8] Devatha C. P., Thalla A. K., Katte S. Y., (2016), Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water, Journal of Cleaner Production, 10.1016/j.jclepro.2016.09.019.

[9] Kirdat P. N., Dandge P. B., Hagwane R. M., Nikam A. S., Mahadik S. P., Jirange S. T., (2021), Synthesis and characterization of ginger (Z. officinale) extract mediated iron oxide nanoparticles and its antibacterial activity, Materials Today: Proceedings, 43 , 2826–2831.

[10] Demirezen D. A., Yıldız Y. Ş., Yılmaz Ş., Yılmaz D. D.,( 2018), Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using Ficus carica (common fig) dried fruit extract, Journal of Bioscience and Bioengineering, https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.024.

[11] Jegadeesan G. B., Srimathi K., Srinivas N. S., Manishkanna S., Vignesh D., (2019), Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Terminalia bellirica and Moringa oleifera fruit and leaf extracts: Antioxidant, antibacterial and thermoacoustic properties , Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 21 , 101354.

[12] Ehrampoush, M. H., Miria, M., Salmani, M. H., & Mahvi, A. H., (2015), Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 13(1), 84. https://doi.org/10.1186/s40201-015-0237-4.

[13] H. You, S. Yang, B. Ding, H. Yang, (2013), Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications, Chem. Soc. Rev. 42 (7) ,2880–2904.

[14] Mondal P., Anweshan A., Purkait M. K.., (2020), Green synthesis and environmental application of Iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review, ,DOI:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127509.

[15] Khan İ., Saeed K., Khan I.,(2019), Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, Arabian Journal of Chemistry,12, 908-931.

[16] Sajida M. , Płotka-Wasylka J., (2020), Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences, Microchemical Journal, 154 , 104623.

[17] Sircar A., Rayavaparu K., Bist N., Yadav K., Singh S., (2021), Applications of nanoparticles in enhanced oil recovery, Petroleum Research, https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.08.004.

[18] Asadian E., Ghalkhani M., Shahrokhian S., (2019), Electrochemical sensing based on carbon nanoparticles: a review, Sensors and Actuators B: Chemistry, 293, 183–209, https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.075.

[19] Hong G., Diao S., Antaris A., L., Dai H., (2015), Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy, Chemical Reviews. 115, 10816–10906, https:// doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008.

[20] A.M. Smith, S. Nie, (2010), Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering, Accounts of Chemical Research, 43 190–200, https://doi.org/10.1021/ ar9001069.

[21] Mohapatra S., Ranjan S., Dasgupta N., Kumar R., Thomas S., (2019), Applications of Targeted Nano Drugs and Delivery Systems, Elsevier, https://doi.org/10.1016/C2017-0-00274-4.

[22] Seidi F., Jenjob R., Phakkeeree T., Crespy D., (2018) , Oligosac charides Saccharides, and polysaccharides nanoparticles for biomedical applications, Journal of Controlled Release, 284 188–212, https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.06.026.

[23] Ganesan P., Narayanasamy D., (2017) , Lipid nanoparticles: Different preparation techniques, characterization, hurdles, and strategies for the production of solid lipid nanoparticles and nanostructured lipid carriers for oral drug delivery, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 6 , 37–56, https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.07.002.

[24] Arabi M., Ostovan, A., Ghaedi, M., Purkait, M. K., (2016), Novel strategy for synthesis of magnetic dummy molecularly imprinted nanoparticles based

on functionalized silica as an efficient sorbent for the determination of acrylamide in potato chips: optimization by experimental design methodology, Talanta, 154 526-532.

[25]Sharma G., Kumar A., Naushad M., & Kumar A., (2018), Photoremediation of toxic dye from aqueous environment using monometallic and bimetallic quantum dots based nanocomposites, Journal of Cleaner Production, 172, 2919–2930. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.122

[26] Bolade O. P., Williams A. B., Benson N. U., (2019), Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: A review, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279.

[27] Kharisov B.I., Rasika Dias H.V., Kharissova O.V., Manue lJime´nez-Pe´rez V., Olvera Pe´rez B., Mun˜oz Flores B.,(2012), Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, andenvironmental applications, RSC Adv. 2 9325–9358,https://doi.org/10.1039/c2ra20812a.

[28] Bahadar M.M.S., Jamal A., Faisal M.A.M.,( 2011), Iron oxidenanoparticles, Nanomaterials ,https://doi.org/10.5772/27698.

[29] Chaturvedi V.K., Kushwaha A., Maurya S., Tabassum N., Chaurasia H., Singh M.P. ,(2020), Wastewater Treatment Through Nanotechnology: Role And Prospects, Restoration of Wetland Ecosystem: A Trajectory Towards a Sustainable Environment, 227–247.10.1007/978-981-13-7665-8_14.

[30] Maiti D., Sujatha Devi P., (2015), Selective formation of iron oxideand oxyhydroxide nanoparticles at room temperature: Critical role of concentration of ferric nitrate, Materials of Chemistry and Physcis . 154 144–151,https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.057.

[31]Liu A., Liu J., Pan B., Zhang W.X., (2014), Formation of lepidocrocite(c-FeOOH) from oxidation of nanoscale zero-valent iron(nZVI) in oxygenated

water, Royal Society of Chemistry, 4 57377–57382,https://doi.org/10.1039/c4ra08988j.

[32]Zargoosh K. , Abedini H., Abdolmaleki A., Molavian M.R. (2013) , Effective removal of heavy metal ions from industrial wastes using thiosalicylhydrazide modified magnetic nanoparticles, Industrial and Engineering Chemistry Research, 52 14944–14954, https://doi.org/10.1021/ie401971w.

[33]Ramimoghadam D., Bagheri S., Hamid S., B., A.,(2014), Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 368, 207–229.

[34] Mukherjee P., Ahmad A., Mandal D., Senapati S., Sainkar S.R., Khan M.I., Parishcha R., Ajaykumar P.V., Alam M., Kumar R., Sastry M.,(2001), Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis, Nano Letters, 1 (10) ,515–519.

[35] Pandey P.A., Bell G.R., Rourke J.P., Sanchez A.M., Elkin M.D., Hickey B.J., Wilson N.R.,(2011), Physical vapor deposition of metal nanoparticles on chemically modified graphene: observations on metal–grapheme interactions, Small 7 (22) 3202–3210.

[36] Park J.S., Chung W.H., Kim H.S., Kim Y.B., (2017) ,Rapid fabrication of chemical-solution deposited La 0.6 Sr 0.4 CoO 3-δ thin films via flashlight sintering, Journal of Alloys and Compounds, 696 , 102–108.

[37] Manawi Y., Ihsanullah A.S., Al-Ansari T., Atieh M., Manawi Y.M., (2018) ,A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method, Materials (Basel) 11 , 822, https://doi.org/10.3390/ma11050822.

[38] Xu J., Yang H., Fu W., Du K., Sui Y., Chen J., (2007), Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method, Journal

of Magnetism and Magnetic Materials, 309,307–311, https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2006.07.037.

[39] Gu F., Wang S.F., Lü M.K., Zhou G.J., Xu D., Yuan D.R.,(2004), Photoluminescence properties of SnO 2 nanoparticles synthesized by Sol−Gel method, Journal of Physics and Chemistry, B. 108 , 8119–8123, https://doi.org/10.1021/jp036741e.

[40] Rajput N. (2015), Methods of preparation of nanoparticles-A review, International Journal of Advances in Engineering & Technology, 7 (6) 1806.

[41] Cushing B. L., Kolesni V. L., Connor C.J, (2004) , Recent advance in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles, Chemistry Reviews, 104 (9) 3893–3946.

[42] Guzman M.G., Dille J., Godet S., (2009), Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity, International Journal of Chemistry and Biomoleculer Engineering . 2 (3) 104–111.

[43]Chattopadhyay D.P., Patel B.H., (2014), Nano metal particles: synthesis, characterization and application to textiles, Manufacturing Nanostructures.

[44] Zhang Q.L., Yang Z.M., Ding B.J., Lan X.Z., Guo Y.J., (2010), Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 20, s240–s244.

[45]Tavakoli A., Sohrabi M., Kargari A.,(2007), A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds, Chemical Papers, 61 (3) 151–170.

[46] Hayashi H., Hakuta Y.(2010), Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles insupercritical water, Materials 3 (7) (3794–3817.

[47] Takami S., Sato T., Mousavand T., Ohara S., Umetsu M., Adschiri, T.,(2007), Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles, Material Letters, 61 (26) 4769–4772.

[48] Ge S., Shi X., Sun K., Li C., Uher C., Baker Jr. J.R., Banaszak Holl M.M., Orr B.G.,(2009) Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magneticproperties, Journal of Physics and Chemistry, C 113 (31) 13593–13599.

[49] O' Donoghue M., A Guide to Man-Made Gemstones, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.

[50] Swihart M.T., (2003), Vapor-phase synthesis of nanoparticles, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 8 (1) 127–133.

[51] Veintemillas-Verdaguer S., Morales M.P., Serna C.J., (1998), Continuous production ofγ-Fe 2 O 3 ultrafine powders by laser pyrolysis, Material Letters, 35 (3–4) 227–231.

[52] Ling D., Hyeon T., (2013), Chemical design of biocompatible iron oxide nanoparticles formedical applications, Small 9 (9-10) 1450–1466.

[53] Mascolo M., Pei Y., Ring T., (2013) , Room temperature Co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases, Materials (Basel) 6 5549–5567, https://doi.org/10.3390/ma6125549.

[54] Petcharoen K., Sirivat A., (2012) , Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method, Materials Science and Engineering: B, 177, 421–427, https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2012.01.003.

[55] Manikandan A., Vijaya J.J., Kennedy L.J.,(2013), Structural, optical and magneticproperties of porousα-Fe2O3 nanostructures prepared by rapid combustionmethod Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 13 (4) 2986–2992.

[56] Ali A., Zafar H., Zia M., Ul Haq I., Phull A.R., Ali J.S., Hussain A., (2016), Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles,Nanotechnology Science and Applications, 9 , 49–67.

[57] Khalil M.I., (2015), Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron (III) salts as precursors, Arabian Journal of Chemistry, 8 (2) 279–284.

[58] Ahn T., Kim J.H., Yang H.M., Lee J.W., Kim J.D., (2012), Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method, Journal of Physics and Chemistry, C 116 (10) 6069–6076.

[59] Antony V. Samrot, Chamarthy Sai Sahithya,Jenifer Selvarani A ,Sajna Keeyari Purayil, Paulraj Ponnaiah, (2021), A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles, Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 4,100042.

[60] Hufschmid R., Arami H., Ferguson R.M., Gonzales M., Teeman E., Brush L.N., Browning N.D., Krishnan K.M., (2015), Synthesis of phase-pure and monodisperse ironoxide nanoparticles by thermal decomposition, Nanoscale 7 (25) 11142–11154.

[61] Santra S., Tapec R., Theodoropoulou N., Dobson J., Hebard A., Tan W., (2001) Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion:the effect of nonionic surfactants, Langmuir 17 (10) 2900–2906.

[62] Fahmy H. M., Mohamed F. M., Marzouq M.H., Mustafa A. B. E. D., Alsoudi A. M., Ali O.A., Mohamed M.A. , Mahmoud F. A., (2018), Review of Green Methods of Iron Nanoparticles Synthesis and Applications, Bionanoscience, 8 491–503. https://doi.org/10.1007/s12668-018-0516-5.

[63] Shah S.N., Steinmetz N.F., Aljabali A.A.A., Lomonossoff G.P., Evans D.J., (2009), Environmentally benign synthesis of virus-templated, monodisperse, iron-platinum nanoparticles, Dalton Transactions, 8479–8480. https://doi.org/10.1039/b906847c.

[64] Ebrahiminezhad A., Taghizadeh S., Ghasemi Y., Berenjian A., (2018), Green synthesized nanoclusters of ultra-small zero valent iron nanoparticles

as a novel dye removing material, Science of the Total Environmental, 621 1527–1532. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.076.

[65] Gopal G., Sankar H., Natarajan C., Mukherjee A.,(2020), Tetracycline removal using green synthesized bimetallic nZVI-Cu and bentonite supported green nZVI-Cu nanocomposite: A comparative study, Journal of Environmental Management, 254, 109812. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109812.

[66] 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 J Microbiol Biotechno, 32 , https://doi.org/10.1007/s11274-016-2044- 1.

[67] Nazri M. K H. M. , Sapawe N., (2020), A short review on green synthesis of iron metal nanoparticles via plants extracts, Materials Today: Proceedings 31, A48-A53.

[68] Stefaniuk M., Oleszczuk P.,. Ok Y.S.,(2016), Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, Chemical Engineering Journal, 287, 618–632. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.046.

[69] Karnani R.L., Chowdhary A., (2013), Biosynthesis of silver nanoparticle by eco-friendly method, Indian Journal of nanoscience 1 (1) 25–31.

[70]Pantidos N., Horsfall L.E., (2014), Biological synthesis of metallic nanoparticles by bacteria, fungi and plants, Journal of Nanomedicine and Nanotechnology, 5 (5) 1.

[71] Deplanche K., Caldelari I., Mikheenko I.P., Sargent F., Macaskie L.E., (2010), Involvement of hydrogenases in the formation of highly catalytic Pd (0) nanoparticles by bioreduction of Pd (II) using Escherichia coli mutant strains, Microbiology 156 (9) 2630–2640.

[72] Yong P., Rowson N.A., Farr J.P., Harris I.R., Macaskie L.E.,(2002), Bioreduction and biocrystallization of palladium by Desulfovibrio

desulfuricans NCIMB 8307, Biotechnology and Bioengineerin,. 80 (4) 369–379.

[73] Meyers M. A., Mishra A., Benson D.J., (2006), Mechanical properties of nanocrystalline materials, Progress in Materials Science, 51 (4) 427–556.

[74] Nadagouda M. N., Speth T.F, Varma R. S.,(2011), Microwave-assisted green synthesis of silver nanostructures, Accounts of Chemistry Research, 44 (7) 469–478.

[75] Ullah M., Ali M., Hamid S. B.,(2014), Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure-a review, Rev. Adv. Mater. Sci. 37.

[76]Thamizharasan S., Saravanan N. A.,(2017), Nanosization of drug biomaterials and its solubility enhancement by high energy ball milling, J. Nanoscience and Technology, 237–239.

[77] Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A.,(2004), Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment, Appl. Phys. Mater. Sci. Process 79 (4) 1127–1132.

[78] Kruis F.E., Fissan H., Peled A., (1998), Synthesis of nanoparticles in then gas phase for electronic, optical and magnetic applications - a review, Journal of Aerosol Science, 29 (5) 511–535.

[79] El-Nour K.M., Eftaiha A.A., Al-Warthan A., Ammar R.A.,(2010), Synthesis and applications of silver nanoparticles, Arabian Journal of Chemistry, 3 (3) 135–140.

[80] Ghorbani H.R.,(2014), A review of methods for synthesis of Al nanoparticles, Oriental Journal of Chemistry, 30 (4) 1941–1949.

[81] Corbierre, M.K., Beerens, J., and Lennox, R.B.(2005), Gold nanoparticles generated by electron beam lithography of gold (I)− thiolate thin films, Chemistry of materials, 17(23), 5774-5779.

[82] Tseng A. A., Chen K., Chen C. D., and Ma K. J., (2003), Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development. IEEE Transactions on electronics packaging manufacturing. 26(2), 141-149.

[83] Jia C. J., Sun L. D., Luo F., Han X.D., Heyderman L.J., Yan Z.G., Yan C.H., Zheng K., Zhang Z., Takano M., and Hayashi N., (2008), Large-scale synthesis of singlecrystalline iron oxide magnetic nanorings. Journal of the American Chemical Society. 130(50), 16968-16977.

[84]Manfrinato V.R., Zhang L., Su D., Duan H., Hobbs R.G., Stach E.A., and Berggren K.K., (2013), Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale, Nano letters. 13(4), 1555-1558 .

[85] Oliveira L. C. A. , Rios R.V., Fabris J. D. , Garg V. , Sapag K., Lago R. M., (2002), Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon , 40, 2177–2183.

[86] Satheesh R., Vignesh K., Rajarajan M. , Suganthi A., Sreekantan S., Kang M., Kwak B. S., (2016), Removal of congo red from water using quercetin modified a-Fe2O3 nanoparticles as effective nanoadsorbent, Materials Chemistry and Physics, 180, 53-65.

[87] Bazan-Wozniak, A., Nowicki, P., Pietrzak, R., 2017. The influence of activation procedure on the physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared from pistachio nutshells for removal of NO2/H2S gases and dyes, Journal of Cleaner Production, 152, 211–222. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.114.

[88] Vijayakumar G., Tamilarasan R., Dharmendirakumar M., (2012), Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite, Journal of Materials and Environmental Science, 3 (1) 157-170.

[89] Weir E., Lawlor A., Whelan A., Regan F.,(2008), The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization, Analyst 133 (7) ,835e845.

[90] Eustis S., El-Sayed M.A.,(2006), Why gold nanoparticles are more precious thanpretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement ofthe radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, Chemical Society Reviews, 35 (3) 209e217.

[91] Treguer-Delapierre M., Majimel J., Mornet S., Duguet E., Ravaine S., (2008), Synthesisof non-spherical gold nanoparticles, Gold Bull. 41 (2) 195e207.

[92]Danie S. K. , Vinothini G., Subramanian N., Nehru K., Sivakumar M.,(2013), Biosyn-thesis of Cu, ZVI, and Ag nanoparticles using Dodonaea viscosa extract forantibacterial activity against human pathogens, Journal of Nanoparticle Research, 15, 1319.

[93]Veeramanikandan V., Madhu G.C., Pavithra V., Jaianand K., Balaji P., (2017), Green synthesis, characterization of iron oxide nanoparticles using leucas asperaleaf extract and evaluation of antibacterial and antioxidant studies, International Journal of Agriculture Innovations and Research, 6 ,242e250

[94]Nath D., Manhar A.K., Gupta K., Saikia D., Das S.K., Mandal M.,(2015), Phytosyn-thesized iron nanoparticles: effects on fermentative hydrogen production byEnterobacter cloacae DH-89, Bull. Mater. Sci. 38 (6) 1533e1538.

[95]Link S., El-Sayed M.A., (2000), Shape and size dependence of radiative, non-radiativeand photothermal properties of gold nanocrystals, International Reviews in Physical Chemistry, 19(3) 409e453.

[96]Cornell R.M., Schwertmann U., (2003), The Iron Oxides: Structure, Properties, Re-actions, Occurrences and Uses, John Wiley&Sons.

[97] Pradeep T., (2007), Nano: the Essentials, Tata McGraw-Hill Education.

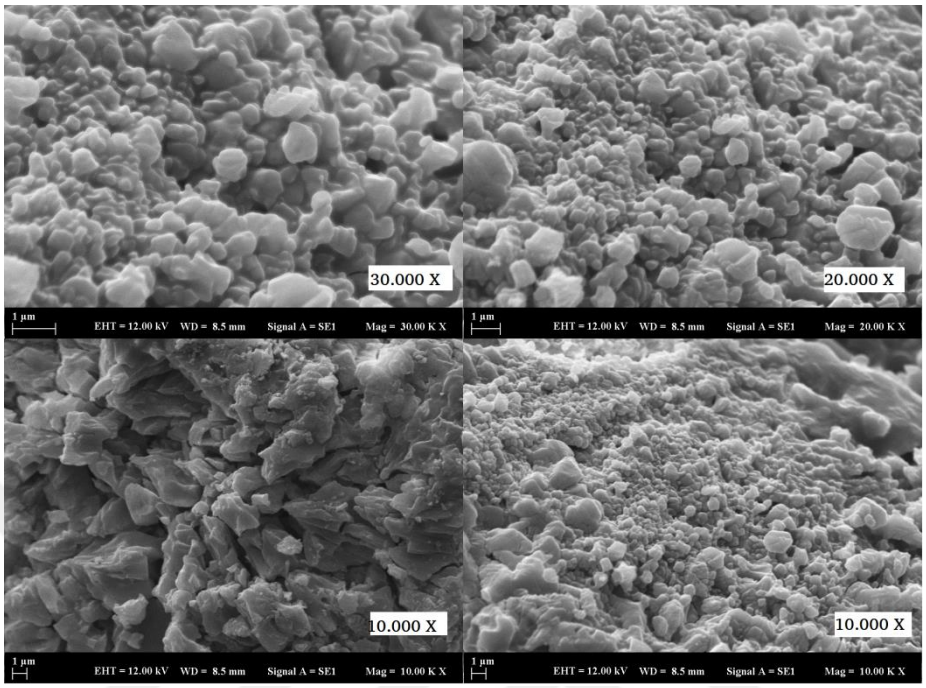
[98] Oskam G., (2006), Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 37 (3) 161e164.

[99] Aydoğan T., Şenberber F., T., Möröydor Derun E., 2021, Effect of lemon peel extract concentration on nano scale Fe/Fe3O4 synthesis, Journal of Polytechnic, https.//doi.org/10.2339/politeknik.988200.

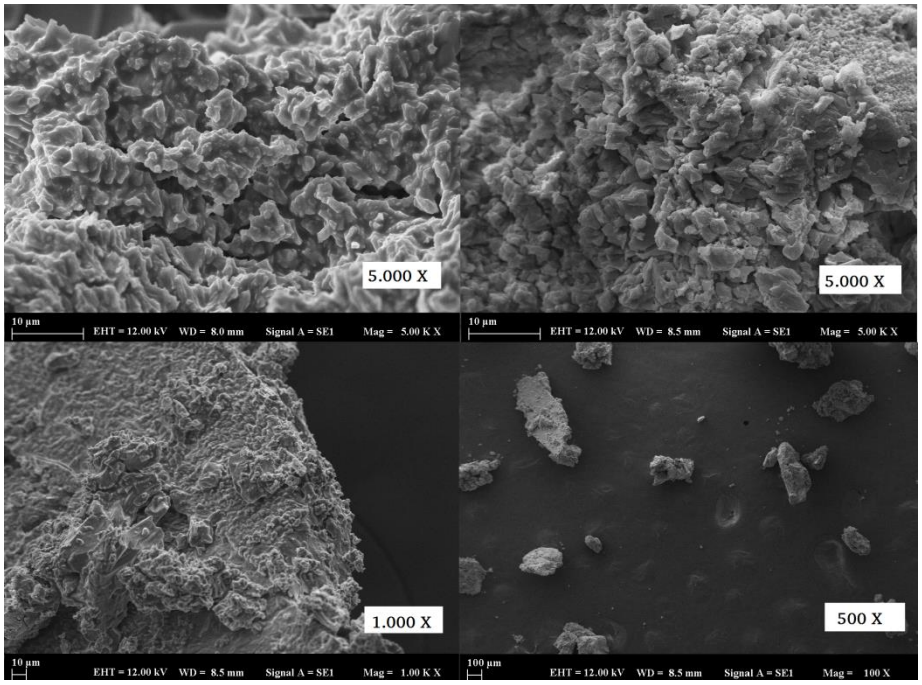
[100]Kumar B., Smita K., Galeas S., Sharma V., Guerrero V., H. , Debut A., Cumbal L.,(2020), Characterization and application of biosynthesized iron oxide nanoparticles using Citrus paradise peel: A sustainable approach, Inorganic Chemistry Communications, 119, 108116.

[101]Bhuiyana Md.S. H. , Miaha M. S., Paula S. C., Aka T.D.,Saha O, Rahaman Md. M, Sharif Md. J. I., Habibaa O., Ashaduzzaman Md., (2020), Green synthesis of iron oxide nanoparticle using Carica papaya leaf extract: application for photocatalytic degradation of remazol yellow RR dye and antibacterial activity, Heliyon ,6, e04603.

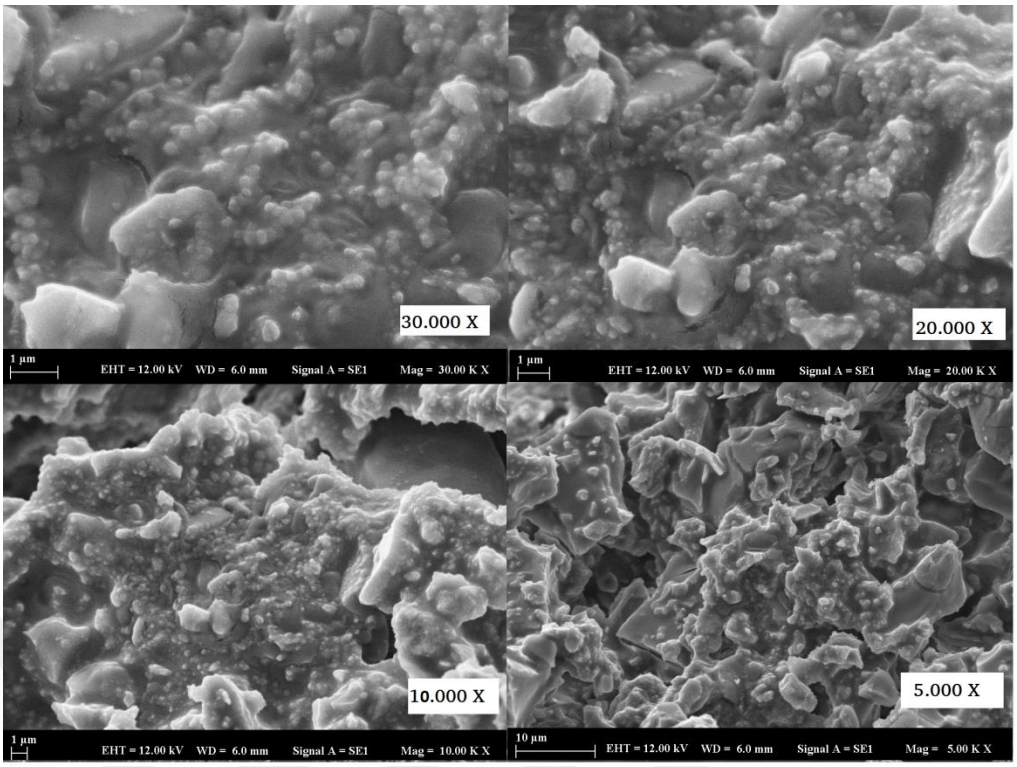
# A. SEM Sonuçları



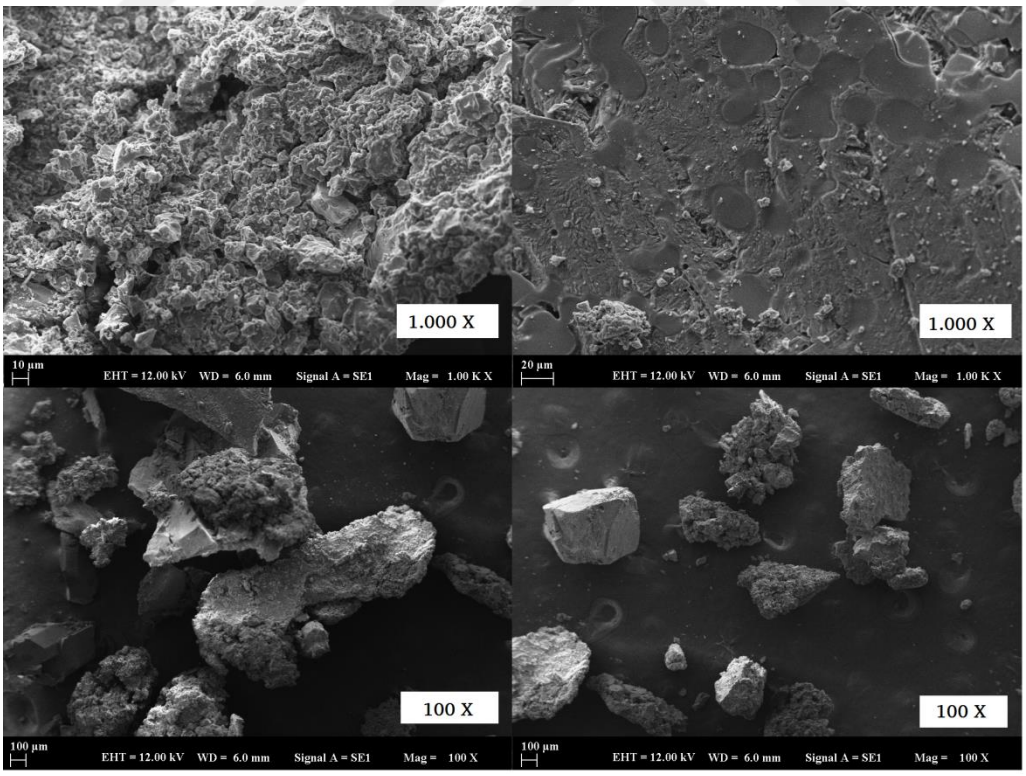

**Şekil A. 1** 2:1 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



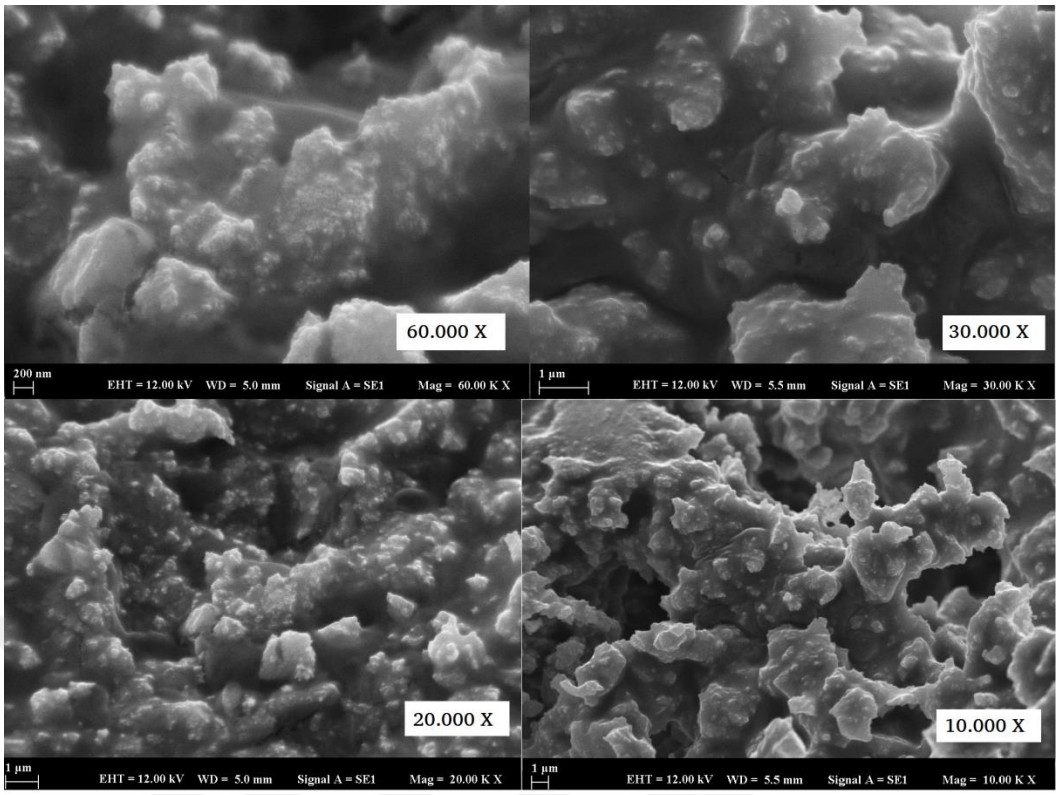

**Şekil A. 2** 2:1 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



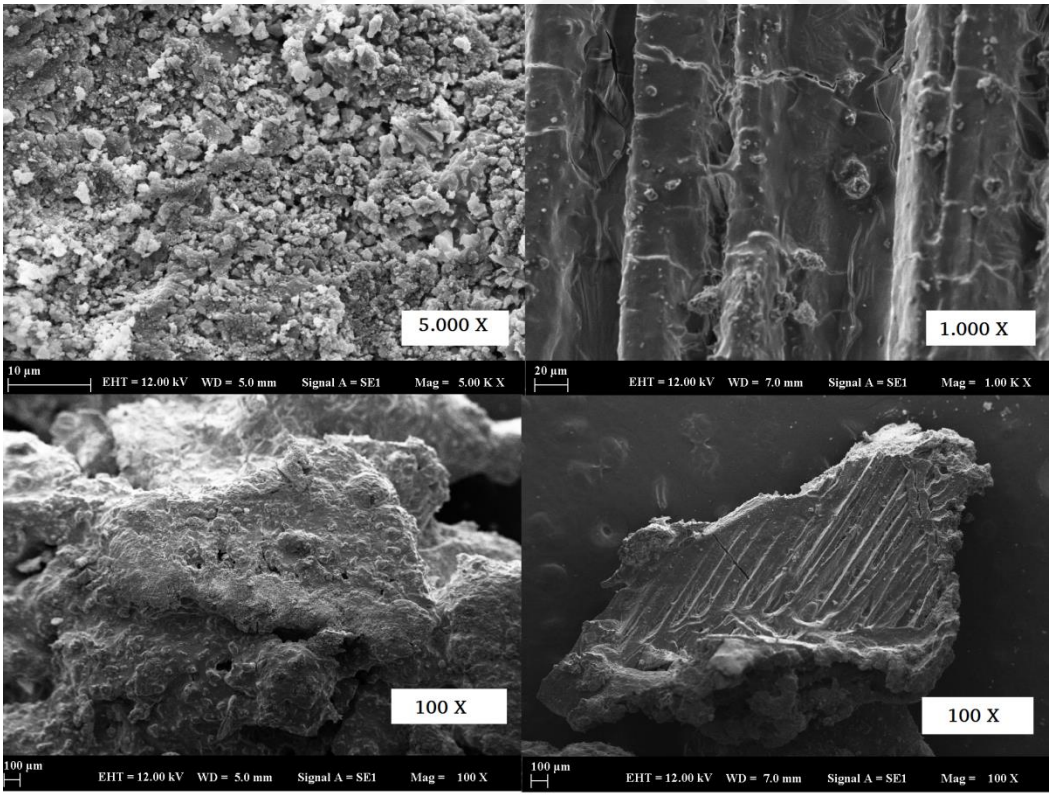

**Şekil A. 3** 3:2 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri



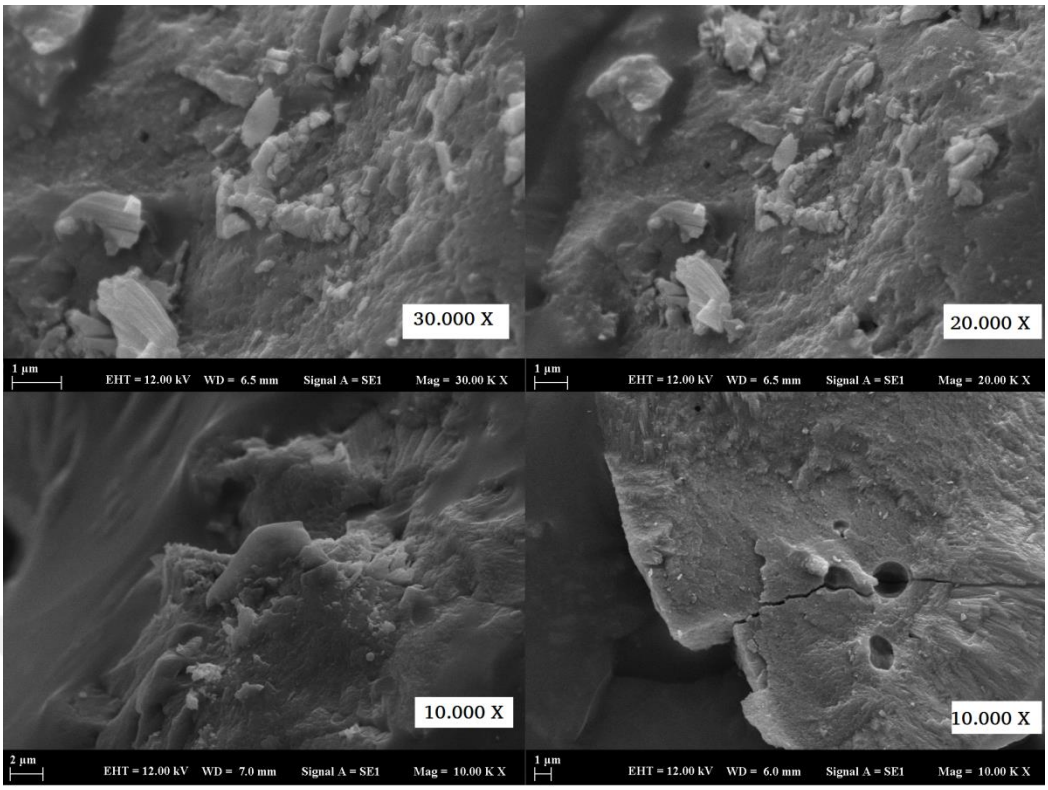

**Şekil A. 4** 3:2 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



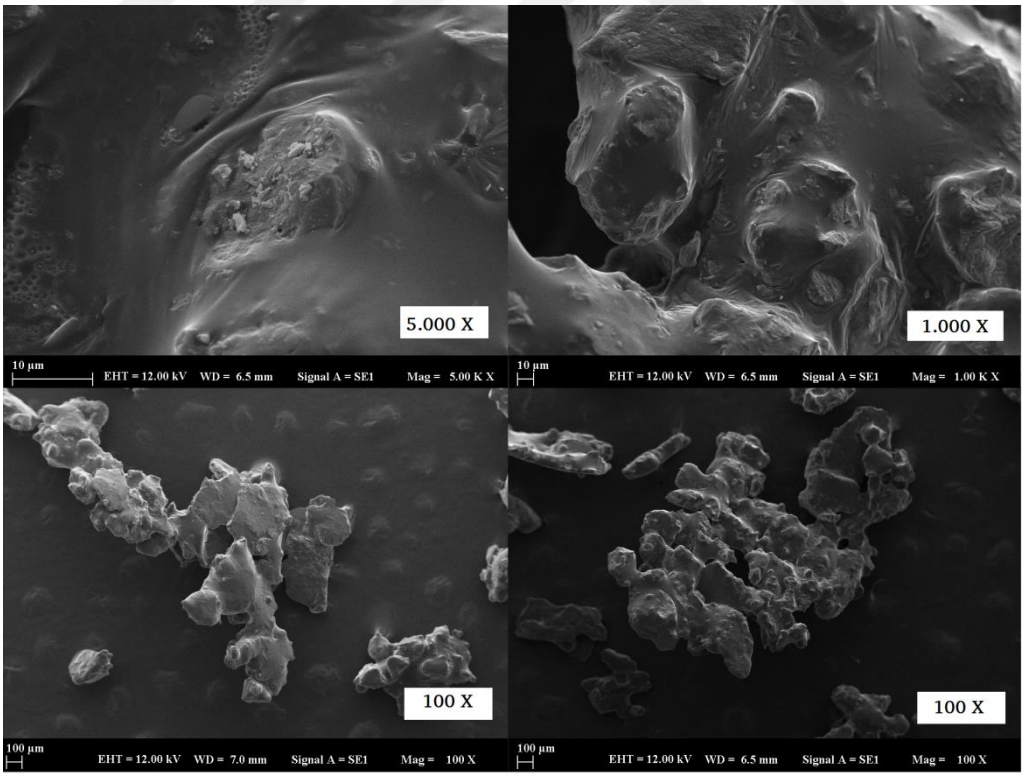

**Şekil A. 5** 1:1 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



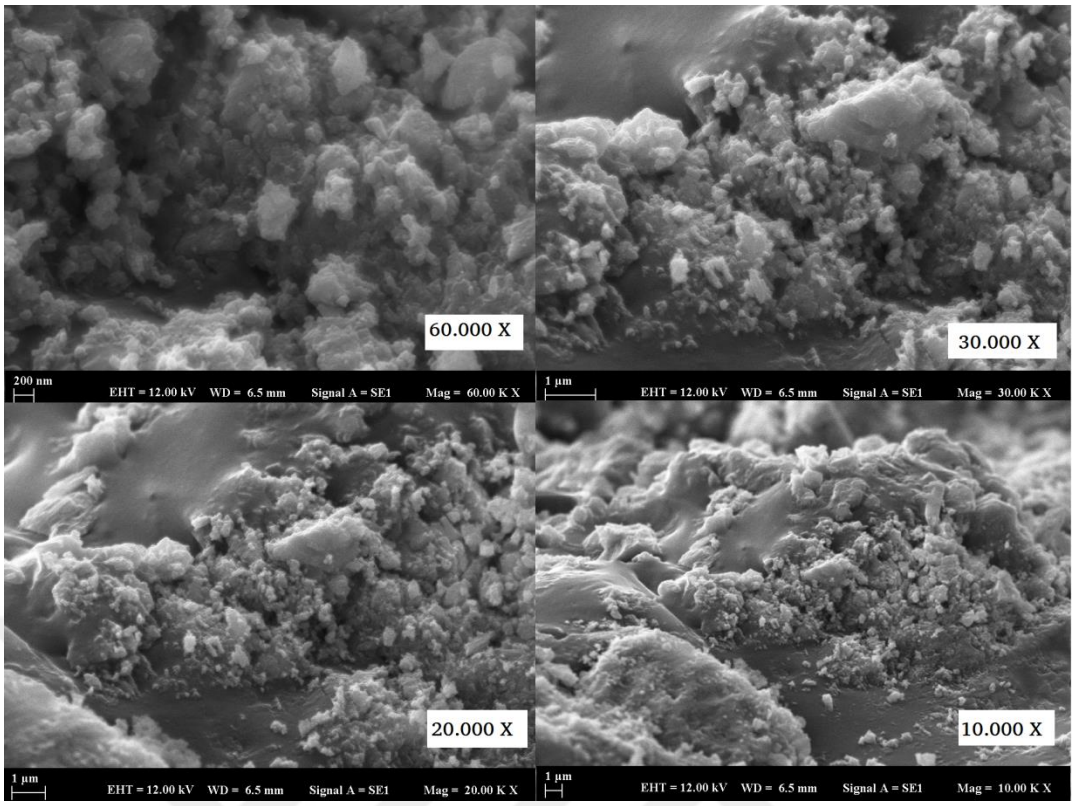

**Şekil A. 6** 1:1 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



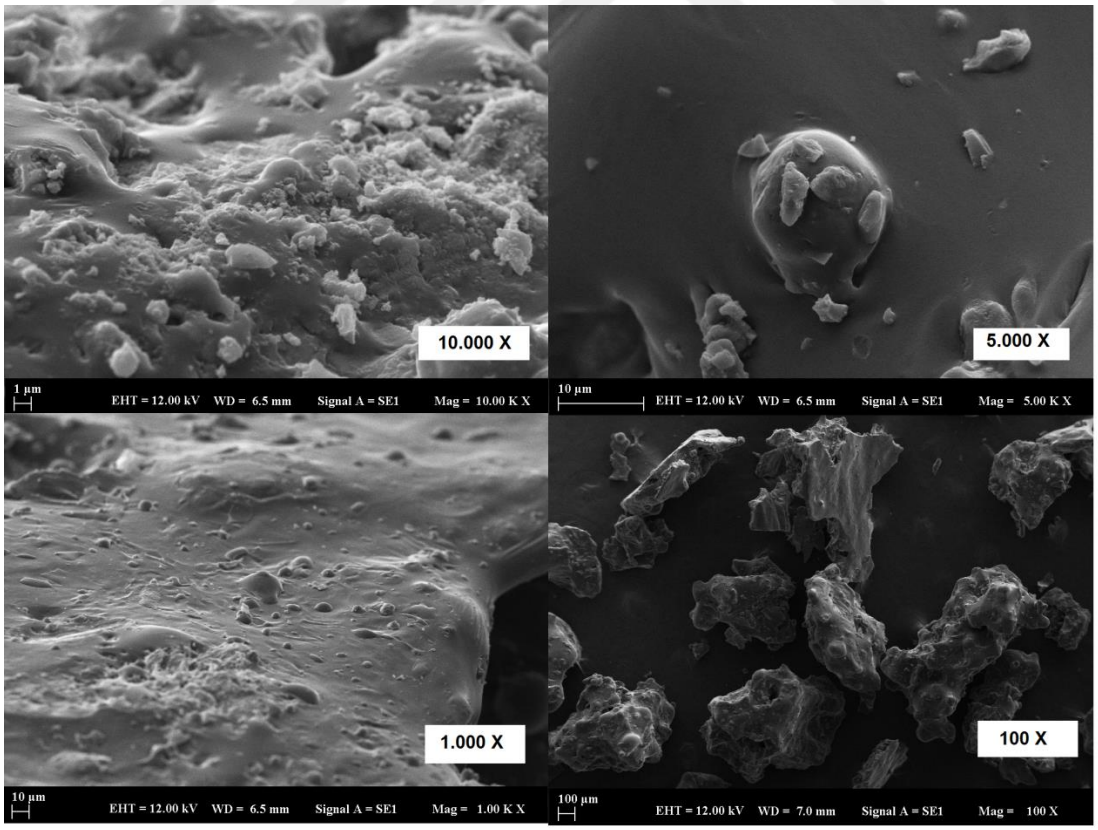

**Şekil A. 7** 1:2 Fe: Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



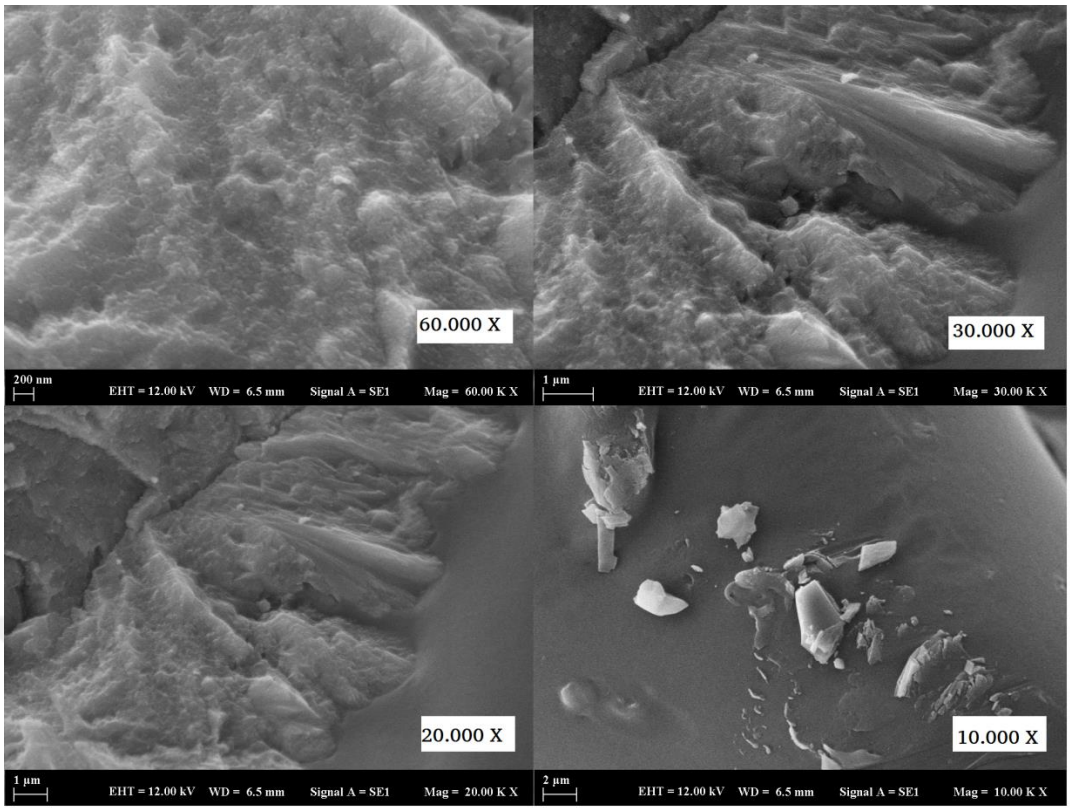

**Şekil A. 8** 1:2 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



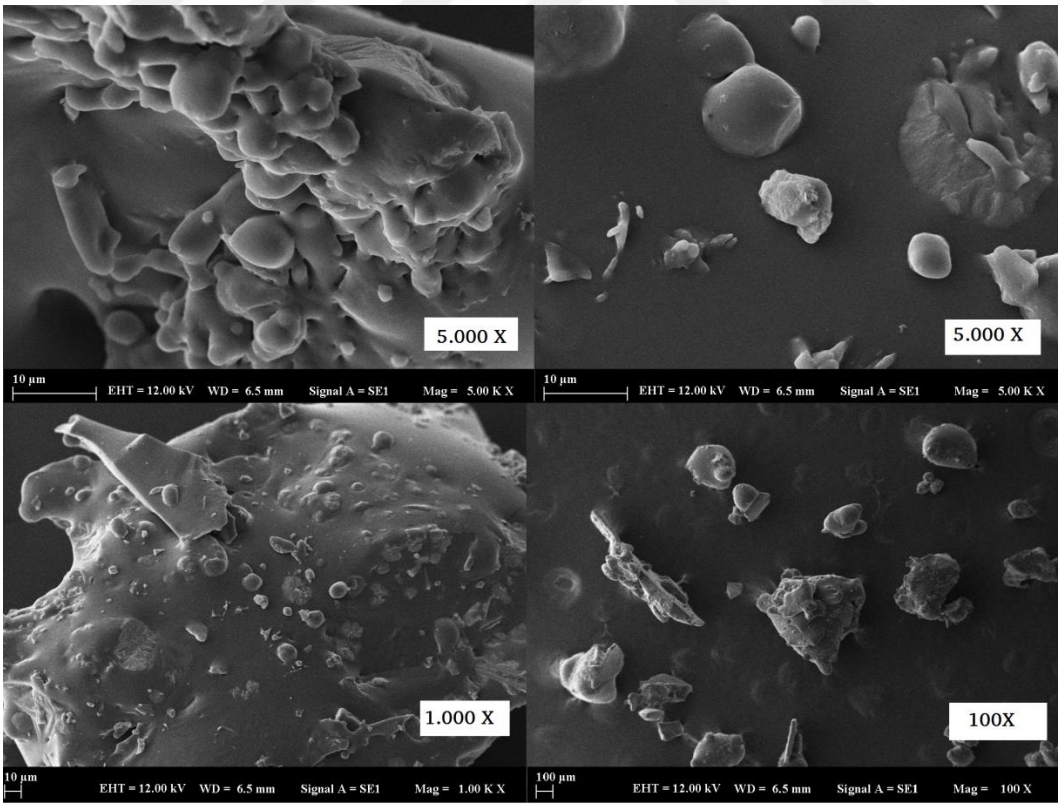

**Şekil A. 9** 1:4 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



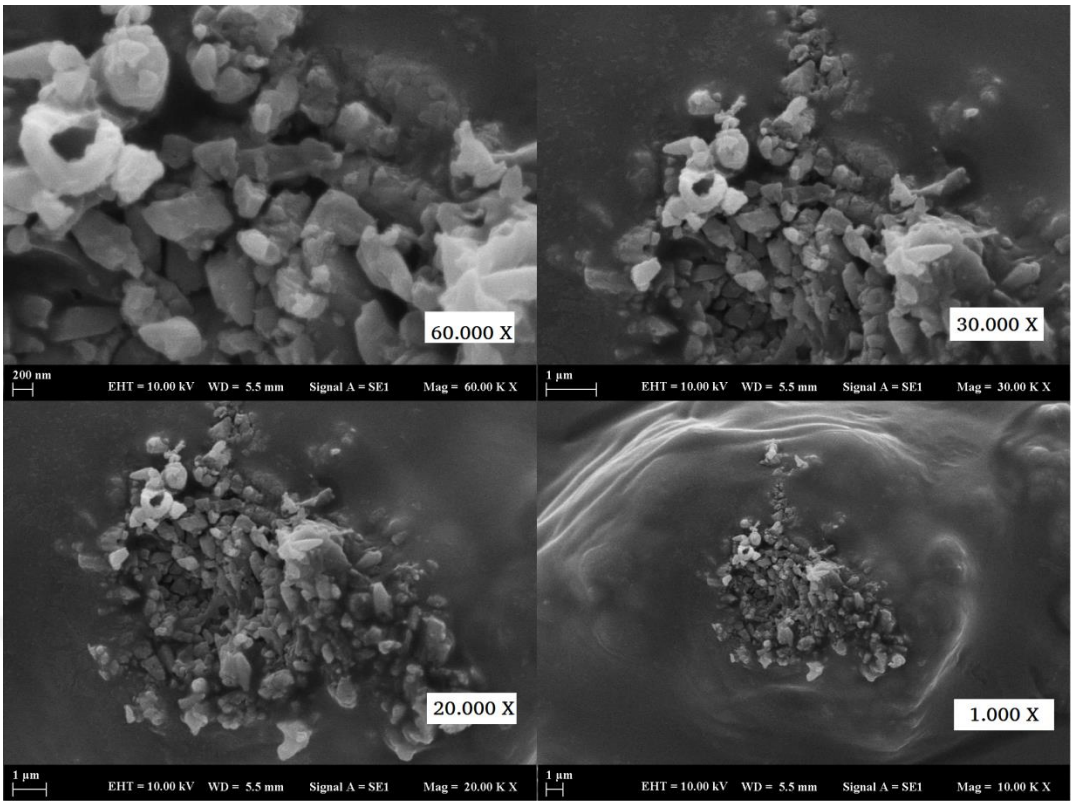

**Şekil A. 10** 1:4 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



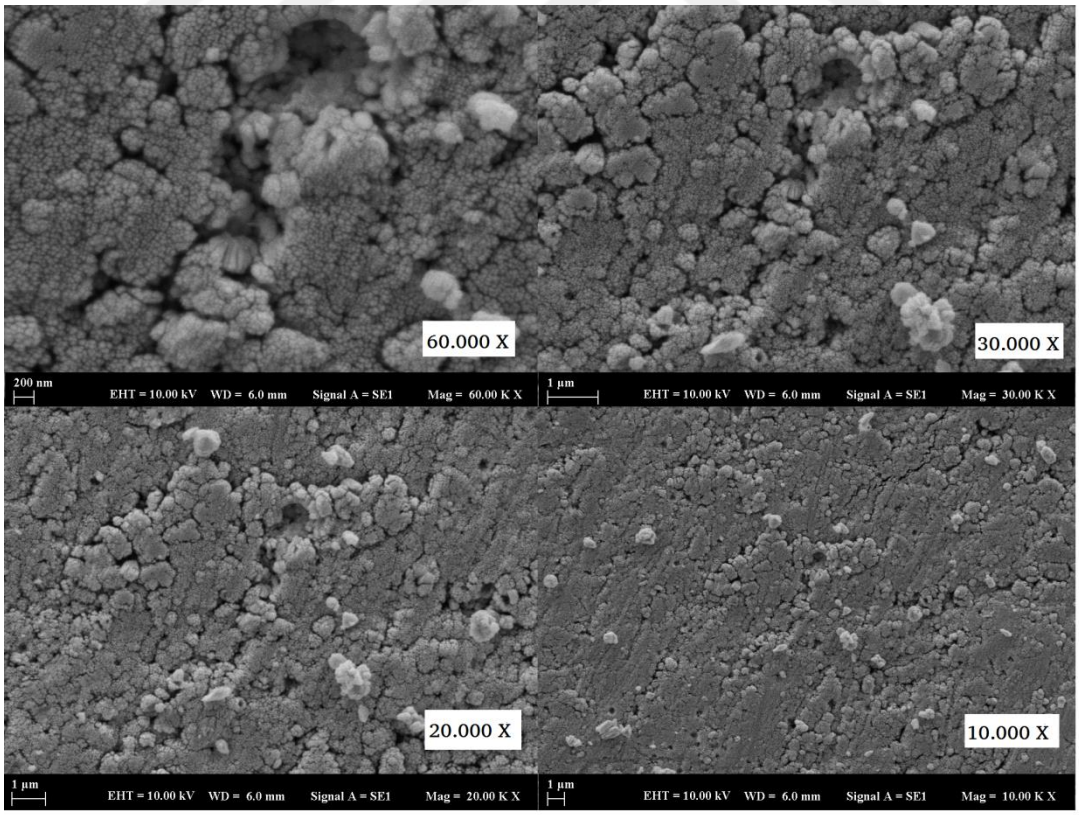

**Şekil A. 11** 1:8 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



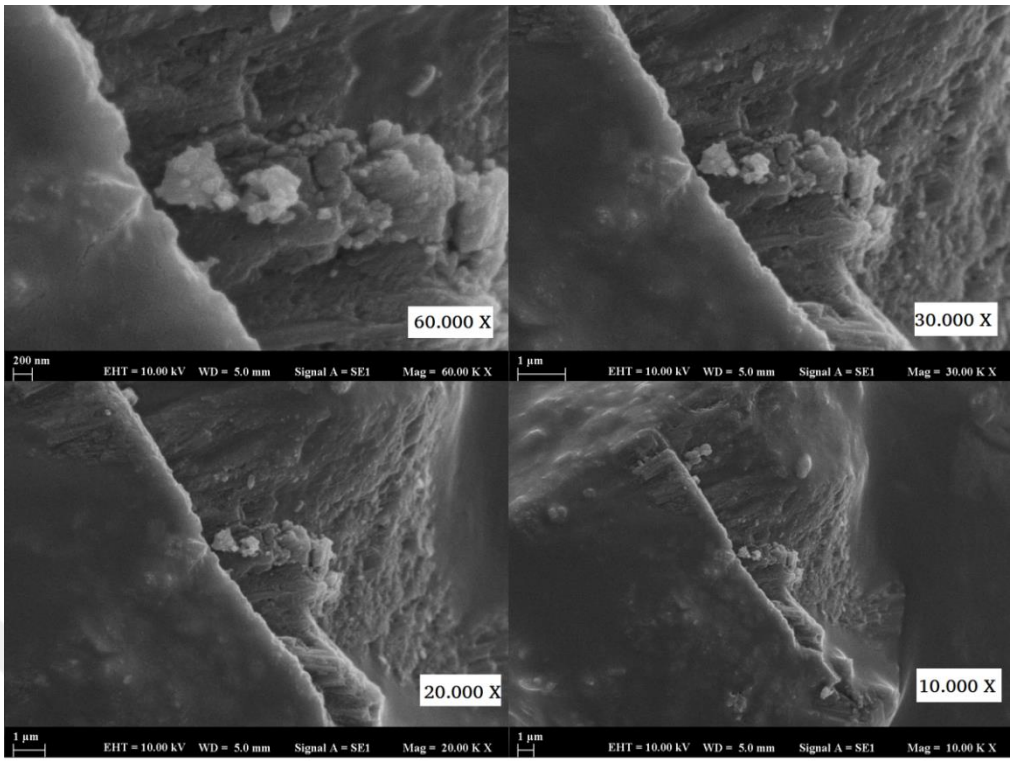

**Şekil A. 12** 1:8 Fe:Ekstrat oranındaki numunenin SEM görüntüleri



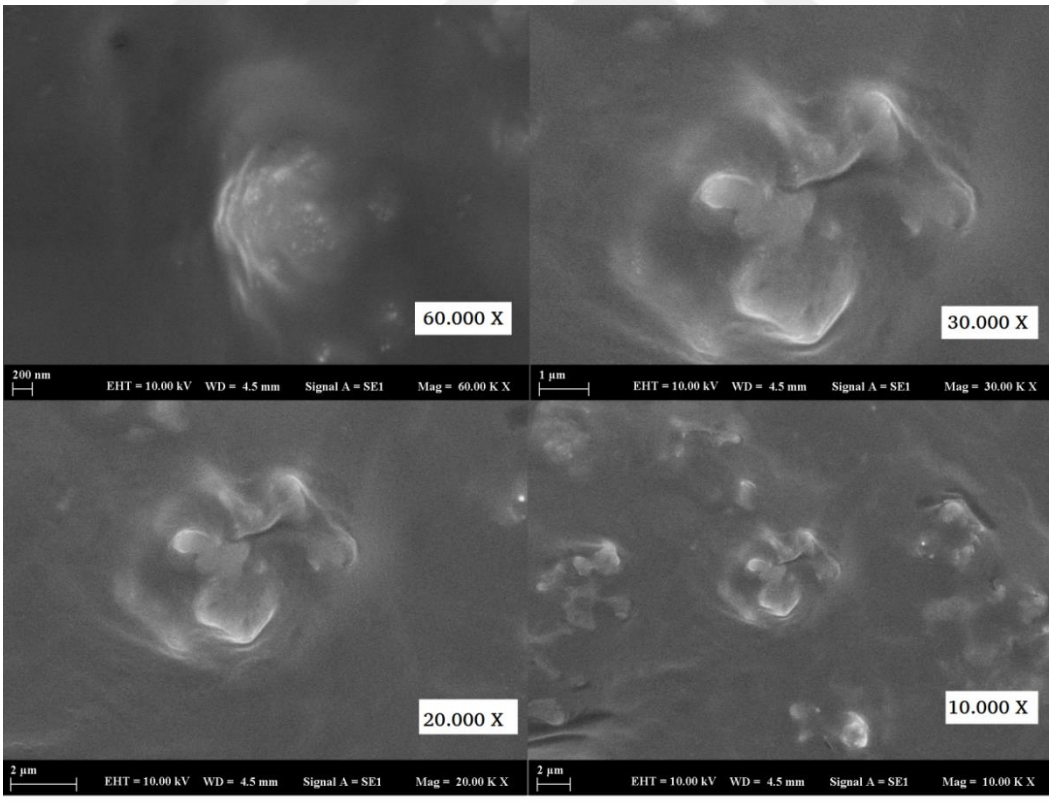

**Şekil A. 13** 25°C reaksiyon sıcaklığında üretilen numunenin SEM görüntüleri



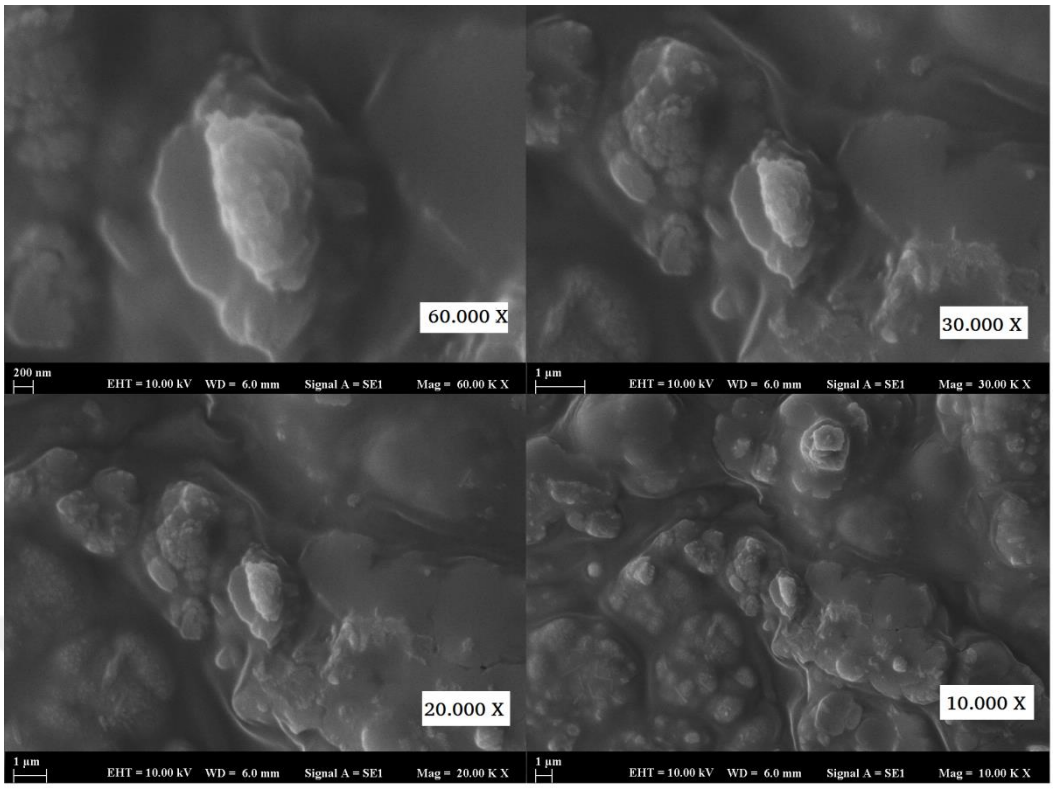

**Şekil A. 14** 40 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen numunenin SEM görüntüleri



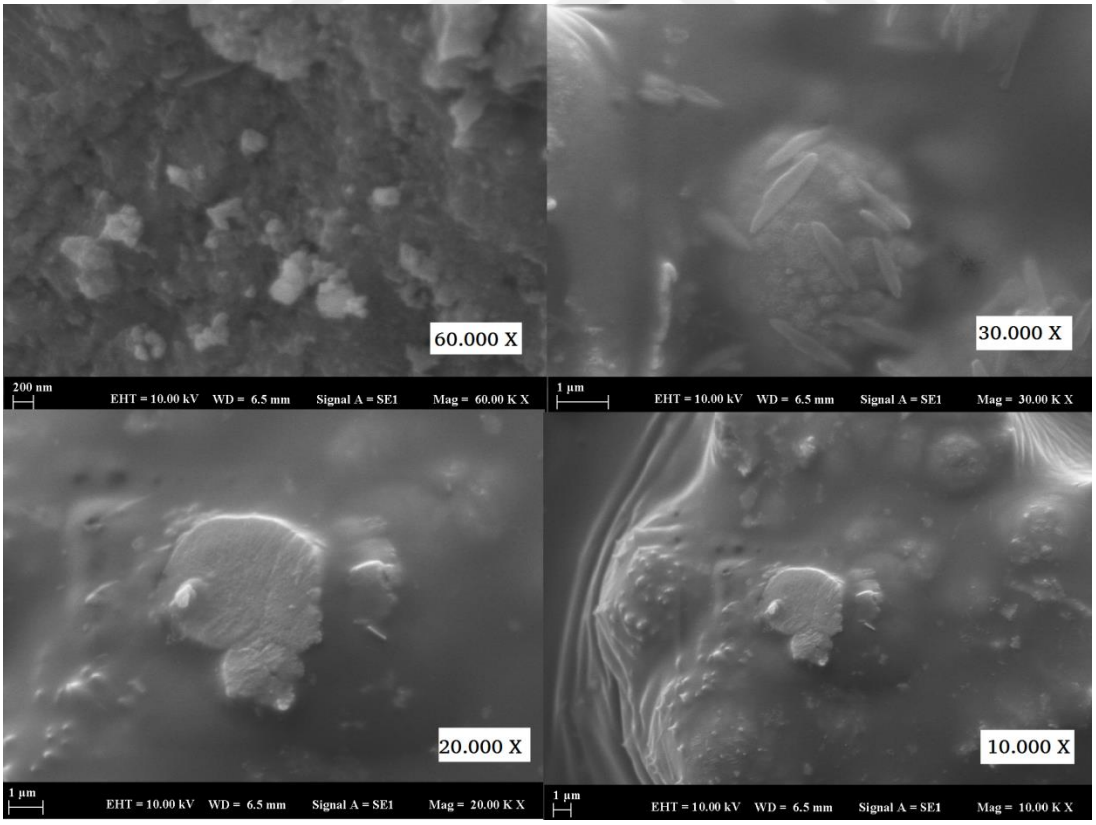

**Şekil A. 15** 60 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen numunenin SEM görüntüleri



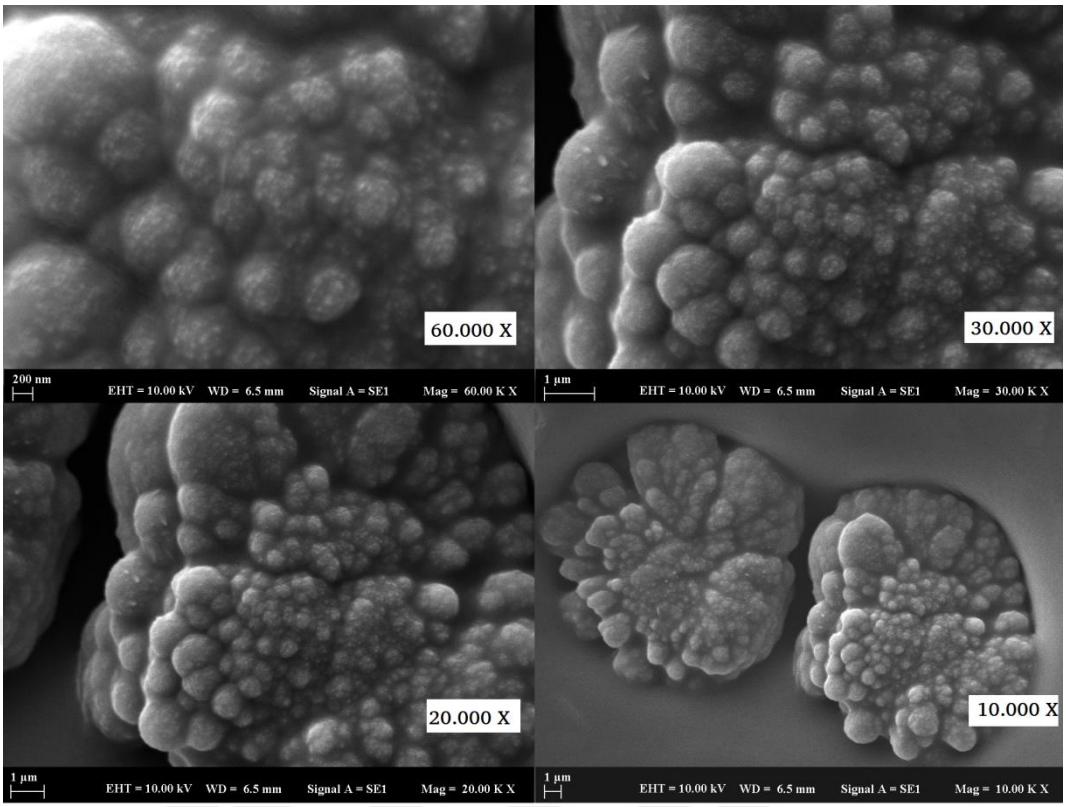

**Şekil A. 16** 80 °C reaksiyon sıcaklığında üretilen numunenin SEM görüntüleri



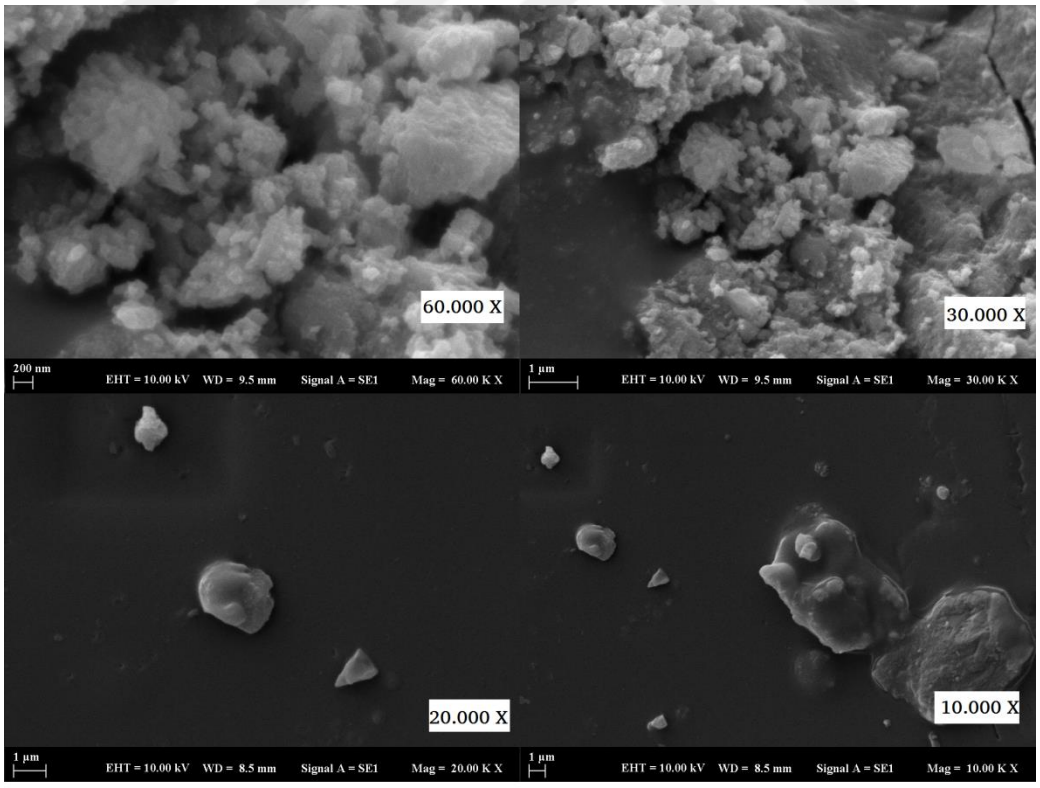

**Şekil A. 17** 2 saat reaksiyon süresi ile üretilen numunenin SEM görüntüleri



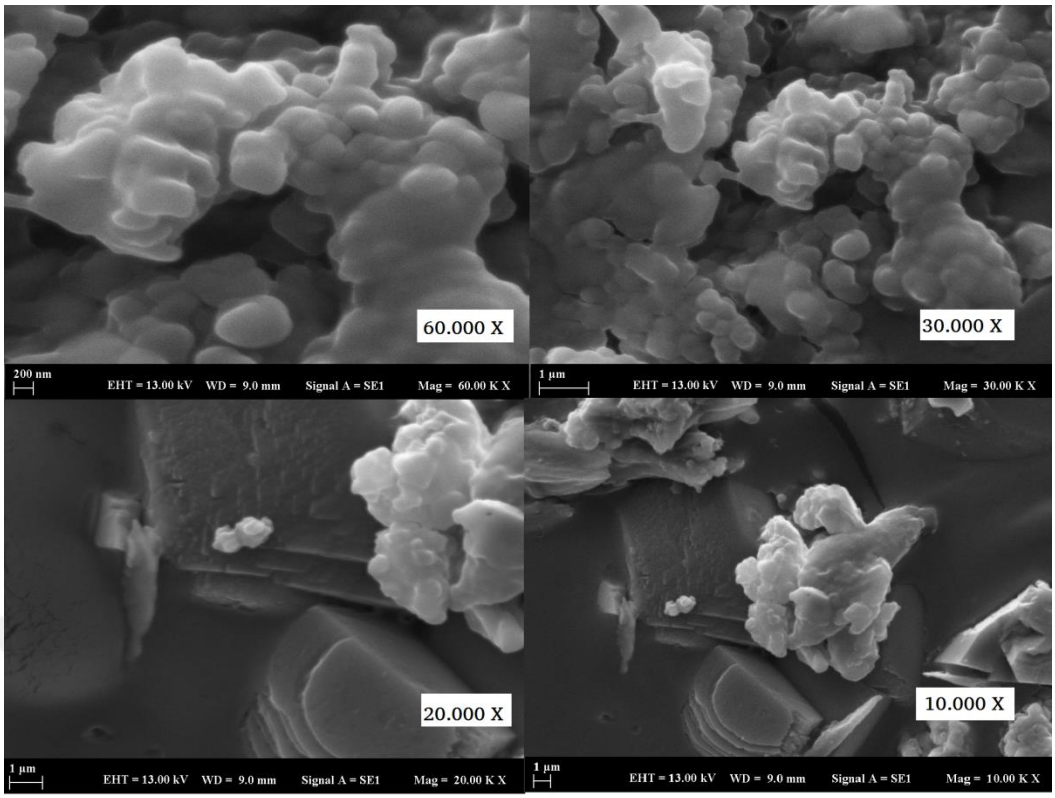

**Şekil A. 18** 4 saat reaksiyon süresi ile üretilen numunenin SEM görüntüleri



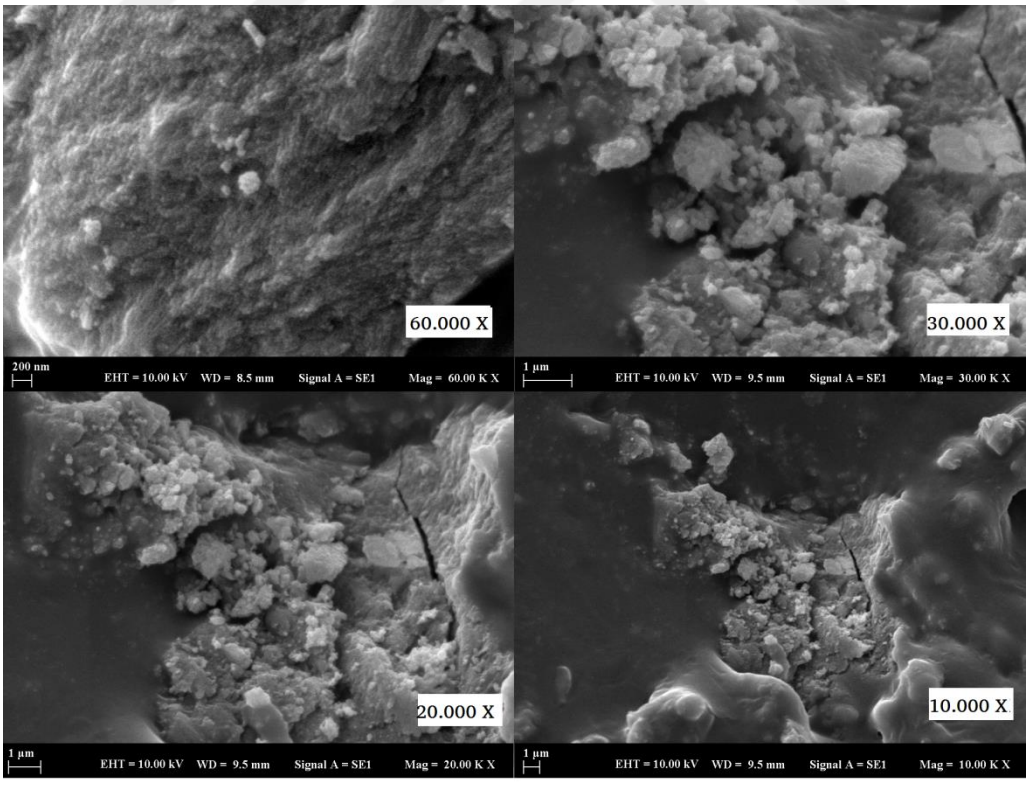

**Şekil A. 19** 6 saat reaksiyon süresi ile üretilen numunenin SEM görüntüleri



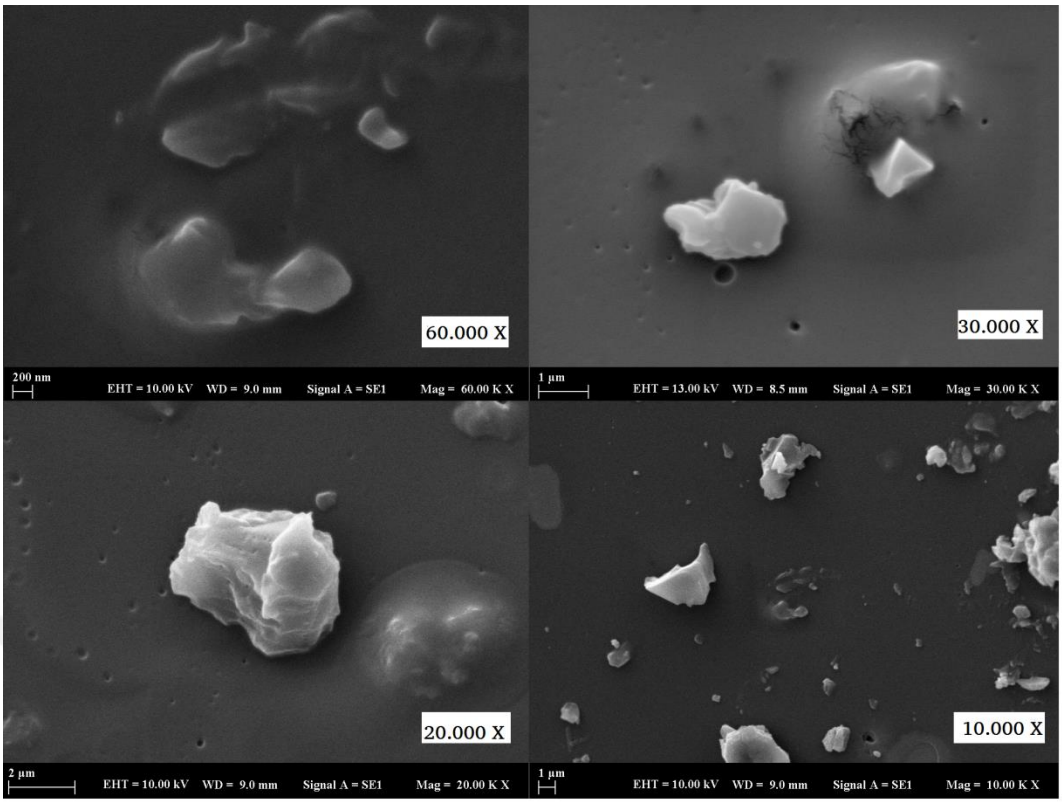

**Şekil A. 20** Etanol-su (%50- %50) SEM görüntüleri



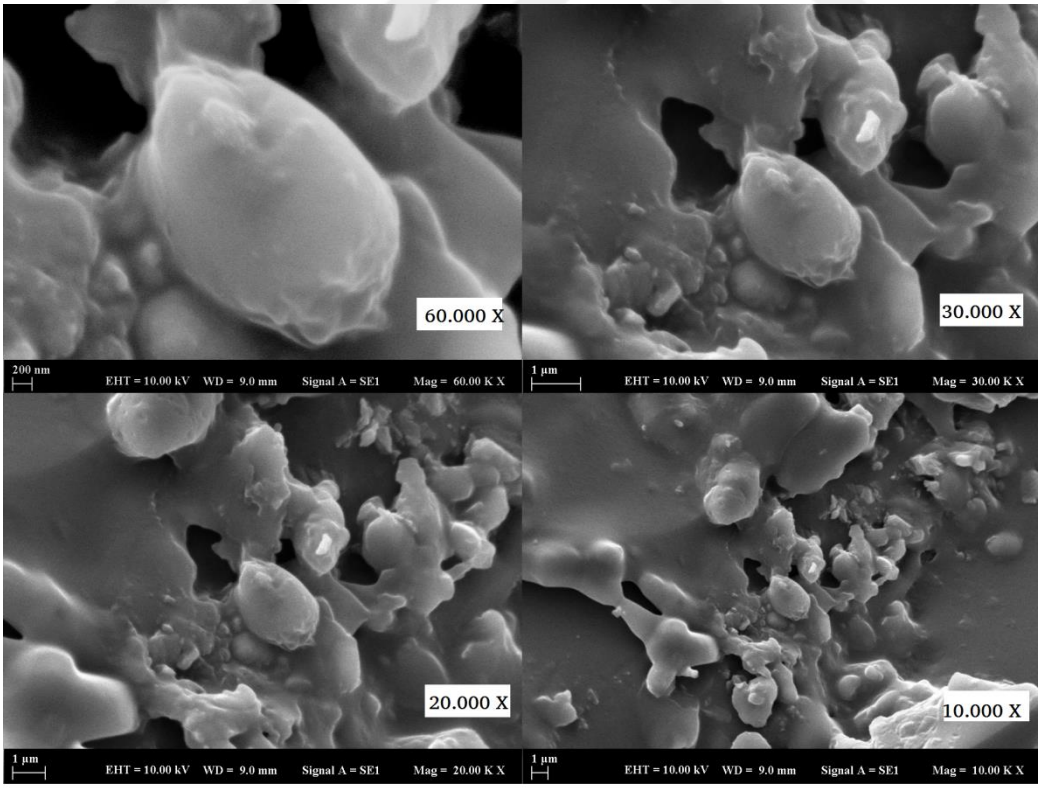

**Şekil A. 21** Etanol SEM görüntüleri



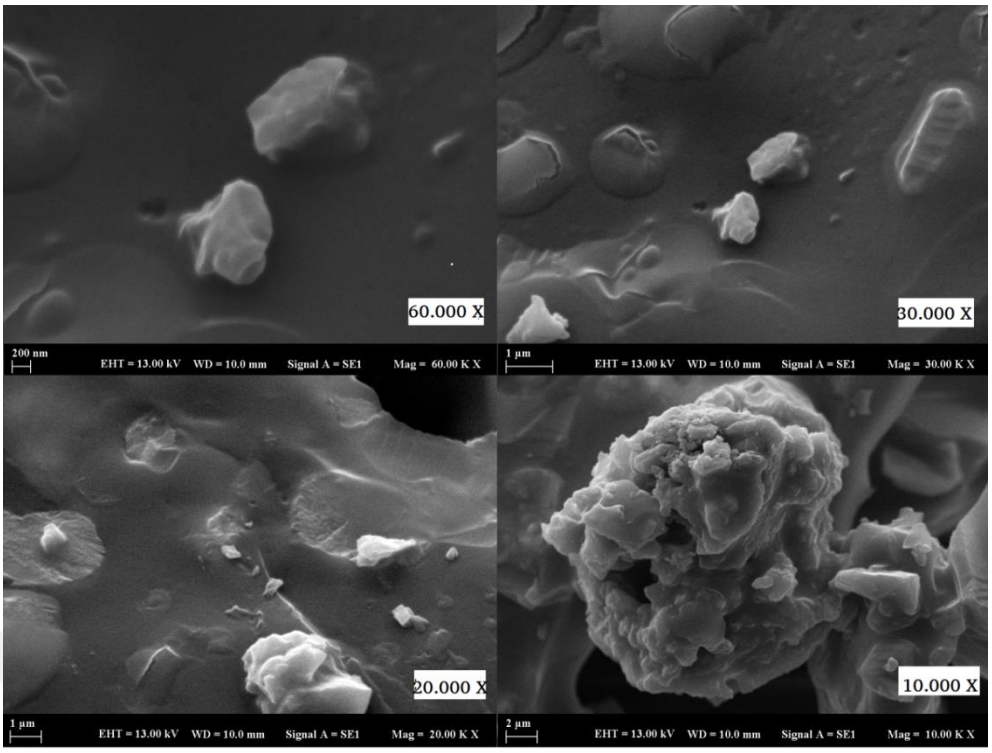

**Şekil A. 22** LKE-Fe Np SEM görüntüleri




**Şekil A. 23** MKE-Fe Np SEM görüntüleri

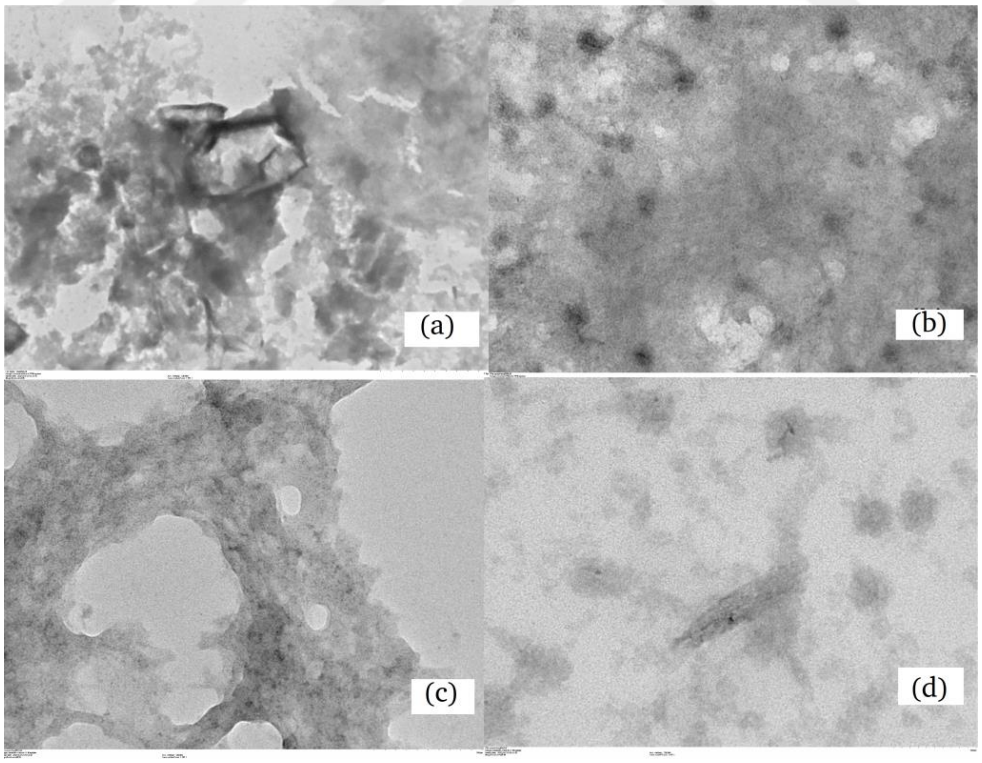



**Şekil A. 24** PKE-Fe Np SEM görüntüleri

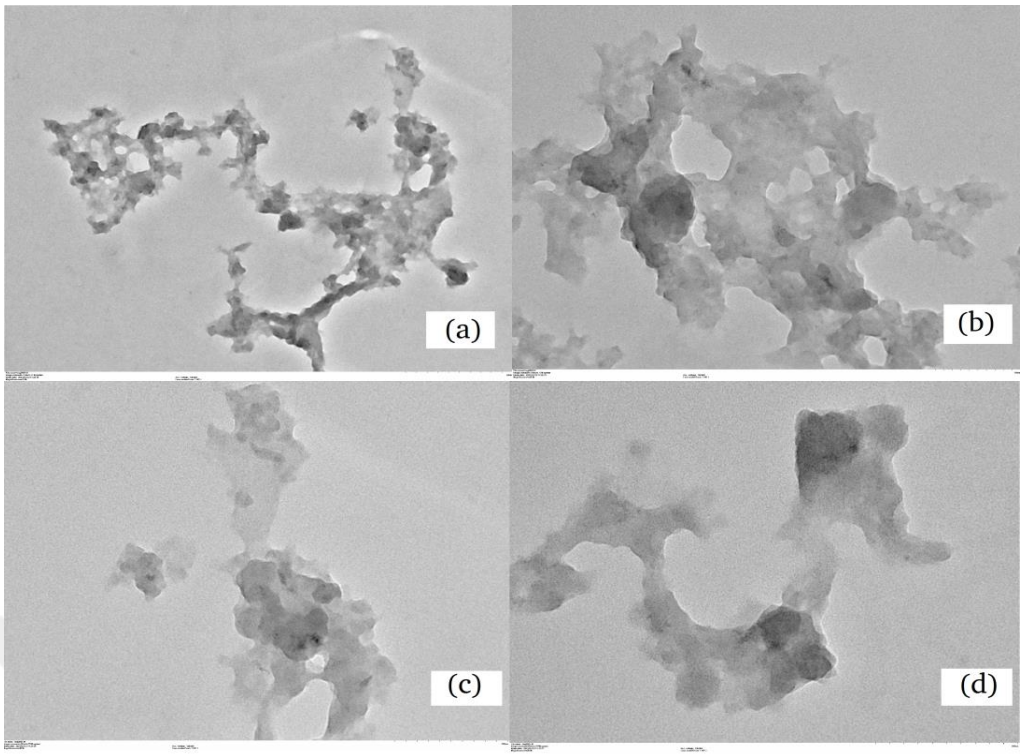



**Şekil A. 25** GKE-Fe Np SEM görüntüleri

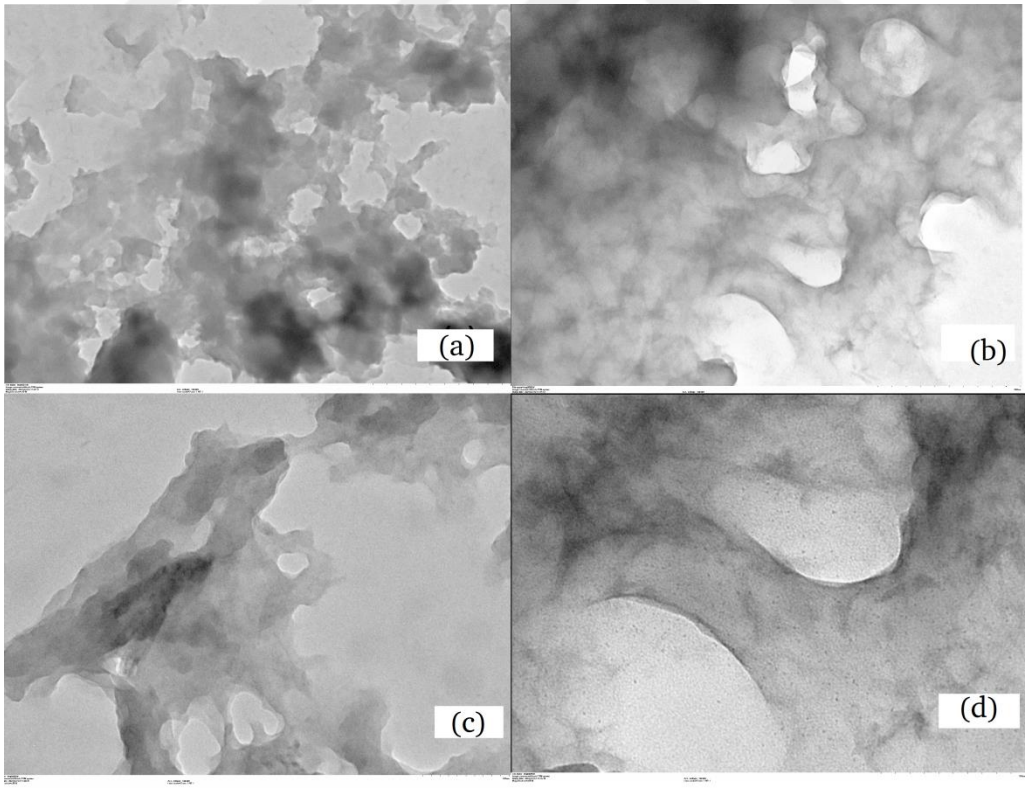
## B. TEM Sonuçları



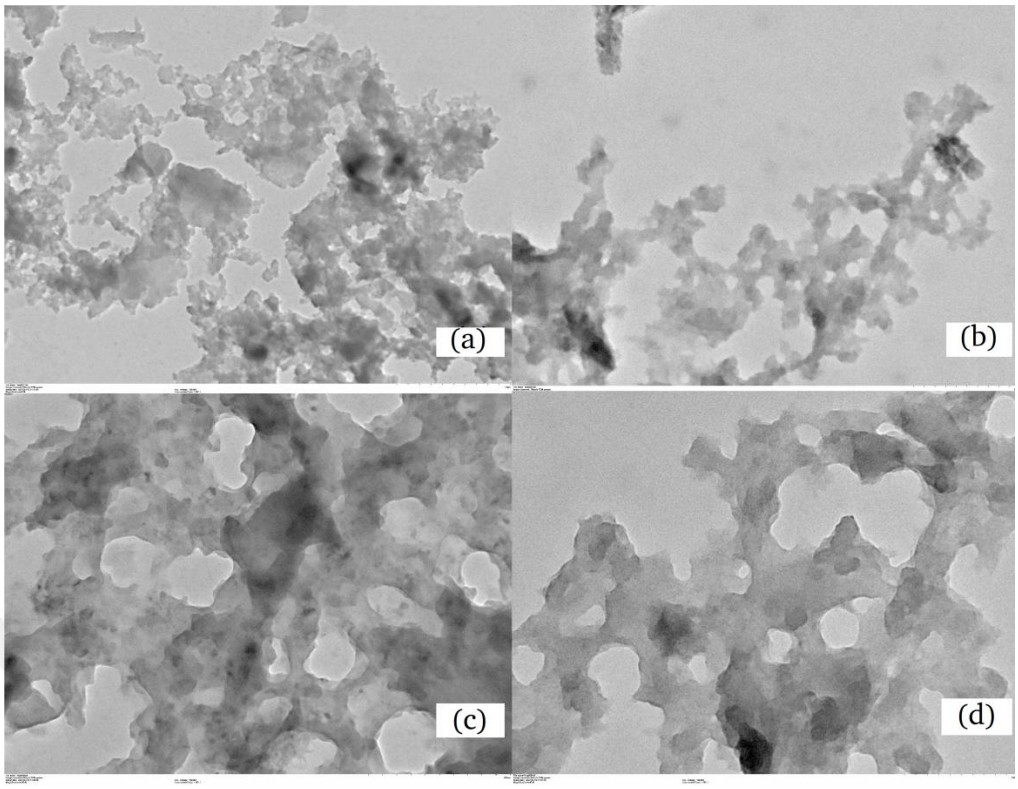

**Şekil B. 1** (a) 4000X (b) 30000X, (c) 40000X, (d) 60000 X büyütme oranlarındaki LKE-Fe Np TEM sonuçları




**Şekil B. 2** (a)15000 X, (b) 30000X, (c) 40000X, (d) 50000X büyütme oranlarında MKE-Fe Np TEM görüntüleri




**Şekil B. 3** (a)10000 X, (b) 20000 X, (c) 30000 X, (d) 50000 X büyütme oranlarında PKE-Fe Np TEM görüntüleri




**Şekil B. 4** 8000 X, 15000 X, 20000 X, 40000 X büyütme oranlarındaki GKE-Fe Np TEM görüntüleri

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

## Makaleler

[1] Aydoğan T., Şenberber F. T., Derun E. M., Effect of Lemon Peel Extract Concentration on Nano Scale Fe/Fe3O4 Synthesis, Journal of PolyTechnic.

## Projeler

[1] Gıda Atıklarından Demir Nanopartikül Sentezi, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje Derun E. (Yürütücü), Aydoğan T.