



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

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**YEŞİL SENTEZ İLE ELDE EDİLEN NANOPARTİKÜLLERİN
İLAÇ KALINTISI GİDERİMİNDE KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

Şennur Merve YAKUT

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

AKSARAY, 2022

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 182311001 numaralı Doktora öğrencisi Şennur Merve YAKUT tarafından hazırlanan “**YEŞİL SENTEZ İLE ELDE EDİLEN NANOPARTİKÜLLERİN İLAÇ KALINTISI GİDERİMİNDE KULLANIMI**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Mustafa IŞIK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI

Mersin Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 31/03/2022

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

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĐRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduĐum bu çalıřmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yol ve yardıma bařvurmaksızın yazdıĐımı, yararlandıĐım eserlerin kaynakçada gűsterilenlerden olduĐunu, çalıřmamda kullandıĐım verilerin orijinalliĐini ve her tűrlű intihalden uzak olduĐunu beyan ederim.

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

İmza

ŞENNUR MERVE YAKUT

TEŞEKKÜR

Öncelikle doktora sürecim boyunca yardımını, desteğini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, danışman hocam Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ'a ve tavsiyeleriyle tezime destek veren Tez İnceleme Komisyonu üyeleri Prof. Dr. Mustafa IŞIK ve Prof. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA hocalarıma teşekkür ederim.

İyi ve kötü günde her zaman yanımda olan hayat arkadaşım, eşim Erçin YAKUT'a çok teşekkür ederim.

Yan yana olamasak da her daim benimle olduklarını hissettiğim anneme, babama ve ablalarım Doç. Dr. Hilal YEŞİL ve Gülnur Nilay ADANUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin gerçekleşmesinde 2020-039 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Aksaray Üniversitesi BAP birim kurulu'na da teşekkür ederim.

Şennur Merve YAKUT
AKSARAY, 2022

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanoteknoloji Kavramı	3
1.2 Yeşil Sentez	6
1.3 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu	10
1.4 İlaç Kalıntıları ve Çevresel Etkileri	13
1.5 Adsorbsiyon ve İleri Oksidasyon Prosesleriyle İlaç Kalıntısı Giderimi	14
1.5.1 Adsorbsiyon	14
1.5.2 İleri oksidasyon	18
1.6 İlaç Kalıntısı Analiz Yöntemleri	22
2. KAYNAK ÖZETLERİ	24
2.1 Yeşil Sentez ile Elde Edilen Nanopartiküllerle Yapılan Kirletici Giderimi Çalışmaları	24
2.2 Yeşil Sentez ile Elde Edilen Nanopartiküller ile Yapılan İlaç Kalıntısı Giderimi Çalışmaları	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1 Materyal.....	29
3.1.1 Kullanılan malzemeler	29
3.1.2 Kullanılan cihazlar, modelleri ve kullanım amaçları	29
3.2 Yöntem	30
3.2.1 Yeşil nanopartikül sentezi	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1 Yeşil Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları	39
4.2 Adsorbsiyon Çalışmaları	44
4.2.1 Temas süresinin etkisi.....	44
4.2.2 pH etkisi.....	45
4.2.3 Başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi	46
4.2.4 Nanopartikül konsantrasyonunun etkisi	47
4.2.5 Sıcaklığın etkisi	48
4.2.6 Adsorbsiyon için kinetik çalışmalar	50
4.2.7 Adsorbsiyon için izoterm çalışmaları	52
4.3 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	54
4.3.1 US prosesinde temas süresinin giderim verimine etkisi.....	55
4.3.2 Ultrases + H ₂ O ₂ prosesinin parasetamol giderimine etkisi.....	56
4.3.3 UV prosesinin temas süresinin giderim verimine etkisi	58
4.3.4 Ultraviyole + H ₂ O ₂ prosesinin parasetamol giderimine etkisi.....	59
4.3.5 H ₂ O ₂ + CuONP prosesinin parasetamol giderim verimine etkisi.....	61
4.3.6 Kinetik çalışmalar	63
4.4 Tekrar Kullanılabilirlik ve Ortamda Kalıntı Bakır Analizi	66
4.5 Maliyet Analizi.....	67
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR	74

ÖZGEÇMİŞ.....	86
----------------------	-----------

DOKTORA TEZİ

YEŞİL SENTEZ İLE ELDE EDİLEN NANOPARTİKÜLLERİN İLAÇ KALINITISI GİDERİMİNDE KULLANIMI

Şennur Merve YAKUT

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye'nin Batı Karadeniz bölgesinde yetişen yabancı böğürtlen yapraklarından elde edilen özütün "yeşil sentez" adı verilen çevreci bir sentez metodunda kullanımı ve daha sonra ilaç kalıntısı giderimindeki verimi araştırılmıştır. İlk olarak böğürtlen yapraklarının özütü çıkarılarak, bakır (II) sülfat tuzuyla beraber reaksiyona sokulmuştur. Ardından elde edilen nanopartiküllerin XRD, SEM, EDS, FTIR analizleri yapılarak karakterizasyon işlemi tamamlanmış ve CuO nanopartiküllerin olduğu kanıtlanmıştır. Bu CuONP'ler, ilaç etken maddesi olarak günlük hayatta sıklıkla kullanılan ve atıksularda tespit edilen parasetamolün gideriminde kullanılmıştır. HPLC cihazında analiz edilen parasetamolün gideriminde adsorbsiyon ve ileri oksidasyon prosesleri (Ultrases/ H₂O₂ ve Ultraviyole / H₂O₂) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorbsiyon prosesiyle, 60 dakikada %65, 45. dakikada US / H₂O₂ prosesiyle, %74 ve 15. dakikada UV / H₂O₂ prosesiyle %97'lik parasetamol giderimi sağlanmıştır. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda kinetik model çalışması yapılmış ve adsorbsiyon için yalancı 2. derece, CuONP/US/H₂O₂ için yalancı 2. derece ve Behnajady, CuONP/UV/H₂O₂ için ise Behnajady kinetik modele uygunluk tespit edilmiştir. Adsorbsiyon için yapılan izoterm çalışmasında ise Langmuir izoterminin en uygun olduğu görülmüştür. Malzemenin tekrar kullanımı çalışmalarında ise; 2. kullanımda giderim verimi %42,21'e düşmüştür. Yapılan maliyet analizi sonucunda CuONP sentezi maliyeti yaklaşık olarak 18,75 TL olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, Yeşil Sentez, Bakır Oksit, Parasetamol Giderimi, Adsorbsiyon ve İleri Oksidasyon, Böğürtlen Yaprığı.

Mart, 2022; 86 sayfa

PhD. THESIS

USE OF NANOPARTICLES OBTAINED BY GREEN SYNTHESIS IN PHARMACEUTICAL RESIDUAL REMOVAL

Şennur Merve YAKUT

Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ

ABSTRACT

In this study, the use of wild blackberry leaves grown in the Western Black Sea region of Turkey in an environmentally friendly synthesis method called "green synthesis" and then the efficiency of pharmaceutical residue removal were investigated. First, blackberry leaves were extracted and reacted with copper (II) sulfate salt. Then, the characterization process was completed by performing XRD, SEM, EDS, FTIR analyzes of the obtained nanoparticles and it was proven that CuO nanoparticles were formed. These CuONPs were used in the removal of paracetamol, which is frequently used in daily life as a drug active ingredient and detected in wastewater. Adsorption and advanced oxidation processes (Ultrasound / H₂O₂ and Ultraviolet / H₂O₂) were used for the removal of paracetamol, which was analyzed in the HPLC device. According to the results obtained, 65% paracetamol removal was achieved with the adsorption process in 60 minutes, 74% with the US / H₂O₂ process in 45 minutes, and 97% with the UV / H₂O₂ process in 15 minutes. As a result of the kinetic studies, a kinetic model study was conducted and it was determined that the kinetic model was suitable for adsorption, pseudo 2nd degree, for CuONP/US/H₂O₂, pseudo 2nd degree and Behnjady kinetic model for CuONP/UV/H₂O₂ Behnjady kinetic model. The Langmuir isotherm was found to be the most appropriate in the isotherm study for adsorption. The reuse of the material is; In the 2nd use, the removal data is reduced to 42.21%. As a result of the cost analysis, the cost of CuONP synthesis was calculated as approximately 18.75 TL.

Keywords: Nanoparticle, Green Synthesis, Copper Oxide, Paracetamol Removal, Adsorption and Advanced Oxidation, Blackberry Leaves.

March, 2022; 86 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Parasetamolün kimyasal yapısı.....	2
Şekil 1.2. Metal nanopartiküllerin sentez şekli.....	7
Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan HPLC cihazının görünümü.	30
Şekil 3.2. Böğürtlen yapraklarının toplandığı bölge.....	31
Şekil 3.3. Böğürtlen yapraklarının toplandığı bölgenin yakın görüntüsü.....	31
Şekil 3.4. Sentez aşamasında kullanılan materyaller (a) böğürtlen yaprakları, b) bitki özütü, c) bakır (II) sülfat çözeltisi).	33
Şekil 3.5. Nanopartiküllerin sentez aşaması	33
Şekil 3.6. Sentez aşaması şeması	34
Şekil 3.7. Parasetamolün 100 ppm konsantrasyonda elde edilmiş pik görüntüsü.	36
Şekil 3.8. Kalibrasyon grafiği	37
Şekil 3.9. Peristaltik pompa ve UV-C lamba.....	38
Şekil 3.10. Ultrasonik banyo.....	38
Şekil 4.1. Elde edilen nanopartiküller.....	39
Şekil 4.2. Dalga boyu taraması.	40
Şekil 4.3. Kalsinasyon öncesi XRD analizi sonucu.....	40
Şekil 4.4. Kalsinasyon sonrası XRD analizi sonucu.....	41
Şekil 4.5. Adsorbsiyon öncesi CuONP'lerin SEM analizi görüntüleri.....	42
Şekil 4.6. Adsorbsiyon sonrası CuONP'lerin SEM analizi görüntüleri.....	42
Şekil 4.7. Elde edilen nanopartiküllerin EDS analizi.	43
Şekil 4.8. FTIR Analizi Sonuçları.....	44
Şekil 4.9. Adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,5 g/L, T: 25 °C).	45
Şekil 4.10. Adsorbsiyonda başlangıç pH'nın etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,5 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).	46
Şekil 4.11. Adsorbsiyonda başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,5 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).	47
Şekil 4.12. Adsorbsiyonda başlangıç nanopartikül konsantrasyonu etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).	48
Şekil 4.13. Adsorbsiyonda sıcaklığın etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).	49
Şekil 4.14. Langmuir sabitinin (ln b) sıcaklığa (1/ T) karşı grafiği.	50
Şekil 4.15. Adsorbsiyon için kinetik model çalışmaları (a) 0.derece, b) 1.derece, c) 2. derece, d) yalancı 1. derece, e) yalancı 2. derece, f) elovich, g)weber ve morris).	51
Şekil 4.16. Adsorbsiyon için izoterm çalışmaları (a) Langmuir, b)Freundlich, c) Temkin, d) D-R, e) Harkin- Jura, f) Halsey, g) Elovich).	54
Şekil 4.17. Ultrases prosesinde temas süresinin parasetamol giderimine etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 45 dak., T: 25 °C).....	55
Şekil 4.18. CuONP/US/ H ₂ O ₂ prosesinin parasetamol giderim verimine etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0., mg/L, C _{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 45 dak., T: 25 °C).....	57
Şekil 4.19. CuONP kullanılmadan US/ H ₂ O ₂ deneysel sonuçları (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, Süre: 45 dk., T: 25 °C, C _{H2O2} : 5 mg/L).	58
Şekil 4.20. Ultraviyole prosesinin temas süresinin parasetamol giderimine etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,1 g/L, T: 25 °C).....	59
Şekil 4.21. CuONP/UV/ H ₂ O ₂ prosesinin parasetamol giderim verimine etkisi (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, Süre: 15 dk., C _{CuONP} : 0,1 g/L, T: 25 °C).	60

Şekil 4.22. CuONP kullanılmadan UV/ H ₂ O ₂ deneysel sonuçları (pH: 6,86, C ₀ : 0,5 mg/L, Süre: 15 dk., C _{CuONP} : 0,1 g/L, T: 25 °C, C _{H₂O₂} : 5 mg/L).....	61
Şekil 4.23. H ₂ O ₂ + CuONP ile parasetamol giderim sonuçları (pH: 6.86, C ₀ : 0,5 mg/L, C _{CuONP} : 0,1 g/L, T: 25 °C, C _{H₂O₂} : 5 mg/L).	62
Şekil 4.24. US + H ₂ O ₂ için kinetik model çalışması (a) 0. derece, b) 1. derece, c) 2. derece, d) Yalancı 1. derece, e) Yalancı 2. derece, f) Elovich, g) Weber ve Morris, h) Behnajady).	65
Şekil 4.25. UV + H ₂ O ₂ için kinetik model çalışması (a) 0. derece, b) 1. derece, c) 2. derece, d) Yalancı 1. derece, e) Yalancı 2. derece, f) Elovich, g) Weber ve Morris, h) Behnajady).	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Nanopartikül sentezinde kullanılan bazı metotlar.	5
Çizelge 1.2. Çevre mühendisliği alanında yapılan nanopartikül çalışmaları.	10
Çizelge 1.3. İlaç kalıntısı giderimi üzerine yapılan çalışmalar.	14
Çizelge 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon arasındaki farklar.	15
Çizelge 1.5. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.	19
Çizelge 3.1. HPLC cihazında metot belirleme çalışmaları sonucu elde edilen parametreler.	36
Çizelge 4.1. Elemental analiz sonuçları.	43
Çizelge 4.2. Adsorbsiyon prosesine kinetik model uygulaması.	52
Çizelge 4.3. Adsorbsiyon için izoterm çalışmaları.	53
Çizelge 4.4. İleri oksidasyon yöntemlerinin uygulandığı optimum şartlarda maksimum parasetamol giderimi sonuçları (pH=6,86 C ₀ = 0.5 mg/L T= 25°C).	63
Çizelge 4.5. İleri oksidasyon prosesinde kinetik model uygulaması.	64
Çizelge 4.6. Rejenerasyon sonuçları.	67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
BET	Branauer- Emmett- Teller
Br	Brom
CeO₂	Sezyum (IV) Oksit
Co	İlk Konsantrasyon
Cr	Krom
Ct	Son Konsantrasyon
Cu	Bakır
Cu(OH)₂	Bakır (II) Hidroksit
CuI	Bakır (I) İodit
CuO	Bakır Oksit
CuONP	Bakır Oksit Nanopartiküller
d	Düzlemler Arası Mesafe
dk	Dakika
D-R	Dubinin-Radushkevich
EDS	Enerji Dispersi Spektrum
EDTA	Etilendiamin Tetraasetikasit
EXAFS	Genişletilmiş X-Ray Adsorbsiyon İnce Yapısı
Fe	Demir
Fe₃O₄	Demir (II, III) Oksit
FeNP	Demir Nanopartiküller
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi
g	Gram
GC/MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
H₂O₂	Hidrojen Peroksit
HCl	Hidroklorik Asit
HO₂⁻	Hidroperoksil
HPLC	Yüksek Performanslı Likit Kromatografisi
K	Kelvin
kEV	Kilo Elektro Volt
kHZ	Kilohertz
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kWatt	Kilo Watt
L	Litre
L	Ortalama Kristal Boyutu
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi- Kütle Spektrometresi
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
n	Dalga Boyu Sayısı
nm	Nanometre
NP	Nanopartikül
nZVI	Sıfır Değerlikli Demir
O₃	Ozon
OH[·]	Hidroksil Radikali
Pb	Kurşun
PbS	Kurşun (II) Sülfid

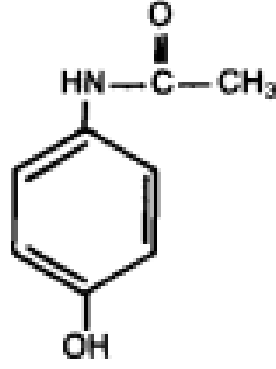
Pd	Paladyum
Pt	Platin
R²	Korelasyon Katsayının Karesi
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiCl	Silika Tetraklorit
t	Zaman
TEM	Transmisyon Eletron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TL	Türk Lirası
Ti₂O	Titanyum Dioksit
US	Ultrases
UV	Ultraviyole
UV-VIS	UV- Görünür Alan Spektrofotomtresi
XRD	X-Işınımı Kırınımı
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
°C	Santigrat
β	Radyan Cinsinden Küçük Kristalit Boyutunda Kaynaklanan Maksimum Yarı Yükseklikteki Kırınım Tepe Profiline Tepe Genişliği
λ	X-Işını Dalga Boyu
μg	Mikrogram
μ-XRF	Konfokel Mikro X Işını Floresansı

1. GİRİŞ

Son yıllarda doğal kaynakların aşırı tüketimi özellikle çevresel konularda endişeleri arttırmaktadır. Sanayileşme ve hızlı nüfus artışı sonucunda çevre kirliliği artmakta ve beraberinde bu kirliliği önleme çalışmaları önem kazanmaktadır. Bu sebeple, hava kirliliği, su kirliliği ve toprak kirliliği gibi konular sürekli gündemimizi oluşturmaktadır. Özellikle tatlı su kaynaklarının kısıtlı olması ve diğer su kaynaklarının kullanımı için pahalı arıtma yöntemlerinin gerekli olması, bilim insanlarını ekonomik, uygulanabilirliği yüksek ve çevre dostu teknolojiler üzerinde çalışmaya yönlendirmiştir. Önemli olan bir diğer husus da atıksuların uygun bir şekilde arıtılmasıdır. Çünkü atıksular arıtıldıktan sonra alıcı ortama verilmekte ve dolayısıyla bu su kaynaklarını kullanan tüm canlıları etkilemektedir. Her gün birçok atıksu alıcı ortam ile buluşmaktadır. Bu atıksu çeşitlerinden biri de günümüzde oldukça önem arz etmekte olan, içerisinde ilaç kalıntıları bulunduran ilaç endüstrisi atıksularıdır.

İnsan nüfusunun ve dolayısıyla faaliyetlerinin çoğaldığı günümüzde, hem medikal alanda hem de zirai alanda kullanılan ilaçlar, kalıntı olarak atıksulara ve oradan da alıcı ortama ardından yüzey ve yeraltı sularına karışmaktadır. Bu kalıntılar canlılar için tehlikeli etkiler oluşturabildiklerinden dolayı ya tamamen arıtılmalı ya da daha az tehlikeli forma dönüştürülmelidirler. Eğer bu kalıntılar giderilmezse zamanla birikim yapmakta ve zararlı etkileri çoğalmaktadır (Sönmez, 2015). Günümüzde çok çeşitli ilaçlar kullanılmaktadır. Özellikle reçetesiz de alınabilen ağrı kesici ilaçlar günlük hayatta sıkça kullanıldığından, atıksularda bu ilaçların yoğun olarak bulunması muhtemeldir.

Ağrı kesiciler genellikle; parasetamol içeren kafein, asetilsalisilik asit, pirazolon türevleri, vitamin, kodein gibi çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır (Franeta vd., 2002). Özellikle parasetamol ve kafein birleşimi, belirli bir kısmı etkileyen hafif ve orta şiddetli ağrılarda, migren rahatsızlıklarında, kas, diş, dismenore gibi çokça rastlanan ağruların tedavilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Aminu vd., 2019). Parasetamolün kimyasal yapısı Şekil 1.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Parasetamolün kimyasal yapısı (Clissold, 1986).

İlaç kalıntılarının giderimi için çeşitli metotlar geliştirilmektedir. Bu metotlardan en etkililerinden biri ise “ileri oksidasyon prosesi” adı verilen, atıksuda bulunan mevcut kirleticilerin okside olarak giderimi prensibine dayanan yöntemdir. Diğer bir deyişle, ileri oksidasyon proseslerinde serbest radikal ($\text{HO}_2\cdot$ ve $\text{OH}\cdot$ radikalleri başta olmak üzere) olduğundan bu radikaller de organik kirleticiyi parçalayabildiğinden su arıtımında kullanımı tercih edilen bir metottur. Hidroksil radikali ($\text{OH}\cdot$), indirgeme potansiyeli reaktif ve güçlü bir oksitleyicidir. Bu radikalın, hibrit proseslerde ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) kullanımı da göze çarpmaktadır (Birgül ve Solmaz, 2007).

İlaç gideriminde bu bahsedilen metotlarının kullanımının yanı sıra gelişen teknoloji ile birlikte daha yenilikçi yaklaşımlar benimsenmeye başlamıştır. Özellikle nanoteknoloji kavramının hayatımıza girmesiyle bu konuda yapılan çalışmalar her geçen gün artmakta ve olumlu sonuçlar görülmektedir. Su arıtımında, karbon nanotüpler, nanomembranlar, titanyum dioksit, demir oksit gibi birçok nanomalzeme kullanılmaktadır (Esmeray ve Özata, 2019). Bu doğrultuda, atıksuların arıtımı için metal nanopartikül sentezi üzerine çalışmalar yapılmış ancak sentez aşamalarının pahalı olması ve ayrıca sentezde kullanılan çözücülerin toksik kimyasallar içermesi endişeleri arttırmıştır (Issaabadi vd., 2017).

Bilim insanları, çevre duyarlılığının da artmasıyla daha yeşil, çevre dostu teknolojiler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun sonuçlarından biri olarak, “yeşil sentez” kavramı karşımıza çıkmıştır. Nanomalzemelerin yeşil sentezinde, bitki, bakteri, alg, maya gibi biyolojik materyaller kullanılmaktadır (Erdoğan vd., 2019). Nanopartikül (NP) adı verilen bu malzemelerdeki amaç, canlıda bulunan çeşitli enzim, protein, polisakkarit, vitamin gibi biyolojik moleküllerin ortamda bulunan metal iyonlarını redükte

etmesidir. Böylece yapısal olarak düzgün ve etkili bir nanopartikül sentezi gerçekleşmektedir (Erci, 2018). Yeşil sentezde genellikle bitkisel bazlı NP üretimi göze çarpmaktadır. Bu sentez bitki içeriklerindeki fenolik maddeler, polisakkaritler flavonoidler gibi indirgenme-yükseltgenme kapasitesine sahip ürünler sayesinde gerçekleşmektedir (Asghar vd., 2018). Bitki özütü, indirgeyici ajan görevi yapmakta ve ortamda bulunan metal iyonlarıyla etkileşime girip NP oluşumu sağlamaktadır. Bu NP'lerin sentezi diğer kimyasal NP sentez yöntemlerine göre hem daha ucuz, hem de daha kolaydır. Asil metallerin yüksek iyonizasyon enerjisi, yüksek indirgeme potansiyeli, reaktif olmaması, yüksek erime noktası, korozyona karşı direnç ve oksidasyon gibi benzersiz özellikleri, yeni metal NP'ler tasarlamak için büyük bir çekicilik kazanmıştır (Behzad vd., 2021). Metal nanopartiküller, üstün yüzey aktiviteleri, geniş yüzey alanları, çok iyi mekanik özellikleri nedeniyle, ağır metal, organik kirletici gibi çevrede büyük kirlilik oluşturan maddelerin arıtımında, adsorban, katalizör, indirgeyici ve oksitleyici olarak kullanılmaktadır (Liu vd., 2020). Metal nanopartiküllerin sentezinde, metal iyonlarının indirgeyici ajan ile etkileşimi son derece önemlidir. Örneğin, sentez işlemindeki metal nanopartikülün şekli ve yapısı, stabilize edici ajanla olan etkileşimiyle ve farklı deneysel tekniklerle etkilenebilmektedir (Jamkhande vd., 2019).

Doktora tezinde yenilikçi ve çevreci bir bakış açısı sağlamak amacıyla yeşil sentez yöntemi ile elde edilen bakır NP'ler kullanılmıştır. Bu tez kapsamında, sentezlenen NP ile sucul ortamda görülen parasetamol (asetaminofen) ilaç etken maddesinin giderimi üzerine çalışılmıştır. Giderim için adsorbsiyon ve ileri oksidasyon yöntemleri tercih edilmiştir. İleri oksidasyon yöntemleri, ilaç kalıntısı gideriminde etkili olmaktadır. Dolayısıyla ileri oksidasyon yöntemlerinden ultrases, ultraviyole, hidrojen peroksit (H_2O_2), US/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2 ve H_2O_2 prosesleri hem NP ile hem de NP kullanılmadan çalışılmıştır.

1.1 Nanoteknoloji Kavramı

Nanoteknoloji günümüzün en çok konuşulan bilim dallarından biridir. Nanomalzemelerin yüzey/hacim oranı arttıkça malzeme daha reaktif hale gelmektedir. Böylece malzemenin adsorblama kapasitesi artmaktadır (Şimşek, 2015). Özellikle nano boyuttaki malzemelerin üstün fiziksel yapılarından yararlanılarak, mühendislik ve tıp alanlarında çok başarılı yeni maddeler üretilmekte ve bu maddelerin ülke

ekonomisine katkıları yüksek olmaktadır. Ayrıca bu malzemelerin elde edililişinin kolaylığı, üretiminin nispeten ucuz olması ve kalitelerinin yüksek olması üstün özelliklerindedir. Bu yüzden Çin, Rusya, İngiltere, Almanya, Fransa, Amerika Birleşik Devletleri gibi ülkeler nanoteknoloji alanlarında yapılan çalışmalara önem vermektedir. Ülkemizde ise TÜBİTAK tarafından öncelikli alanlar listesine eklenmiştir (Bilgili, 2014).

Nanomalzemelerin kullanım alanlarına değinilecek olunursa; karbon nanotüplerden yapılan piller, su, hava ve toprak arıtımı, sensör olarak (karbon monoksit gazı gibi), yapı malzemesi olarak, kuantum bilgisayar teknolojisinde, sağlık alanında nanobiyosensör olarak, ameliyatlarda kullanılan cihazlarda, uzay teknolojisinde uzay asansörü olarak, tekstil sektöründe, termal kumaşlarda ve kendi kendini temizleyen kumaşlarda kullanımı göze çarpmaktadır (Yer, 2012).

Nanopartikül kavramı ise 1 ila 100 nm aralığındaki tanecikleri kapsamaktadır. Bu partiküllerin katalizör olarak, sürfaktan (yüzey aktif madde) olarak, süper iletken olarak ve akıllı taşıyıcı sistem olarak kullanımları mevcuttur (Gündüz, 2018).

Kısaca nanopartiküllerin üretim yöntemlerine değinilecek olursa bunlar, “aşağıdan yukarıya” ve “yukarıdan aşağıya” yöntemleri olarak iki ana başlıkta toplanmaktadır. Bottom up olarak tabir edilen aşağıdan yukarı yönteminde, çok küçük atomik yapıdaki maddeler bir takım reaksiyonlarla büyüyerek nanopartikül oluşturmaktadır. Diğer bir yöntem olan top down yani yukarıdan aşağıya metodunda hacimce büyük olan malzeme nanopartikül boyutuna getirilmek için bir takım öğütücü ya da parçalayıcı aletlerden geçirilirler (Bilgili, 2014).

Nanopartiküllerin üretim yöntemlerinden başlıcaları Çizelge 1.1.’de özetlenmektedir.

Çizelge 1.1. Nanopartikül sentezinde kullanılan bazı metotlar (Karaçam, 2020; Yakut ve Karataş, 2021).

Fiziksel Metotlar	Kimyasal Metotlar
Lazer ablasyonu	Ters misel
Şiddetli plastik şekil değişimi	Kontrollü kimyasal çöktürme
Yüksek enerjili bilyeli öğütme	Kimyasal buhar biriktirme
Ses ötesi atışla dövme	Sıvı alev püskürtme
Fiziksel buhar biriktirme	Gaz fazda indirgeme
Dağlama yöntemi	Sıvı fazda indirgeme
Alev sentezi	Sol-jel
Elektro patlama	Ultrasonik sprej piroliz

Yukarıda bahsedilen iki yöntem arasındaki temel farklar; fiziksel metotta enerji, basınç gibi yöntemler etkili iken kimyasal metotta daha çok kimyevi maddelerin kullanımı öne çıkmaktadır. Çizelge 1.1.'de verilen yöntemlerden en sık kullanılanları ile ilgili aşağıda bilgiler verilmektedir.

Bilyeli öğütme; parçacık boyutunun küçültülmesine dayanmaktadır. Dökme toz malzeme üzerine yüksek hızla dönen bilyelerle yüksek mekanik enerji uygulanmaktadır. Lazer ablasyon; parçacık boyutunu nanoboyuta indirgemek için lazer ışını kullanılmaktadır. Materyal, ince bir tabaka altına yerleştirilip darbeli lazer ışınına maruz bırakılmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme; malzeme ince bir film ya da nanopartikül olarak bir yüzeyde biriktirilir. Vakumla beraber malzeme buharlaştırılır ve alt tabakada yoğunlaştırılır. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde ince bir malzeme tabakası, film oluşturmak amacıyla gaz halindeki molekülün kimyasal reaksiyonuyla bir yüzey üzerinde biriktirilmektedir. Sol-Jel yönteminde, çözelti jelleştirilip çözücü sistemden uzaklaştırılır. Yani, ince kolloidal tanecikler ve polimerlerin oluşmasıyla bir çözelti (sol) elde edilir, daha sonra reaksiyonlarla jel oluşur. Önceden hidrolize edilmiş bir silika (silisyum dioksit), sol içerisinde metal

oksitlerin karıştırılması sonrasında metalin indirgenmesi meydana gelir. Sprey piroliz yönteminde, buhar formundaki nanoparçacık sıcak reaktöre verilir ve reaksiyon sonucu nanopartikül şişelere aktarılırken, gaz da buharlaşır (Jamkhande vd., 2019). Ters misel yöntemi, apolar bir çözücüde dağılmış haldeki sürfaktanlar (ters miseller) elektrostatik kuvvetlerle ayrılırlar (Aydoğan vd., 2010). Sentezlenen nanopartiküllerin fizikokimyasal ve yapısal özellikleri, başlangıçtaki malzemenin yapısından etkilenmektedir. Dolayısıyla nanopartikül üretimi için yukarıda bahsedilen farklı yöntemler geliştirilmiştir (Gürmen ve Ebin, 2008).

Nanoteknoloji özellikle mühendislik alanında kendine önemli bir yer bulmuştur. Pil içeriklerinde, iletken malzeme olarak ve çevre mühendisliğinde arıtım malzemesi olarak kullanımı göze çarpmaktadır (Yakut ve Karataş, 2021). İnşaat alanında, binalar için enerji verimliliğini sağlama amaçlı yapı malzemesi tasarımı yapılan bir çalışmada Cu-Ti₂O malzemesiyle çimento malzemesi üretilmiştir (Ram ve ark., 2020). Çamiç (2018), gümüş bazlı elektrot üretimi gerçekleştirmiştir. İndiyum kalay oksite alternatif olarak üretilen bu malzemeler organik fotovoltaiik cihazda uygulanmıştır. Şahyar (2019), balığın bozulmasının bir işareti olan ksantin (x) hassas elektrokimyasal tespiti için bir nanomalzeme geliştirmeyi amaçlamıştır. Al, Ag ve Cu bazlı çinko oksit ile steraik asitli çinko oksit üreterek kısa sürede ve basit bir yolla balıktaki bozunmayı tespit eden bir nanobiyosensör elde etmiştir.

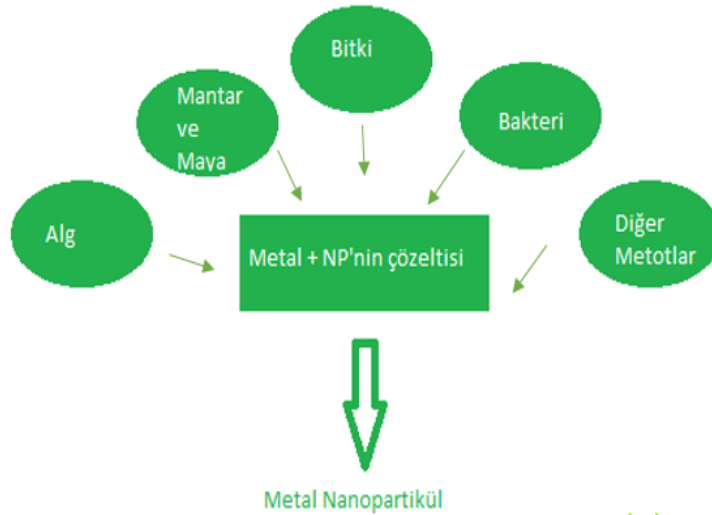
1.2 Yeşil Sentez

Nanopartikül üretiminde biyosentez yaklaşımı son yıllara oldukça dikkat çeken bir konudur. Bu yaklaşımların tamamen çevre dostu olması, doğada kolayca bulunabilen materyallerin kullanılması (bitki, alg, maya, mantar gibi), morfolojik olarak “iyi” olarak tanımlanabilecek ürünlerin oluşması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Bu materyaller nanopartikülün sentez aşamasında indirgeyici ajan (elektron veren) olarak kullanılmaktadır. Bitki özütü içeriğinde bulunan ksantonlar, flavonoidler, antrakinonlar, taninler bu işleme yardımcı olmaktadır. Özellikle bitki özütündeki bazı polifenoller içeriklerinden hem indirgeyici ajan hem de stabilize edici rollerini üstlenmektedirler (Erci, 2018; Bhattacharya vd., 2019). Ayrıca bitkilerin indirgeyici ajan olarak kullanımı mikroorganizmanın indirgeyici ajan olarak kullanımına göre reaksiyonda hızlilik sağlamaktadır (Kharissova vd., 2013). Bu yöntemin kimyasal senteze göre en önemli avantajı çözücü, sabitleyici ve indirgeyici

ajan görevi görerek tepkimeleri beslemeleridir. Bu nano-kimya alanı, nanopartiküllerin çeşitli boyut, içerik ve şekillerini incelemektedir. Bu yeşil nanopartiküllerin, su arıtımında, nanobiyosensör olarak, ilaç endüstrisinde ve antibakteriyel madde olarak kullanımı sıklıkla karşımıza çıkmaktadır (Aygün vd., 2020). Yeşil sentezle nanopartikül elde etme aşamaları şu şekildedir:

- Metal tuzu, uygun pH ile sulu ortamda ısıtıldıktan sonra pozitif yüklü metal iyonuna dönüşür.
- Metal iyonu, oksidasyon-redüksiyon tepkimeleri ile yüksüz hale gelir. Bu sırada protein, aminoasit, karbonhidrat, enzim, nükleik asit, antioksidanlar ve bitki içeriğindeki fenolik, flavanoid, glikosid, tanenler, okside olarak yükseltgenirler.
- Nötrtal durumdaki metal önce büyür daha sonra birçok metal iyonuna parçalanır.
- Daha sonra metal iyonları sabit duruma geçer ve nanopartikül oluşumu gerçekleşmiş olur.

Nanopartiküllerin sentezinde en çok metal nanopartiküllerin kullanımı göze çarpmaktadır. Sentez aşaması Şekil 1.2.'de şematik olarak gösterilmektedir (Gour ve Jain, 2019).



Şekil 1.2. Metal nanopartiküllerin sentez şekli.

Bu tezde kullanılan böğürtlen yapraklarının hipoglisemik (şeker hastalıklarını

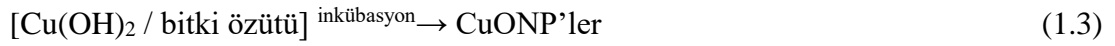
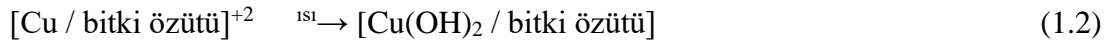
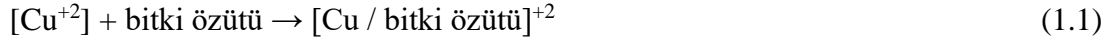
düzenleyici) aktiviteleri, bağırsak düzenleyici ve kan pıhtılaştırıcı gibi özelliklerinden dolayı birçok kullanımı bulunmaktadır. Aynı zamanda önemli miktarda flavonoid, tanen ve ellajik asit içerirler (Kumar vd., 2017). Böğürtlenler (*Rubus L.*) Avrupa ve Asya kıtalarında yayılış göstermekte ülkemizde de Bolu, Bursa, İstanbul, Niğde gibi şehirlerde bol miktarda bulunmaktadır. Çalı grubundan olup, çoğunlukla dikenli ve bodur bitkilerdir (Kültür ve Eminağaoğlu, 2014). Böğürtlen yaprakları kurutulup kaynatıldığında tanen içeriğinden dolayı bağırsak hastalıklarına iyi geldiği bilinmektedir. Ayrıca gargara şeklinde kullanımı, diş eti iltihaplanmaları için, apandisit ve göz hastalıkları için de yararlı olduğu bilinmektedir (Edizer, 2011). Böğürtlen yaprakları, sayılan kimyasal içeriklere ek olarak da, vitamin C, organik asitler ve şeker içermektedir (Şar, 2011).

Üzümsü meyveler yüksek miktarda antioksidan içermektedirler. Bu antioksidan içerikleri de fenolik maddelerden, fenolik asitten ve antosiyoninden ileri gelmektedir. Üzümsü meyveler grubuna giren böğürtlenin de bu sayılan maddeleri bolca ihtiva ettiği literatürde belirtilmektedir (Yıldız, 2017).

Yeşil sentezde metal nano parçacıkların çokça tercih edilmesi; elde edilmesinin nispeten kolay olması, ekonomik olması ve çevre dostu olmasındandır (Ramzan vd., 2021). Literatürde gümüş, çinko, bakır, demir, mangan metallerinin oksitleriyle oluşan nanopartiküller sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Bu tez çalışmasında tercih edilen metal oksit, bakır oksittir.

Bakır oksitler (CuO), eşsiz fiziksel, kimyasal özelliklerinden ve düşük maliyetinden dolayı dikkat çekmektedir. Bakır bazlı bileşikleri kuvvetli biyosidal (zararlı canlı aktivitelerini kısıtlayıcı) özelliklerinden dolayı, pestisit olarak ve sağlık alanında kullanım alanına sahiptir (Gunalan vd., 2012). Bakır nanopartiküller birçok kullanım alanına (biyosensör, katalizör, süper güçlü malzeme, antimikrobiyal olarak) sahiptir (Subhankari ve Nayak, 2013). Özellikle son yıllarda CuONP'lerin üretiminde bir artış görülmektedir. Bakır oksitin temel olarak fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç farklı sentez yöntemi vardır. Ancak sentez aşamasında bakır oksitlerin oksidasyon geçirebilmesi bu nanopartiküllerin sentezinde bir handikap oluşturmaktadır (Shende vd., 2015). Bakır nanopartiküllerin sentez yaklaşımlarından bazıları, mikrodalga destekli yöntemler, sol-jel yöntemi, ultrases, bakır asetatın ayrışması gibi yöntemlerdir. Bakır oksitin yeşil sentezinde, bakır tuzunun eklenmesiyle bitki

özütünün rengi gözle gözlenebilir şekilde değişmektedir. Mekanizma olarak fitokimyasallar tuz ile bir kompleks oluşturmakta ve daha sonra indirgenmektedir. Basit olarak oluşum denklemi aşağıda (Eşitlik (1.1), (1.2) ve (1.3)) ifade edilmektedir (Akintelu vd., 2020).



Çevre mühendisliği alanında ise yeşil sentez oldukça önemli bir yer kaplamaktadır. Toprak kirliliğinde, su ve atıksu arıtmada, hava kirliliği kontrolünde, yeraltı suyu arıtımında önemli bir yere sahiptir. Çevre mühendisliğinin asıl gayesi olan kirliliği giderirken çevreyi kirletmeme prensibine de uyan yeşil sentezle ilgili bazı çalışmalar Çizelge 1.2' de gösterilmektedir (Yakut ve Karataş, 2021).

Çizelge 1.2. Çevre mühendisliği alanında yapılan nanopartikül çalışmaları.

Kirlilik Alanı	Kirlilik Kaynağı	Nanopartikül	Giderim Yöntemi	Kaynak
Toprak ve Su	Cr (VI)	B-nZVI	Adsorbsiyon	Solimanazadeh ve Fehri, 2017.
Toprak ve Su	Klorfenapir	F-Fe0 Ip-Ag0 Br-Ag0	Nano- fitoremadiasyon	Romeh ve Saber, 2020.
Su	Monoklorobenzen	FeNP	Fenton benzeri	Kuang vd., 2013.
Evsel Atıksu	Kimyasal oksijen ihtiyacı, amonyak azotu ve fosfor	FeNP	Adsorbsiyon	Devatha vd., 2016.
Hava	Poliaromatik hidrokarbon	AgNP	Adsorbsiyon	Abbasi vd., 2014.
Hava	Asetaldehit	CeO ₂	Fotokatalitik degradasyon	Magudieshwaran vd., 2019.
Yeraltı Suyu	Cr (VI)	nZVI	Adsorbsiyon	Toli vd., 2018.
Yeraltı Suyu	Nitrat	FeNP	Adsorbsiyon	Seru vd., 2018.

1.3 Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Nanopartiküller, sentezlendikten sonra yapılarını anlamak için karakterizasyon işlemine tabi tutulmalıdır. En yaygın karakterizasyon yöntemleri, X- Işınımı Kırınımı (XRD), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometrisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Enerji Dispersiv Spektrum (EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Genişletilmiş X -Ray Absorpsiyon İnce

yapısı (EXAFS) ve Konfokal Mikro X-ışını Floresansı (μ -XRF)'dir.

XRD, nano boyuttaki kristallerin boyutlarını ve içeriklerini anlamamızda kullanılan bir yöntemdir. Scherrer formülü ile kristalin boyutlarını bulunabilmektedir. Eşitlik (1.4)'de görüldüğü üzere, L, ortalama kristal boyutu, K, sabit bir değer olup genellikle 0.9 olarak alınır, λ , X-ışını dalga boyu (nm), β , radyan cinsinden küçük kristalit boyutundan kaynaklanan maksimum yarı yükseklikteki kırınım tepe profilinin tepe genişliğidir (Monshi vd., 2012).

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.4)$$

XRD analizindeki temel prensip, nanomalzemenin kristal yapısına gönderilen X ışınlarının, malzeme hangi kristal fazı içeriyorsa o faza göre kırılıp yansımaya dayanmaktadır. Böylece kristal yapının tanınması sağlanır ve bu işlem gerçekleşirken malzeme de zarar görmez (Demir, 2019). XRD işleminden sonra yapılan kalsinasyon işlemi; karbonatlı ya da sülfatlı minerallerin daha küçük moleküllere parçalanmasıyla, fosfat mineraline bağlı organik maddelerin ve malzemenin bünyesinde bulunan suyun buharlaştırılmasıdır (Ayışkan, 1972).

UV spektrofotometresinde, bir ışık kaynağı hem UV (200-400 nm) hem de görünür bölgede (400-700 nm) numuneye ışık yollar ve ışık numuneden geçer, soğurular ve geri yansır (Çamiç, 2018). Nanomalzemelerin karakterizasyonu için ise, UV-Vis spektrumlarının sulu süspansiyondaki boyut ve şekil kontrollü nanoparçacıkların incelenmesinde kullanılabileceği genellikle kabul edilmektedir (Gunalan vd., 2012). UV-görünür spektroskopi analizinde, bir ışık huzmesi ikiye bölünür ve ışınların yarısı şeffaf hücredeki bileşiği veya çözeltiyi analiz eder. Işığın diğer yarısı referans malzeme parçalarını analiz eder. Analizle, çözelti belirli bir dalga boyunda ışığı emer, bu dalga boyuna da analiz edilen malzemenin yüzey plazmon rezonansı (SPR) denilmektedir. CuONP'ler için yüzey plazmon rezonansı 200–350 nm aralığındadır (Akintelu vd., 2020). Nano boyuttaki metallerin ışıkla etkileşimi olarak bilinen yüzey plazmon rezonansı, bu metallerin optik ve elektromanyetik davranışlarını açıklamaktadır (Hançe, 2018).

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizinde, malzemeye, normal mikroskopik görüntülerden farklı olarak ışık yerine elektronlar gönderilmektedir. Malzemeye

gönderilen elektron demeti tarafından, malzemeden koparılan elektronlara “ikincil elektron” adı verilmektedir. Bu ikincil elektronlar da dedektör aracılığıyla görüntü üretmek için kullanılmaktadır (Karakuş, 2016). Enerji Dağılımlı X - ışının Spektroskopisi (EDX) analizinde ise, bir numunenin elementel analizi (içeriğindeki atomları) veya kimyasal karakterizasyonu için kullanılan analitik bir tekniktir (URL-1). Taramalı elektron mikroskopları 1950’li yıllarda geliştirilmiş ve böylece numunelerin içeriklerinin belirlenmesinde ve görünümünün gözlenebilmesiyle bilim dünyasına büyük kolaylık getirmiştir. Prensip olarak mikroskoplarda görüntünün netliği ve yakınlaşabilmesi en önemli unsur olup bu lenslerle sağlanırken, taramalı elektron mikroskoplarında mıknatıslar kullanılmaktadır. Elektromıknatıslar sayesinde hem daha net görüntüler kazanılır hem de büyütme derecesi yükselir. Ayrıca daha derin bir odaklama sağladığından malzemenin üç boyutlu görüntüsü elde edilebilmektedir. Bu mikroskoplarda iyi bir görüntü elde edebilmek için elektriksel olarak iyi iletkenlikte bir numune olmalıdır. Eğer numune iyi bir iletken değilse iletken bir maddeyle kaplama yapılmaktadır (Coşkunsu, 2015).

Malzemelerin kantitatif analizi için ise EDX analizi yapılmaktadır. SEM analizinde elektronla X-ışını tepeleri uyarılmaktadır. Numunenin içindeki elementler tayin edilebilmektedir (Newbury ve Ritchie, 2013).

FTIR, bileşiklerin atomları arasındaki bağların titreşimleri vasıtasıyla oluşan frekanslara denk gelen absorpsiyon piklerine göre malzemenin yapısal analizini mümkün kılmaktadır. Genellikle 2000 cm^{-1} ‘den önceki kısımlar malzemenin parmak izi, 2000 cm^{-1} ‘den sonraki kısımlar da malzemenin fonksiyonel gruplarını ifade etmektedir. Özellikle nanomalzemenin oluşumunda rol oynayan yapıları anlayabilmemiz için bu kısım daha ayrıntılı incelenmektedir (Büyüksırt ve Kuleşan, 2014). Prensip olarak, numune tarafından adsorblanan ışıkla beraber madde moleküler titreşime uğrar, bükülme ve gerilme hareketleriyle numuneyi tanımamızı sağlar. Diğer adıyla kızılötesi spektroskopisi görünür frekans ve mikrodalga arasındaki ışık ve madde etkileşimine dayanmakla beraber üç ana mekanizma ile elde edilmektedir. Bunlar: adsorpsiyon, emisyon ve yansıma. FTIR ölçümü sırasında öncelikle kızılötesi ışık kaynaktan yayılmakta daha sonra numuneye çarpmakta ve belirli dalga boylarında emilmektedir. Bu iletilen ışın dedektöre ulaşarak ölçüm alınmaktadır (Alkınanı, 2019).

1.4 İlaç Kalıntıları ve Çevresel Etkileri

Son yıllarda insan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan klasik kirleticilere ek olarak ilaç kalıntıları ve kişisel bakım ürünlerinin kalıntıları bilim dünyasında endişe oluşturmaya başlamıştır. Bu kirleticilerin alıcı ortamdaki faaliyetlerine ait bilgiler oldukça kısıtlıdır. Bu kirleticilerin arıtımı ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Ruiz vd., 2010). İleri kısımlarda bu konuya daha ayrıntılı değinilecektir.

İlaç endüstrisi atıksularının nitelikleri, ilaç çeşitliliğinden dolayı değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla her kalıntıyı ayrı olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır. Bazı araştırmalar sonucunda ilaçların içerisinde bulunan, kafein, kolesterol, triklosan gibi bileşiklerin atıksularda bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca bazı ilaç kalıntılarının atık sularındaki miktarları mevsimsel olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin atıksularda parasetamol, ibuprofen gibi grip ilaçlarının içeriklerindeki maddelere kış aylarında grip vakalarının artmasından dolayı daha fazla rastlanılmaktadır (Koğan, 2009). Bu ilaçların asıl endişe oluşturmasının sebebi ise, ilaçların hasta kişi tarafından kullanıldıktan sonra metabolizma tarafından kullanılmayan kısmının idrar yoluyla kanalizasyona ulaşmasıdır. Ayrıca bu ilaç kalıntıları sadece atıksularda değil içme sularında ve sedimanlarda da karşımıza çıkmaktadır. Bu kalıntılar kimyasal olarak kararlı bir yapı göstermelerinden dolayı yıllarca doğal ortamda kalabilmektedir.

İlaç dediğimizde sadece insanlar için kullanılan ilaçlar akla gelmemelidir. Veterinerlikte, hayvancılıkta, tarım alanında da birçok ilaç kullanımına rastlanılmaktadır. Hayvanlarda genellikle büyümeyi ve üremeyi arttırmak için antibiyotikler kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra parazit kontrolü için antiparazit kullanımına da rastlanılmaktadır (Avcı, 2019). Pestisit adı verilen ilaçlar ise tarımsal amaçlı kullanılan, zararlı canlıları kontrol altına almak için toprağa dökülen herbisit, fungusit, insektisit gibi kimyasallardır. Bazı pestisitler toprağa yayıldıktan sonra zararsız bileşenlere dönüşebilmesine rağmen bir kısmı topraktan yeraltı ve yerüstü sularına karışıp canlı ekosistemi için tehlike oluşturabilmektedir (Peker, 2020).

İlaç kalıntılarının yukarıda bahsedilen zararlarından dolayı iyi bir şekilde arıtılması gerekmektedir. Adsorbsiyon, ileri oksidasyon prosesleri, koagülasyon, klorlama, membran filtrasyonu gibi çeşitli arıtma yöntemleriyle ilaç kalıntısı giderimi

çalışmalarına literatürde rastlanılmaktadır. İlaç kalıntısı gideriminde yüksek giderim veriminden dolayı özellikle ileri oksidasyon prosesleri kullanımı daha yaygındır Çizelge 1.3.'de ilaç kalıntısı giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar verilmektedir.

Çizelge 1.3. İlaç kalıntısı giderimi üzerine yapılan çalışmalar.

Uygulanan Yöntem	İlaç Kalıntısı	Kaynak
Aktif Karbon/Adsorbsiyon	Parasetamol	Ruiz vd., 2010.
Foto Fenton	Antibiyotik	Utku, 2019.
Biyolojik Bazlı Platin ve Paladyum	Siprofloksasin, Sülfametoksazol, İbuprofen ve 17 β - östradiol	Martins vd., 2017.
Biyolojik Bazlı Nanokompozit Malzeme/ Adsorbsiyon	Parasetamol, Aspirin	Moreira vd., 2021.
Elektrokoagülasyon	İlaç Endüstrisi Atıksuyu	Koğan, 2009.
Koagülasyon ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	Parasetamol, Naproksen, Diklofenak	Erkurt, 2016.
UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV/ ZnO	Diklorofenak	Altın vd., 2020.

1.5 Adsorbsiyon ve İleri Oksidasyon Prosesleriyle İlaç Kalıntısı Giderimi

1.5.1 Adsorbsiyon

Uzun yıllardır kullanılmakta olan ve etkili bir arıtım metodu olan “adsorbsiyon”, kısaca yüzeyde birikimdir. Kirletici maddeler, gözenekli yapıda bulunan bir adsorban maddeye tutunarak oldukları yerde birikirler. Adsorpsiyon temel olarak iki şekilde gerçekleşmektedir: Fiziksel Adsorpsiyon ve Kimyasal Adsorpsiyon. İki adsorbsiyon türü arasındaki farklar Çizelge 1.4’de verilmiştir (Özsoy, 2019).

Çizelge 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon arasındaki farklar.

Fiziksel Adsorbsiyon	Kimyasal Adsorbsiyon
Van der Waals bağları etkindir	İyonik ve kovalent bağları etkindir
Düşük seçicilik	Spesifiktir
Tersinirdir	Tersinmezdir
Düşük aktivasyon enerjisi	Enerjisi yüksektir
Düşük sıcaklıkta gerçekleşir	Sıcaklık daha yüksektir
Çok tabakalı	Tek tabakalı

Adsorbsiyona, adsorbat ve adsorban özellikleri, pH, sıcaklık, başlangıç kirletici konsantrasyonu, adsorban konsantrasyonu gibi parametreler etki etmektedir.

Adsorbsiyon işlemindeki denge halini tanımlamak için “adsorbsiyon izotermi” kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich ve BET izotermidir. İlave olarak bu tez çalışmasında Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Harkins-Jura, Halsey ve Elovich izotermi de çalışılmıştır.

Langmuir izotermi, homojen yüzeyde sabit adsorbsiyon enerjisinde tek tabakalı olarak gerçekleşen adsorbsiyondur. Langmuir modelini anlatan eşitlikler Eşitlik (1.5) ve (1.6)’da ifade edilmektedir (Kestioğlu,2011).

$$qe = \frac{qmbCe}{1+KL Ce} \quad (1.5)$$

Bu denklem doğrusallaştığında aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{KLqm} + \frac{Ce}{qs} \quad (1.6)$$

Burada qe denge zamanında adsorblanmış madde (mg/g), Ce denge konsantrasyonu, qm ve K_L sabit değerlerdir. qm , adsorblayıcının tek tabakalı olarak adsorblama kapasitesi, K_L adsorbsiyon enerjisidir.

Freundlich izotermi ise heterojen yüzeyde çözelti fazından adsorblanan molekülleri açıklamada kullanılmaktadır (Sönmez, 2014).

$$qdenge = k (Ce)^{1/n} \quad (1.7)$$

Bu eşitliğin logaritması alınınca aşağıda verilen eşitlik (1.8) elde edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.8)$$

Burada q_{denge} adsorblanmış maddenin denge konsantrasyonu (mg/g), C_{denge} dengedeki madde konsantrasyonu (mg/L), k ve n sabit değerleri ifade etmektedir.

BET izotermi ise birden çok tabakalı adsorbsiyonu ifade etmede kullanılmaktadır. İlave olarak bir tabakanın başlaması için önceki tabakanın bitmiş olduğunu savunmaktadır ve daha ileri düzeyde bir analiz yöntemidir (Küçükgül, 2004).

Temkin izotermi, moleküllerin adsorbsiyon ısısındaki düşüşün lineer bir şekilde gerçekleştiğini savunmaktadır. Dolayısıyla bağlanma enerjisinin homojen olduğunu ifade eder. Eşitlik (1.9), (1.10) ve (1.11)'de görüldüğü üzere b , Temkin sabiti, K_T ($L g^{-1}$) denge sabitidir. B_T , RT/b 'dir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad (1.9)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.10)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (1.11)$$

D-R, heterojen bir yüzeyde gerçekleşen değişimi savunmaktadır. Eşitlik (1.12) ve (1.13)'te ifade edilen R , gaz sabiti ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$), T , Kelvin cinsinden sıcaklık, K_{DR} , sabit, q_m adsorbsiyon kapasitesi, ε , Polanyi potansiyelidir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (1.12)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (1.13)$$

Harkin – Jura izoterm modeli, heterojen gözenekli adsorbanların yüzeylerinde çok katmanlı adsorbsiyon olasılığını desteklemektedir. Eşitlik (1.14)'te ifade edilen A ve B , Harkin – Jura sabitleridir (Ayawei vd., 2017).

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A} \right) \log C_e \quad (1.14)$$

Halsey izotermi, yüzeyden nispeten büyük bir mesafede çok katmanlı adsorbsiyonun değerlendirilmesi için kullanılmaktadır. Eşitlik (1.15)'te görülen n_H ve K_H Halsey izoterminin sabitleridir (Ayawei vd., 2017).

$$qe = \frac{1}{n_H} I_n K_H - \frac{1}{n_H} \ln C qe \quad (1.15)$$

Elovich modeli adsorbsiyonun, adsorbsiyon bölgelerinde katlanarak arttığını varsaymaktadır. Elovich maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve Elovich sabiti, $\ln(qe/Ce)$ ile qe arasındaki grafiğin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanabilmektedir. Lineer formül Eşitlik (1.16) ve (1.17)'de verilmektedir (Ayawei vd., 2017).

$$\frac{qe}{qm} = K_E C e e^{\frac{qe}{qm}} \quad (1.16)$$

$$\ln \frac{qe}{Ce} = \ln K_e qm - \frac{qe}{qm} \quad (1.17)$$

Kimyasal kinetik modeller, reaksiyonların zamana bağlı olarak ilerleme durumlarını incelemektedir. Bir kimyasal reaksiyonun hızı, reaksiyona katılan maddenin konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimini ölçerek bulunmaktadır. Reaksiyon hızlarını belirlemek için bazı modeller geliştirilmiştir (URL- 4).

0. derece, 1. derece ve 2. derece kinetik modellere ait denklemler aşağıda gösterilmektedir (Sathishkumar vd., 2007).

$$0. \text{ Derece kinetik model; } Ct = C_0 - k_0 t \quad (1.18)$$

$$1. \text{ Derece kinetik model; } Ct = C_0 e - k_1 t \quad (1.19)$$

$$2. \text{ Derece kinetik model; } \frac{1}{Ct} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (1.20)$$

Burada C_t son durumdaki konsantrasyon, C_0 başlangıçtaki konsantrasyon, k kinetik sabiti ve t süredir. Yalancı 1. derece kinetik model (Lagergren vd., 1996) ve Yalancı 2. derece kinetik model (Ho ve Mckay, 2000) denklemleri (Eşitlik (1.21 ve 1.22)) aşağıda verilmektedir. q_e ve q_t (mg/g) denge durumunda ve t anında adsorpsiyon kapasiteleridir. $k_1(1/dk)$ ve $k_2(g/(mg dk))$ sırasıyla yalancı 1. dereceden ve 2. dereceden kinetik modellere ait sabitlerlerdir. Yalancı 1. dereceden kinetik model için

$\ln(qe - qt)$ 'nin t 'ye karşı grafiği çizilerek eğim değerinden qe değeri, eğim değerinden de k_1 sabiti bulunur. Yalancı 2. dereceden kinetik modelde t/qt 'nin t 'ye karşı grafiği çizilerek eğimden qm hesaplanır. Eğimden ise k_2 sabiti hesaplanmaktadır (Baytar, 2018).

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - k_1 t \quad (1.21)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q m^2} + \frac{1}{qm} \cdot t \quad (1.22)$$

Elovic modeli, bir sistemin kütle ve yüzey difüzyonunu, aktivasyon ve deaktivasyon enerjisini tahmin etmeye yardımcı olur. Model, adsorbe edilen çözünen miktarı arttıkça çözünen maddenin adsorpsiyon hızının katlanarak azaldığını varsaymaktadır. Eşitlik (1.23) Elovic modelinin lineerize edilmiş halini göstermektedir. Burada α , başlangıç adsorpsiyon oranı (mg/g dak), β , desorpsiyon sabitidir (Kajjumba vd., 2018).

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln[\alpha\beta] + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.23)$$

Weber ve Morris modeli, parçacık içi difüzyon kullanılarak oluşturulmuştur. Eşitlik (1.24)'de görüldüğü üzere, qt , t zamanında adsorbe edilen kirletici miktarı, k_p , parçacık difüzyon sabitidir.

$$qt = k_p \cdot t^{0.5} + C \quad (1.24)$$

Bu tez çalışmasında çalışılan bir diğer kinetik modele ait (Behnajady vd., 2007) eşitlik (1.25)'de görüldüğü üzere, C , t zamanındaki kirletici konsantrasyonu, C_0 , başlangıç konsantrasyonu, m ve b , sırasıyla reaksiyon kinetiğini ve adsorpsiyon kapasitesini gösteren iki boyutsuz sabit değerdir.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \left(\frac{t}{m+bt} \right) \quad (1.25)$$

1.5.2 İleri oksidasyon

İleri oksidasyon proseslerindeki temel prensip reaksiyon sonucunda hidroksil, peroksil gibi radikaller açığa çıkarmalarıdır. Çizelge 1.5.'te bazı oksidanların oksidasyon potansiyeli gösterilmektedir (Kılıç ve Kestioğlu, 2008). Bu radikaller diğer

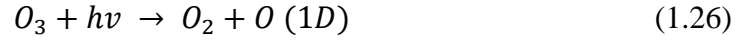
oksidanlara göre daha hızlı tepkimeye girerek hem daha hızlı bir arıtma sağlar hem de arıtma tesisleri için maliyeti düşürür. Ek olarak, hidroksil radikalleri diğer arıtım yöntemleriyle giderimi zor olan kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir (Sönmez, 2015). Özellikle biyolojik olarak parçalanması güç bileşikler, bu prosesler ile karbondioksit ve suya indirgenmektedir. İleri oksidasyon proseslerinden literatürde en çok karşımıza çıkanlar şunlardır: Ozon, Hidrojen Peroksit, Fenton, Sonikasyon, Ultraviyole ve bunların hibrit prosesleri.

Çizelge 1.5. Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
(·OH)	2,80
O (1D)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
Perhidroksi Radikali	1,70
Permanganat İyonu	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Ozon

Ozon gazı (O₃), çabuk bozunmasının yanı sıra güçlü bir oksidan (Çizelge 1.5) olmasından dolayı arıtma çalışmalarında tercih edilmektedir. Kullanıldığında bir dizi reaksiyon sonucunda OH· radikali açığa çıkmaktadır. Ozon, arıtma için tek başına kullanıldığı gibi başka oksitleyicilerle birlikte de yaygın olarak kullanılmaktadır. Ozon/ hidrojen peroksit prosesinde, hidrojen peroksitin suya HO₂⁻ vermesi sonucunda ortamda bulunan ozonla bunlar hızla birleşerek oksidasyon sağlamaktadırlar. Kısaca 2 mol ozon 1 mol hidrojen peroksitle birleşerek 2 mol hidroksil radikali ve 3 mol oksijen gazı ortaya çıkarmaktadır. Eşitlik 1.26 ve 1.27’de görüldüğü üzere, Ozon/ UV prosesinde, ozon molekülleri UV ile aktive olur ve bunun sonucunda ortaya çıkan oksijen radikalleri suyla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşur.



UV ışınları veren lambaların ışıkları 200-280 nm arasındadır. Yüksek pH'ta ozonlamada pH > 10,3 değerinde oksidasyon oranı artmaktadır. O₃/H₂O₂/UV prosesinde ise kirleticiler hem fotookside hem de mineralize olurlar. Bu proseste hidroksil radikali oluşumu daha hızlı gerçekleşmektedir (Kılıç ve Kestioğlu, 2017).

Fenton

Genel anlamda bu proses asidik şartlar altında ortamdaki Fe⁺² iyonunun H₂O₂ ile reaksiyona girmesi sonucunda hidroksil radikali oluşturup ortamdaki serbest radikalleri indirgemesi ya da iki aynı molekülün birleşerek daha büyük boyutta bir molekül oluşturmasıdır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Fenton reaksiyonu mekanizması 4 aşamada gerçekleşmektedir:

- pH ayarı
- Oksidasyon
- Nötralizasyon ve koagülasyon
- Çöktürme

pH değeri özellikle 4'ün üstüne çıktığında giderim hızı düşmekte, verim azalmaktadır. Ancak her prosesin giderim verimini ayrı düşünmek gerektiğinden optimum pH belirleme çalışması yapılmalıdır. Demir konsantrasyonunun artması da belli bir seviyeye kadar verimi arttırmakta bir yerden sonra da azaltmakta hatta ilave bir askıda katı madde yükü ortaya çıkarmaktadır. Bunun nedeni, Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonlarının ortamdaki HO· ve HO₂· ile tepkimeye girip hedef kirleticinin ayrışma verimini düşürmesindedir. Hidrojen peroksit de demir gibi bir noktaya kadar verimi arttırmaktadır, fazlası kimyasal oksijen ihtiyacı fazlalığı oluşturmaktadır. Çünkü ortamda bulunan fazla miktardaki H₂O₂, HO· ile reaksiyona girip, HO₂· gibi daha düşük oksidasyon potansiyelindeki radikalinin oluşmasına sebep olur ve HO·'nın H₂O₂ tarafından tüketildiği bu durumda da kirletici ayrışma verimini azalır (Azak,

2012). Uygun sıcaklık olarak ise genel aralık 10-40 °C'dir. 40 °C'nin üzerinde hidrojen peroksitin parçalanma hızı arttığından ekstra bir soğutma işlemi gerekmektedir. Kirletici konsantrasyonu ve pH ayarlamada kullanılan tampon kimyasallar da bu prosesi etkileyen diğer parametrelerdendir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Fenton prosesinin dezavantajı ilave çamur oluşturmasıdır. Özellikle Fenton prosesiyle KOİ giderimi üzerine çalışmalar literatürde çokça karşımıza çıkmaktadır (Cüce vd., 2021; Gökkuş ve Çiner, 2010; Tanyol, 2017).

Sonikasyon

Sonikasyon olayında suyun içerisinde baloncuklar oluşur ve sonra bu baloncuklar büyür ve patlar. Bu olaya "kavitasyon" adı verilmektedir. Bu sırada oluşan hidroksil radikalleri de arıtım sağlar (Yakut, 2018). Bu prosesin verimliliğini etkileyen parametreler genel olarak; kirletici konsantrasyonu, ultrasesin yoğunluğu ve süresi, sıcaklık, ultrases kaynağıdır (Odabaşı vd., 2020). Ultrases tek başına kullanılabildiği gibi hidrojen peroksit, ozon, fenton gibi proseslerde de başarılı olarak kullanılmaktadır.

Fotokimyasal Oksidasyon

Ultraviyole (UV) ışınları arıtım amaçlı kullanımda genellikle UV-C ışını (254 nm) olarak kullanılmaktadır. Prensip olarak UV, herhangi bir molekülün UV-C ile ışınlanmasıyla beraber düşük enerji seviyedeki molekülün hareketlendirilmiş enerji seviyesine çıkmasına dayanır (Eren, 2018). Böylece kirletici maddelerin kimyasal bağları kırılarak giderim gerçekleşir. UV ışını da diğer oksidanlar gibi yalnız ve hibrit olarak kullanılmaktadır. Örneğin fotokatalitik proseste metal oksitler kullanılarak metal oksitin UV ışınıyla uyarılması sağlanarak oksidasyon gerçekleşir (Baştürk, 2017). UV/H₂O₂ prosesinde eşitlik (1.28)'de görüldüğü gibi 2 mol hidroksil radikali oluşmaktadır. Bu prosesle ilaç kalıntısı giderim çalışmalarında yüksek verim eldesi gerçekleşmektedir (Sönmez, 2015).



Vakum Ultraviyole Prosesi

100-200 nm dalga boyu aralığında, yüksek derecelerdeki ışınımı bünyesine alan havayı ihtiva eden spektral alandan oluşmaktadır. Çevre mühendisliği alanında yoğunlaşmış ve gaz fazındaki kirleticilerin gideriminde kullanılmaktadır. 190 nm'den daha düşük dalga boylarında su fotolize olarak OH· ve ·H radikallerinin artışı gerçekleşmekte ve bu da arıtımı sağlamaktadır. Ancak ozon ve asetaldehit gibi yan ürünlerin oluşmasından dolayı tek başına kullanımı endişe oluşturmaktadır (Huang vd., 2011).

1.6 İlaç Kalıntısı Analiz Yöntemleri

Günümüzde ilaç kalıntılarını ölçmede birçok yöntemden yararlanılmaktadır. Bu yöntemler genellikle iyi uzmanlık gerektiren cihazlarla gerçekleştirilmektedir. HPLC (yüksek performanslı likit kromatografisi), LC-MS/MS (sıvı kromatografi-kütle spektrometresi), GC-MS (gaz kromatografi-kütle spektrometresi), spektrofotometre gibi cihazların ilaç kalıntısı tayininde sıklıkla kullanımına rastlanılmaktadır.

Gaz kromatografisi iki fazdan oluşur, bunlar kolon ve gazdan oluşan mobil fazdır. Gaz-katı kromatografisinde ölçüm yapmak elde edilen piklerin kuyruklu olmasından dolayı zordur, gaz-sıvı kromatografisi ise sıvı kullanılmasından dolayı hareketli fazın geçişi daha kolaydır. Gaz kromatografisi, gazın basınç ve akışını ayarlayan bölüm, enjeksiyon yapılma kısmı, hareketsiz faz ve ayırma kolonu, fırın, detektör ve bu dedektörün dijital ortama aktarılmasını sağlayan yerlerden oluşmaktadır (Türkmen, 2011).

LC-MS/MS tekniği ile çok düşük konsantrasyonlarda bile miktar tayini gerçekleştirilebilmektedir. Ölçülmesi istenen maddeler enjeksiyonla alındıktan sonra kolona verilir ve ayrılma için hareketli faza geçer. Kolonun içerisinde ayrılma işlemi gerçekleşir. Madde kolondan çıktıktan sonra kütle spektrofotometresinin iyon kaynağına düşmektedir. Daha sonra iyonlaşma gerçekleşir. İyonlaşmayan kısım da ayrı bir borudan atılır (Aksu, 2019).

Bu tez çalışmasında kullanılan HPLC cihazı, yüksek basınçla mobil fazın bir kolona gönderildiği bir cihazdır. Temel olarak beş bölümden oluşmaktadır. Pompa, mobil fazın kolonda akması için kullanılmaktadır. Pompa hızının sabit olması önemlidir.

Mobil faz, sıvının hareket ettiği sıvı fazdan oluşmaktadır. Seçici olması, cihazdaki bölümlerle uyumu, buharlaşabilme özelliği önemlidir. Enjektörler, numuneyi cihaza aktarmada kullanılır. Bir döngü halinde çalışır. Kolonlar, sabit fazı taşımaktadırlar. İçerisinde bir dolgu maddesi bulunmaktadır. Dedektörler, mobil fazı içerisinde bulunan sıvının özelliklerini tanımlarlar (Adataş, 2011). HPLC cihazı, ilaç analizlerinde, gıda, adli tıp, çevre, endüstri, biyokimya gibi birçok alanda miktar tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca bu cihaz LC-MS/MS'e göre daha ekonomik ve kullanımı daha kolaydır. HPLC cihazından metot geliştirirken kolon ve mobil faz seçimi çok önemlidir. Ancak doğru seçimlerle düzgün pikler elde edilebilmektedir. Bu işlem de bazen uzun zaman almaktadır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu kısımda literatürde bulunan, yeşil sentez ile elde edilen nanopartiküller ile yapılan kirletici giderim çalışmalarına ve daha sonra tezin konusu olan yeşil sentez ile elde edilen nanopartiküller ile yapılan ilaç kalıntısı giderimi çalışmalarına değinilecektir.

2.1 Yeşil Sentez ile Elde Edilen Nanopartiküllerle Yapılan Kirletici Giderimi Çalışmaları

Vidovix vd. (2019), *Punica granatum* latince isimli nar meyvesinin yapraklarını kullanarak bakır oksit nanopartikül üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bu nanopartikülleri metilen mavisi gideriminde kullanıp adsorbsiyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Hızlı ve basit bir yöntemle sentezlenen nanopartiküller, %96,91'lik metilen mavisi giderimiyle başarılı olmuşlardır.

Kuang vd. (2013), yeşil çay, oolong çayı ve siyah çay kullanarak demir nanopartikül sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu nanopartiküller ile monoklorobenzen giderimi yaptıkları çalışmalarında Fenton oksidasyonu ile yeşil çay ile %69, oolong çayı ile %53, siyah çay ile %39'luk bir giderim elde etmişlerdir. En iyi giderim verimi yeşil çay ile gerçekleştirdiği için çalışmalarına yeşil çay ile sentezledikleri demir nanopartiküller ile devam etmişlerdir. Optimum parametreleri, 0,6 g/L FeNP konsantrasyonu, 0,045 mol/L H₂O₂ konsantrasyonu ve başlangıç pH'ı 3 şeklindedir. İlâveten sentezledikleri bu nanopartiküllerin boyutları 20-40 nm arasında değişiklik göstermektedir.

Fazlzadeh vd. (2017), *Rosa damascene*, *Thymus vulgaris* ve *Urtica dioica* latince isimli gül, kekik ve ısırgan otları kullanarak sıfır değerlikli nanopartikül sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu nanopartikülleri ise Cr(VI) gideriminde kullanmışlardır. Optimum pH 2, adsorban dozu 0,2 g/L, temas süresi 10 dakika olup %90'ın üzerinde bir giderim elde edilmiştir. 1 dakikada ise üç nanopartikül için %80'in üzerinde giderim elde edilmiştir. 25 dakikanın üzerindeki temas süresinde de %100'lük bir giderim elde edilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin boyutu 100 nm olarak tespit edilmiştir.

Wang vd. (2013), sularda yüksek konsantrasyonda bulunan ve ekosistem için fazla miktarlarının tehlike teşkil ettiği nitratı giderme üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yeşil çay ve okaliptus yapraklarını kullanarak demir nanopartikül sentezledikleri yeşil sentez çalışmalarında yeşil yapraklı nanopartikülle %59,7, okaliptus yapraklı nanopartikülle %41,4 nitrat giderimi gerçekleştirmişlerdir. Sıfır değerlikli demir nanopartiküllerle de giderim verimi kıyasladıkları bu çalışmalarında, sıfır değerlikli demirle daha yüksek giderim verimi elde etmelerine rağmen aradan iki ay geçtiğinde sıfır değerlikli demir nanopartiküllerin reaktivitelerinin 2,1 kat azalmasına karşın, yeni sentezlenen nanomalzemelerin reaktivitelerinin değişmediğini tespit etmişlerdir.

Devatha vd. (2016), evsel atıksu arıtımında demir nanopartikülleri kullanmışlardır. *Mangifera indica*, *Murraya Koenigii*, *Azadiracta indica*, *Magnolia champaca* latince isimli sırasıyla, mango, köri ağacı, hint leylağı, champak yaprakları kullanarak demir nanopartikül sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu nanopartikülleri toplam fosfat, amonyak azotu ve kimyasal oksijen ihtiyacı parametreleri üzerinde denemişlerdir. Bunlar içerisinde hint leylağı ile üretilen FeNP'ler %98,08 fosfat, %84,32 amonyak azotu ve %82,35 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamıştır.

Sankar vd. (2014), papaya meyvesinin yapraklarının özütüyle bakır oksit nanopartikül sentezi gerçekleştirmişlerdir. 140 nm büyüklüğündeki nanopartikülleri boyar madde gideriminde kullanmışlardır. Doğal güneş ışınları kullanılan çalışmada, boyar madde olan Coomassie brilliant blue boyasının fotokatalitik olarak bozunduğu rapor edilmiştir.

Çimen vd. (2019), telon blue aglf ve metilen mavisi boyar maddelerini gidermek için yaptıkları çalışmalarında yeşil sentez metodu kullanarak bakır nanopartikül sentezi gerçekleştirmiştir. Çalışmada yeşil sentez kaynağı olarak kıbrıs akasyası yaprağı özütü kullanılmıştır. Optimum parametreler olarak telon blue aglf boyası için pH 7, metilen mavisi için pH 8, sıcaklık 25 °C, adsorban dozu 1 g/L belirlenmiştir. Hem yeşil sentezle elde edilen CuNP'ler hem de kimyasal yolla elde edilen CuNP'ler karşılaştırılmış olup, yeşil sentezle elde edilen CuNP'lerin daha yüksek adsorbsiyon kapasitesinde olduklarını tespit etmişlerdir.

Oral (2019), defne yaprağı kullanarak modifiye silika jelli gümüş ve bakır nanomalzeme sentezi gerçekleştirdiği çalışmasında metilen mavisi giderimi gerçekleştirmiştir. Adsorbsiyon çalışmasında SiCl@AgNP ve SiCl@CuNP ile en iyi metilen mavisi giderimine ulaşmıştır. Ayrıca metilen mavisi gideriminin pH artmasıyla arttığını tespit etmiştir.

Al-Grubi (2018), *Teucrium chamaedrys* özütü, *Inula helenium* özütü ve *Ocimum tenuiflorum* özütü kullanarak gerçekleştirdiği gümüş nanopartikül sentezinde Alizarin Red S isimli boyanın katalitik olarak bozunmasını gerçekleştirmiştir. Bunların içinden ise *Teucrium chamaedrys* bitkisinin ekstraktı ile en iyi ve en homojen sonuca ulaşmıştır.

Fardood vd. (2017), akasya sakızı yardımıyla çinko oksit sentezi gerçekleştirmiştir. Bu ZnO NP'leri direct blue 129 boyar maddesi gideriminde kullanmışlardır. Çinko oksitleri fotokatalizör olarak kullandıkları çalışmalarında %95'lik bir boyar madde giderimi elde etmişlerdir. Sadece ZnO ile yaptıkları deneyde ise yalnızca %21'lik bir boyar madde giderimi elde etmişlerdir. Burada, UV ışınlarının ZnO nanopartikülleri ile etkileşime geçmesi sonucunda giderim veriminin büyük miktarda arttığı görülmektedir.

Ghanbari vd. (2017), karpuz, vişne ve havuç suları ile CuI nanomalzeme sentezini gerçekleştirmişlerdir. Metil oranj, eozin, eritrosin ve asit kırmızısı boyalarının fotodegradasyonu için gerçekleştirdikleri çalışmalarında karpuz suyu ile %80, %50, %90 ve %55 sırasıyla metil portakal, eozin, eritrosin ve asit kırmızısı giderimi, vişne suyuyla sırasıyla %90, %75, %90 ve %25 metil portakal, eozin, eritrosin ve asit sarısı giderimi ve havuç suyuyla da sırasıyla %80, %60, %90 ve %80 metil portakal, eozin, eritrosin ve asit kırmızısı giderimi gerçekleştirmişlerdir.

Kataria ve Garg (2018), kavak ağacı talaşı kullanarak elde ettikleri demir nanopartiküllerle (EDTA@Fe₃O₄/SC) Cd (II) giderimi üzerine çalışmışlardır. Sonuç olarak %100'e yakın kadmiyum giderimi gerçekleştirmişlerdir.

2.2 Yeşil Sentez ile Elde Edilen Nanopartiküller ile Yapılan İlaç Kalıntısı Giderimi Çalışmaları

Cai vd. (2019), rifampisin giderimi için bir nanopartikül sentezi gerçekleştirmişlerdir. Nanopartikül sentezi için “yeşil sentez” metodu kullanılmış olup yeşil kaynak olarak *Excoecaria cochinchinensis* kullanmışlardır. Fe₃O₄ nanopartikül sentezledikleri bu çalışmalarında ticari olarak satılan Fe₃O₄ ile yeşil sentezledikleri Fe₃O₄ kıyaslamasını yapmışlardır. Nanopartikülleri adsorban olarak kullanmışlardır. Ticari olarak satın alınan nanopartikülle rifampisin giderimi %5,2 iken, yeşil sentezlenmiş nanopartikülle, kararlı yapısından dolayı, rifampisin giderimi %98,4 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu nanopartiküllerin tekrar kullanımının da mümkün olduğu belirtilmiştir.

Ahsan vd. (2018), kahve atıklarından ürettikleri biyosorbentleri, metilen mavisi, tetrasiklin ve Cr (VI) gideriminde kullanmışlardır. Adsorbsiyon kapasiteleri sırasıyla 812, 462 and 302 mg/g olarak tespit edilmiştir. Cr (VI)’nın yüksek redoks potansiyeli, metilen mavisinin adsorbanla olan güçlü elektrostatik etkileşimi, tetrasiklinin, benzen halkalarıyla etkileşimi adsorbsiyonda önemli etki olmuştur. Sonuç olarak bu biyosorbentlerin belirtilen kirleticilerin giderimi üzerinde etkili olduğu rapor edilmiştir.

Husein vd. (2019), ıhlamur yaprakları kullanarak bakır nanopartikül sentezi gerçekleştirmiştir. Kirletici kaynakları olarak ibuprofen, naproksen ve diklofenak ilaç etken maddelerinin giderimi üzerine yaptıkları çalışmada sırasıyla %74,4, %86,9 ve %91,4’lük giderim verimi elde etmişlerdir. CuONP dozundaki artış, hedef kirleticinin bağlanması için aktif bölgelerin artmasına yol açmış ve bu da CuONP yüzeyinde daha fazla adsorbsiyona neden olmuştur.

Anfar vd. (2020), yeşil sentez metoduyla demir oksit/biyolojik kömür sentezi gerçekleştirmiştir. Bu nanomalzemeyi, sulardan salisilik asit, naproksen ve ketoprofen gideriminde kullanmışlardır. Adsorbsiyon işlemi sırasında ultrasonik banyo kullanılmış olup asidik şartlarda daha iyi giderim verimi elde edilmiştir. Biyolojik kömürün Fe₂O₃ ile işlevselleştirilmesi hedef kirleticinin adsorbanla etkileşimini (H

bağı oluşumu, organik moleküllerle etkileşim, C-O gruplarıyla elektrostatik çekim) arttırmıştır.

Ali vd. (2016), sulardan ibuprofen giderimi için yeşil bir nanomalzeme sentezlemişlerdir. Siyah çay kullanarak sentezledikleri demir nanopartiküller ile adsorbsiyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, pH, katalizör dozu ve sıcaklık belirleme çalışmalarında sırasıyla, 60 µg/L, 30 dk., 7, 1,0 g/L ve 25.0 °C sonuçlarını elde etmişlerdir. Ayrıca rejenerasyon çalışması sonucunda oldukça yüksek verimli giderim devam etmiştir.

Demirezen vd. (2019), amoksilinin giderimi için yeşil sentez yöntemi ile demir nanopartikül sentezi gerçekleştirmişlerdir. Yeşil sentez kaynağı olarak keçiyoynuzu kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllere yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda FeNP küresel şekil göstermiştir. Giderim miktarı olarak %99'luk bir verim elde edilmiştir. Optimum parametreler; pH 2, temas süresi 200 dakika olarak belirlenmiştir. Amoksilinin demir nanopartiküllerin üzerine adsorbe olduğu ve ardından metalik yüzeye yayıldığı ardından da son ürünlere indirgenmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Palma vd. (2020), kloramfenikol ve parasetamol giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. PbS ve PbS/TiO₂ sentezi için yeşil yaklaşım metodu sergilenen çalışmalarında yeşil kaynak olarak sülfat indirgeyen bakteriler kullanılmıştır. Nanopartiküllerin boyutları PbS için 17-25 nm, PbS/TiO₂ için 15-20 nm olarak belirlenmiştir. Fotokatalitik bozunma metodunun uygulandığı bu çalışmada ışık kaynağı olarak güneş ışığı kullanılmıştır. Kloramfenikolün %36'lık güneş ışığı altındaki bozunması 60 dakikalık civa ışınlanması altında %61 olarak belirtilmiştir. PbS/TiO₂ ile 60 dakikada %96, 240 dakikada %93'lük giderim elde edilmiştir. Yalnız TiO₂ ile yapılan giderim çalışmasında %98'lik giderim gerçekleşmiştir. Parasetamol giderimi ise %18 olarak ölçülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez çalışmasında böğürtlen yapraklarından elde edilmiş olan bakır nanopartiküller kullanılmıştır. Daha sonra bu nanopartiküllerin parasetamol giderimi araştırılmıştır. Parasetamol, oral yolla alındıktan sonra yarım saat ile bir saat içerisinde hızla emilmekte ve maksimum plazma dozuna erişmektedir (Eral, 2007). Parasetamolün bu kadar yaygın kullanılması dolayısıyla alıcı ortamda fazlaca bulunması, parasetamol içerikli atıksuların arıtımı için önem teşkil etmektedir.

3.1.1 Kullanılan malzemeler

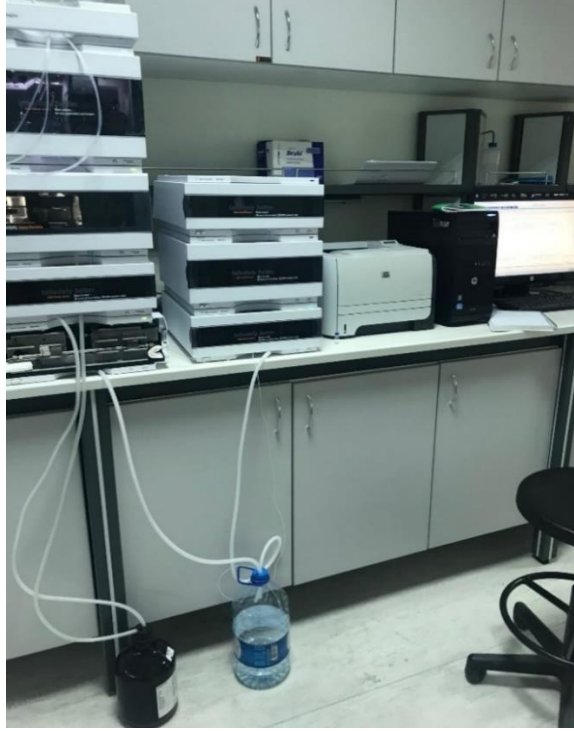
Deneyleerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Deneysel aşamalarda kullanılan malzemeler şunlardır; Bakır (II) Sülfat Pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Sodyum hidroksit (NaOH), Sülfürik asit (H_2SO_4), Metanol (CH_3OH), Parasetamol standartı, Hidrojen peroksit (H_2O_2), Filtre Kağıdı (Whatman No:1).

3.1.2 Kullanılan cihazlar, modelleri ve kullanım amaçları

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve modelleri şunlardır; Isıtıcıly manyetik karıştırıcı (Mtops, Ms300hs), Kül fırını (Protherm), Etüv (JSR), UV Spektrofotometre (Thermo), AKM Süzme Düzenegi ve Pompa (Rocker), pH metre (Hd30d Multi Parametre Ölçer), Peristaltik Pompa (Velp Scientifica, SP311), Çalkalamalı İnkübatör (JSR), Santrifüj (Nüve, NF200), Ultrasonik Su Banyosu (KUDOS), UV- C Lamba (Purfect 01 model, 50 Hz, 220 volt).

NÜVE, NF 200 markalı santrifüj cihazı, elde edilen nanopartiküllerin süpernatanttan ayrılması amacıyla kullanılmıştır. MTOPS, MS300HS markalı ısıtıcı bitki özütü ile bakır içerikli çözeltilinin karışıp nanopartiküllerin sentezlenmesi amacıyla kullanılmıştır. BEL marka analitik terazi, çözelti hazırlamada ve ekstrakte edilecek böğürtlen miktarını hesaplamada kullanılmıştır. JSR marka etüv nanopartikül sentezi yapıldıktan sonra pelletlerin neminin giderilmesi için kullanılmıştır. Süzme düzenegi ve su pompası, ekstraksiyon sonrası özütün içerisindeki kalıntıların giderilmesi amacıyla Whatman No:1 marka filtre kağıdı ile beraber kullanılmıştır. Thermo marka

UV-VIS spektrofotometre ise elde edilen bakır nanopartiküllerin karakterizasyonu ve literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırma yapmak için kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan HPLC cihazının (Agilent 1200 Infinity Series) görünümü Şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan HPLC cihazının görünümü.

3.2 Yöntem

Tez çalışması iki temel aşamadan oluşmaktadır. Bunlar;

- Çevreci, biyolojik bazlı ve ekonomik bir yöntem olan “yeşil sentez” ile nanopartikül sentezi.
- Üretilen nanaopartikül ile ilaç kalıntılarına model teşkil eden parasetamolün sentetik atıksuda giderimi.

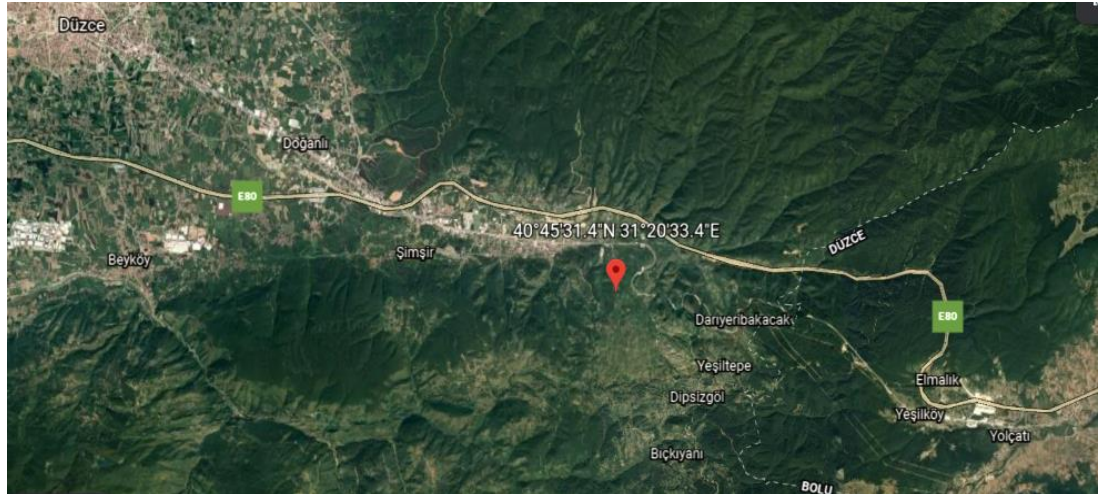
Parasetamol maddesinin arıtımında ise adsorbsiyon prosesi ve ileri oksidasyon yöntemlerinden olan CuONP/ Ultrases / H₂O₂, CuONP/ Ultraviyole/ H₂O₂ ve CuONP/H₂O₂ kullanılmıştır.

3.2.1 Yeşil nanopartikül sentezi

Tez çalışmasının birinci aşaması olan nanopartikül sentezinde indirgeyici ajan olarak böğürtlen (*Rubus fruticosus*) özütü kullanılmıştır. Bu amaçla Ağustos ayında Türkiye'nin Batı Karadeniz bölgesinde bulunan Düzce ilinden (Koordinat $40^{\circ}45'31.4''N$, $31^{\circ}20'33.4''E$) yaban böğürtleni yaprakları toplanmıştır. Böğürtlen yapraklarının toplandığı yere ait alan Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de gösterilmektedir (URL-3).



Şekil 3.2. Böğürtlen yapraklarının toplandığı bölge.

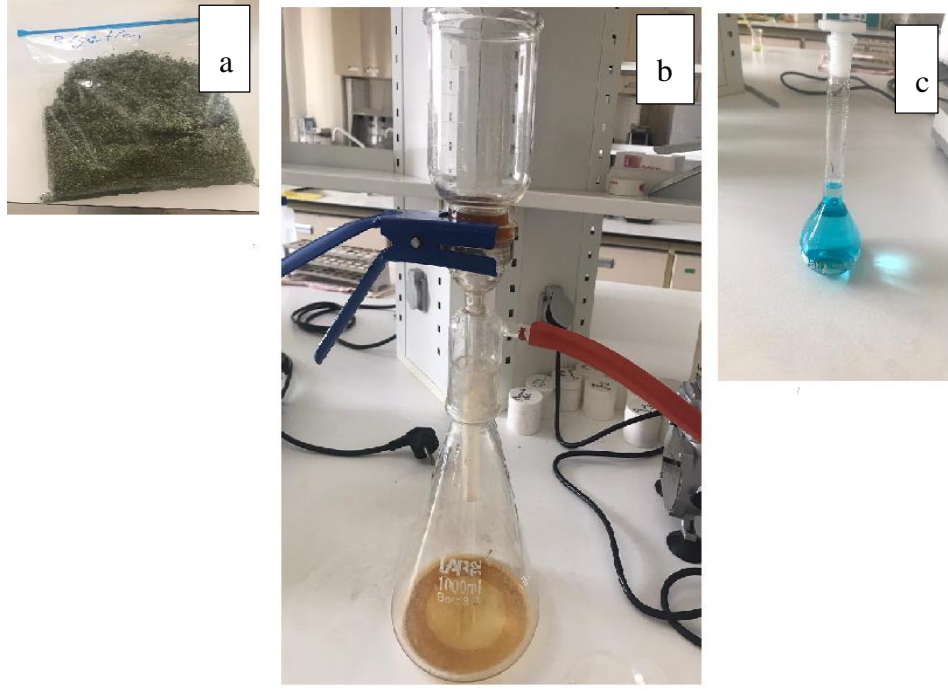


Şekil 3.3. Böğürtlen yapraklarının toplandığı bölgenin yakın görüntüsü.

Sentezin her aşamasında ultra saf su kullanılmıştır. Bakır kaynağı olarak ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilen bakır (II) sülfat penta hidrat kullanılmıştır.

Toplanan böğürtlen yaprakları ilk aşamada musluk suyu ile yıkanmıştır. Daha sonra ultra saf sudan geçirilip yaklaşık 1 hafta boyunca güneş alan bir ortamda kurutulmuştur. Kuruyan yapraklar mutfak tipi öğütücüden geçirilerek toz haline getirilmiştir. Toz halindeki böğürtlen yapraklarından 20 g alınarak 200 mL ultra saf su ile karıştırılarak 1 saat boyunca yaklaşık 80 santigrat derecede ısıtılmıştır. Ardından oda sıcaklığında soğutulan özüt homojenizasyonun sağlanması amacıyla önce kaba filtre kağıdından daha sonra Whatman No:1 (55 mm, 180 µm) filtre kağıdından geçirilmiştir. Özüt daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere +4 °C'de saklanılmıştır (Huang, 2011).

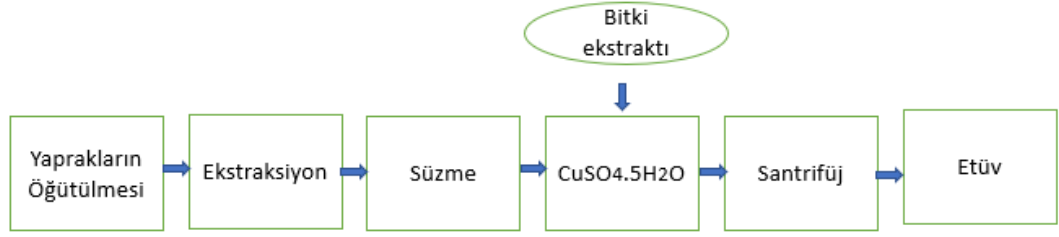
0,1 M Bakır Sülfat Pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisinden 100 mL ve bitki özütünden 50 mL alınarak 100 °C'de 2 saat boyunca 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan çözelti santrifüj tüplerine alınarak 4000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir ve oluşan pellet iki defa ultra saf su ile yıkanıp cam kaba aktarılmıştır. Daha sonra 80 °C'de 5 saat boyunca, neminin giderilmesi amacıyla bekletilmiştir (Ramzan, 2021 ve Shende, 2015). Şekil 3.4.'de öğütücüden geçirilmiş böğürtlen yaprakları, böğürtlen yapraklarının özütünün filtreden geçirilme anı ve hazırlanan 0,1 M Bakır Sülfat Pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi gösterilmektedir. Şekil 3.5.'de ise nanopartiküllerin sentez aşaması gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Sentez aşamasında kullanılan materyaller (a) böğürtlen yaprakları, b) bitki özütü, c) bakır (II) sülfat çözeltisi).



Şekil 3.5. Nanopartiküllerin sentez aşaması.



Şekil 3.6. Sentez aşaması şeması.

Şekil 3.6.'da yapılan işlemlerin şematik olarak gösterimi özet olarak ifade edilmektedir.

Sentezlenen nanopartiküllere UV-VIS Spektrofotometresi ile karakterizasyon işlemi yapılmıştır. Bunun için sentez aşamasının 15. dakikasında alınan numuneler 1/50 oranında seyreltme yapıldıktan sonra UV-VIS Spektrofotometre ile 200-600 nm aralığında dalga boyu taraması yapmak amacıyla, öncelikle kör numune olarak ultra saf su ile ardından sentez sonrası oluşan üst sıvıdan seyreltme yapılarak, aynı dalga boylarında tarama yapılmıştır.

Ardından XRD karakterizasyonu çalışmalarına geçilmiştir. XRD analizleri Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji ve Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmış olup cihazın markası RIGAKU ve modeli miniflex 600'dür. Kalsinasyon için Protherm marka kül fırını kullanılmıştır. Bu amaçla, elde edilen nanopartiküller 600 °C'de 1 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyondan önce elde edilen sonuçlarda net olarak bir bakır oksit oluşumu elde edilememiştir. Elde edilen malzemenin, kristal bir oluşumdan ziyade amorf (katı) özellikler sergilediği görülmüştür. Nanomalzemenin XRD analizi sonucunda verilen değerlere dayanarak; Eşitlik 3.1. Bragg yasası ve Eşitlik 3.2.'de gösterilen Debye-Scherrer denklemi ile malzemenin boyutları hesaplanmıştır (Ghidan vd. 2016).

Bragg yasası;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

$$D = \lambda K/\cos\theta \quad (3.2)$$

D - Bakır oksit nanopartiküllerinin kristalit boyutu,

λ - XRD'de kullanılan 0,15406 nm X ışını kaynağının dalga boyu,

β - Kırınım zirvesinin maksimum yarısında tam genişlik,

K - 0,9 ile 1 arasında değere sahip Scherrer sabiti ve θ Bragg açısıdır.

Bakır nanopartiküllerin morfolojik ve yapısal incelemesi için SEM, kimyasal element içeriği ve element dağılımını tespit etmek için ise EDS analizleri Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında Zeiss/Evo 40, EDAX: Ametek marka cihazla yapılmıştır. Adsorbsiyon işlemi sonrası ise tekrar görüntü alınmıştır. Bu analizler ise Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma ve İnceleme Merkezi'nde FEI marka Quanta FEG 250 modeli cihazda yapılmıştır.

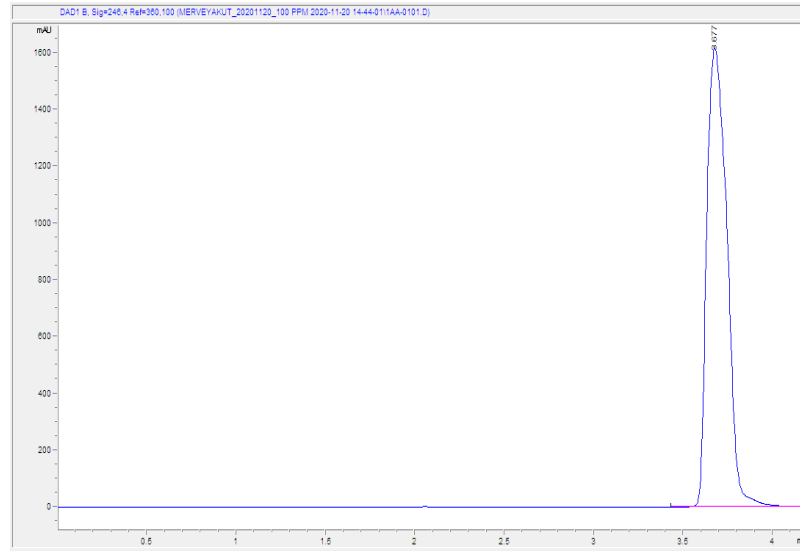
Malzemenin fonksiyonel gruplarını belirleme çalışmaları doğrultusunda 400-4000 cm^{-1} aralığında FT-IR analizi Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer Spotlight 400 Imaging System cihazında yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra, nanomalzemenin giderim çalışmalarında kullanılacağı ilaç kalıntısı analizlerine geçilmiştir. Bu kapsamda öncelikle ölçüm yapılacak HPLC cihazında (Agilent 1260 infinity) Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde metot geliştirme (validasyon) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş olan saf parasetamol (asetaminofen) malzemesiyle öncelikle, alıkonma zamanı, mobil faz, akış hızı, dalga boyu gibi parametrelerin belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçları özet olarak Çizelge 3.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. HPLC cihazında metot belirleme çalışmaları sonucu elde edilen parametreler.

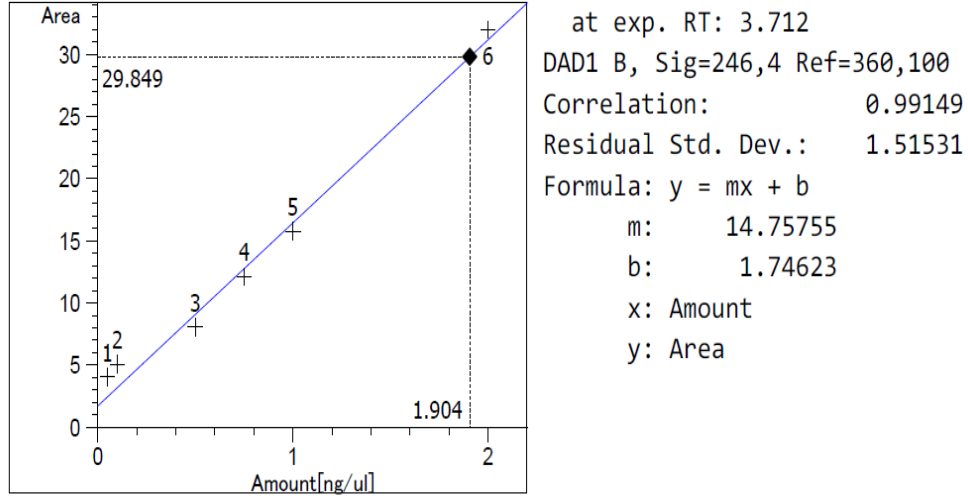
Kolon	C18 4,6 mm X 250 mm X 5 µm
Kolon Sıcaklığı	25 °C
Akış Hızı	0,8 ml/ dk
Mobil Faz	%95 Metanol ve %5 0,01'lik Formik asit
Dalga Boyu	246 nm
Analiz Süresi	3,67 dk

Elde edilen verilere göre ulaştığımız pikin görüntüsü Şekil 3.7.'de görülmektedir.



Şekil 3.7. Parasetamolün 100 ppm konsantrasyonda elde edilmiş pik görüntüsü.

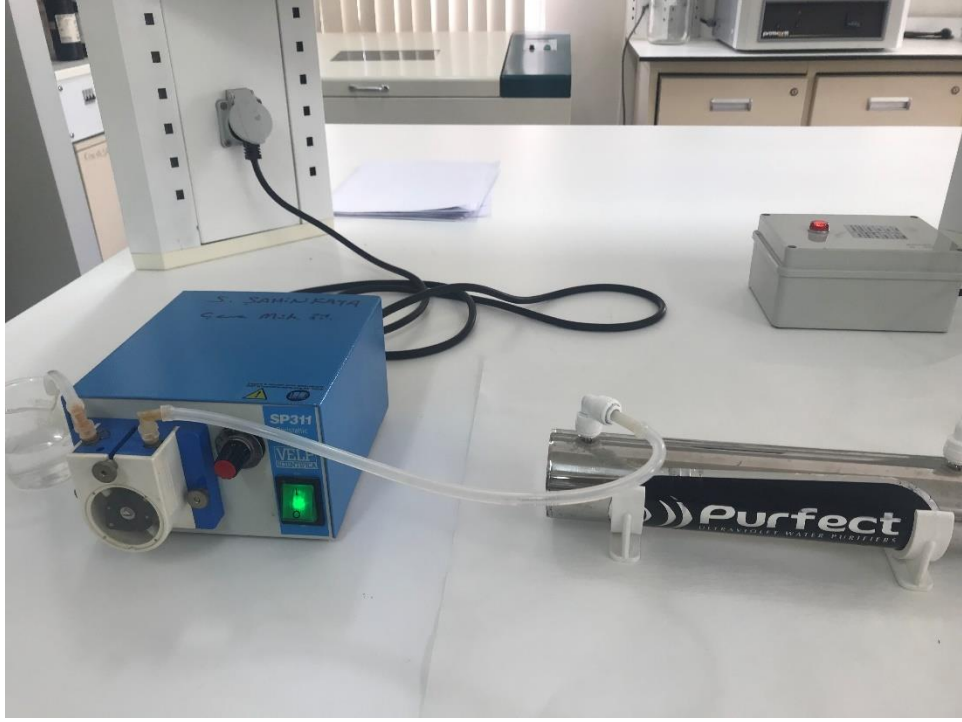
Ardından kalibrasyon eğrisi oluşturma çalışmalarına geçilmiştir. Bu amaçla hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltiler (0,05-2 mg/L) HPLC cihazında belirlenen yöntemle göre okutulmuştur. Sonuçta da korelasyon katsayısı 0,99 olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiği Şekil 3.8.'de verilmektedir.



Şekil 3.8. Kalibrasyon grafiği.

Ayrıca yöntemin doğruluğunu tespit etmek amacıyla hazırlanan 2,000 mg/L konsantrasyonlu numune cihazda belirlenen yöntemle göre ölçülmüş ve sonuç 2,001 mg/L bulunmuş bu da yöntemin doğruluğunu kanıtlamıştır. Ticari olarak temin edilmiş, saf toz halde bulunan parasetamol hassas terazide tartıldıktan sonra %100'lük metanol ile çözünüp, ultrasonik banyoda homojen olarak karışması sağlanmıştır (Adataş, 2011). Ardından süre belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Adsorbsiyon deneyleri soğutuculu çalkalamalı inkübatörde gerçekleştirilmiştir. İleri oksidasyon deneylerinde ultrases deneyleri, ultrasonik su banyosunda, ultraviyole deneyleri ise UV-C lambası içine peristaltik pompayla numune verilerek gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen deneylerde kullanılan cihazlar; Şekil 3.9.'da peristaltik pompa ve UV-C lamba, Şekil 3.10.'da da ultrasonik banyo görülmektedir.



Şekil 3.9. Peristaltik pompa ve UV-C lamba.



Şekil 3.10. Ultrasonik banyo.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

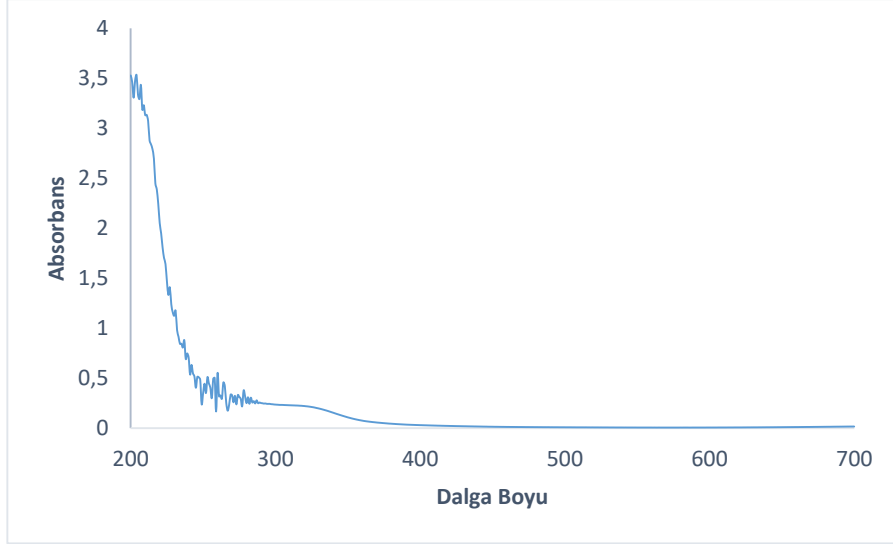
Bu bölümde yeşil sentezle elde edilen bakır oksit nanopartiküllerin karakterizasyon çalışmaları sonuçları ve bu nanomalzemelerin ilaç kalıntısı gideriminde kullanımı çalışmalarına ait bulgular verilmiş ve tartışılmıştır.

4.1 Yeşil Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları

Yeşil sentez yaklaşımına göre sentezlediğimiz bakır nanopartiküllerde biyolojik materyal olarak “böğürtlen yaprakları” kullanılmıştır. Bölüm 3.2.1’de anlatıldığı şekilde sentezlenen nanopartiküllere (Şekil 4.1), yapılan karakterizasyon çalışmalarında ilk olarak UV-VIS spektrofotometre ile 190-600 nm aralığında dalga boyu taraması yapılmıştır (Şekil 4.2). Böğürtlen yaprakları özütünde bulunan fonksiyonel kısımların varlığında bakır metalinin bakır oksit (CuO) nanopartiküllerine indirgenmesi aşamasında renginin yeşilden koyu kahverengiye dönüşümü gerçekleştiğinden, bu aşamada alınan çözeltiliye yapılan dalga boyu taraması sonucunda numunenin yüzey plazmon rezonansı belirleme çalışması gerçekleştirilmiştir (Ramzan vd., 2021). Sonuç olarak 284 nm’de pik elde edilmiştir.

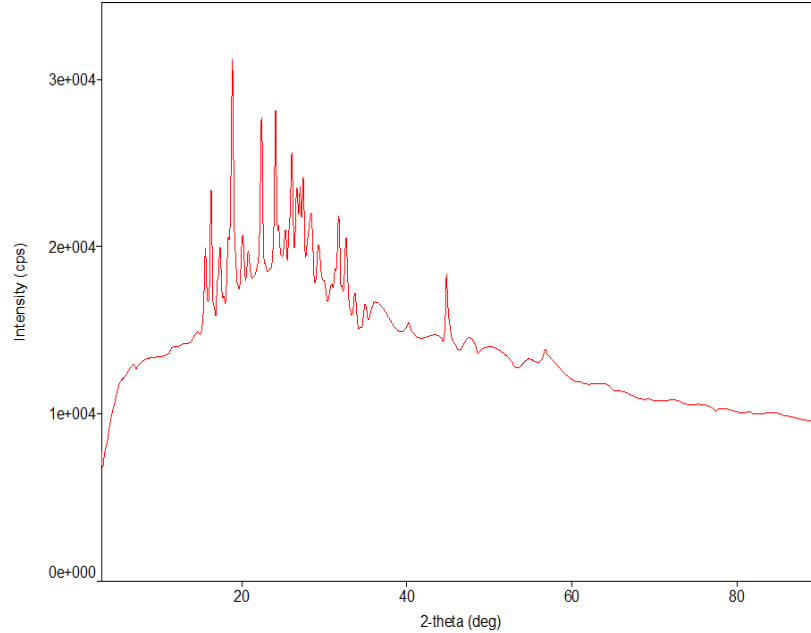


Şekil 4.1. Elde edilen nanopartiküller.



Şekil 4.2. Dalga boyu taraması.

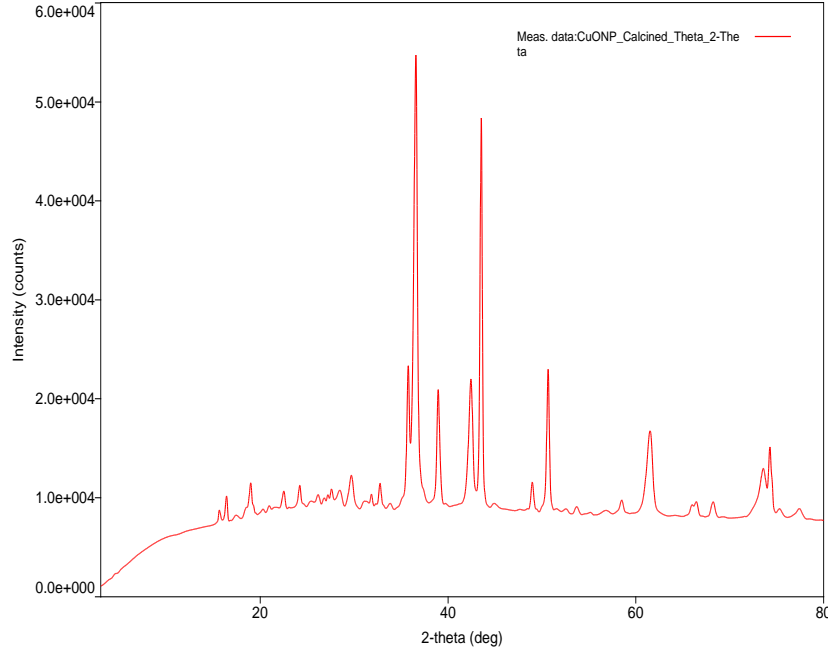
İlk aşamada yapılan XRD sonuçlarına göre malzemenin amorf (katı) yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 4.3). Kristalize bir yapı beklendiği için yapılan literatür taraması sonucunda, malzemenin bir kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerektiği bilgisine ulaşılmıştır (Çimen vd. 2019; Fardood vd. 2019; Özbay ve Gülce, 2014).



Şekil 4.3. Kalsinasyon öncesi XRD analizi sonucu.

Daha sonra 1 saat boyunca 600 °C’de kül fırınında kalsinasyon işlemine tabi tutulan nanopartiküller Kalsinasyon işleminden sonra ise kristalize yapı göze çarpmaktadır. Tüm veriler 30-75° aralığında elde edilmiştir. (110), (002), (111), (20-2), (020), (021),

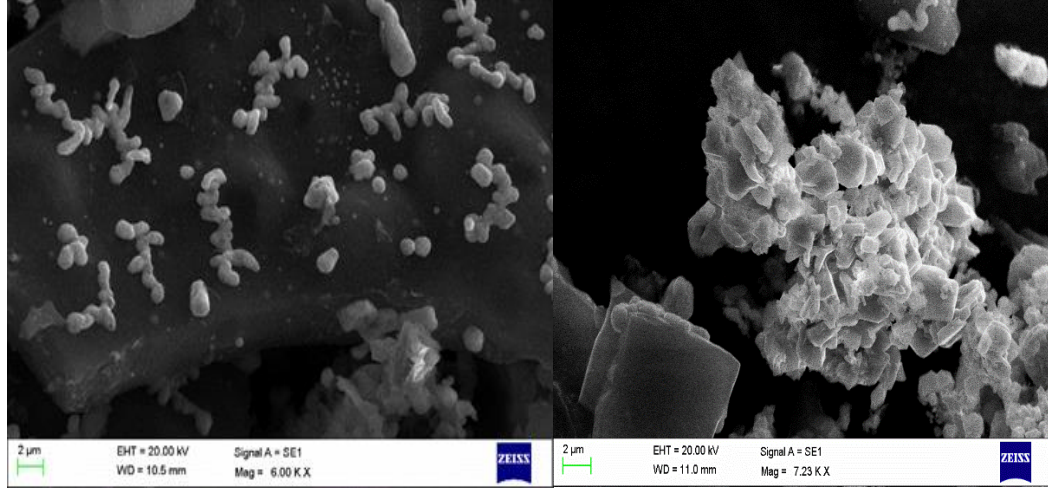
(202), (31-1),(113), (004) kristal düzlemlerinde, 32,733, 35,748, 38,905, 48,931, 53,62, 56,88, 58,522, 66,40, 68,17, 75,41 pikleri elde edilmiştir. Bu pikler kübik yapıda CuONP oluştuğunu ifade etmektedir. Şekil 4.4. kalsinasyon sonrası oluşan grafiği ifade etmektedir. 3. bölümde verilmiş olan Bragg yasası ve Debye-Scherrer eşitliklerine göre, XRD analizi sonucundaki verilerimiz doğrultusunda nanomalzemelerin boyutlarının 11-26 nm arasında değiştiği hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. Kalsinasyon sonrası XRD analizi sonucu.

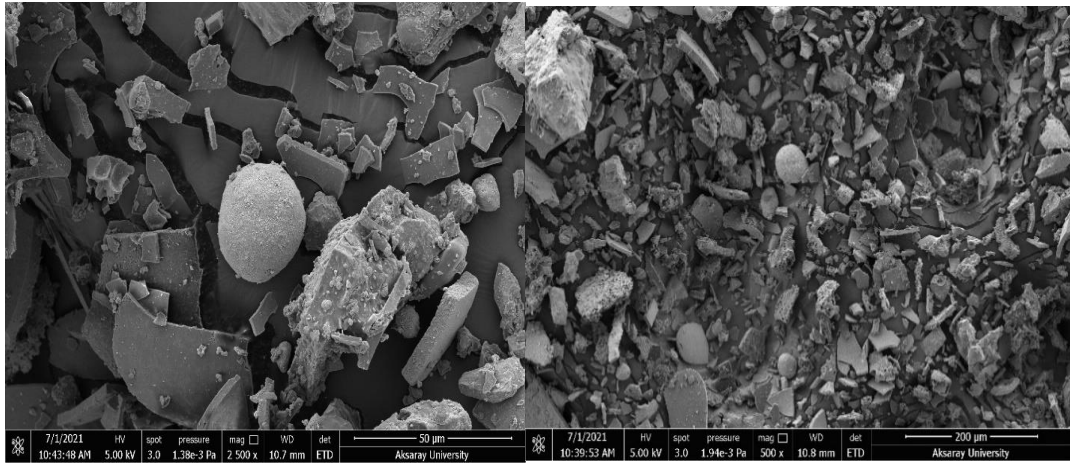
Kalsinasyon sonrası ortaya çıkan grafiğin de literatürdeki bazı CuO sentezi çalışmalarındaki XRD grafikleriyle benzer şekillerde olduğu görülmüştür (Çimen vd., 2019; Sankar vd., 2014; Hocaoğlu, 2017).

Bakır nanopartiküllerin morfolojik ve yapısal incelemesi için SEM, kimyasal element içeriği ve element dağılımını tespit etmek için ise EDS analizleri Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında Zeiss/Evo 40, EDAX: Ametek marka cihazla yapılmıştır. Şekil 4.5. 'de SEM analizi sonuçları gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre nanopartiküllerin çoğunlukla yığılmış halde ve küresel bir yapıda oldukları Şekil 4.5'de görülmektedir (Saranya vd., 2017; Asghar vd., 2018; Naika vd., 2018).



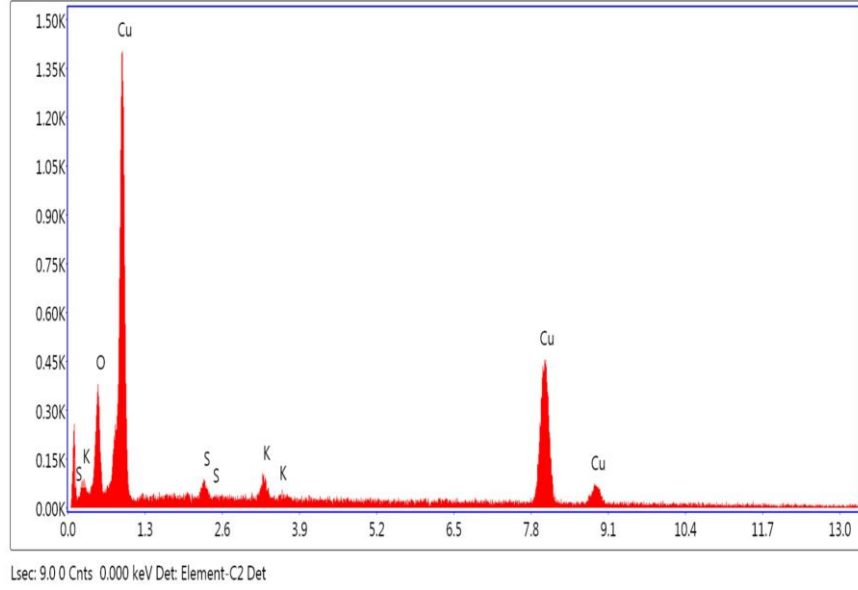
Şekil 4.5. Adsorbsiyon öncesi CuONP'lerin SEM analizi görüntüleri.

Adsorbsiyon sonrası SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.6.'da görüldüğü üzere adsorbsiyon sonrasında ise daha çok plakalı çubuksu yapılar dikkat çekmektedir. Bu durum parasetamolün nanopartiküllere adsorblanmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.6. Adsorbsiyon sonrası CuONP'lerin SEM analizi görüntüleri.

Elemental analiz sonuçları da Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Ek olarak, elemental içeriklerinin yüzdeleri de Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. EDS analizi sonucunda, bakır bölgesinde yoğun sinyaller gözlenmektedir. Ayrıca metalik bakır nanokristallerinin tipik adsorbsiyon piklerinin yaklaşık 1,0 ve 8,0 keV'de olduğu literatürde belirtilmektedir (Erci, 2018). Ayrıca Çizelge 4.1.'de görüldüğü üzere elemental analiz sonucunda CuO miktarının %95,29 olması sentezlenen bakır nanopartiküllerin başarılı olduğunu göstermektedir.

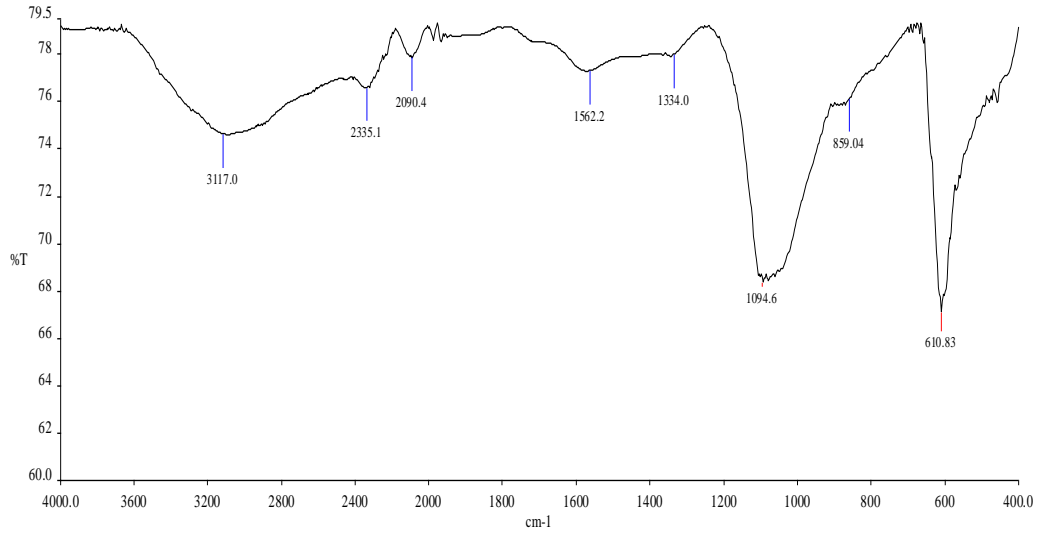


Şekil 4.7. Elde edilen nanopartiküllerin EDS analizi.

Çizelge 4.1. Elemental analiz sonuçları.

Element	Ağırlık, %	Atomik, %	Hata, %
SO ₃	2,42	2,41	25,56
K ₂ O	2,29	1,94	20,57
CuO	95,29	95,65	3,54

Malzemenin fonksiyonel gruplarını belirleme çalışmaları doğrultusunda 400-4000 cm⁻¹ aralığında FTIR analizi Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer Spotlight 400 Imaging System cihazında yapılmıştır. Şekil 4.8.'de gösterilen grafiğe göre, 3117 cm⁻¹'deki gerilme, böğürtlen yaprağının yapısında bulunan fenolik maddelerden dolayı oluşan O-H grubunu temsil etmektedir. 2335,1-2090,4 cm⁻¹ C-H grubunu, 1562,2-1334,0 cm⁻¹ ise C=O karbonil grubu, 859,04 cm⁻¹'deki kıvrılma, aromatik C-H, 1094,6 cm⁻¹ C-O bağı, CuO nanopartiküllerin oluşumunu doğrulayan kısım ise 400-600 cm⁻¹ arasındaki titreşimlerdir. Bu zirveler monoklinik (kübik kristal yapı) fazların varlığını destekleyen M-O (Cu-O) bağı titreşim frekanslarıyla ilgilidir. 610,83 cm⁻¹'deki şiddetli pik de kübroz oksitin oluşumunu desteklemektedir (Rahman vd., 2009; Sharmila vd., 2019; Zheng ve Liu, 2007; Sharma vd., 2015). Sonuç olarak elde edilen bu pikler; metal iyonlarının indirgendiğini ve nanopartiküllerin oluşması için gerekli olan, yaprak özütünde bulunan flavonoid ve fenolik yapıların mevcudiyetini göstermektedir.



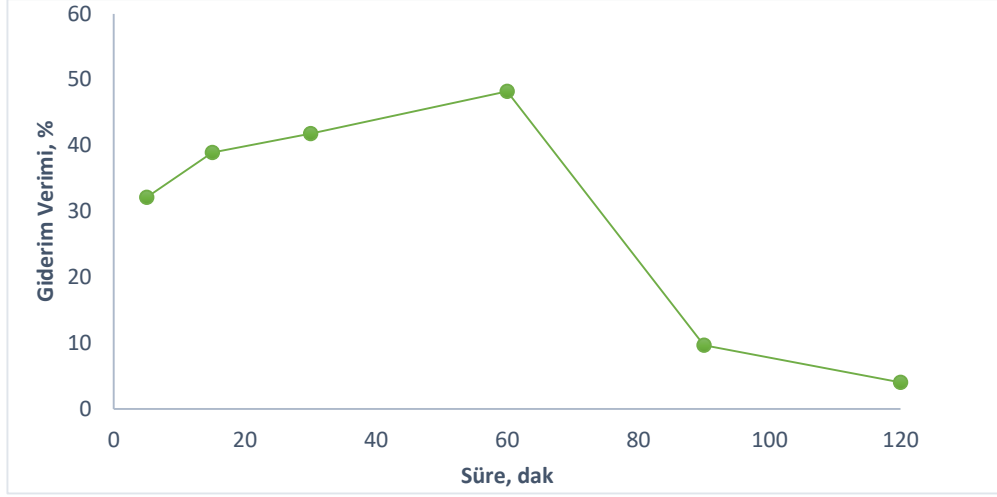
Şekil 4.8. FTIR Analizi Sonuçları.

4.2 Adsorbsiyon Çalışmaları

Sentez ve karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra bakır nanopartiküllerin ilaç kalıntısı giderimi çalışmalarına geçilmiştir. İlk olarak stok sentetik atıksu çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden belirli miktarlarda alınarak ultra saf su ile seyreltmeler yapılmıştır.

4.2.1 Temas süresinin etkisi

İlk olarak 0,5 mg/L olarak hazırlanan çözeltilere süreye bağlı olarak giderim çalışması yapılmıştır. pH'ı $6,86 \pm 0,06$ olarak ölçülen çözeltilere oda sıcaklığında 0,5 g/L nanomalzeme eklenerek çalkalıyıcılı etüvde işleme tabi tutulmuştur. Sonuçlara ilişkin grafik Şekil 4.9.'da verilmiştir.

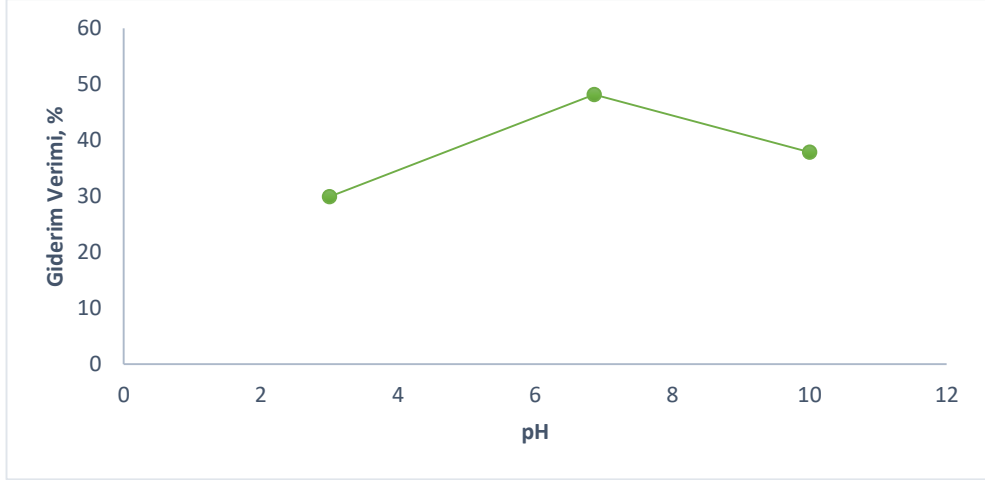


Şekil 4.9. Adsorbsiyonda temas süresinin etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,5 g/L, T: 25 °C).

Bu sonuçlara göre parasetamol giderimi 60. dakikaya kadar kademeli olarak artmakta ancak daha sonra giderimde sert bir düşüş yaşanmaktadır. Bu durum için nanopartiküllerin belli bir kapasiteye kadar hedef kirleticiyi tutmakta olduğunu ancak daha sonra CuONP'lerin adsorblama kapasitesini aştığı için daha fazla parasetamol giderimi yapamadığını göstermektedir. Sonuç olarak 60. dakikada en iyi giderim verimi %48,2 olarak tespit edilmiştir.

4.2.2 pH etkisi

Bir önceki bölümde anlatıldığı üzere 60 dakika olarak belirlenen temas süresi ve yine bir önceki bölümde belirtilen koşullara göre pH etkisinin parasetamol giderimi üzerine etkisi çalışması gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin orijinal pH'ı $6,86 \pm 0,06$ olarak ölçülmüş olup asidik ve bazik pH'larda denemeler yapılmıştır. pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile yapılmıştır. Ayrıca her deney öncesi ve sonrasında pH değerleri ölçülmüş olup pH değerinde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Sonuçlar Şekil 4.10.'da verilmiştir.

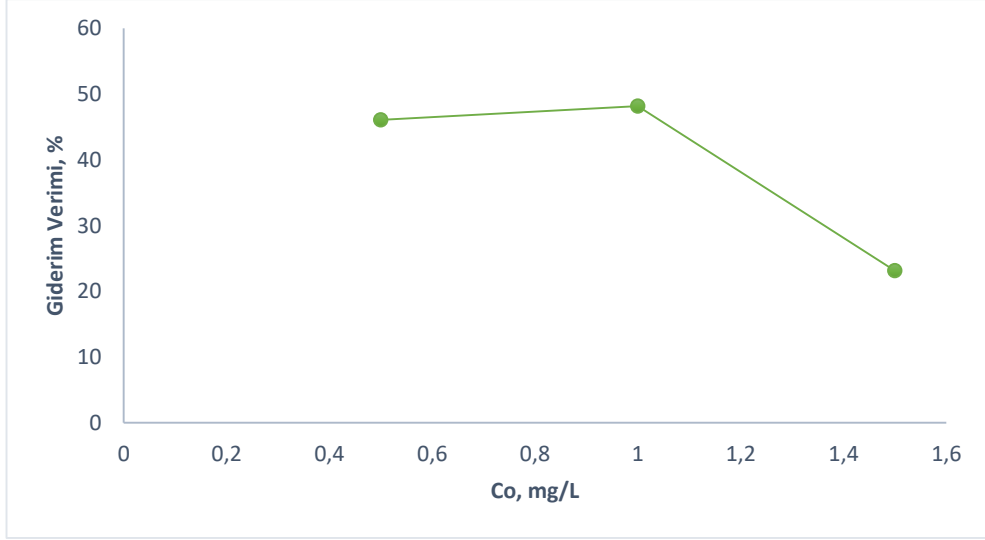


Şekil 4.10. Adsorbsiyonda başlangıç pH'nın etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,5 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).

Sonuçlara göre en iyi parasetamol giderimi çözeltinin kendi pH değerinde gerçekleşmiştir. Asidik ve bazik pH değerlerinde verimde düşüklük gözlenmektedir. Bu sebepten optimum pH değeri çözeltinin kendi pH'ı seçilmiştir. Bu durumun bir avantajı da pH ayarı yapmak için fazladan kimyasal kullanılmaması olmuştur.

4.2.3 Başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi

Başlangıç konsantrasyonunun sentezlediğimiz nanomalzeme ile parasetamol giderimine etkisini araştırmak için gerçekleştirdiğimiz çalışmanın sonuçları Şekil 4.11.'de gösterilmektedir. Bu çalışmada başlangıç konsantrasyonu olarak 0,5, 1,0 ve 1,5 mg/L denenmiştir.

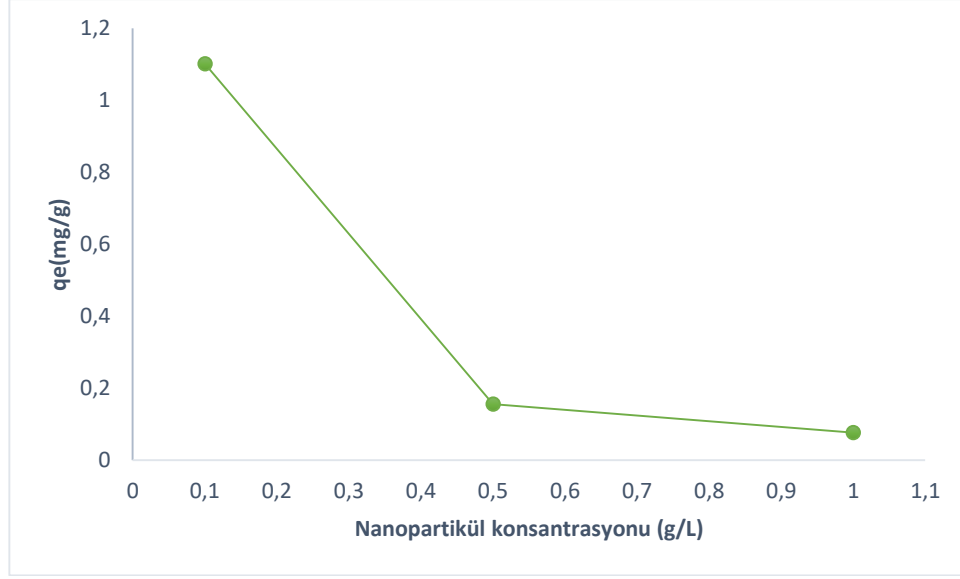


Şekil 4.11. Adsorbsiyonda başlangıç parasetamol konsantrasyonunun etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,5 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).

Giderim verimi 0,5 mg/L ile 1 mg/L arasında çok az miktarda değişmiştir. 1,0 mg/L'den sonra ise azalmıştır. Bu durum CuONP'lerin doygunluğuna ulaşması ile parasetamol molekülleri arasında rekabetçi adsorbsiyona girişmeleriyle açıklanabilir (Demirezen vd., 2019). Sonuç olarak 0,5 ve 1,0 mg/L arasında giderimde önemli bir fark olmamasından dolayı başlangıç konsantrasyonu 0,5 mg/L olarak seçilmiştir.

4.2.4 Nanopartikül konsantrasyonunun etkisi

Sentezlenen malzemeyle parasetamol giderimi üzerine gerçekleştirdiğimiz çalışmada yukarıda belirlenen optimum koşullar sağlanarak 0,1 g/L, 0,5 g/L ve 1,0 g/L miktarlarında CuONP eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12).



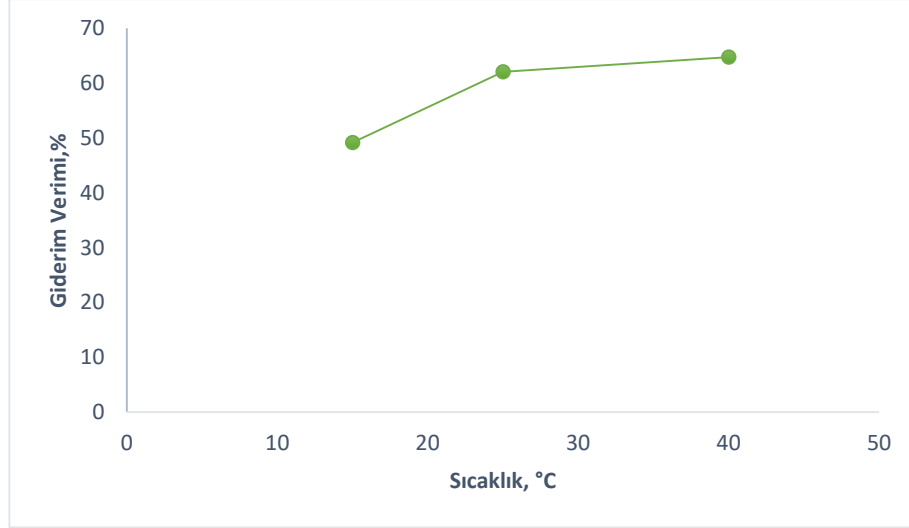
Şekil 4.12. Adsorbsiyonda başlangıç nanopartikül konsantrasyonu etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).

Sonuçlara göre %100'lük bir giderim sağlanamaması, giderimin sadece yüzey alanıyla ilgisi olmadığını aynı zamanda adsorbsiyon etkileşiminin de önemli olduğu nedenini düşündürmektedir (Fazlzadeh vd., 2017). Burada nanomalzeme konsantrasyonunun artmasıyla, birim yüzey alanı başına adsorblanan madde miktarının azaldığı düşünülmüştür. Az miktar adsorbanın da kirleticiyi giderimi karşılayamadığı bilindiğinden daha düşük dozda çalışılmamış ve optimum doz 0.1 g/L olarak belirlenmiştir.

4.2.5 Sıcaklığın etkisi

Adsorbsiyonda sıcaklık parametresi de önemlidir. Bazı reaksiyonlarda sıcaklığın artışıyla adsorbsiyon verimi artarken bazı reaksiyonlarda ise sıcaklığın azalmasıyla adsorbsiyon verimi artmaktadır. Sıcaklığın adsorbsiyona etkisini tespit etmek amacıyla 15 °C, 25 °C ve 40 °C sıcaklıklarında denemeler yapılmıştır. Şekil 4.13'de gösterilmektedir.

Bu deneylere ek olarak parasetamol içerikli numune 40 °C'ye kadar ısıtılmıştır. HPLC cihazında yapılan ölçüm sonucunda ise parasetamolün sıcaklıkla bozunmadığı 60 dakika sonrasında aynı konsantrasyonda kaldığı bilgisine ulaşılmıştır. Yani tek başına sıcaklık artışı parasetamol bozunmasını sağlamamaktadır.



Şekil 4.13. Adsorbsiyonda sıcaklığın etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 60 dk., T: 25 °C).

Sonuçlara göre 15 °C, 25 °C ve 40 °C sıcaklıklarındaki parasetamol giderim verimi sırasıyla, %49,15, %62,1 ve %64,78 olarak bulunmuştur. 25 °C ve 40 °C arasında ciddi bir fark olmamasından dolayı ve fazladan enerji kaybını önlemek amaçlı oda sıcaklığı uygun sıcaklık olarak seçilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık arttıkça giderim veriminin arttığı görülmektedir. Artan sıcaklıkla büyük moleküller harekete geçtiğinden adsorban üzerindeki yerlere tutunmaya çalışarak enerjisini yeterli duruma getirmeye çalışmaktadır ve dolayısıyla sıcaklık arttıkça adsorblanan miktar da buradaki gibi artabilmektedir (Özdemir, 2005). Adsorbsiyon termodinamiğini anlamak için Gibbs serbest enerji denkleminde yararlanılmıştır (Mohan ve Singh, 2002). Termodinamik parametreler, yani serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişiklikleri de kullanılarak hesaplanmıştır.

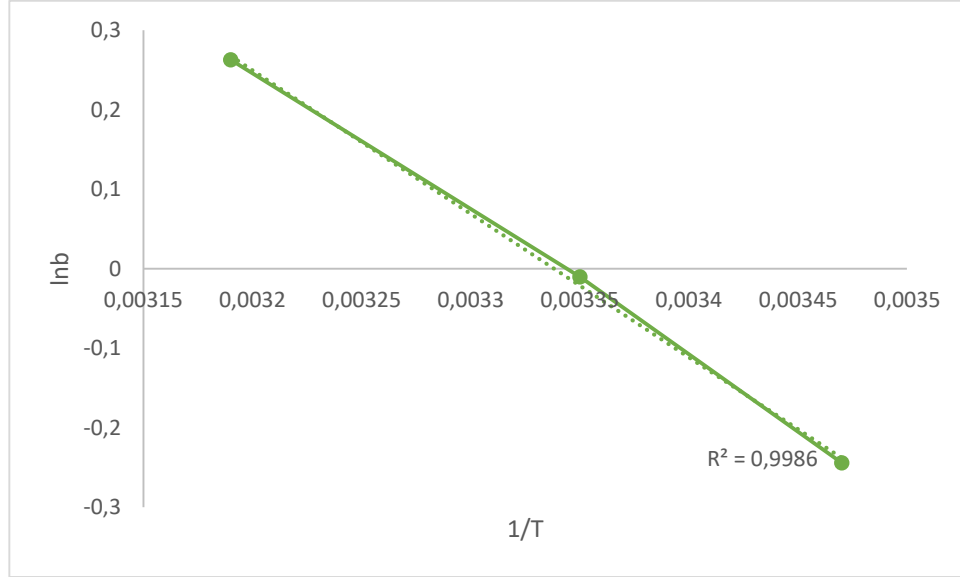
$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (4.1)$$

$$\Delta H^\circ = -R \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{b_2}{b_1} \quad (4.2)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (4.3)$$

Elde edilen sonuçlara göre, Gibbs serbest enerjisi negatif olarak (-1227 kJ/mol) bulunmuştur. ΔS değeri ise 4,06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durumda adsorbsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, fiziksel adsorbsiyon gerçekleştiğini ve sürecin endotermik olduğunu söylemek mümkün olmuştur (Argun vd., 2007). Şekil

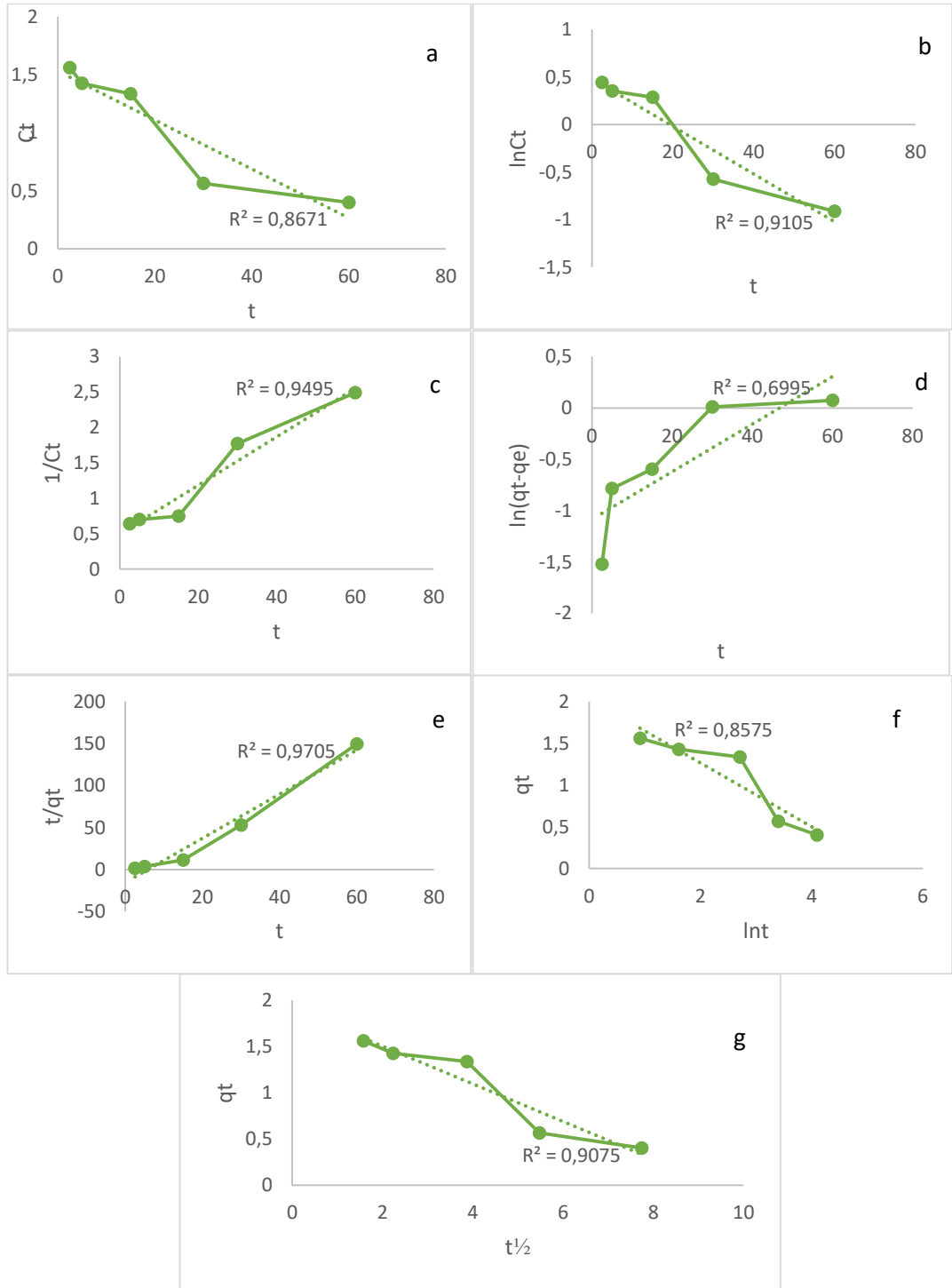
4.14.'de Langmuir izoterm sabitinin ($\ln b$) sıcaklığa ($1/T$) karşı grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Langmuir sabitinin ($\ln b$) sıcaklığa ($1/T$) karşı grafiği.

4.2.6 Adsorbsiyon için kinetik çalışmalar

Belirlenen optimum koşullar; süre 60 dk., pH 6,86, $[C_0] = 0,5$ mg/L, $[C_{cat}] = 0,1$ g/L şeklindedir. Bu koşullarda belirli sürelerde numuneler alınarak parasetamol giderim miktarları hesaplanmış ve kinetik modele uygunluğu çalışılmıştır. Kinetik modellerden olan 0. derece, 1. derece ve 2. derece, yalancı 1. derece, yalancı 2. derece, elovich, weber ve morris denklemleri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, adsorbsiyon için yalancı 2. derece kinetik modele uygunluk tespit edilmiştir (Şekil 4.15). Yani CuONP ile parasetamol arasında bir elektron alışverişi mevcuttur. Zamana karşı parasetamol giderim verimleri C_t / C_0 olarak gösterilmekte ve aynı zamanda adsorbsiyon başladığı zamanı da ifade etmektedir. Burada bazı alınan R^2 değeri, 1 değerine ne kadar yakınsa hatanın o kadar düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. Adsorbsiyon için kinetik model çalışmaları (a) 0.derece, b) 1.derece, c) 2. derece, d) yalancı 1. derece, e) yalancı 2. derece, f) elovich, g)weber ve morris).

Çizelge 4.2.'de Şekil 4.15'te verilen grafiklere ait korelasyon katsayıları özet olarak gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Adsorbsiyon prosesine kinetik model uygulaması.

Kinetik Model	Adsorbsiyon
0. derece	0,87
1. derece	0,91
2. derece	0,95
Yalancı 1. derece	0,70
Yalancı 2. derece	0,97
Elovich	0,86
Weber ve Morris	0,91

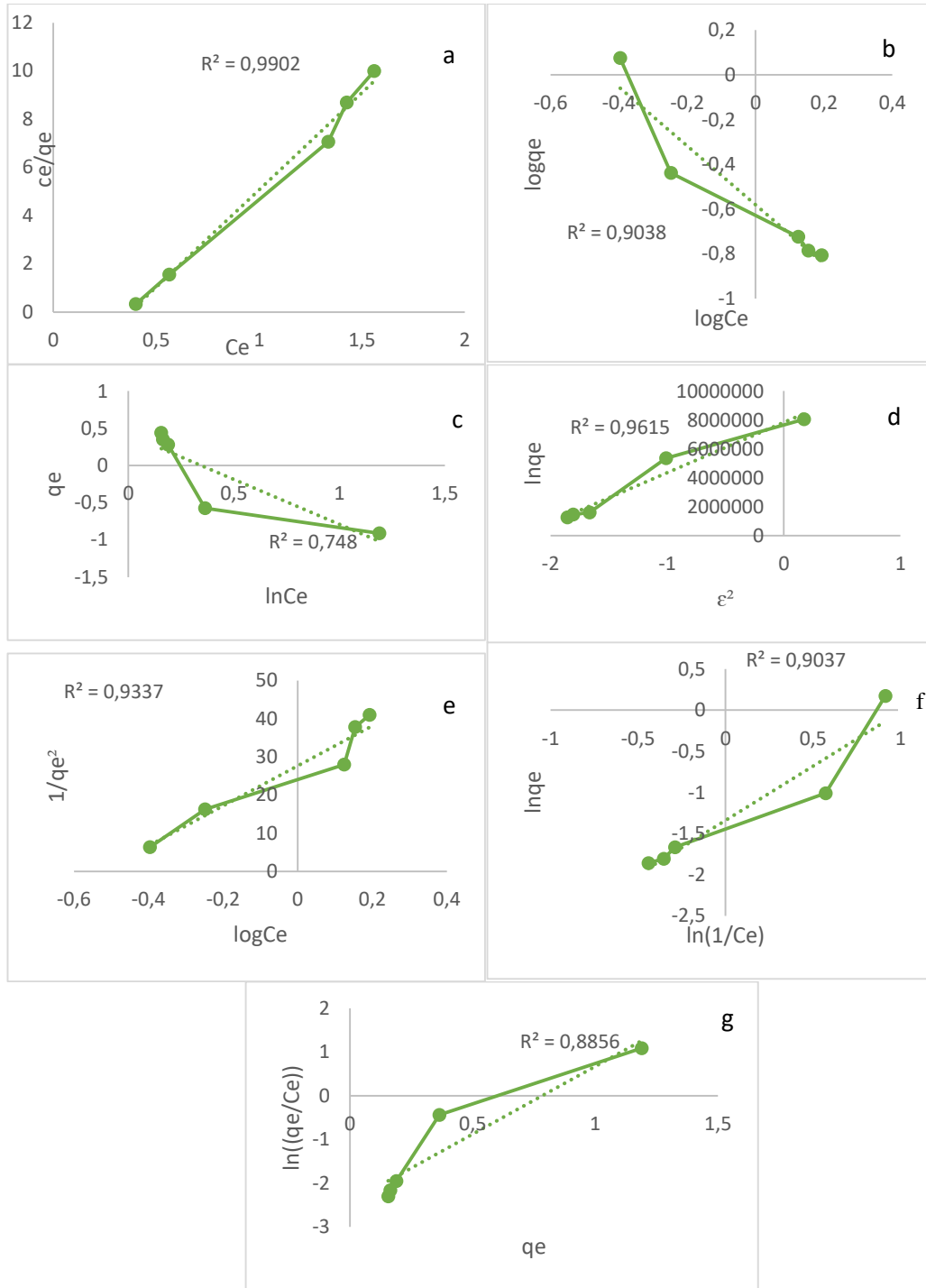
4.2.7 Adsorbsiyon için izoterm çalışmaları

Adsorbsiyon izotermi sabit değerlerde (sıcaklık, pH gibi) adsorbanın üzerine adsorblanan madde miktarıyla, çözelti içerisinde kalan kirletici maddenin konsantrasyonu arasındaki dengiyi ifade eden matematiksel ifadelerdir (Okumuş ve Doğan, 2019).

Adsorbsiyonun nasıl meydana geldiğini anlamamızı sağlayacak olan izoterm çalışmaları kapsamında, Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R, Harkin – Jura, Halsey ve Elovich izotermi denenmiştir. Veriler sonucunda adsorbsiyon çalışmamız için en uygun izoterm, (Çizelge 4.3) Langmuir izotermi olarak belirlenmiştir. Bu durumda adsorbsiyonun tek tabakalı ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ve tüm aktif noktaların adsorblanacak maddeye aynı enerjiyi verdiğini varsayabiliriz.

Çizelge 4.3. Adsorbsiyon için izoterm çalışmaları.

İzoterm	Adsorbsiyon
Langmuir	0,99
Freundlich	0,90
Temkin	0,75
D-R	0,96
Harkin-Jura	0,93
Halsey	0,90
Elovich	0,88



Şekil 4.16. Adsorbsiyon için izoterm çalışmaları (a)Langmuir, b)Freundlich, c)Temkin, d) D-R, e) Harkin- Jura, f) Halsey, g) Elovich).

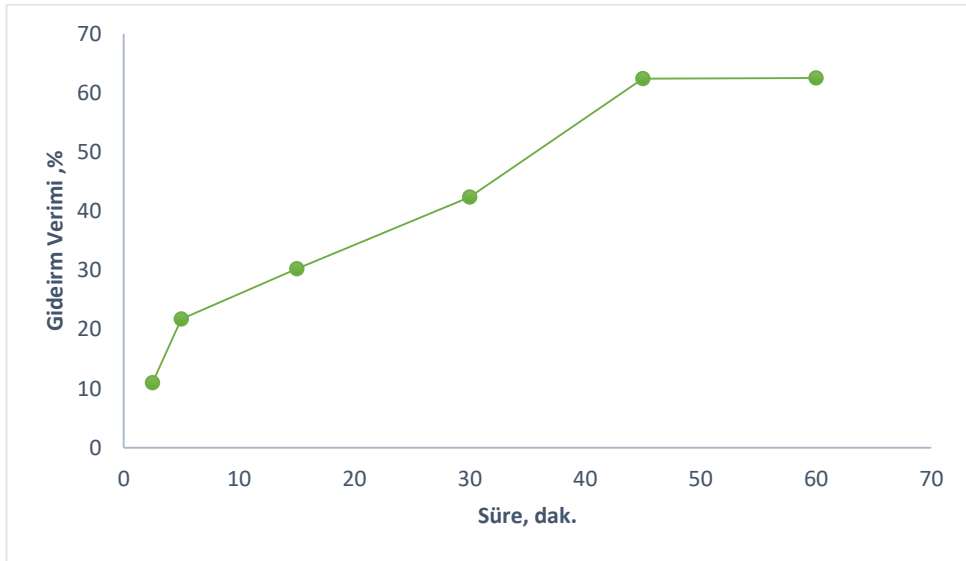
4.3 İleri Oksidasyon Prosesleri

Bu bölümde arıtım çalışmalarına devam edilmiştir. Bu kez sentezlenen nanopartiküllerin ileri oksidasyon prosesleriyle beraber giderim verimi üzerine çalışılmıştır. Bu kapsamda ileri oksidasyon proseslerinden UV, US ve bunların

hidrojen peroksit ile kombinasyonları çalışılmıştır. Deneylede kullanılan hidrojen peroksit, içerisindeki aktif oksijen değerinin azalma ihtimaline karşı günlük olarak hazırlanmıştır. Deneyleler adsorbsiyon prosesinde belirlenen optimum koşullara göre gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon deneyleleri sonunda ölçüm yapıłana kadar reaksiyonun devam etmemesi için manganez dioksit (MnO_2) az miktarda eklenmiştir.

4.3.1 US prosesinde temas süresinin giderim verimine etkisi

Ultrases deneyleleri, ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda ilk aşamada optimum süre belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Süre olarak 2,5, 5, 15, 30, 45 ve 60. dakikalar belirlenmiş ve bu sürelerde numuneler alınıp HPLC cihazında analiz edilmiştir. Sonuçlara ilişkin grafik Şekil 4.17.'de gösterilmektedir. Elde edilen veriler şu şekildedir: 2.5. dakikada %10,96, 5. dakikada %21,75, 15. dakikada %30,23, 30. dakikada %42,39, 45. dakikada %62,45, 60. dakikada %62,54'tür.



Şekil 4.17. Ultrases prosesinde temas süresinin parasetamol giderimine etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,1 g/L, Süre: 45 dak., T: 25 °C).

Elde edilen verilere göre parasetamolün giderimi zamanla artmaktadır. Ancak 45. dakikadan 60. dakikaya kadar giderim veriminde yüksek bir artış olmadığından optimum süre olarak 45 dakika seçilmiştir. Adsorbsiyon prosesine yakın verim elde edildiğinden tek başına ultrasesin verim artışında anlamlı bir artış sağlamadığı görülmüştür. Ultrases prosesini birçok parametre (frekans, güç, sıcaklık, viskozite

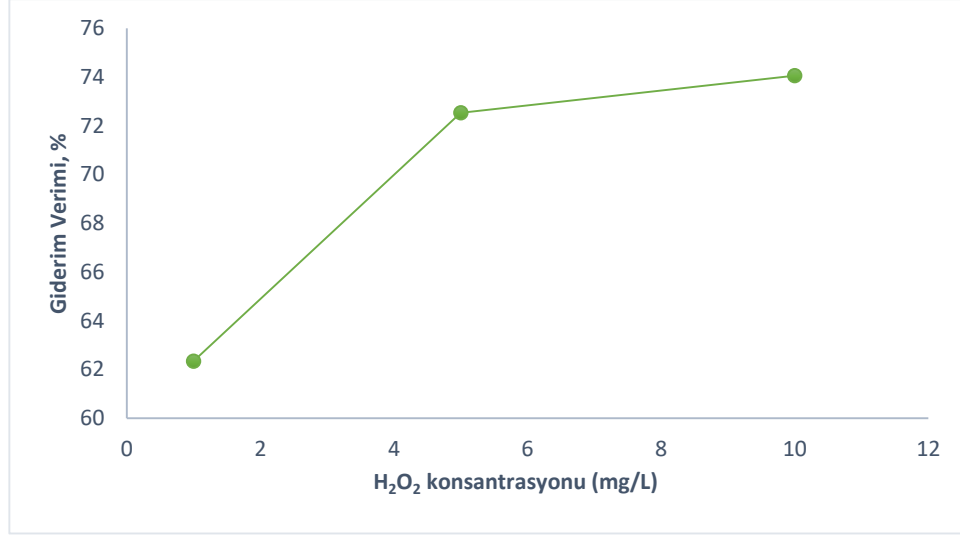
gibi) etkilemektedir. Yüksek arıtım verimi için ise yüksek güç gerektiğinden ekonomik olarak düşünülduğünde avantajlı olmamaktadır (Koparal, 2018). Bu sebeple hidrojen peroksit eklenerek verim artışı için tekrar denemeler yapılmıştır.

Ultrases, nanopartikülün gözenek, etkin yüzey alanı ve nanopartikülün aktif bölgesi içindeki parasetamolün difüzyon katsayısını arttırmaktadır (Wei vd., 2015). Nanopartiküllerin buradaki rolü, CuONP'lerin yüzeyinde bulunan aktif kısımlarda mikro boyutta baloncuk oluşturup ve hidrosil (OH·) ve süperoksit anyon (O₂^{·-}) radikallerinin artmasını sağlamaktır. Ultrases için bir de sıcaklık çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda farklı sürelerde sıcaklık ölçümleri yapılmış ve 0. dakika ile 45. dakika arasında 11,5 °C fark olduğu tespit edilmiştir.

0. dakikadaki sıcaklık 20,3 °C, 15. dakikadaki sıcaklık 23,6 °C, 30. dakikadaki sıcaklık 27,5 °C ve son olarak 45. dakikadaki sıcaklık 31,8 °C olarak ölçülmüştür. Adsorbsiyon deneyleri sonunda gerçekleştirilen sıcaklık çalışmasına göre sıcaklık artışlarında ciddi bir giderim farkı gözlemlenmediğinden ultrases boyunca gerçekleşen sıcaklık artışının parasetamol giderimine etkisi ihmal edilebilir düzeydedir.

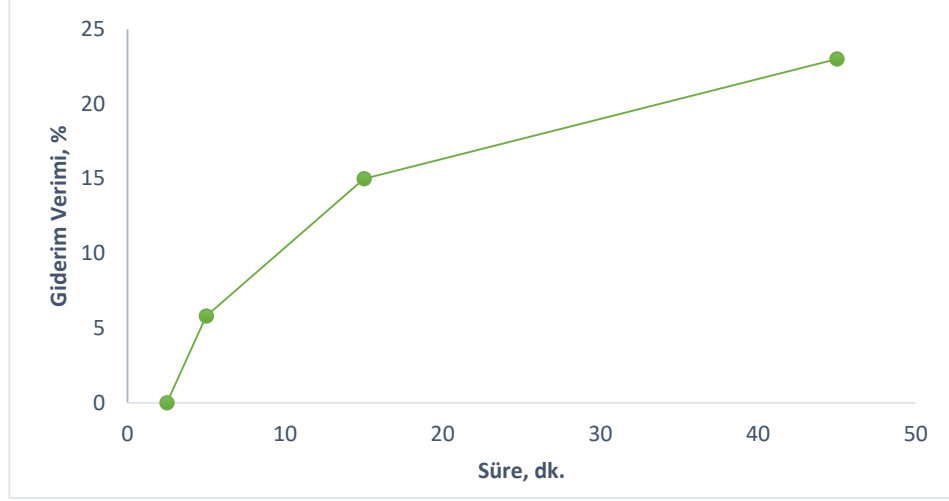
4.3.2 Ultrases + H₂O₂ prosesinin parasetamol giderimine etkisi

Ultrases prosesinin tek başına fazla verim artışı sağlamamasından dolayı CuONP/US/H₂O₂ hibrit prosesi çalışılmıştır. Bu kapsamda hidrojen peroksit konsantrasyonları 1 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L olarak ayarlanmıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu artmasıyla parasetamol giderim verimi artmaktadır. Ancak 5 mg/L'den sonra giderim oranı yavaşlamaktadır. Bu yüzden optimum konsantrasyon olarak 5 mg/L seçilmiştir. Şekil 4.18.'de ilgili grafik gösterilmektedir.



Şekil 4.18. CuONP/US/ H₂O₂ prosesinin parasetamol giderim verimine etkisi (pH: 6,86, C₀: 0., mg/L, C_{CuONP}: 0,1 g/L, Süre: 45 dak., T: 25 °C).

Parasetamol giderim verimleri H₂O₂ konsantrasyonlarına göre, 1 mg/L için %62,33, 5 mg/L için %72,53 ve 10 mg/L için %74,06 bulunmuştur. Literatürde de belirtildiği üzere ultrasonik sistemlerde tek başına ultrases kullanımından ziyade hibrit bir prosesle çalışılması daha verimlidir (Karel vd., 2016). Ultrases prosesiyle, adsorbsiyon prosesini kıyasladığımızda, adsorbsiyon prosesinde elde edilen verimin daha düşük kaldığı gözlemlenmektedir. Dolayısıyla, bu çalışma sonucunda nanopartiküllerin ultrases ve hidrojen peroksitle beraber sinerjik bir etki gösterip, daha kısa sürede parasetamol giderim verimini arttırdığını düşündürmektedir. Ek olarak, CuONP'lerin üzerinde bulunan fonksiyonel grupların hidrojen peroksitin radikal oluşumuna katkıda bulunduğundan hidrojen peroksitin konsantrasyonun artmasıyla giderimin artmasının buna bağlı olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca nanomalzeme kullanılmadan sadece ultrases (45 dakika) ve hidrojen peroksitle (5 mg/L) de bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmaya ilişkin sonuçlar Şekil 4.19.'da verilmektedir.

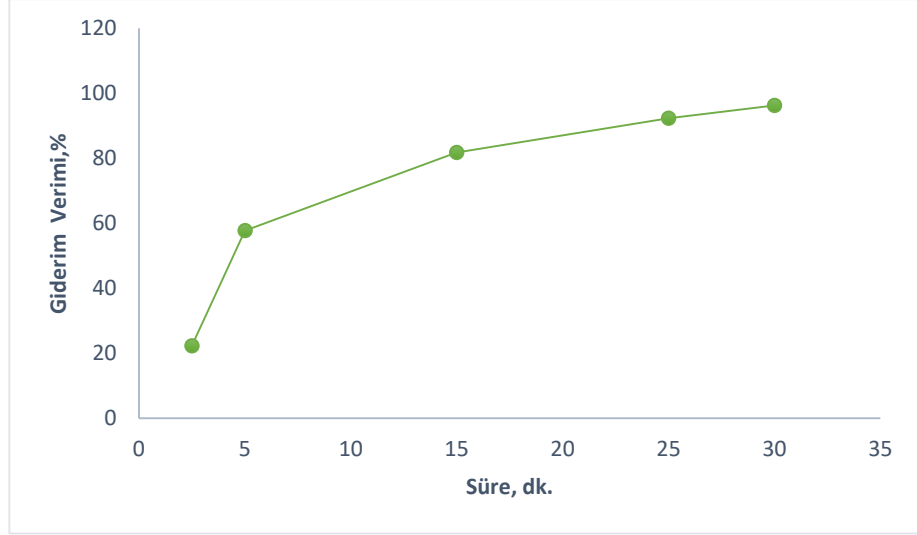


Şekil 4.19. CuONP kullanılmadan US/ H₂O₂ deneysel sonuçları (pH: 6,86, C₀: 0,5 mg/L, Süre: 45 dk., T: 25 °C, C_{H₂O₂} : 5 mg/L).

Sonuçlar incelendiğinde 2,5. dakikada %0, 5. dakikada %5,8, 15. dakikada %15 ve 30. dakikada %23'lük bir giderim gerçekleşmiştir. Görüldüğü üzere CuONP olmadan giderim yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla CuONP ile birlikte sonokatalitik bir giderim gerçekleşmiştir. Ultrasonda 300 kHz'nin altında hidromekanik parçalama kuvvetleri etkindir. Bu çalışmada kullanılan güç 53 kHz olduğundan oksidasyon mevcut ancak ultrason adsorpsiyon yüzey alanı açtığı için parasetamol giderimi artmıştır.

4.3.3 UV prosesinin temas süresinin giderim verimine etkisi

UV ışını ile kirleticilerin minimize oldukları bilinmektedir. Bu amaçla, parasetamol içerikli sulu çözelti belirli sürelerle UV ışınına tabi tutulup ölçümler alınmıştır. Numuneler UV lambaya peristaltik pompa yardımıyla gönderilmiş olup, ilgili sonuçlara ilişkin grafik Şekil 4.20.'de verilmektedir.



Şekil 4.20. Ultraviyole prosesinin temas süresinin parasetamol giderimine etkisi (pH: 6,86, C_0 : 0,5 mg/L, C_{CuONP} : 0,1 g/L, T: 25 °C).

Sonuçlara göre; 2,5. dakikada %22,21, 5. dakikada %57,25 giderim, 15. dakikada %81,79, 25. dakikada %92,33, 30. dakikada ise %96,32'lik giderim elde edilmiştir. Burada yarı iletken olan CuO'nun UV radyasyonu ile uyarılması (Eşitlik (4.4), (4.5) ve (4.6)) sonucu oksijen üretilmesi gerçekleşir. Bu duruma ise "fotokatalitik bozunma" denir (Kacıra ve Genç, 2020; Öztürk, 2021).

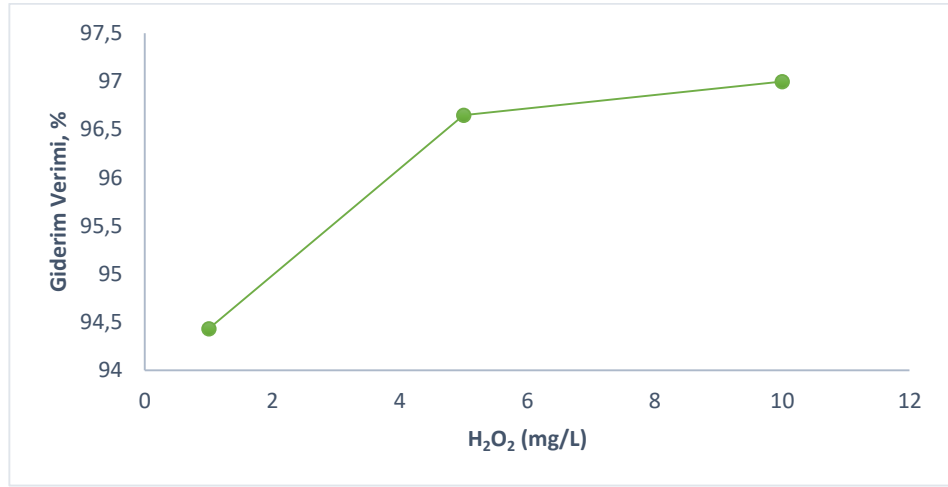


UV ışınlarının yarı iletken metallere etkileşime girmesiyle oksidasyon sağlanması kirleticilerin daha kısa sürede bozunmasını sağladığı için avantajlıdır. CuONP'ler, radikallerle kirleticinin temas süresini arttırmaktadır. Ayrıca bu nanopartikül etkileşimi parasetamolün giderim süresini kısaltmaktadır. Verilere göre optimum süre 15 dakika olarak belirlenmiştir.

4.3.4 Ultraviyole + H₂O₂ prosesinin parasetamol giderimine etkisi

Katalizör ve UV-C ışınımı parasetamol gideriminde verim göstermiştir. İlaveten hidrojen peroksitin de arıtımda etkisini tespit etme amaçlı 1 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Elde edilen verilere göre H₂O₂'nin artmasıyla ilk başlarda parasetamol giderimi artmaktadır. Ancak 5 mg/L ile 10 mg/L

konsantrasyonlarındaki giderim verimlerinde ciddi bir değişim görülmemiştir. Veriler Şekil 4.21.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.21. CuONP/UV/ H₂O₂ prosesinin parasetamol giderim verimine etkisi (pH: 6,86, C₀: 0,5 mg/L, Süre: 15 dk., C_{CuONP}: 0,1 g/L, T: 25 °C).

Elde edilen sonuçlara göre 1 mg/L konsantrasyonda %94,4, 5 mg/L konsantrasyonda %96,7, 10 mg/L konsantrasyonda %97'lik parasetamol giderimine ulaşılmıştır. Ultrases prosesiyle kıyaslandığında ultraviyole ışınlarıyla daha kısa sürede daha çok giderim verimi elde edilmiştir. Katalizörün bu prosese etkisini anlamak için ise CuONP kullanılmadan UV ve H₂O₂ ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.22.'de gösterilmektedir. Ardından CuONP kullanılmadan sadece UV/ H₂O₂ ile parasetamol giderimi çalışılmıştır.



Şekil 4.22. CuONP kullanılmadan UV/ H₂O₂ deneysel sonuçları (pH: 6,86, C₀: 0,5 mg/L, Süre: 15 dk., C_{CuONP}: 0,1 g/L, T: 25 °C, C_{H₂O₂} : 5 mg/L).

Şekil 4.22.'de görüldüğü üzere, 2,5 dakikada %4, 5 dakikada %40,2, 15 dakikada %54,4 ve 30 dakikada %61,4'lük bir giderim sağlanmıştır. Ultrasese göre giderim verimi CuONP olmaksızın da daha yüksektir. Bunun nedeni ultrasesin tek başına giderim veriminin yeterli olmamasıdır. Ozon, UV, H₂O₂, metal tuzları gibi proseslerle birleştirilebilmektedir. Bunlar arasından en yaygın olanı ise UV ışımasıdır. 254 nm'de UV ışıması ile aşağıdaki reaksiyon (Eşitlik (4.7)) gerçekleşmektedir (Eren, 2018).

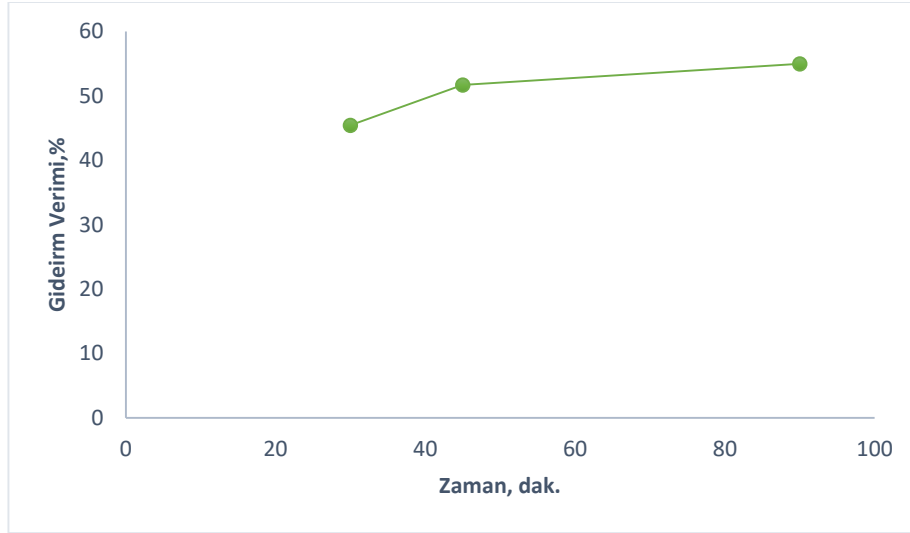


Görüldüğü gibi aynı temas süresinde katalizör olmadan parasetamol giderim verimi %60'larda kalmaktadır. Oysa sentezlediğimiz nanomalzemenin eklenmesiyle giderim verimi %100'e yakın bir değerdedi. Bu da sentezlenen nanomalzemenin UV ve H₂O₂ bulunan ortamda fotokatalizör etkisi oluşturduğunu göstermiştir.

4.3.5 H₂O₂ + CuONP prosesinin parasetamol giderim verimine etkisi

Sentezlenen nanomalzemenin etkinliğini görme amaçlı, hidrojen peroksitle beraber farklı temas sürelerinde CuONP tepkimeye sokulmuştur. Şekil 4.23'te de görüldüğü üzere 30. dakikada %45'lik, 45. dakikada yaklaşık %52'lik ve 90. dakikada %55'lik bir parasetamol giderimi sağlandığı görülmüştür. Oysa Çizelge 4.4' de verildiği üzere hidrojen peroksitle 45 dakikada tek başına yalnızca yaklaşık %13'lük bir parasetamol

giderimi gerçekleştirmişti. Bu durum da bize CuONP'lerin katalitik bir etki gösterdiğini açıklamaktadır. Metal oksit yarı iletkenler, metal oksit olmayan yarı iletkenlere göre daha pozitif varyans bandı potansiyeli içeren boşluk meydana getiriler. Bu durum da çoğu kimyasalı okside edebilmesini sağlar (Yılmaz, 2014).



Şekil 4.23. H₂O₂ + CuONP ile parasetamol giderim sonuçları (pH: 6.86, C₀: 0,5 mg/L, C_{CuONP}: 0,1 g/L, T: 25 °C, C_{H₂O₂} : 5 mg/L).

Yapılan tüm deneylere ek olarak, “kontrol deneyi” amaçlı, belirlenen optimum koşullara göre sadece ultrases, sadece ultraviyole ve sadece hidrojen peroksit ile parasetamol giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.4.’te de görüldüğü üzere sadece ultrasesin 45 dakika sonunda parasetamol giderimi yaklaşık %10’da kalmıştır. Sadece ultraviyole ile parasetamol giderimi 15. dakikada yaklaşık %19 olarak ölçülmüştür. Sadece hidrojen peroksitle ise 45 dakika sonunda parasetamol giderimi yaklaşık %13 olarak tespit edilmiştir. Bu verilere göre, tez çalışmasında sentezlenen CuONP’lerin parasetamol giderimindeki olumlu etkisi kanıtlanmıştır.

Çizelge 4.4. İleri oksidasyon yöntemlerinin uygulandığı optimum şartlarda maksimum parasetamol giderimi sonuçları (pH=6,86 C₀ = 0.5 mg/L T= 25°C).

Proses	Şartlar			Parasetamol Giderim Verimi
	Süre (dk)	H ₂ O ₂ (mg/L)	C _{CuONP} (g/L)	
H ₂ O ₂	45	5	-	% 12,90
US	45	-	-	%9,63
US / H ₂ O ₂	45	5	-	% 23,00
US/CuONP	45	-	0.1	% 62,45
US / H ₂ O ₂ / CuONP	45	5	0.1	% 72,53
UV	15	-	-	% 18,86
UV/ H ₂ O ₂	15	5	-	% 54,40
UV/ CuONP	15	-	0.1	% 81,80
UV/ H ₂ O ₂ / CuONP	15	5	0.1	% 96,65
H ₂ O ₂ / CuONP	90	5	0.1	% 55,00

4.3.6 Kinetik çalışmalar

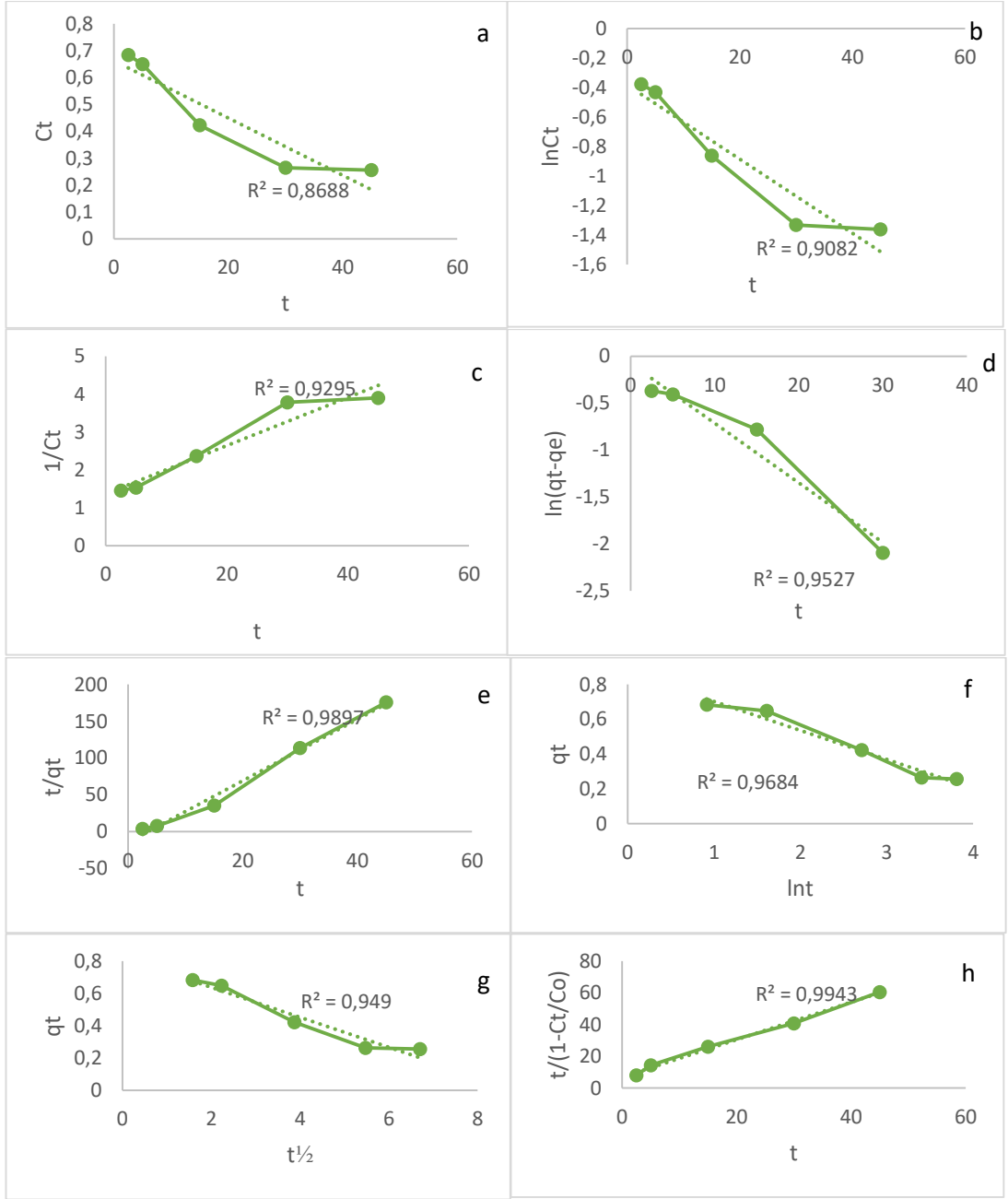
Optimum değerler Ultrases için 45 dakika ve 5 mg/L H₂O₂, Ultraviyole için ise 15 dakika ve 5 mg/L H₂O₂ olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda belirli sürelerde alınan numuneler ölçülmüş ve 0. derece, 1. derece, 2. derece, yalancı 1. derece, yalancı 2.

derece, elovich, weber ve morris, behnajady kinetik modellerine göre hesaplamalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Grafikselle olarak ise Şekil 4.22 ve 4.23' de gösterilmektedir.

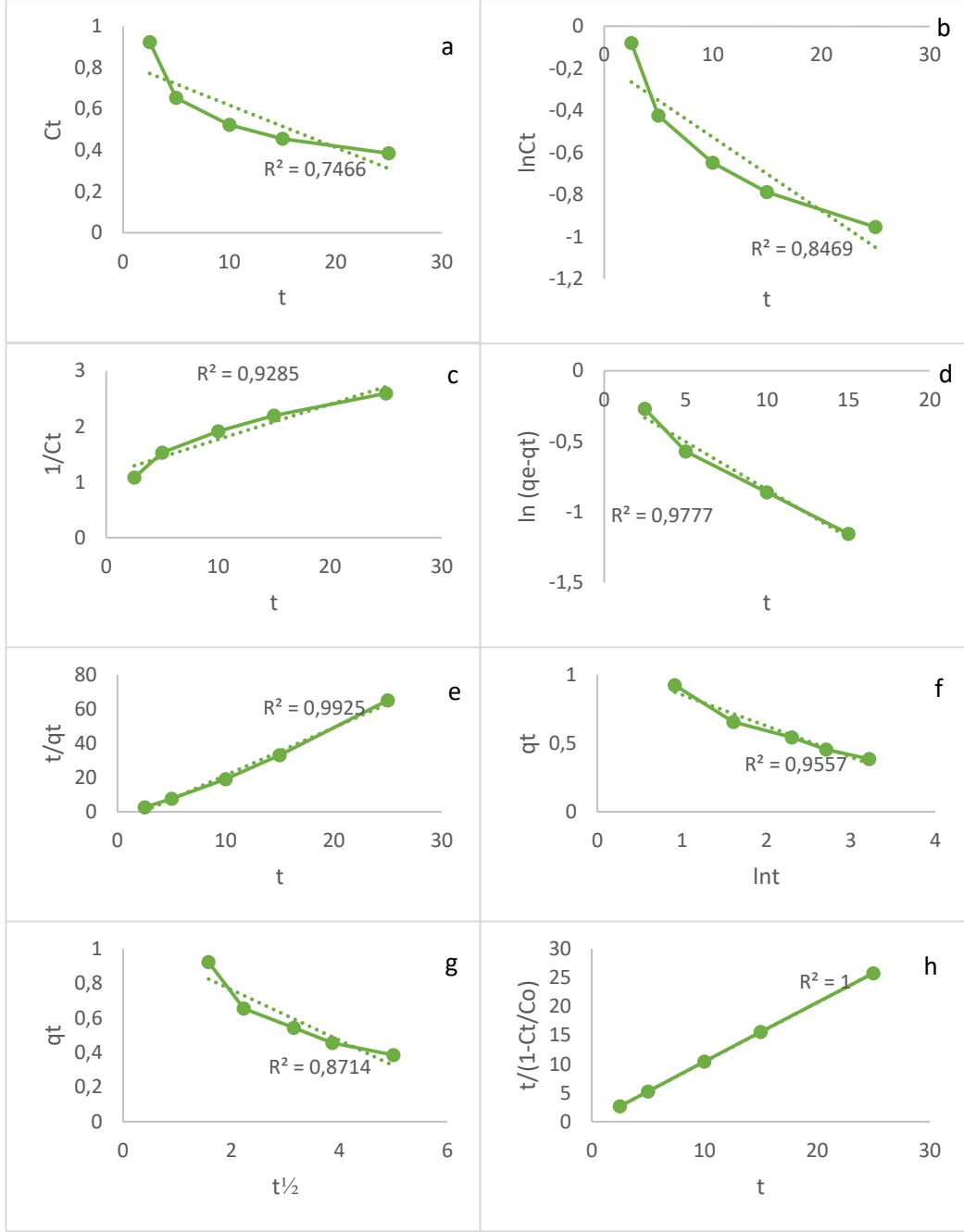
Çizelge 4.5. İleri oksidasyon prosesinde kinetik model uygulaması.

Kinetik Model	US+ H₂O₂	UV+ H₂O₂
0. derece	0,87	0,75
1. derece	0,91	0,85
2. derece	0,93	0,93
Yalancı 1. derece	0,95	0,98
Yalancı 2. derece	0,99	0,99
Elovich	0,97	0,95
Weber ve Morris	0,95	0,87
Behnajady	0,99	1,00

Çizelgede görüldüğü üzere her iki proses için de ortak olarak Behnajady kinetik modeli uygundur.



Şekil 4.24. US + H₂O₂ için kinetik model çalışması (a) 0. derece, b) 1. derece, c) 2. derece, d) Yalancı 1. derece, e) Yalancı 2. derece, f) Elovich, g) Weber ve Morris, h) Behnajady).



Şekil 4.25. UV + H₂O₂ için kinetik model çalışması (a) 0. derece, b) 1. derece, c) 2. derece, d) Yalancı 1. derece, e) Yalancı 2. derece, f) Elovich, g) Weber ve Morris, h) Behnajady).

4.4 Tekrar Kullanılabilirlik ve Ortamda Kalıntı Bakır Analizi

Yeşil sentez nanopartikülün tekrar kullanımı (rejenerasyon) da araştırılmıştır. Literatürdeki bazı çalışmalar (Wang vd., 2019; Khan vd., 2014; Ali vd., 2016; Lung vd., 2021) incelenerek, çalışmalarda kullanılan nanomalzemeler 1 M HCl ile yıkanıp daha sonra ultra saf su ile yıkanarak etüde kurutulup, tekrar parasetamol gideriminde

adsorbsiyon prosesinde belirlenen optimum koşullara göre kullanımı araştırılmıştır. Özellikle 4. kez kullanımdan sonra nanomalzemenin giderim verimi düşmüştür. Çizelge 4.6.'da ilgili sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 4.6. Rejenerasyon sonuçları.

Döngü Sayısı	Giderim Verimi, %
2. döngü	%42,2
3. döngü	%34,7
4. döngü	%19,8

Bu sonuçlar sadece adsorbsiyon prosesi içindir. Normalde adsorbsiyonda en fazla giderim %65'lerde idi. Bu veriler hızlı olmasa da aşamalı olarak nanopartiküllerin kirleticiyi giderim kapasitesinde düşüş yaşandığını göstermektedir.

Deneyle yapıldıktan sonra ortama verilen bakır miktarını tespit etmek amacıyla Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) analizi yapılmıştır. Bu kapsamda arıtım sonrası numunede bulunan bakır elementi miktarı 419,6 µg/L olarak ölçülmüştür. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Eklerinde bulunan Tablo 25'de bulunan Toplam Bakır (Cu) değeri 2 mg/L olduğundan ortama salınan bakır miktarı bu değer oldukça altında kalmıştır (T.C. Resmi Gazete, 2004). Bu yüzden kullandığımız bakır nanopartiküllerin konsantrasyonunun arıtım sonrası çevresel standart değerlere de uygun olduğu görülmüştür.

4.5 Maliyet Analizi

Bu bölümde elde ettiğimiz nanopartiküllerin parasetamol ile giderimi üzerine 2021 Ekim ayındaki yaklaşık fiyatlara göre bir maliyet analizi yapılmıştır. Hesaplamalar yapılırken 0,5 mg/L parasetamolü gidermek için kullanılan nanomalzeme miktarı örnek alınmıştır.

Ticari olarak; Bakır (II) Sülfat pentahidratın ise 1 kg'ının fiyatı 75 TL, tez çalışmasında kullanılan yaklaşık miktar 250 gram, dolayısıyla bakır sülfatın maliyeti 18,75 TL'dir.

İlaç kalıntısı gideriminde kullanılan diğer nanomalzemelerle de bir kıyaslama yapılacaktır;

Örnek olarak; Titanyum Dioksit (TiO_2), ticari olarak 1 kg'ı yaklaşık 170 TL'dir.

Çinko oksit (ZnO) 1 kg'ı yaklaşık olarak 218 TL'dir.

Demir oksit (Fe_3O_4) 1 kg'ı ise yaklaşık olarak 123 TL'dir.

Ticari olarak CuO satın alınırsa, 1 kg CuO 420 TL'dir. Bu durumda yeşil yaklaşımla sentezlenen CuO nanopartiküllerin hem daha çevreci hem de daha az maliyetli olmasından dolayı, ilaç kalıntısı parasetamolün gideriminde kullanımının oldukça avantajlı olduğu görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tez çalışması temel olarak iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada nanopartikül sentezi ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada sentezlenen nanopartiküllerin adsorpsiyonda kullanımı ve nanopartiküllerin ileri oksidasyon proseslerinden ultrases, ultraviyole ve bunların hidrojen peroksit ile kombinasyonları ile parasetamol giderimi çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca kontrol deneyleri yapılarak nanomalzemenin parasetamol giderimindeki etkinliği araştırılmıştır.

İlk aşama olan nanopartikül sentezi için yeşil sentez prensibi benimsenmiştir. Öncelikle yeşil sentez için kullanılacak ham madde seçimi yapılmıştır. Yeşil sentezde en önemli hususlardan biri indirgeyici ajanın fenol içeriğinin olmasıdır. Çünkü fenolik içeriği yüksek olan bitkiler hem indirgeyici ajan hem de kaplayıcı görevi görmektedir. Sonuçta bitki olarak fenolik içeriğe sahip olduğu bilinen böğürtlen yaprakları seçilmiştir. Böğürtlen yaprakları taze olarak toplanıp yıkandıktan sonra sentez için hazır hale getirilmiştir. Ardından sentez için metal kaynağı seçilmiştir. Ucuz olma ve kolay temin edilme olanaklarından dolayı metal olarak bakır seçilmiştir. Dolayısıyla yeşil sentez yaklaşımı benimsenerek bakır nanopartikül sentezi gerçekleştirilmiştir. Bakır nanopartiküller sentezlendikten sonra nanopartiküllerin oluşumunu ispat amaçlı karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda UV, XRD, SEM, EDS, FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. UV karakterizasyon çalışmalarında CuONP sentezi sonuçları literatürle uyumluluk göstermektedir (Ramzan vd., 2021).

Ardından sentezlenen nanomalzemenin kristal yapısını anlama amaçlı XRD analizi yapılmıştır. Ancak malzemenin amorf yapıda olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Daha sonra yapılan literatür taramaları sonucunda nanomalzemenin kristalize yapıya geçmesi için bir kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Sülfat içerikli bileşikler kalsinasyonla birlikte metal oksit ve kükürt trioksite (SO_3) dönüşmektedir. Ayrıca kalsinasyonla karbondioksit, hidrat ya da karbonatlar uzaklaşabilmektedir (URL-2). Kalsinasyon işleminden sonra kristalize yapılar gözlemlenmiştir. (110), (002), (111), (20-2), (020), (021), (202), (31-1), (113), (004) kristal düzlemlerinde pikler elde edilmiştir. Ayrıca sonuçların literatürdeki bazı CuO sentezi çalışmalarıyla uyum gösterdiği görülmüştür. Kristal analizinden sonra malzemenin morfolojik yapısı ve elemental içeriğini anlamak amaçlı SEM ve EDS analizleri yaptırılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra da SEM analizi yapılarak sonuçlar

kıyaslanmıştır. SEM analizi sonucunda küresel yapılar gözlemlenmiş olup, CuO'lerin literatürde de küresel yapılarda olduğu belirtilmiştir. Ardından yapılan EDS analizi sonucunda da 1,0 keV ve 8,0 keV'de adsorbsiyon pikleri olduğu görülmüştür. Bu pikler metalik bakır nanopartiküllerinin tipik adsorbsiyon pikleridir (Erci, 2018). Daha sonra diğer bir karakterizasyon yöntemi olan FTIR analizine geçilmiştir. Buradaki amaç malzemenin fonksiyonel gruplarının belirlenmesidir. Özetle 3117,0'daki pik, malzemenin fenolik içeriğinden kaynaklı O-H grubunu, diğer pikler C-H ve C=O karbonil grubunu, 400-600 cm⁻¹ arasındaki titreşimler ise CuO nanopartiküllerini temsil etmektedir.

Nanomalzemenin karakterizasyon işlemleri tamamlandıktan sonra parasetamol giderimi çalışmalarına başlanılmıştır. Bu amaçla parasetamol tayini için HPLC cihazı seçilmiştir. HPLC cihazında ölçüm yapılmadan önce bir dizi kalibrasyon ve metot doğrulama çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda standart parasetamol kullanılmıştır. Metot doğrulandıktan sonra ilk olarak nanomalzemenin adsorbsiyon özelliklerini belirleme çalışmalarına geçilmiştir. Adsorbsiyon prosesinde temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, başlangıç nanomalzeme konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri çalışılmıştır. Temas süresi çalışmaları sonucunda 60. dakikaya kadar parasetamol giderim veriminin arttığı ancak bu süreden sonra hızla verimin düştüğü gözlemlenmiştir. Dolayısıyla optimum süre olarak 60 dakika seçilmiştir. Ardından pH belirleme çalışmalarına geçilmiştir. Asidik, bazik pH'larda ve çözeltinin kendi pH'ında ayarlamalar yapıp 60 dakika boyunca reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda çözeltinin kendi pH'ında daha yüksek giderim verimi % 48,2 olarak elde edilmiştir. Bu durum pH ayarı için hem fazladan bir kimyasal kullanımının önüne geçilmesi hem de zaman tasarrufu açısından avantajlı olunmuştur. Bundan sonra çözeltinin başlangıç konsantrasyonu belirleme çalışmalarına geçilmiştir. 0,5 mg/L parasetamol konsantrasyonunda en yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Bu belirlenen parametrelerle CuONP konsantrasyonu belirleme işlemine geçilmiştir ve sonuç olarak 0,1 g/L seçilmiştir. Daha sonra adsorbsiyonun endotermik mi ekzotermik mi gerçekleştiğini belirlemek için belirli sıcaklıklarda ölçümler alınmıştır. Gibbs serbest enerji denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalara göre reaksiyonun endotermik olduğu tespit edilmiştir. Ancak oda sıcaklığındaki giderimle 40 °C sıcaklıktaki giderim arasında neredeyse hiç fark olmamasından dolayı, enerji harcamasını indirgeme amaçlı optimum sıcaklık, oda sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Adsorbsiyon çalışmasını, ileri oksidasyon deneyleri takip etmiştir. İleri oksidasyon proseslerinden ultrases, ultraviyole ve bunların H₂O₂ ile hibrit prosesleri çalışılmıştır. Yeşil sentez metoduyla sentezlenen CuONP'lerin ileri oksidasyon proseslerindeki katalizör etkilerini tespit etme amaçlı yapılan deneysel çalışmada ilk olarak sadece ultrases verilmiştir. Bu kapsamda 53 kHz frekansında ultrasonik banyoda tepkimeye sokulan çözelti için ilk olarak temas süresi belirleme çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 45. dakikadan sonra giderim veriminin sabitlendiği görülmüştür. 60. dakikada anlamlı bir değişme olmadığından optimum temas süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir. Ardından verim artırma ve sentezlenen nanopartiküllerin katalitik etkisini görmek amaçlı hidrojen peroksit eklenilerek parasetamol giderim verimi araştırılmıştır. 1-5-10 mg/L konsantrasyonlarında hidrojen peroksit eklenerek gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda %72,53'lük giderim verimiyle 5 mg/L optimum konsantrasyon olarak seçmiştir. Sentezlediğimiz nanopartiküller olmadan da aynı deneysel şartlarda (45 dakika temas süresi ve 5 mg/L H₂O₂) oldukça düşük sonuçlar elde edilmiştir. 45 dakika sonunda sadece %23'lük bir giderim elde edilmiştir. Aynı şekilde diğer bir ileri oksidasyon prosesi olan ultraviyole ışınımı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Ultraviyole deneylerinde 254 nm'lik UV-C lamba kullanılmıştır. UV deneylerinde de ilk olarak temas süresi çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre diğer proseslerden daha kısa bir süre olarak 30 dakikada %96'nın üzerinde parasetamol giderimi gerçekleşmiştir. Ardından H₂O₂ denemelerine geçilmiştir. Yine 1-5 ve 10 mg/L konsantrasyonlarında hazırlanan hidrojen peroksit ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda oldukça yüksek giderim verimleri (%99,65) elde edilmiş olup, 5 ile 10 mg/L arasında ciddi bir fark olmamasından dolayı optimum konsantrasyon 5 mg/L seçilmiştir. CuONP'lerin fotokatalitik etkisini görme amaçlı CuONP olmadan optimum koşullar altında da (30 dakika temas süresi, 5 mg/L H₂O₂) deneyler yapılmıştır. Sonuçlara göre ultrasese göre daha çok verim elde edilmesine rağmen 30. dakikadaki parasetamol giderimi %61'lerde kalmıştır. Burada verimin ultrasese göre daha yüksek olmasının nedeni UV ışınının hidrojen peroksitle etkileşime girmesinden kaynaklıdır. Bu durumda UV-C ışınıyla hidroksil radikali üretimi artmaktadır.

Nanomalzemenin dozunun artmasıyla radikal oluşumunu sağlayan aktif alanlarda çoğalma meydana gelir ve oksidasyon hızı artar. Özellikle metal oksitlerin yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarında, oksitleyici etkenlerin bozunmasıyla bu

olay meydana gelmektedir (Baştürk, 2017). Bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. Nanomalzeme kullanılan deneylerde %55'nin üzerinde giderim verim elde edilirken, sadece ileri oksidasyon proseslerinin kullanıldığı proseslerde giderim veriminin en fazla UV/ H₂O₂ ile %54,4'te kalmıştır.

UV kullanılarak gerçekleştirilen hibrit proseslerde, yüzey alanı fazla olan nanomalzemeler fotokatalitik tepkimelerde daha fazla alan oluşturmakta ve giderim de bir noktaya kadar doğrusal bir şekilde artmaktadır. Bu da ışığın saçınımı ve yüksek konsantrasyonlardaki çözeltilerdeki sızmanın düşmesiyle açıklanmaktadır (Baştürk, 2017).

H₂O₂ ile beraber, sentezlenen nanomalzemenin kullanıldığı deneysel çalışmalarda verim %55 olarak ölçülmüştür. Ultrases/ CuONP ve Ultraviyole/ CuONP ile yapılan çalışmalara göre verimin daha düşük kaldığı gözlemlenmiştir. Bu da diğer ileri oksidasyon yöntemlerine göre hidrojen peroksitin nanomalzeme ile beraber etkinliğinin düşük kaldığını göstermektedir.

Kontrol deneyi olarak ise, tek başına ultrases, ultraviyole ve hidrojen peroksit prosesleri ile parasetamol giderimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ultrases ile parasetamol giderim verimi %9,63, ultraviyole ile %18,86 ve hidrojen peroksit ile %12,9 olarak ölçülmüştür. Nanomalzeme ile beraber tüm prosesler için çok daha yüksek giderim verimi eldesi, nanomalzemenin başarısını ispatlamıştır.

Ardından kinetik çalışmalara geçilmiştir. Optimum şartlar altında gerçekleşen deneylerde kinetik modele uygunluk çalışmaları yapılmıştır. 0. derece, 1. derece, 2. derece, yalancı 1. derece, yalancı 2. derece, elovich, weber ve morris, behnajady modelleri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında korelasyon katsayıları kıyaslandığında, adsorbsiyon için yalancı 2. derecede, US + H₂O₂ için en yüksek R² (0,99) değerleri yalancı 2. derece ve behnajady modellerinde, UV + H₂O₂ için en yüksek R²(1) değerleri behnajady modelinde tespit edilmiştir.

Adsorbsiyon için yapılan izoterm çalışması sonucunda 0,99 ile en yüksek korelasyon katsayısına Langmuir izotermi ile ulaşılmıştır.

Yapılan rejenerasyon (yeniden kullanım) çalışmaları adsorbsiyon koşullarına göre gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon işlemi için 1 M HCl çözeltisi kullanılıp, malzeme

kurutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre nanopartikülün 2. kullanımda giderim verimi %60 değerlerinden %40 değerlerine, 3.kullanımda % 30'lara ve 4. kez kullanımda %10'lara düşmüştür. Buradan tek başına nanomalzemenin birden fazla kullanımının fazla verimli olmayacağı söylenilebilmektedir. Ayrıca kalıntı bakır analizi sonucunda ortama verilen bakırın deşarj limitinin altında kaldığı görülmüştür. Maliyet olarak bakıldığında da sentezlenen CuO'nun maliyetinin diğer nanopartiküllere göre oldukça düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bu da sentezlenen maddenin büyük bir avantajı olmuştur.

Sonuç olarak yeşil yaklaşımla sentezlediğimiz nanopartiküllerin ilaç kalıntısı olarak parasetamol gibi doğada parçalanması oldukça zor olan maddenin gideriminde etkili olduğu görülmüştür. Tek başına adsorban olarak ve ileri oksidasyon proseslerinde katalizör olarak davranış göstermesi sentezlenen malzemenin çok yönlülüğünü ifade etmektedir.

Çalışmamızda kullandığımız Türkiye'de bulunan böğürtlen yapraklarıyla elde edilen nanomalzeme ile parasetamol giderimi üzerine daha önceden yapılmış bir literatür çalışmasına rastlanılmaması bu doktora tezinin özgünlüğünü oluşturmaktadır. Ayrıca sentezlenen böğürtlen yaprağı bazlı bakır nanomalzemenin çevre dostu ve ekonomik olmasının ileriki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abbasi, M., Saeed, F. ve Rafique, U., 2014. Preparation of silver nanoparticles from synthetic and natural sources: remediation model for PAHs. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 60, 1, 012061.
- Adataş, C., 2011. Parasetamol Tablet Preparatlarından Etkin Maddesinin Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yöntemi İle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yakın Doğu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Lefkoşa.
- Ahsan, M. A., Jabbari, V., Islam, M. T., Kim, H., Hernandez-Viezcas, J. A., Lin, Y. ve Noveron, J. C., 2018. Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste, Journal of Water Process Engineering, 25, 309-319.
- Akintelu, S. A., Folorunso, A. S., Folorunso, F. A. ve Oyebamiji, A. K., 2020. Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. Heliyon, 6, 7, e04508.
- Aksu, O., 2019. Sık kullanılan antiepileptik ilaçların LC-MS/MS ile eş zamanlı analiz yöntemi geliştirilmesi, Düzce Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.
- Al-Gburi, S. A. 2018. Green synthesis of silver nanoparticles, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Ali, I., AL-Othman, Z. A. ve Alwarthan, A., 2016. Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water, Journal Of Molecular Liquids, 219, 858-864.
- Alkınanı, S. N., 2019. FTIR histo-spectroscopic evaluation and chemometric discrimination of colon cancer, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Altın, S. H., Odabaşı, S. U. ve Büyükgüngör H., 2020. Diklofenak'ın fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması. El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 7, 3, 1110-1121.
- Aminu, N., Chan, S. Y., Khan, N. H., Farhan, A. B., Umar, M. N. ve Toh, S. M. 2019. A simple stability-indicating HPLC method for simultaneous analysis of paracetamol and caffeine and its application to determinations in fixed-dose combination tablet dosage form. Acta Chromatographica, 31, 2, 85-91.
- Anfar, Z., Zbair, M., Ahsiane, H. A., Jada, A. ve El Alem, N. 2020. Microwave assisted green synthesis of Fe₂O₃/biochar for ultrasonic removal of nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceuticals. Rsc advances, 10, 19, 11371-11380.
- Argun, M. E., Dursun, S., Özdemir, C. ve Karataş, M., 2007. Heavy metal adsorption

- by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of hazardous materials*, 141, 1, 77-85.
- Asghar, M. A., Zahir, E., Shahid, S. M., Khan, M. N., Asghar, M. A., Iqbal, J. ve Walker, G., 2018. Iron, copper and silver nanoparticles: Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity. *LWT*, 90, 98-107.
- Avcı, B. 2019. Farklı ısı uygulamalarının sütteki bazı makrosiklik lakton yapılı antiparaziter ilaç kalıntılarına etkisi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N. ve Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 1-11.
- Aydoğan, Ö., Bayraktar, E. ve Mehmetoğlu, Ü., 2010. ters misel sistemi ile l-aspartik asit ekstraksiyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 2, 284-290.
- Aygün, A., Özdemir, S., Gülcan, M., Cellat, K. ve Şen, F. 2020. Synthesis and characterization of Reishi mushroom-mediated green synthesis of silver nanoparticles for the biochemical applications. *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, 178, 112970.
- Ayışkan, Ö., 1972. Mazıdağı fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesinde kalsinasyon metodunun tatbikati ve problemleri. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 11, 4, 107-118.
- Azak, S. H., 2012. Fenton ve foto-fenton esaslı proseslerle organofosforlu pestisitlerin gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Baştürk, E., 2017. İlaç kalıntılarının ileri arıtım yöntemleri ile giderilmesi, Doktora Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Baytar, O., 2018. antideprasan ilaçların etken maddelerinin adsorpsiyonu: kinetik ve izotermi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 10, 1, 1-11., 2018.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N. ve Ghanbary, F., 2007. A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 1-2, 98-102.
- Behzad, F., Naghib, S. M., Tabatabaei, S. N., Zare, Y. ve Rhee, K. Y., 2021. An overview of the plant-mediated green synthesis of noble metal nanoparticles for antibacterial applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 94, 92-104.
- Bhattacharya, P., Swarnakar, S., Ghosh, S., Majumdar, S. ve Banerjee, S. 2019. Disinfection of drinking water via algae mediated green synthesized copper

oxide nanoparticles and its toxicity evaluation, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, 1, 102867.

Bilgili, B., 2014. Gümüş nanopartiküllerin (AgNP) sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.

Birgül, A. ve Solmaz, S. K. A., 2007. Tekstil endüstrisi atıksuları üzerinde ileri oksidasyon ve kimyasal arıtma prosesleri kullanılarak KOİ ve renk gideriminin araştırılması. Ekoloji, 15, 62, 72-80.

Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H., 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi (ftır) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı, Gıda, 39, 4, 235-241.

Cai, W., Weng, X. ve Chen, Z., 2019. Highly efficient removal of antibiotic rifampicin from aqueous solution using green synthesis of recyclable nano-Fe₃O₄. Environmental Pollution, 247, 839-846.

Clissold, S. P., 1986. Paracetamol and phenacetin. Drugs, 32, 4, 46-59.

Coşkunsu, E., 2015. X-Ray analizörlü enerji dağılımlı taramalı elektron mikroskobu (sem/eds) ile enfsı/gsr (european network forensic science institute/ gun shot residue proficiency test) numunesinde elementel atış artıklarının analizi ve optimizasyonu, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Cüce, H., Dulkadiroğlu, H., Yakut, Ş. M. ve Kocabaş, M., 2021. Oto yıkama atıksularının klasik fenton prosesiyle arıtımı: ön çöktürmenin KOİ giderim kinetiği üzerine etkisi. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 7, 2, 382-391.

Çamiç, B. T., 2018. Grafen ve gümüş nanomalzeme tabanlı saydam iletken elektrot üretimi, karakterizasyonu ve organik güneş hücrelerine uygulanması, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Gebze.

Çimen, B., Şengül, S., Ergüt, M. ve Özer, A., 2019. CuO nanopartiküllerinin yeşil sentezi ve karakterizasyonu: telon blue aglf ve metilen mavisi adsorpsiyonu. Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4, 1, 1-20.

Demir, E., 2019. Boya duyarlı güneş pilleri için yeni nesil nanomalzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Demirezen, D. A., Yıldız, Y. Ş. ve Yılmaz, D. D., 2019. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 11, 100219.

Devatha, C. P., Thalla, A. K. ve Katte, S. Y., 2016. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. Journal of cleaner production, 139, 1425-1435.

- Dubinin, M. ve Radushkevich, L., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1, 875.
- Edizer, A. S., 2011. Jumbo böğürtlen (*Rubus fruticosus L.*) çekirdeğinde vejetatif çoğaltma potansiyelinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Eral, S., 2007. Parasetamol, kafein ve propifenazon içeren tabletlerin HPLC ile analizinin faktöriyel tasarım ile optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erci, F., 2018. Yeşil sentez ile elde edilen metal nanopartiküllerin antimikrobiyal ve antibiyofilm etkinliklerinin değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdoğan, Ö., Birtekocak, F., Oryaşın, E., Abbak, M., Demirbolat, G. M., Paşa, S. ve Çevik, Ö., 2019. Enginar yaprağı sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi, karakterizasyonu, anti-bakteriyel ve sitotoksik etkileri, *Düzce Tıp Fakültesi Dergisi*, 21,1, 19-26.
- Eren, Z., 2018. Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Academic platform journal of engineering and science*, 6, 3, 153-163.
- Erkurt, F. E., 2016. Bazı farmasötik maddelerin farklı deneysel koşullarda koagülasyonla gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Esmeray, E. ve Özata, O., 2019. Nanopartiküllerin çevre mühendisliğinde kullanımı ve temel laboratuvar malzemeleri ile gümüş nanopartikül (AgNPS) sentezi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 521-527.
- Fardood, S. T., Ramazani, A., Moradi, S. ve Asiabi, P. A., 2017. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using arabic gum and photocatalytic degradation of direct blue 129 dye under visible light, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 18, 13596-13601.
- Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F. ve Khosravi, R., 2017. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*, 28, 1, 122-130.
- Franeta, J. T., Agbaba, D., Eric, S., Pavkov, S., Aleksic, M. ve Vladimirov, S., 2002. HPLC assay of acetylsalicylic acid, paracetamol, caffeine and phenobarbital in tablets. *Il Farmaco*, 57, 9, 709-713.
- Ghanbari, M., Bazarganipour, M. ve Salavati-Niasari, M., 2017. Photodegradation and removal of organic dyes using CuI nanostructures, green synthesis and characterization. *Separation and Purification Technology*, 173, 27-36.

- Ghidan, A. Y., Al-Antary, T. M. ve Awwad, A. M., 2016. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum peels extract: effect on green peach aphid, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6, 95-98.
- Gour, A. ve Jain, N. K., 2019. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 47, 1, 844-851.
- Gökkuş, Ö. ve Çiner, F., 2010. Dispers sarı 119 ve dispers Kırmızı 167 içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk ve KOİ giderimlerinin incelenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25, 1, 49-55.
- Gunalan, S., Sivaraj, R. ve Venckatesh, R., 2012. Aloe barbadensis miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: optical properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 1140-1144.
- Gündüz, S., 2018. Manyetik demir partiküllerin yeşil sentez metodu ile üretilmesi ve nanobiyosensör olarak kullanımının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum*.
- Gürmen, S. ve Ebin, B., 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. *Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.
- Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N., 2008. Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14, 3, 229-236.
- Hançe, S., 2018., *Biyosensör uygulamaları için yüzey plazmon rezonans deneysel sisteminin oluşturulması, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir*.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34, 3, 735-742.
- Hocaoğlu, M., 2017. Murt yaprağı (*Myrtus communis*) özütü kullanılarak bakır oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi ve karakterizasyonu: Telon Blue AGLF boyar maddesi adsorpsiyonunun araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin*.
- Huang, H., Leung, D. Y., Li, G., Leung, M. K. ve Fu, X., 2011. Photocatalytic destruction of air pollutants with vacuum ultraviolet (VUV) irradiation. *Catalysis Today*, 175, 1, 310-315.
- Husein, D. Z., Hassanien, R. ve Al-Hakkani, M. F., 2019. Green-synthesized copper nano-adsorbent for the removal of pharmaceutical pollutants from real wastewater samples. *Heliyon*, 5,8, e02339.
- Issaabadi, Z., Nasrollahzadeh, M. ve Sajadi, S. M., 2017. Green synthesis of the copper nanoparticles supported on bentonite and investigation of its catalytic activity. *Journal of cleaner production*, 142, 3584-3591.

- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H. ve Kalaskar, M. G., 2019. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174.
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H. ve Kalaskar, M. G., 2019. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53, 101174.
- Kacıra, E. ve Genç, N., 2020. Naproksenin atık sularındaki varlığı ve giderim yöntemleri, In *International Marmara Sciences Congress*, 544.
- Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K. ve Aydın, S., 2018. Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application. *Advanced sorption process applications*, 187-206.
- Karaçam, R., 2020. Bi₂S₃@Fe₃O₄ nano kompozitlerin üretilmesi, yapısal ve manyetik özelliklerinin incelenmesi, 2020, Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli.
- Karakuş, B. H., 2016. Manyetik bifonksiyonel nano kompozitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karel, F. B., Karaer, F. ve Koparal, A. S., 2016. Ultrasound ve hidrojen peroksit ile klebsiella pneumoniae dezenfeksiyonu. In *3rd International Symposium on Environment and Morality (ISEM2016)* 4-6 Nov 2016 Alanya/Antalya-Turkey.
- Kataria N. ve Garg V. K., 2018, Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: regeneration and mechanism. *Chemosphere*, 208, 818-828.
- Katata-Seru, L., Moremedi, T., Aremu, O. S. ve Bahadur, I., 2018. Green synthesis of iron nanoparticles using Moringa oleifera extracts and their applications: removal of nitrate from water and antibacterial activity against Escherichia coli. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 296-304.
- Kestioğlu, K., 2011. Çevre mühendisliğinde fiziksel ve kimyasal temel işlemler, 1. basım, Uluçev, Bursa.
- Khan, M. A., Jung, W., Kwon, O. H., Jung, Y. M., Paeng, K. J., Cho, S. Y. ve Jeon, B. H., 2014. Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 6, 4353-4362.
- Kharissova, O. V., Dias, H. R., Kharisov, B. I., Pérez, B. O. ve Pérez, V. M. J., 2013. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 31,4, 240-248.
- Kılıç, M. Y. ve Kestioğlu, K., 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon

proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 13,1, 67-80.

- Koğan, S., 2009. İlaç endüstrisi atıksularının elektrokimyasal metod ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Koparal, A. S., 2018. Sulardan ultrasases, fenton ve sono-fenton prosesleri ile renk giderimi, *Anadolu University of Sciences & Technology-B: Theoretical Sciences*, 6, 2.
- Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2013. Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 410, 67-73.
- Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., Debut, A. ve Angulo, Y. 2017. Biofabrication of copper oxide nanoparticles using Andean blackberry (*Rubus glaucus Benth.*) fruit and leaf. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 475-480.
- Küçükgül, E.Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 3, 41-56.
- Kültür, Ş. ve Eminağaoğlu, Ö., 2014. *Rubus L.(Böğürtlenler)*.
- Lagergren, S. ve Svenska, B. K., 1996. *Ventenskapskad Handl. 24 as cited by Wasey et al.,Water Res. 30 1143–1148.*
- Liu, J., Jiang, J., Meng, Y., Aihemaiti, A., Xu, Y., Xiang, H., Gao, Y. ve Chen, X., 2020. Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 388, 122026.
- Lung, I., Soran, M. L., Stegarescu, A., Opris, O., Gutoiu, S., Leostean, C. ve Porav, A. S., 2021, Evaluation of CNT-COOH/MnO₂/Fe₃O₄ nanocomposite for ibuprofen and paracetamol removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123528, 2021.
- Magudieshwaran, R., Ishii, J., Raja, K. C. N., Terashima C., Venkatachalam R., Fujishima A. ve Pitchaimuthu, S., 2019. Green and chemical synthesized CeO₂ nanoparticles for photocatalytic indoor air pollutant degradation, *Materials Letters*, 239, 40-44.
- Martins, M., Mourato, C., Sanches, S., Noronha, J. P., Crespo, M. B. ve Pereira, I. A., 2017. Biogenic platinum and palladium nanoparticles as new catalysts for the removal of pharmaceutical compounds. *Water research*, 108, 160-168.
- Mohan, D. ve Singh, K. P., 2002. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water research*, 36, 9, 2304-2318.

- Monshi, A., Foroughi, M. R. ve Monshi, M. R., 2012. Modified scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD., World Journal Of Nano Science And Engineering, 2, 3, 154-160.
- Moreira, W. M., Viotti, P. V., Vieira, M. G. A., Baptista, C. M. D. S. G., Scaliante, M. H. N. O. ve Gimenes, M. L., 2021. Hydrothermal synthesis of biobased carbonaceous composite from a blend of kraft black liquor and tannin and its application to aspirin and paracetamol removal. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 608, 125597.
- Naika, H. R., Lingaraju, K., Manjunath, K., Kumar, D., Nagaraju, G., Suresh, D. ve Nagabhushana, H., 2015., Green synthesis of CuO nanoparticles using Gloriosa superba L. extract and their antibacterial activity, Journal of Taibah University for Science, 9, 1, 7-12.
- Newbury, D. E. ve Ritchie, N. W., 2013. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?, Scanning, 35, 3, 141-168.
- Odabasi, S. U., Altın, S. H. ve Büyükgüngör, H., 2020. Sucul ortamdaki bazı mikrokirleticilerin oluşumu, durumu ve ileri oksidasyon prosesleri ile giderilmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 9, 1, 57-71.
- Okumuş, Z. Ç. ve Doğan, T. H., 2019. Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 15, 561-570.
- Oral, B. 2019. Biyosentez yöntemi ile üretilen metalik nanopartikül kullanarak modifiye edilmiş silikajel nanokompozitlerin elde edilmesi, karakterizasyonu ve boyar madde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Özbay, E. ve Gülce, H., 2014. Çinko oksit nanopartikülleri sentezi ve karakterizasyonu. Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 2, 4, 1-5.
- Özdemir, Y., 2005. Katyanonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özsoy, M., 2019. Adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamlarda Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının gideriminde adsorban olarak midye (mytilus edulis) kabuğu kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Öztürk, T., 2021. Mezo-gözenekli SnO₂ nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25, 2, 466-472.

- Palma, T. C. D. L., Vieira, B., Nunes, J., Lourenço, J. P., Monteiro, O. C. ve Costa, M. C., 2020. Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO₂ nanocomposites produced by green synthesis. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17, 8, 2013-2031.
- Peker, B., 2020. Sultan Sazlığı'nda Pestisit Kirliliğinin Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Rahman, A., Ismail, A., Jumbianti, D., Magdalena, S. ve Sudrajat, H., 2009. Synthesis of copper oxide nano particles by using *Phormidium cyanobacterium*, *Indonesian Journal of Chemistry*, 9, 3, 355-360.
- Ram, V. V., Singhal, R. ve Parameshwaran, R., 2020. Energy efficient pumpable cement concrete with nanomaterials embedded PCM for passive cooling application in buildings, *Materials Today: Proceedings*, 28, 1054-1063.
- Ramzan, M., Obodo, R. M., Mukhtar, S., Ilyas, S. Z., Aziz, F. ve Thovhogi, N., 2021. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Cedrus deodara* aqueous extract for antibacterial activity. *Materials Today: Proceedings*, 36, 576-581.
- Romeh, A. A. ve Saber, R. A. I., 2020. Green nano-phytoremediation and solubility improving agents for the remediation of chlorfenapyr contaminated soil and water, *Journal of environmental management*, 260, 110104.
- Ruiz, B., Cabrita, I., Mestre, A. S., Parra, J. B., Pires, J., Carvalho, A. P. ve Ania, C. O., 2010. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 256, 17, 5171-5175.
- Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K. S. ve Ravikumar, V., 2014. Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 746-750.
- Saranya, S., Eswari, A., Gayathri, E., Eswari, S. ve Vijayarani, K., 2017. Green synthesis of metallic nanoparticles using aqueous plant extract and their antibacterial activity, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 6, 6, 1834-1845.
- Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Vijayaraghavan, K. ve Yun, S. I., 2007. Two and three-parameter isothermal modeling for liquid-phase sorption of Procion Blue H-B by inactive mycelial biomass of *Panus fulvus*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82, 4, 389-398.
- Sharma, J. K., Akhtar, M. S., Ameen, S., Srivastava, P. ve Singh, G., 2015. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 321-325.

- Sharmila, G., Thirumarimurugan, M. ve Sivakumar, V. M., 2016. Optical, catalytic and antibacterial properties of phytofabricated CuO nanoparticles using *Tecoma castanifolia* leaf extract, *Optik*, 127, 19, 7822-7828.
- Shende, S., Ingle, A. P., Gade, A. ve Rai, M., 2015. Green synthesis of copper nanoparticles by *Citrus medica* Linn.(Idilimbu) juice and its antimicrobial activity, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31, 6, 865-873.
- Solimanazadeh, A. ve Fekri, M., 2017. The application of green tea extract to prepare bentonitesupported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr (VI): effect of relative parameters and soil experiments, *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 60-69.
- Sönmez, G., 2015. İleri oksidasyon prosesleri ile bazı ilaç kalıntılarının giderimi, Doktora Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Sönmez, N.A., 2014. Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Subhankari, I. ve Nayak, P. L. 2013. Synthesis of copper nanoparticles using *Syzygium aromaticum* (Cloves) aqueous extract by using green chemistry. *World J Nano Sci Technol*, 2, 1, 14-17.
- Şahyar, B., 2019. Balıkçulukta tazelik indikatörü olarak ksantin nanobiyosensörü geliştirilmesi ve gıda analizlerinde endüstriyel kullanımı, Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Şar, S., 2011. Bazı üzüksü meyvelerin kullanımlarının eczacılık ve tıp tarihi açısından incelenmesi. Mersin Üniversitesi Tıp Fakültesi Lokman Hekim Tıp Tarihi ve Folklorik Tıp Dergisi, 1, 2, 1-6.
- Şimşek, U. B., 2015. Farklı sentez koşullarında sıfır değerlikli demir nanopartikül üretimi, optimizasyonu ve tekstil boyar maddelerinin giderimine uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- T.C. Resmi Gazete, Su kirliliği kontrolü yönetmeliği. (25687), 31.12.2004, 30.
- Tanyol, M., 2017. Malahit yeşili içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk gideriminde işletme parametrelerinin optimizasyonu, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 29, 1, 183-191.
- Temkin, M. ve Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to langmuir isotherms. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 217-222.
- Toli, A., Varouxaki, A., Mystrioti, C., Xenidis, A. ve Papassiopi, N., 2018. Green synthesis of resin supported nanoiron and evaluation of efficiency for the remediation of Cr (VI) contaminated groundwater by batch tests. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 101, 6, 711-717.
- Türkmen, Z., 2011. Acil tıp servislerinde sıkça karşılaşılan ilaç ve toksik maddelerin

yüksek performanslı ince tabaka kromatografisi (ypitk) ve gaz kromatografisi kütle spektrometresi (gc/ms) yöntemleri ile analizi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul.

Utku, Z.C., 2019., Foto-Fenton prosesi ile antibiyotik içeren atıksuların arıtılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

Vidovix, T. B., Quesada, H. B., Januário, E. F. D., Bergamasco, R. ve Vieira, A. M. S., 2019., Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue. *Materials Letters*, 257, 126685.

Wang, T., Lin, J., Chen, Z., Megharaj, M. ve Naidu, R., 2014., Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of cleaner production*, 83, 413-419.

Wang, Y., O'Connor, D., Shen, Z., Lo, I. M., Tsang, D. C., Pehkonen, S. ve Hou, D., 2019., Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils: Constituents, synthesizing methods, and influencing factors. *Journal of Cleaner Production*, 226, 540-549.

Wei, H., Hu, D., Su, J. ve Li, K., 2015. Intensification of levofloxacin sono-degradation in a US/H₂O₂ system with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Chinese Journal Of Chemical Engineering*, 23, 1, 296-302.

Yakut, Ş. M. ve Karataş, M., 2021., Nanosentezde yeşil mühendislik kavramı ve çevre mühendisliğindeki yeri., *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9, 4, 1267-1281.

Yakut, Ş. M., 2018., Çevre mühendisliğinde su arıtımında ultrases uygulamaları. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 1, 73-81.

Yer, M., 2012., Gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Yıldız, E., 2017., Bazı böğürtlen çeşitlerinin pomolojik, fitokimyasal ve biyolojik aktivite özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.

Yılmaz, E., 2014., Maya endüstrisi atıksuyunun ses ötesi dalgalarla arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.

Zheng, L. ve Liu, X., 2007., Solution-phase synthesis of CuO hierarchical nanosheets at near-neutral Ph and near-room temperature. *Materials Letters*, 61,11-12, 2222-2226.

URL-1 < https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy<, Erişim tarihi: 25.11.2020.

URL-2 < <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/kimyasalmetalurji3.pdf><, Erişim tarihi: 23.09.2021.

URL-3 < <https://earth.google.com/web/search/D%c3%bczce/@37.30462942,36.29643085,1648.35758496a,2719781.69672906d,35y,1.22860733h,0t,0r/data=CnEaRxJBCiUweDQwOWRhMDFiNjUzNmQ0MjE6MHhlMWQwYTYyMjU2OGNmOGQ3GSRATS1ba0RAIQcJU6gKT9AKgZEw7x6Y2UYAiABliYKJAmxo3mZduxGQBHwsaNNO6c7QBkYuzP8SIhNQCFwT-SUuF0iQA><, Erişim tarihi: 30.12.2021.

URL-4 < <https://depo.btu.edu.tr/dosyalar/kimyamuh/Dosyalar/KMLI-D4.pdf> <, Erişim tarihi: 01.01.2022.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Şennur Merve YAKUT

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans :Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
2009-2014

Yüksek Lisans :Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Çevre
Mühendisliği Anabilim Dalı, 2017 (Yatay Geçiş)-2017

Doktora :Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim
Dalı, 2018-

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Özel Şirket / Çevre Mühendisi 2014-2015
2. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi / Araştırma Görevlisi 2017- Halen

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

1. Yakut, Ş. M., & Karataş, M. (2021). Nanosentezde yeşil mühendislik kavramı ve çevre mühendisliğindeki yeri. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(4), 1267-1281.