

TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ Nanokompozitinin Kurşun Adsorpsiyonunda Kullanımı ve PLDOPA Film Kalınlığının Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Hayrunnisa MAZLUMOĞLU^{1*} 

Öz

Kurşun (Pb), eser miktarlarda bile çevre ve canlı organizmalar üzerinde ciddi olumsuz etkileri olan bir ağır metaldir. Bu problemlerin önüne geçmek için özellikle atık suda yer alan Pb (II) iyonlarının deşarj öncesi belirli standart değerlere indirilmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon; kullanım kolaylığı, düşük işletme maliyeti, yüksek seçicilik, düşük atık üretimi gibi avantajlarından dolayı ağır metal gideriminde sıklıkla tercih edilmektedir. Adsorpsiyonda kilit rollerden biri, adsorban seçimidir ve geleneksel adsorbanlara kıyasla birçok üstün özelliğe sahip nanoboyutlu adsorbanlar, son yıllarda yoğun ilgi görmektedir. Bu çalışmada TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ nanokompozitin, Pb (II) adsorpsiyonunda kullanımı ve PLDOPA film kalınlığının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitin adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında XRD, TEM ve EDX analizler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon esnasında belirli sürelerde alınan numunelerden, manyetik alan aracılığıyla nanokompozit yapılar ayrılmış ve geri kalan çözeltide ICP-MS yardımı ile Pb (II) tayini yapılmıştır. Adsorpsiyon 3 saat içerisinde denge değerlerine ulaşmıştır. 3 saatlik polimerizasyonla elde edilen PLDOPA film kalınlığına sahip TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄-2 nanokompoziti, en yüksek giderim oranı (%97) ve adsorpsiyon kapasitesi değerini (705 mg/g) vermiştir. Bu durum, adsorpsiyonun öncelikle film yüzeyinde biriken Fe₃O₄ nanopartikülleri üzerinde gerçekleşmesine dayandırılabilir. Karakterizasyon yorumlarıyla uyumlu olarak deneysel sonuçlar, TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ nanokompozitinin atık sudan Pb (II)'yi etkili bir şekilde giderebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal giderimi, Kurşun adsorpsiyonu, TiO₂, Fe₃O₄, PLDOPA.

Use of TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ Nanocomposite for Lead Adsorption and Effect of PLDOPA Film Thickness on Adsorption

Abstract

Lead (Pb) is a heavy metal that has serious negative effects on the environment and living organisms, even in trace amounts. Pb (II) ions in wastewater should be reduced to a certain standard value before discharge to prevent these problems. Adsorption is a commonly used method for heavy metal removal due to its ease of use, low operating cost, high selectivity, and low waste production. The selection of an adsorbent plays a crucial role in adsorption, and nano-sized adsorbents, which have many advantages over traditional absorbents, have recently received considerable attention. This study investigated TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ nanocomposite for Pb (II) adsorption and the effect of PLDOPA film thickness on adsorption. Synthesized nanocomposite was characterized by XRD, TEM, and EDX analyses before and after adsorption. Nanocomposites were separated from samples taken at certain times during adsorption by a magnetic field and Pb (II) was determined in the remaining solution through ICP-MS. The equilibrium value of adsorption was reached within three hours. TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄-2 nanocomposite with PLDOPA film thickness obtained through three hours of polymerization achieved the highest removal rate (97%) and adsorption capacity (705 mg/g). This can be attributed to adsorption primarily occurring on Fe₃O₄ nanoparticles deposited on the film surface. In agreement with characterization comments, experimental results show that TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ nanocomposite can effectively remove Pb (II) from wastewater.

Keywords: Heavy metal removal, Lead adsorption, TiO₂, Fe₃O₄, PLDOPA.

¹Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye, h.mazlumoglu@atauni.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Giriş

Endüstrileşmenin hızla büyümesiyle birlikte çeşitli sanayi kollarında ağır metallerin yaygın kullanımı ciddi bir çevre sorununu da beraberinde getirmiştir. Endüstriyel atıklar, su ekosistemine deşarj edildiği için ağır metallerin neden olduğu su kirliliği, çevre ve canlı sağlığı üzerinde eser seviyelerde bile büyük bir problem haline gelmiştir (Munir et al. 2021; Tran et al. 2024; Zhou et al. 2020). Yüksek oranda çözünür, kararlı, biyolojik olarak parçalanmayan ve sulu ortamda rahatlıkla taşınabilen ağır metaller, besin zinciri veya kirli su yoluyla canlı organizmalarda birikerek çeşitli hastalıklara ve bozukluklara neden olmaktadır (Briffa, Sinagra, and Blundell 2020; A. Gupta et al. 2021; Zhai et al. 2023). Günümüzde ağır metallere uzun süre maruz kalmanın, sinir ve üreme sistemlerini olumsuz etkilediği, böbrek, akciğer, karaciğer gibi hayati organlara zarar verdiği ayrıca Alzheimer ve Parkinson dahil olmak üzere çeşitli hastalıklara neden olduğu belgelenmiştir (Jaworowski et al. 1985; Wuana and Okieimen 2011; P. Zhang et al. 2023). Zn, Mn, Co, Fe, Cu gibi ağır metallerin eser miktarı, canlıların biyolojik aktiviteleri için hayati öneme sahiptir. Ancak izin verilen sınırların üzerinde birikimleri sağlık tehlikelerine yol açmaktadır. Cd, Pb, Hg, Ni, Mn, Cr, Co gibi ağır metaller ise normalde eser miktarda bulunsa dahi atık su ekosistemindeki en toksik ve yaygın bileşenler olarak kabul edilmektedirler (Ayodhya 2022; Chai et al. 2021; Sankaran et al. 2020). Sonuç olarak ağır metallerin sudan ve çeşitli endüstriyel atıklardan basit ve etkili bir şekilde uzaklaştırılması çevre ve canlı sağlığı açısından çok önemlidir.

Kurşun (Pb), uzun vadeli ve yaygın kullanımı nedeniyle çevre ve insanlar üzerinde zararlı etkilere neden olabilen, en toksik ağır metallerden biri olarak kabul edilmektedir (Goyer 1993; Mahmood et al. 2024). Pb (II), kolayca özümlenir ve vücuda girdiğinde ortadan kaldırılması zordur. İnsan vücudunda kronik olarak birikerek eser konsantrasyonlarda bile nevrasteni, anemi, iştahsızlık, mide ağrısı, hepatit, zihinsel gerilik, kas bozulması, ishal ve böbrek hasarı gibi problemlere yol açmaktadır (Balali-Mood et al. 2021; Briffa, Sinagra, and Blundell 2020; Duan et al. 2023; Kim et al. 2015). Pb (II) kirliliğinin başlıca kaynakları arasında kurşunlu benzin, boyalar, pil üretimi, madencilik, eritme işlemi, elektrokaplama, metalurji, nükleer enerji santralleri, tarım, ahşap endüstrisi, kömür yanması ve kağıt endüstrisi sayılabilir (Balali-Mood et al. 2021).

Endüstriyel atık sudan Pb (II) gibi ağır metalleri tamamen uzaklaştıracak veya kabul edilebilir bir seviyeye düşürecek verimli, kullanışlı ve uygun maliyetli malzemeler veya teknolojiler tasarlamak büyük öneme sahiptir. Günümüzde kullanılan en yaygın teknolojiler; kimyasal çöktürme, koagülasyon, flokülasyon, membran filtrasyonu, flotasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Adsorpsiyon yöntemi; tasarım ve kullanım basitliği, geniş bir konsantrasyon aralığında yüksek verimlilik, çok sayıda farklı adsorbanın yaygın olarak bulunması, seçicilik, düşük enerji gereksinimi, düşük atık üretimi, geniş uygulanabilirlik ve uygun maliyet

özellikleri nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biridir (Albatrni, Qiblawey, and El-Naas 2021; Chai et al. 2021; Fu and Wang 2011; Qasem, Mohammed, and Lawal 2021; X. Zhang et al. 2023).

Adsorpsiyon sürecinin anahtarı, uygun adsorbanın seçilmesinde yatar. Tercih edilen bir adsorban genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesine, büyük özgül yüzey alanına, hızlı adsorpsiyon oranına, yüksek seçiciliğe, ikincil bir çevre kirliliğine neden olmayacak şekilde minimum miktarda atık üretimine, düşük üretim maliyetine, ucuz ve basit rejenerasyon sürecine sahip olmalıdır (Chai et al. 2021; Fei and Hu 2022; A. A. Khan and Mondal 2021). Adsorpsiyon yönteminde aktif karbon, zeolit, kil mineralleri, uçucu kül, biyokütleler, polimerler, arojeller, selüloz, kitosan, grafen oksit, ligning gibi çeşitli adsorbanların yanı sıra nanoboyutlu metal oksitler, karbon bazlı nanomalzemeler gibi nanoadsorbanlar da kullanılmaktadır (Ahmad et al. 2024; Bakhtiari et al. 2024; Jiang et al. 2020; Qasem, Mohammed, and Lawal 2021; Zhai et al. 2023). Nanoadsorbanların küçük parçacık boyutları ve büyük özgül yüzey alanları, kimyasal reaktiviteyi ve adsorbat/adsorban etkileşimlerini artırdığı için son yıllarda dikkat çekmektedir. Ayrıca gözenekli ortamlarda oldukça hareketlidirler çünkü gözenek boşluklarından çok daha küçüktürler, bu nedenle gözenekli ortamdaki akışla etkili bir şekilde taşınabilirler. Adsorban malzemelerin nanoboyutlu yapılara dönüştürülmesi, geleneksel adsorbanlarla karşılaştırıldığında ağır metal uzaklaştırma performanslarını önemli ölçüde iyileştirmektedir (Bakhtiari et al. 2024; Chai et al. 2021; K. Gupta et al. 2021; L. Wang et al. 2020).

Nanoboyutlu metal oksitler arasında TiO_2 ; kimyasal kararlılığı, yüksek özgül yüzey alanı, düşük toksisitesi, kolay ve ucuz üretim yöntemi, geniş yüzey alanı, bol miktarda bulunması ve çeşitli ağır metalleri (Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, Cs, Sr, U, ...) giderebilme kapasitesi nedeniyle adsorban olarak ilgi çekicidir (Biswas, Chandra, and C. 2023; Karapinar et al. 2023; Li et al. 2021; X. Yang et al. 2022). Ancak bu adsorbanların agregasyon, ayrılma ve geri kazanılma gibi sorunları bulunmaktadır ve bu da uygulamalarını büyük ölçüde sınırlamaktadır (Esfandiari et al. 2020; Kanakaraju, Abdullah, and Chin 2021; Sarkar and Paul 2021). Manyetik malzemeler arasında manyetik (Fe_3O_4) nanoadsorbanlar; kaynak açısından zengin ve ucuz olmaları, basit yüzey modifikasyonu ve nanometre boyutlarındaki malzemeleri manipüle etme veya kontrol etme yetenekleri nedeniyle atık sudan ağır metal gideriminde yaygın olarak araştırılmaktadır (Khanna et al. 2020; Lin et al. 2020). Manyetik özelliği, herhangi bir filtrasyon veya santrifüjleme olmaksızın harici bir manyetik alan kullanılarak sulu akımdan kolayca ayrılmasını böylece daha düşük enerji gereksinimi ve daha az ikincil atık üretilmesini sağlamaktadır. Ayrıca manyetik alan kaldırıldığında manyetik özelliklerini korumazlar ve çözeltilerde oldukça iyi bir şekilde dağılırlar (Chen and Xu 1998; Qasem, Mohammed, and Lawal 2021; Rajput, Pittman, and Mohan 2016). Birçok avantaja rağmen uygulamalarda Fe_3O_4 nanopartiküllerinin, küçük boyutunun geri dönüşüm sürecini engellemesi, yüksek yüzey enerjisi nedeniyle çözeltide agregasyonu ve sonuç olarak etkili yüzey alanının azalarak adsorpsiyon

verimliliğinin düşmesi gibi zorlukları vardır (Abdel Maksoud et al. 2020; F. S. A. Khan et al. 2020; X. Zhang et al. 2023).

Bu çalışmada, sulu çözeltiden Pb (II) ağır metalinin uzaklaştırılması için yeni bir adsorban olarak $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompoziti önerilmiştir. Nanokompozitin adsorpsiyon aktivitesi ve PLDOPA film kalınlığının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. TiO_2 nanotelleri üzerine kaplanan 3,4-dihidroksifenil-L-alanin (LDOPA) tabakası, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin kontrollü bir şekilde birikmesine katkı sağlamaktadır. Önde gelen bir biyopolimer olan midye yapışkan proteininden esinlenen LDOPA, mükemmel biyouyumluluğu, güçlü yapışkan özelliği, kolay üretimi ve bol miktarda fonksiyonel grubu nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmektedir. LDOPA çok yüksek yapışma özelliği gösterir ayrıca hidrojen ve kovalent bağlanma, elektrostatik kuvvetler ve $\pi-\pi$ istiflenmesi gibi birçok etkileşim yoluyla çeşitli yüzeylere biriktirilebilir ve metalleri bağlamak için harika bir platform sağlar (Sun et al. 2018). Yapılan çalışmada polimerize olan LDOPA (PLDOPA) filmi üzerine biriktirilen Fe_3O_4 sayesinde elde edilen manyetik özellik ile adsorbanın ikincil bir kirliliğe neden olmadan ortamdan kolay bir şekilde ayrılması, kompozit oluşumu ile adsorpsiyon aktivitesine katkı sağlayacak geniş bir yüzey alanı ve manyetik özellikli nanoyapıların agregasyonunun azaltılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Deneylerde analitik saflıkta, Sigma-Aldrich marka titanyum dioksit (TiO_2), sodyum hidroksit (NaOH), 3,4-dihidroksifenil-L-alanin (LDOPA), tris (hidroksimetil) aminometan ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$), hidroklorik asit (HCl), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), demir (III) klorür hekzahidrat ($\text{FeCl}_3.6(\text{H}_2\text{O})$), süksinik asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$), propilen glikol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) ve kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) kimyasal maddeleri kullanıldı. Tüm işlemler $0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$ iletkenliğe sahip deiyonize su ile gerçekleştirildi.

2.2. Adsorban Sentezi

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorban olarak $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompoziti kullanıldı. Bu nanokompozitin hazırlanması için ilk olarak hidrotermal yöntem ile TiO_2 nanotel (TiO_2 NW) üretildi (Mazlumoglu and Yilmaz 2021; Y. X. Zhang et al. 2002). 40 mL 10 M NaOH çözeltisi üzerine 1g TiO_2 tozu ilave edildi ve 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım, teflon hazneli paslanmaz reaktöre alındı ve 20 saat 200 °C sıcaklıkta etüvde reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Reaksiyon sonrasında elde edilen ürün, oda sıcaklığında kendiliğinden

soğuması için bekletildi. Reaktörden alınan numune 1 M HCl asit, deiyonize su ve etanol ile sırasıyla yıkandı. Elde edilen lifli yapı, 12 saat 60 °C sıcaklıkta kurutuldu.

Fe₃O₄ üretimi için solvothermal yöntem kullanıldı (Cheng, Xu, and Gu 2011). Bunun için 1 mmol süksinik asit, 3 mmol FeCl₃.6(H₂O), 30 mmol üre ve 30 mL propilen glikol şeffaf bir karışım elde edinceye kadar karıştırıldı. Elde edilen karışım teflon hazneli paslanmaz reaktöre aktarıldı ve 200 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca bekletildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan bir mıknatıs yardımı ile Fe₃O₄ nanopartiküller ayrıldı ve nanopartiküller sırasıyla etanol ve su ile yıkandı. Sulu ortamdan alınan Fe₃O₄, 45 °C sıcaklıkta 5 saat kurutuldu.

TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ nanokompozitin üretilmesi için 12 mg TiO₂ nanotel ve 4 mg Fe₃O₄ nanopartikül tris-tampon (10 mM, pH 8,5) çözeltisi içerisinde dağıtıldı ve üzerine 12 mg LDOPA ilave edildi. Elde edilen karışım, çalkalayıcıda 1, 3 ve 12 saat boyunca ayrı ayrı karıştırıldı. Bu sayede nanokompozit üzerinde yer alan üç farklı kalınlıkta PLDOPA filmi elde edilmiş oldu. Süreye bağlı olarak LDOPA'nın oksidatif polimerizasyonu ile çözelti rengi, şeffaftan kahverengiye ve daha ileri saatlerde siyaha dönüştü. Belirlenen süreler sonunda manyetik özellik kazanmış nanokompozit, ortamdan bir mıknatıs yardımı ile alındı, karakterizasyon ve adsorpsiyon deneyleri için kurutulularak saklandı (Mazlumoğlu and Binici 2024; Polat, Binici, and Mazlumoğlu 2025). 1, 3, 12 saat süre PLDOPA film ile kaplanan nanokompozitler sırasıyla şu şekilde isimlendirildi; TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄-1, TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄-2, TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄-3.

2.3. Karakterizasyon

Nanoyapıların morfolojisini, boyutunu ve element dağılımını belirlemek için enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi özelliği (EDX) olan 100 kV'da çalıştırılan bir transmisyon elektron mikroskobu (TEM, Hitachi HighTech HT7700), kristal yapısını belirlemek için ise X-ışını kırınım cihazı (XRD, PANalytical Empyrean) kullanıldı. Pb (II) konsantrasyonları, indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS, Agilent 7800) aracılığı ile belirlendi. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin boyut dağılımı, ücretsiz ImageJ yazılımı kullanılarak TEM görüntüleri üzerinde 100 noktadan alınan ölçüm değerleri ile yapıldı. Ayrıca nanotel ve PLDOPA film kalınlıkları da ücretsiz ImageJ yazılımı ile belirlendi.

2.4. Adsorpsiyon Deneyi

TiO₂@PLDOPA@Fe₃O₄ nanokompozitlerinin Pb (II) iyonlarını adsorplama kapasitesini belirlemek için kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanıldı. Bunun için 50 mg/L Pb (II) çözeltisi hazırlandı ve çözeltiden 100 mL alındı. Çözelti üzerine 50 mg nanokompozit ilave edildi ve karanlık bir ortamda çalkalayıcıda 25 °C sıcaklıkta ve 150 rpm hızda karıştırılan karışımdan belirli sürelerde numune

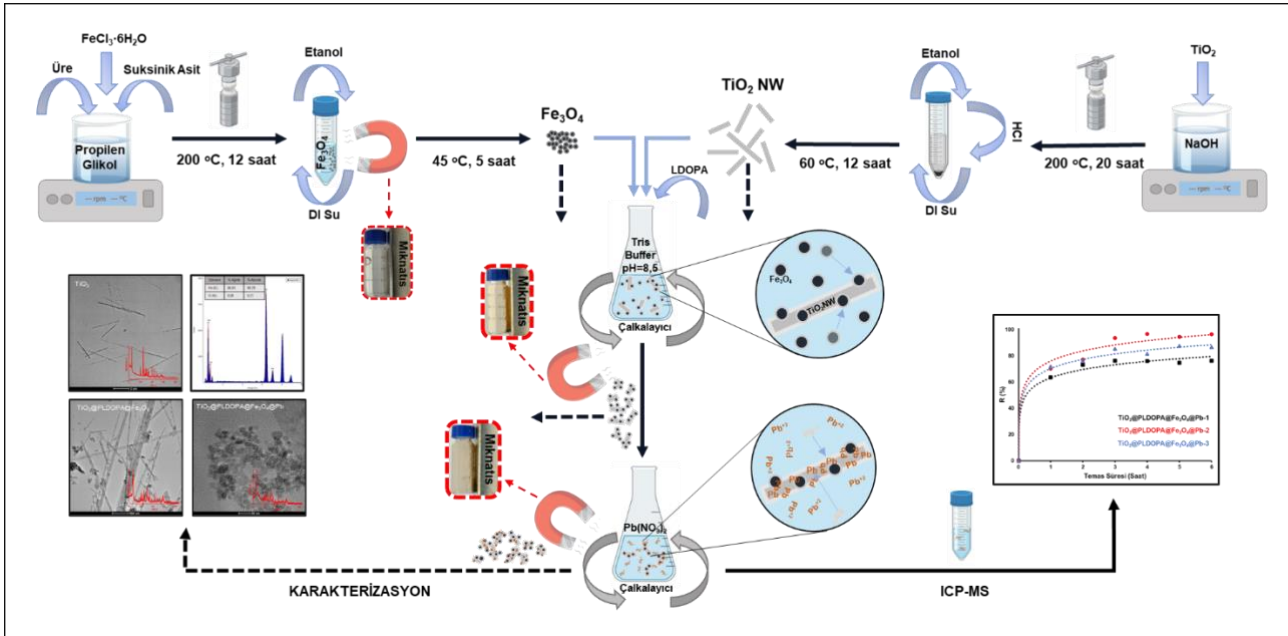
alındı. Bir mıknatıs yardımı ile adsorbanın numuneden ayrılması sağlandı. Başlangıçta çözeltide bulunan ve adsorpsiyon sonrası ortamda kalan Pb (II) miktarı, ICP-MS cihazı ile tespit edildi. Her bir nanokompozit malzeme için deney tekrar edildi. Adsorpsiyon sonrası mıknatıs yardımı ile ortamdan alınan nanokompozitler şu şekilde isimlendirilmiştir; $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb}$ -1, $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb}$ -2, $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb}$ -3. Nanokompozitlerin adsorpsiyon verimliliğini belirlemek için yüzde giderim oranı ($R(\%)$) Eşitlik (1) ve t süre sonra adsorplanan Pb (II) miktarı ise Eşitlik (2) ile hesaplandı;

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Burada $R(\%)$; Pb (II)'nin yüzde giderim oranını, C_0 ve C_t (mg/L); çözeltinin başlangıç ve t süre sonra Pb (II) konsantrasyonunu, q_t (mg/g); t süresinde adsorpsiyon kapasitesini, V (L); Pb (II) çözeltisinin hacmini ve m (g); adsorban miktarını ifade etmektedir.

Çalışmanın grafiksel özeti Şekil 1'de sunulmuştur;



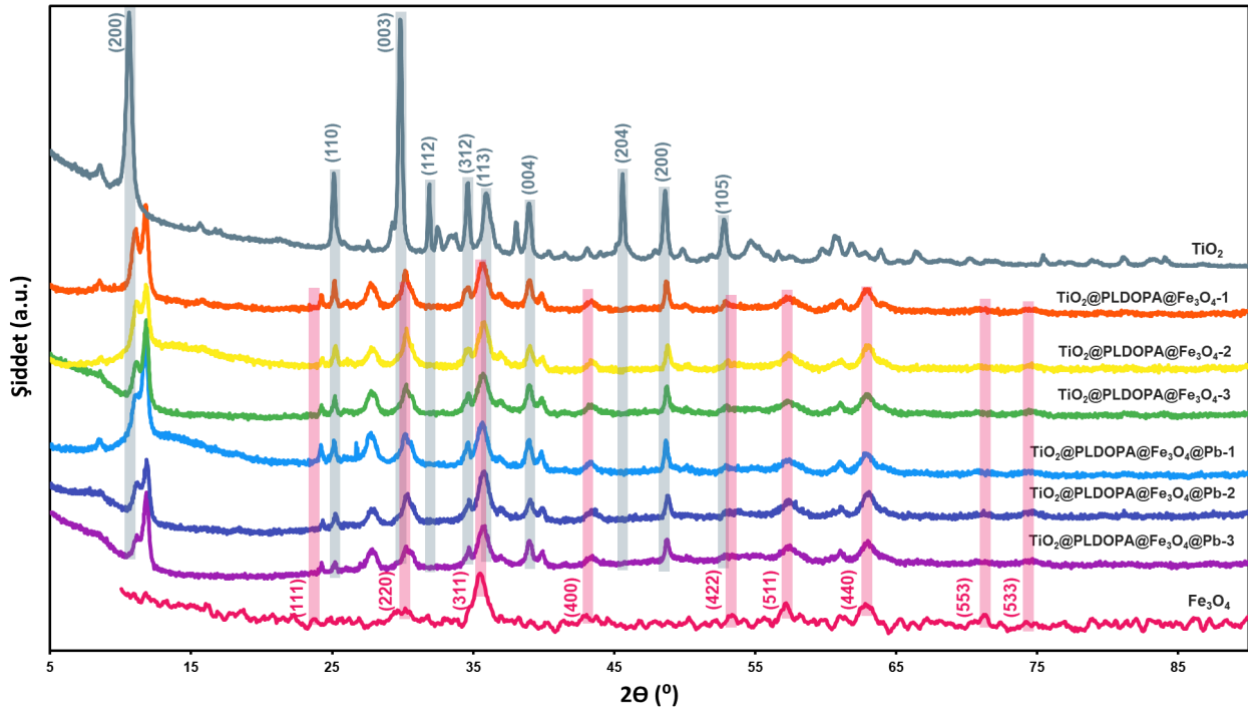
Şekil 1. Grafiksel özet

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Karakterizasyon

Bu çalışmada elde edilen nanoyapıların morfolojisini, boyutunu, element dağılımını ve kristal yapısını belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Şekil 2’de sunulan XRD deseni nanoyapıların genel kristal yapısını ve faz saflığını ortaya koymaktadır. TiO_2 nanotellerin belirgin pikleri, XRD deseninde açıkça gözlenmektedir ve temel olarak bildirilen değerlerle uyum içindedir (JCPDS kart no 01-071-1169). $2\theta = 10,6^\circ; 25,1^\circ; 29,8^\circ; 31,9^\circ; 34,7^\circ; 35,9^\circ; 39^\circ; 45,6^\circ; 48,7^\circ$ ve $52,9^\circ$ ’de yer alan pikler sırasıyla (200), (110), (003), (112), (312), (113), (004), (204), (200) ve (105) yansıma düzlemlerine karşılık gelmektedir. Kırınım tepelerinin yorumlanması, TiO_2 yapılarının yanı sıra katmanlı titanat arasına sodyum iyonlarının girmesi nedeniyle sodyum titanat ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) formunda TiO_2 oluşumunu doğrulamaktadır (JCPDS kart no 01-72-0148) (Khashan et al. 2017; Saleh, Badawy, and Ghanem 2019; Y. X. Zhang et al. 2002).



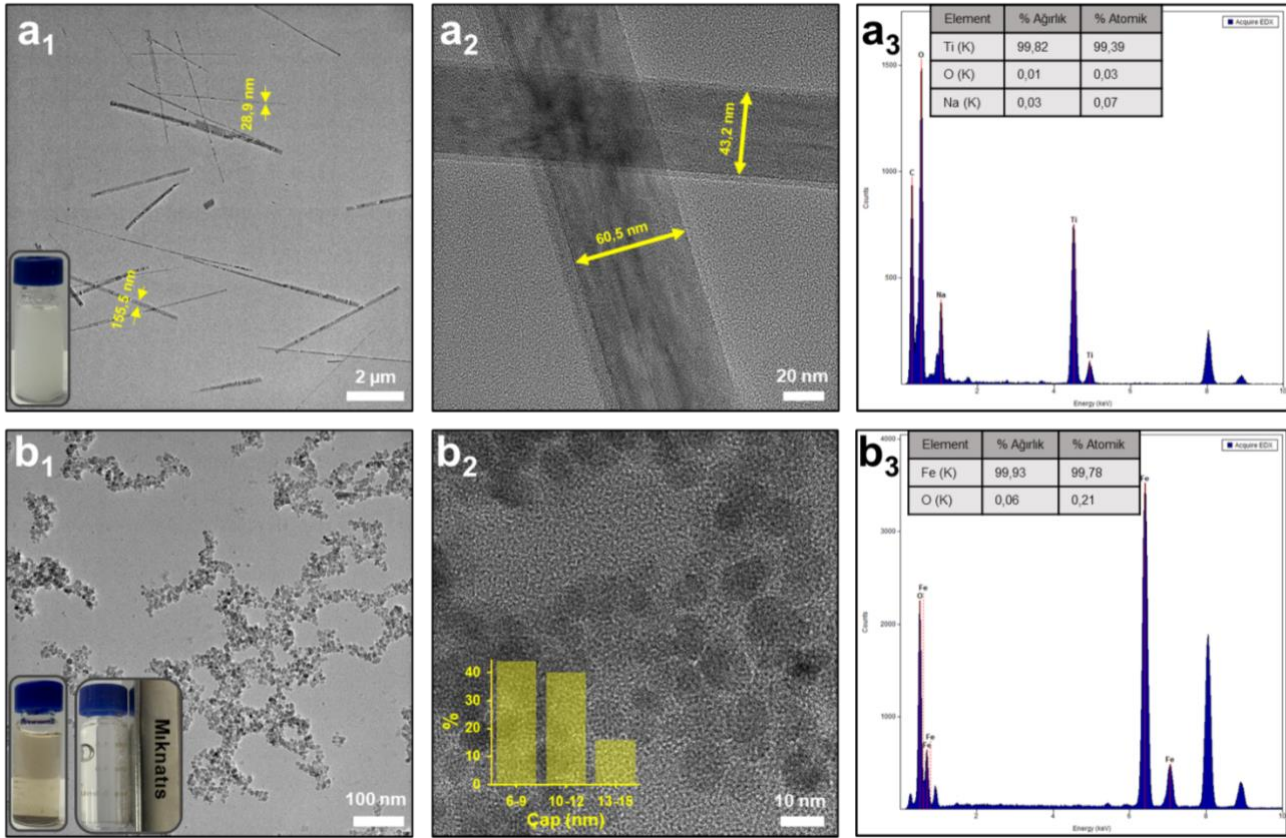
Şekil 2. Nanoyapıların XRD desenleri

Şekil 2’de yer alan Fe_3O_4 nanopartiküllerinin XRD deseninde $2\theta = 23,8^\circ; 30,2^\circ; 35,4^\circ; 43^\circ; 53,4^\circ; 57,1^\circ; 62,9^\circ; 71,3^\circ$ ve $74,3^\circ$ açılara karşılık gelen (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (553) ve (533) yansıma düzlemleri gözlenmektedir. Geniş kırınım tepeleri küçük tane

boyutunun göstergesidir (Huang et al. 2018; Khashan et al. 2017). Bu değerler standart değerlerle uyumludur (JCPDS kart no 79-0418).

Nanokompozit yapıların XRD desenlerinde TiO_2 tepe noktalarının azaldığı ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinden gelen bazı tepe noktaların oluştuğu görülmektedir. Bu durum Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yapıya başarılı bir şekilde dahil edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca kristal yapıların arasına giren Pb (II) iyonlarından kaynaklı olarak da kayma ve tepe noktalarının şiddetinde değişim gözlenmektedir. Bu değişimler literatürde de belirtildiği gibi adsorpsiyonu kanıtlamaktadır (Huang et al. 2018; Khashan et al. 2017).

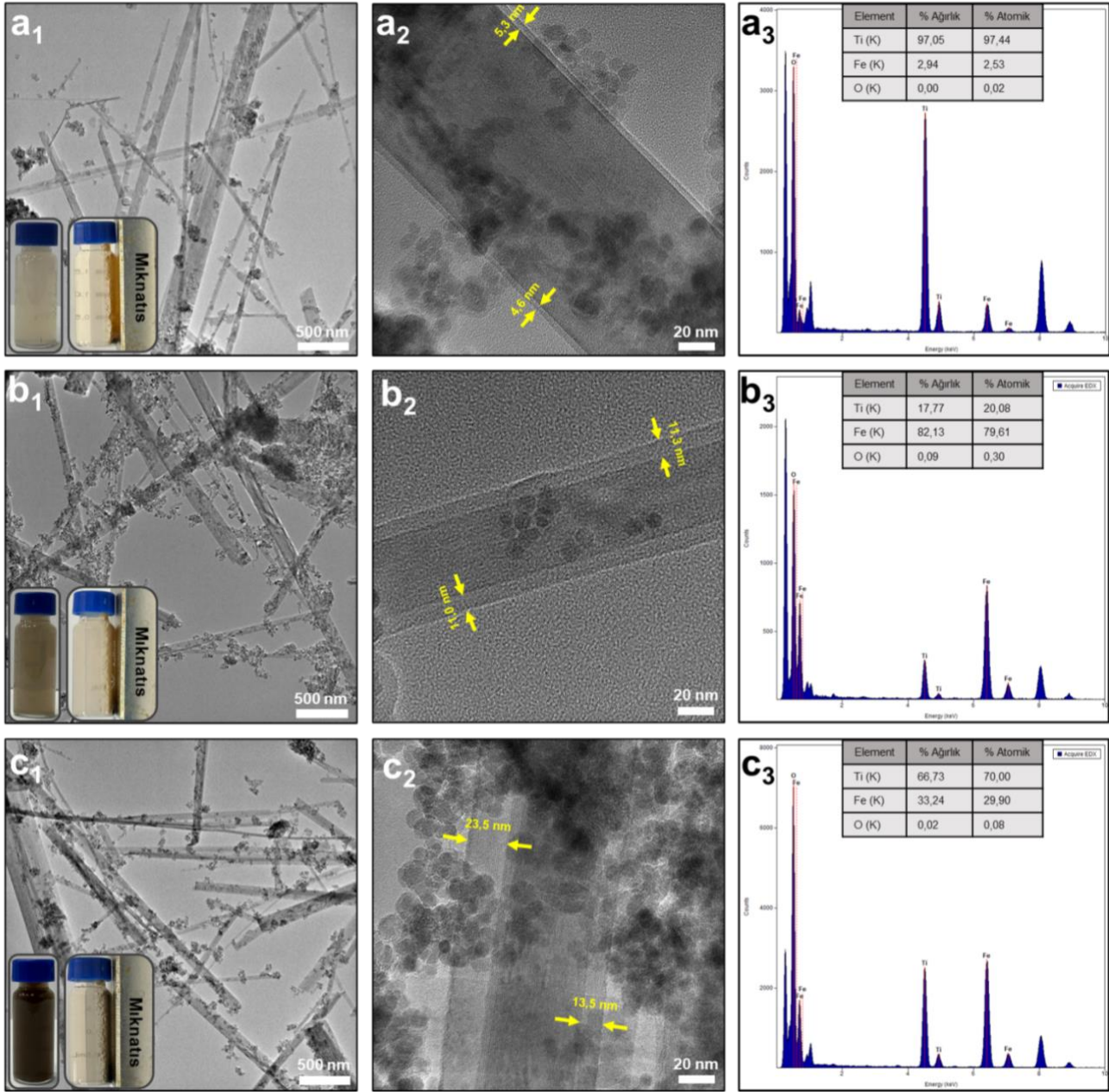
Şekil 3'te TiO_2 nanotellerin ve Fe_3O_4 nanopartiküllerin farklı büyütme ölçeklerinde TEM görüntüleri ve EDX analizleri verilmiştir. TEM görüntüleri üzerinde ücretsiz ImageJ yazılımı ile ölçümler yapılmıştır. Şekil 3a₁-a₂'de sunulan TEM görüntülerinde, TiO_2 nanotellerin başarılı bir şekilde elde edildiği görülmektedir ve yapılan ölçümlerde nanotel çaplarının 29-155 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bazı nanotellerin üst üste düşmesi, bu nanotellerin diğerlerine kıyasla neden geniş görüldüğünü açıklamaktadır (Li et al. 2021; Mazlumoglu and Yilmaz 2021; Saleh, Badawy, and Ghanem 2019; Y. X. Zhang et al. 2002). Şekil 3a₃'de verilen EDX analizinde Na elementi görülmektedir, bu da XRD desenlerinde yer alan sodyum titanat piklerini doğrulamaktadır.



Şekil 3. a) TiO_2 NW, b) Fe_3O_4 NP, a₁₋₂-b₁₋₂) Farklı büyütme ölçeklerinde TEM görüntüleri, a₃-b₃) EDX spektrumları

Fe_3O_4 nanopartiküllerinin TEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 3b'de sunulmuştur. TEM görüntülerinden Fe_3O_4 'ün yarı küresel şekilli nanopartiküller olduğu ve manyetik özellikten kaynaklı olarak kısmen kümелendikleri görülmektedir. Şekil 3b₁ içerisinde Fe_3O_4 nanopartiküllerinin manyetik duyarlılığı verilmiştir. Bir mıknatıs yardımı ile oluşturulan manyetik alan yardımı ile manyetit nanopartiküllerin cam şişenin kenarında toplandığı görülmektedir. Bu da manyetit sentezinin başarılı olduğunu ispatlamaktadır. Şekil 3b₂ içerisinde histogram grafiği ile partikül boyut dağılımı verilmiştir. Grafikten nanopartikül çaplarının, 6-15 nm aralığında değiştiği ve 6-9 nm aralığında çapa sahip nanopartiküllerin daha yoğun olduğu görülmektedir. Şekil 3b₃'de verilen EDX analizinde yer alan Fe ve O atomları; TEM görüntüleri, manyetizma testi ve XRD desenini doğrulayacak şekilde manyetit oluşumunu desteklemektedir. Sonuçlar literatürde yapılan çalışmalarla uyumludur (Badrudodoza et al. 2013; Bagbi et al. 2016; Giraldo, Erto, and Moreno-Piraján 2013).

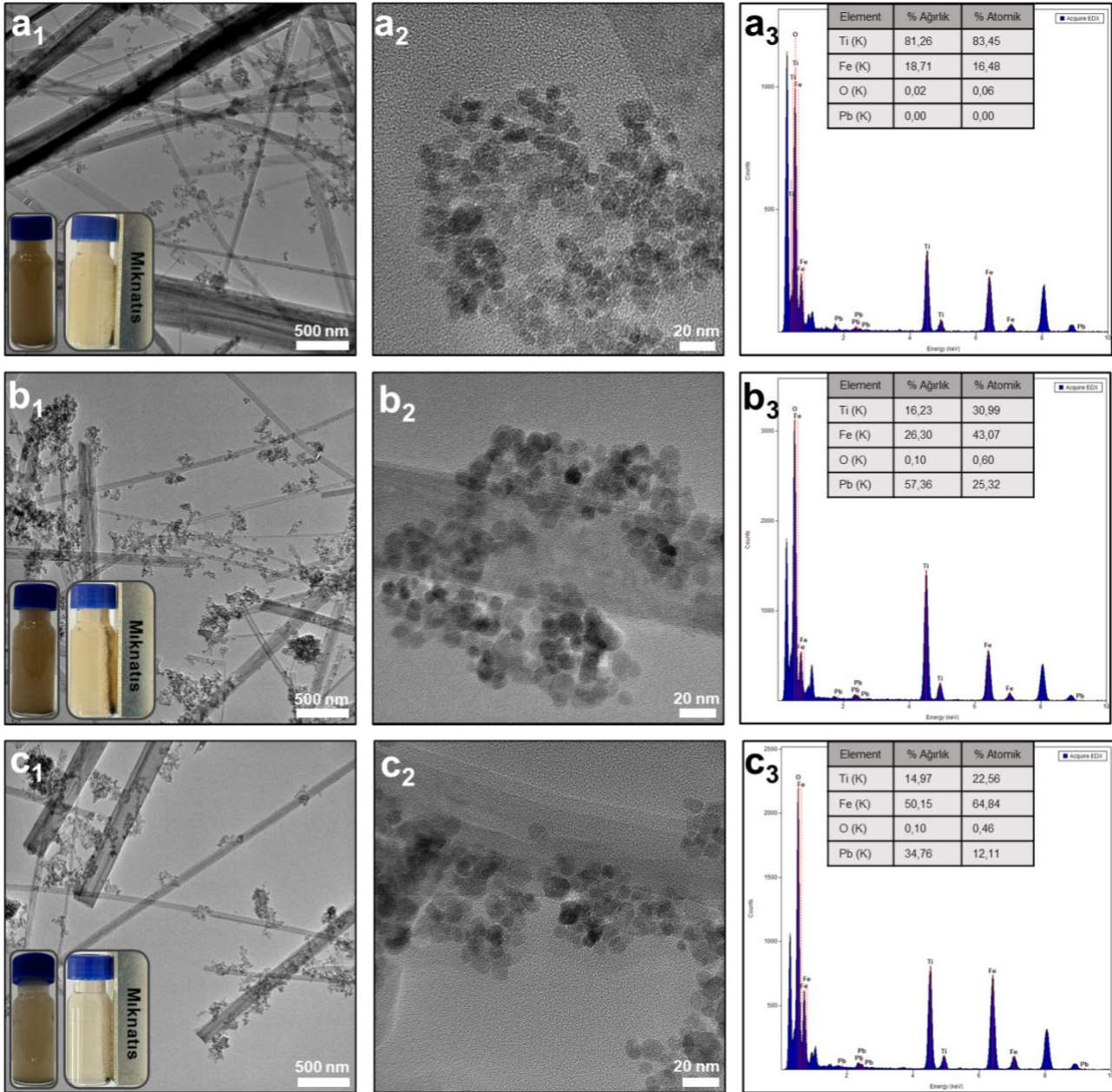
Şekil 4'te adsorpsiyon öncesi nanokompozitlerin farklı büyütmelerde TEM görüntüleri ve EDX analizleri sunulmuştur. TEM görüntüleri, Fe_3O_4 nanopartiküllerinin PLDOPA tabakası üzerinde biriktiğini ispatlamaktadır. Şekil 4a₁-c₁ görüntüleri içerisinde mıknatıs yardımı ile oluşturulan manyetik alan ile nanokompozitlerin şişenin kenarında toplandığı görülmektedir. Bu durum nanokompozit malzemeye başarılı bir şekilde manyetik özellik kazandırıldığını kanıtlamaktadır. Şekil 4a₂-c₂ TEM görüntülerinde yapılan boyut ölçümleri ile 1 saatlik polimerizasyon ile 4-5 nm, 3 saatlik polimerizasyon ile 11 nm civarında ve 12 saat polimerizasyon ile 13-23 nm aralığında film kalınlıkları elde edildiği görülmektedir (Mazlumoglu and Yilmaz 2021). Şekil 4a₃-c₃'te EDX analizlerinde sunulan Fe atomlarına ait yüzdeler, en iyi birikimin 3 saat polimerizasyon ile elde edilen $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ nanokompozit üzerinde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır, Şekil 4a₁-c₁ TEM görüntüleri bu durumu desteklemektedir. EDX analizleri incelendiğinde diğer en yüksek birikimin $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3}$ nanokompoziti üzerinde gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır (Huang et al. 2018; Kanakaraju, Abdullah, and Chin 2021; Khashan et al. 2017).



Şekil 4. a) $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1}$, **b)** $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$, **c)** $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3}$, **a₁₋₂-c₁₋₂)** Farklı büyütmelerde TEM görüntüleri, **a₃-c₃)** EDX spektrumları

Şekil 5'te sırasıyla adsorpsiyon sonrası $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb-1}$, $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb-2}$ ve $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb-3}$ nanokompozit malzemelerinin farklı büyütmelerde TEM görüntüleri ve EDX analizleri verilmiştir. Şekil 5a₁-c₁ TEM görüntüleri içerisinde, adsorpsiyon sonrası manyetizma etkisi test sonuçları sunulmuştur. Görüntüde mıknatıs etkisi ile nanokompozitin şişe kenarında toplandığı gözlenmektedir. Bu durum, mıknatıs yardımı ile nanokompozitin kolayca manipüle edilebileceğini ve ortamdan ayrımının kolay olacağını kanıtlamaktadır. Şekil 4a₂-c₂ ve Şekil 5a₂-c₂'de sunulan TEM görüntüleri kıyaslandığında adsorpsiyon sonrasına ait olan görüntülerde Fe_3O_4 nanopartikülleri üzerinde karanlık bölgelerin arttığı gözlenmektedir. Bu karanlık bölgeler, literatürde de ifade edildiği üzere Pb (II)

adsorpsiyonunun olduğu bölgeler olarak yorumlanabilir (Rajput, Pittman, and Mohan 2016; Rehman et al. 2019). $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -2 nanokompozitine ait Şekil 5b₂ TEM görüntüsünde daha yoğun karanlık bölgelere rastlanmaktadır. Şekil 5a₃-c₃'te sunulan EDX analizlerinden Pb elementine ait verilerden en yüksek adsorpsiyon oranının $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -2 nanokompozitine ait olduğu görülmektedir ve bu da TEM görüntüsü ile uyumludur. Sonuçta $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -2 nanokompoziti üzerine bağlanan Fe_3O_4 oranının yüksek olmasından dolayı Pb adsorpsiyonunun yüksek olduğu düşünülebilir.

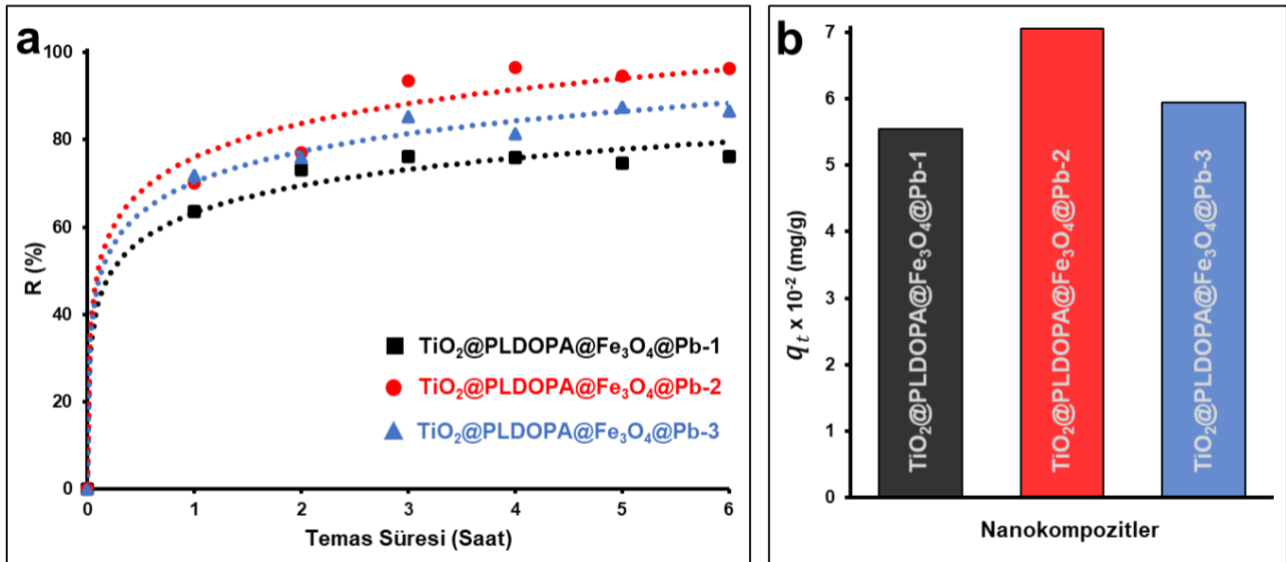


Şekil 5. a) $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb}$ -1, b) $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb}$ -2, c) $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pb}$ -3, a_{1,2}-c_{1,2}) Farklı büyütmelerde TEM görüntüleri, a₃-c₃) EDX spektrumları

3.2. Adsorpsiyon

Çalışma esnasında sentezlenen nanokompozitlerin, Pb (II) adsorpsiyon aktivitesini belirlemek için kesikli şartlarda ayrı ayrı deneyler gerçekleştirildi. Deneyler esnasında bütün şartlar (sıcaklık: 25 °C, çalkalama hızı: 150 rpm, adsorban miktarı: 50 mg, başlangıç kurşun konsantrasyonu: 50 mg/L ve hacmi: 100 mL) sabit tutuldu. Adsorban türü değiştirilerek 6 saat boyunca her saat başı karışımdan alınan numuneden miknatıs yardımı ile adsorban ayrılarak kalan çözeltide adsorplanmayan Pb (II) miktarı tayin edildi. Temas süresi, atık su arıtımının ekonomik olması için önemli bir parametredir ve adsorpsiyon prosesinin uygulanmasında kolaylık sağlar (Badrudodoza et al. 2013). Bu nedenle en yüksek giderim oranına ulaşılan süre tespit edildi. Şekil 6'da, gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar sunulmaktadır.

Şekil 6a, nanokompozitlerin temas süresine karşı Pb (II) yüzde giderim oranını gösterirken Şekil 6b, 3 saat sonra adsorplanan Pb (II) miktarına bağlı olarak nanokompozitlerin adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Şekil 6a'da yüzde giderim oranının, bütün nanokompozitler için süreye bağlı olarak ilk başta hızlı bir şekilde artarken 3 saat sonra dengeye yaklaştıkça çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun başlangıç aşamasında adsorban üzerinde Pb (II) tarafından işgal edilmemiş bol miktarda yüzey adsorpsiyon alanı olduğu için adsorplanan Pb (II) miktarının zamanla hızla artmasına ve temas süresi ilerledikçe aktif bölgelerin sayısı azaldığı için giderim hızının kademeli olarak yavaşlamasına bağlanabilir (Chu et al. 2019; Li et al. 2021; Wadhawan et al. 2020). Grafikten %97 ile en yüksek giderim oranının $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ nanokompoziti ve en düşük giderim oranının %75 ile $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1}$ nanokompoziti ile elde edildiği görülmektedir. $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3}$ nanokompoziti ise en fazla %87 giderim oranına ulaşmıştır. Şekil 6b'de $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-1}$, $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ ve $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3}$ nanokompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 554, 705 ve 594 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, adsorpsiyon sonrası elde edilen nanokompozitlerin EDX analizinde yer alan Pb (II) miktarları tarafından doğrulanmaktadır. Literatürde yer alan bazı çalışmalardan, Pb (II) gideriminde adsorban olarak kullanılan Fe_3O_4 , TiO_2 ve çeşitli nanokompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon çalışmaları esnasındaki işletme şartları Tablo 1'de sunulmuştur.



Şekil 6. Pb (II) adsorpsiyonunda nanokompozitlerin a) temas süresine karşı yüzde giderim oranı b) adsorpsiyon kapasiteleri

Tablo1. Pb (II) gideriminde farklı adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin ve şartların karşılaştırılması

Adsorban	q_t (mg/g)	Şartlar	Referans
Fe_3O_4 nanopartikül	36	30 dk; pH = 5,5; 25 °C; 200 rpm	(Nassar 2010)
Fe_3O_4 nanopartikül	53,11	pH = 5; 45 °C	(Rajput, Pittman, and Mohan 2016)
Fe_3O_4 nanopartikül	53,33	180 dk; pH = 5; 40 °C; 200 rpm	(Rehman et al. 2019)
Fe_3O_4 nanopartikül	39,17	pH = 5,5; 25 °C; 200 rpm	(Giraldo, Erto, and Moreno-Piraján 2013)
Fe_3O_4 nanorod	112,86	60 dk; pH = 5,5; 25 °C	(Karami 2013)
TiO_2 nanopartikül	65,65	180 dk; pH = 5; 40 °C; 200 rpm	(Rehman et al. 2019)
TiO_2 nanopartikül	7,41	240 dk; pH = 6; 25 °C	(Poursani et al. 2016)
TiO_2 nanopartikül	31,25	pH = 6; 25 °C; 150 rpm	(Özlem Kocabaş-Ataklı and Yürüm 2013)
TiO_2 nanotel	119,94	45 dk; pH = 3; 120 rpm	(Saleh, Badawy, and Ghanem 2019)
TiO_2 nanopartikül	197,0	30 dk; pH = 6,5; 25 °C; 170 rpm	(Yin et al. 2018)
TiO_2 nanofiber	685,56	28 dk; pH = 6; 850 rpm	(Karapinar et al. 2023)
TiO_2 nanotüp	520,83	180 dk; pH = 5-6; 20 °C; 200 rpm	(Xiong et al. 2011)
Amino- $Fe_3O_4@SiO_2$ nanokompozit	111,9	pH = 6,2; 25 °C	(J. Wang et al. 2010)
Aminopropiltrietoksilan- Fe_3O_4 /attapulgit@kitosan nanokompozit	625,34	90 dk; 200 rpm	(Liang et al. 2019)
Polyanilin/ Fe_3O_4 nanokompozit	111,11	60 dk; pH = 9,3; 25 °C	(Sadeghi et al. 2018)
Tri-isopropanolamin/ $GO@Fe_3O_4$ nanokompozit	461,0	120 dk; pH = 5; 20 °C	(Cao et al. 2019)
Fe_3O_4 @glycidylmethacrylate-acrylamide nanokompozit	158.73	2 dk; pH = 6; 25 °C; 200 rpm	(Moradi et al. 2017)
$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ nanokompozit	243,9	pH = 5,2; 25 °C	(J. Zhang et al. 2013)
$Fe_3O_4@MnO_2$ nanokompozit	934	5 dk; 25 °C; 180 rpm	(H. Yang et al. 2020)
SiO_2-TiO_2 nanokompozit	340	60 dk; 25 °C	(Morozov et al. 2018)
$TiO_2@C$ nanokompozit	331,7	2 dk	(Gan et al. 2019)
$TiO_2@ZnO$ nanokompozit	978	150 dk; pH = 6; 30 °C; 200 rpm	(Sharma et al. 2019)
$TiO_2@PLDOPA@Fe_3O_4$ nanokompozit	705	180 dk; 25 °C; 150 rpm	Bu çalışma

Yapılan çalışmalarda dengeye ulaşınca kadar Pb (II) adsorpsiyonunun, çoğunlukla manyetit nanopartiküllerin bulunduğu dış bölgelerde meydana geldiği bildirilmiştir (Bagbi et al. 2016; Nassar 2010). Buna bağlı olarak $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ nanokompozitinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olması, EDX analiz sonuçları dikkate alındığında adsorpsiyon öncesi Fe oranının bu nanokompozitte yüksek olması ile açıklanabilir. TEM görüntülerinden ve EDX analizlerinden 1 saat polimerizasyon ile elde edilen ince film kalınlığında Fe_3O_4 nanopartiküllerinin nanotel yüzeyinde çok birikmediği görülmektedir. TEM görüntülerinde $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-3}$ nanokompozitinin sahip olduğu 12 saat polimerizasyon ile elde edilen yüksek film kalınlığında Fe_3O_4 nanopartiküllerinin yüzeye tutunmaktan çok, iç kısımda biriktiği görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon giderim oranına sahip olan $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ nanokompozit ise yapılan boyut analizi ile orta değerlerde bir film kalınlığına ve EDX analizinde görüldüğü üzere en yüksek Fe oranına sahiptir. $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ nanokompozitinin sahip olduğu yüksek adsorpsiyon verimi bu durumlara bağlanabilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada TiO_2 nanoteller üzerine PLDOPA filmi aracılığı ile biriktirilen Fe_3O_4 nanopartikülleri sayesinde manyetik özellikli yeni bir $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompoziti sentezlendi ve Pb (II) adsorpsiyonunda başarıyla kullanıldı. Sentezlenen nanokompozit; içerdiği çok sayıda aktif merkez ile yüksek bir reaktivite ayrıca manyetik özellik sayesinde adsorpsiyon sonrası ortamdaki kolay ve etkili bir şekilde geri kazanım imkanı tanıdı. PLDOPA filminin sahip olduğu metalleri bağlama özelliği ile Fe_3O_4 nanopartiküllerinin, nanoteller üzerine kolay bir şekilde birikimi sağlandı ve agregasyonun önüne geçilmeye çalışıldı. Elde edilen nanokompozitlerin adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD, TEM ve EDX analiz yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldı. Her bir nanoyapı için elde edilen karakterizasyon sonuçları, birbirleri ile uyumlu sonuçlar verdi.

Adsorpsiyon testleri esnasında belirli sürelerde numuneler alınarak elde edilen ICP-MS verilerinden nanokompozitlerin yüzde giderim oranı ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı. Ayrıca yapılan çalışmalarda PLDOPA film tabakasının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi. Adsorpsiyonun, ilk önce film yüzeyine bağlı dış ortamdaki Fe_3O_4 nanopartiküller üzerinde gerçekleştiği ve PLDOPA film kalınlığının adsorpsiyon üzerine etkili olduğu tespit edildi. 3 saatlik polimerizasyon ile elde edilen PLDOPA film kalınlığına sahip $\text{TiO}_2@\text{PLDOPA}@\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-2}$ nanokompoziti, %97 ile en yüksek giderim oranı ve 705 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değerlerini verdi. Her bir nanokompozit için yapılan adsorpsiyon deneylerinde 3 saat içinde dengeye ulaşıldı. Deneysel çalışmalardan elde edilen adsorpsiyon sonuçları, karakterizasyon çalışmalarında yapılan yorumlar ve literatürde karşılaşılan çalışmalar ile uyum içindedir.

Sonuçlarımız, yüksek bir Pb (II) adsorpsiyon giderimi sağlayan bu manyetik nanoadsorbanların, su arıtımında düşük maliyetli ve kolay bir sentez yöntemi ile elde edilebilen ve manyetik alan manipülasyonu ile kolay ve etkili bir ayırım sunan çevre dostu bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Daha gerçekçi koşullara yaklaşmak için ileride Pb (II) adsorpsiyon şartlarının değiştirilerek ve diğer ağır metallerin varlığında adsorpsiyonun incelenmesi planlanmaktadır.

Yazarların Katkısı

Yazar makaleyi tek başına tamamlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abdel Maksoud, M.I.A. et al. 2020. "Insight on Water Remediation Application Using Magnetic Nanomaterials and Biosorbents." *Coordination Chemistry Reviews* 403: 213096. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854519305466>.
- Ahmad, Tanweer et al. 2024. "Potentials of Orange Wastes in Wastewater Treatment Technology: A Comprehensive Review." *Journal of Water Process Engineering* 67: 106113. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221471442401345X>.
- Albatrni, Hania, Hazim Qiblawey, and Muftah H. El-Naas. 2021. "Comparative Study between Adsorption and Membrane Technologies for the Removal of Mercury." *Separation and Purification Technology* 257: 117833. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586620323066>.
- Ayodhya, Dasari. 2022. "A Review on Recent Advances in Selective and Sensitive Detection of Heavy Toxic Metal Ions in Water Using G-C 3 N 4 -Based Heterostructured Composites." *Materials Chemistry Frontiers* 6(18): 2610–50. <https://xlink.rsc.org/?DOI=D2QM00431C>.
- Badruddoza, Abu Zayed M. et al. 2013. "Fe₃O₄/Cyclodextrin Polymer Nanocomposites for Selective Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater." *Carbohydrate Polymers* 91(1): 322–32. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861712008041>.
- Bagbi, Yana et al. 2016. "Lead (Pb²⁺) Adsorption by Monodispersed Magnetite Nanoparticles: Surface Analysis and Effects of Solution Chemistry." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(4): 4237–47. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343716303414>.
- Bakhtiari, Somayeh et al. 2024. "A Comprehensive Review on Green and Eco-Friendly Nano-Adsorbents for the Removal of Heavy Metal Ions: Synthesis, Adsorption Mechanisms, and Applications." *Current Pollution Reports* 10(1): 1–39. <https://link.springer.com/10.1007/s40726-023-00290-7>.
- Balali-Mood, Mahdi et al. 2021. "Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic." *Frontiers in Pharmacology* 12.

- <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fphar.2021.643972/full>.
- Biswas, Anjana, B.P. Chandra, and Prathibha C. 2023. "Highly Efficient and Simultaneous Remediation of Heavy Metal Ions (Pb(II), Hg(II), As(V), As(III) and Cr(VI)) from Water Using Ce Intercalated and Ceria Decorated Titanate Nanotubes." *Applied Surface Science* 612: 155841. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433222033694>.
- Briffa, Jessica, Emmanuel Sinagra, and Renald Blundell. 2020. "Heavy Metal Pollution in the Environment and Their Toxicological Effects on Humans." *Heliyon* 6(9): e04691. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844020315346>.
- Cao, Zhan-fang et al. 2019. "In Situ Nano-Fe₃O₄/Triisopropanolamine Functionalized Graphene Oxide Composites to Enhance Pb²⁺ Ions Removal." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 561: 209–17. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775718311397>.
- Chai, Wai Siong et al. 2021. "A Review on Conventional and Novel Materials towards Heavy Metal Adsorption in Wastewater Treatment Application." *Journal of Cleaner Production* 296: 126589. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095965262100809X>.
- Chen, D., and R. Xu. 1998. "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Fe₃O₄ Powders." *Materials Research Bulletin* 33(7): 1015–21. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540898000737>.
- Cheng, Changming, Fangjie Xu, and Hongchen Gu. 2011. "Facile Synthesis and Morphology Evolution of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in Different Polyol Processes." *New Journal of Chemistry* 35(5): 1072. <https://xlink.rsc.org/?DOI=c0nj00986e>.
- Chu, Yangyang et al. 2019. "Plasma Assisted-Synthesis of Magnetic TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄-Polyacrylic Acid Microsphere and Its Application for Lead Removal from Water." *Science of The Total Environment* 681: 124–32. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719320765>.
- Duan, Yifei, Lingyi Yan, Zhengxiang Gao, and Yu Gou. 2023. "Lead Poisoning in a 6-Month-Old Infant: A Case Report." *Frontiers in Public Health* 11. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpubh.2023.1132199/full>.
- Esfandiari, Naeemeh, Mehrdad Kashefi, Mostafa Mirjalili, and Sima Afsharnezhad. 2020. "Role of Silica Mid-Layer in Thermal and Chemical Stability of Hierarchical Fe₃O₄-SiO₂-TiO₂ Nanoparticles for Improvement of Lead Adsorption: Kinetics, Thermodynamic and Deep XPS Investigation." *Materials Science and Engineering: B* 262: 114690. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921510720301975>.
- Fei, Yuhuan, and Yun Hang Hu. 2022. "Design, Synthesis, and Performance of Adsorbents for Heavy Metal Removal from Wastewater: A Review." *Journal of Materials Chemistry A* 10(3): 1047–85. <https://xlink.rsc.org/?DOI=D1TA06612A>.
- Fu, Fenglian, and Qi Wang. 2011. "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review." *Journal of Environmental Management* 92(3): 407–18. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479710004147>.
- Gan, Wei et al. 2019. "Achieving High Adsorption Capacity and Ultrafast Removal of Methylene Blue and Pb²⁺ by Graphene-like TiO₂@C." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 561: 218–25. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775718311531>.
- Giraldo, Liliana, Alessandro Erto, and Juan Carlos Moreno-Piraján. 2013. "Magnetite Nanoparticles for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: Synthesis and Characterization." *Adsorption* 19(2–4): 465–74. <http://link.springer.com/10.1007/s10450-012-9468-1>.
- Goyer, R A. 1993. "Lead Toxicity: Current Concerns." *Environmental Health Perspectives* 100: 177–87. <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.93100177>.
- Gupta, Archana et al. 2021. "A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment." *Materials* 14(16): 4702. <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/16/4702>.
- Gupta, Kanika, Pratiksha Joshi, Rashi Gusain, and Om P. Khatri. 2021. "Recent Advances in Adsorptive Removal of Heavy Metal and Metalloid Ions by Metal Oxide-Based Nanomaterials." *Coordination Chemistry Reviews* 445: 214100. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001085452100374X>.
- Huang, Qiqi et al. 2018. "Magnetic Graphene Oxide/MgAl-Layered Double Hydroxide Nanocomposite: One-Pot Solvothermal Synthesis, Adsorption Performance and Mechanisms for Pb²⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺." *Chemical Engineering Journal* 341: 1–9. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718301785>.
- Jaworowski, Zbigniew, Francis Barbalat, Claude Blain, and Evelyn Peyre. 1985. "Heavy Metals in Human and Animal Bones from Ancient and Contemporary France." *Science of The Total Environment* 43(1–2): 103–26. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969785900348>.

- Jiang, Huabin et al. 2020. "Preparation of a Novel Bio-Adsorbent of Sodium Alginate Grafted Polyacrylamide/Graphene Oxide Hydrogel for the Adsorption of Heavy Metal Ion." *Science of The Total Environment* 744: 140653. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969720341759>.
- Kanarakaju, Devagi, Mohamad Azim Bin Abdullah, and Lim Ying Chin. 2021. "TiO₂/PKSAC Functionalized with Fe₃O₄ for Efficient Concurrent Removal of Heavy Metal Ions from Water." *Colloid and Interface Science Communications* 40: 100353. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215038220301333>.
- Karami, Hassan. 2013. "Heavy Metal Removal from Water by Magnetite Nanorods." *Chemical Engineering Journal* 219: 209–16. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713000624>.
- Karapinar, Hacer Sibel, Fevzi Kilicel, Faruk Ozel, and Adem Sarilmaz. 2023. "Fast and Effective Removal of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) Ions from Aqueous Solutions with TiO₂ Nanofibers: Synthesis, Adsorption-Desorption Process and Kinetic Studies." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 103(16): 4731–51. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2021.1931162>.
- Khan, Anwar Ali, and Madhumanti Mondal. 2021. "Low-Cost Adsorbents, Removal Techniques, and Heavy Metal Removal Efficiency." In *New Trends in Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater*, Elsevier, 83–103. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128229651000040>.
- Khan, Fahad Saleem Ahmed et al. 2020. "Magnetic Nano-adsorbents' Potential Route for Heavy Metals Removal—a Review." *Environmental Science and Pollution Research* 27(19): 24342–56. <https://link.springer.com/10.1007/s11356-020-08711-6>.
- Khanna, Mansi et al. 2020. "Rapid Removal of Lead(II) Ions from Water Using Iron Oxide–Tea Waste Nanocomposite – a Kinetic Study." *IET Nanobiotechnology* 14(4): 275–80. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1049/iet-nbt.2019.0312>.
- Khashan, Saud et al. 2017. "Novel Method for Synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ Core/Shell Nanoparticles." *Surface and Coatings Technology* 322: 92–98. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217305212>.
- Kim, Hwan-Cheol et al. 2015. "Evaluation and Management of Lead Exposure." *Annals of Occupational and Environmental Medicine* 27(1): 30. <https://aoemj.org/journal/view.php?doi=10.1186/s40557-015-0085-9>.
- Li, Hanyu, Yi Huang, Jianing Liu, and Haoran Duan. 2021. "Hydrothermally Synthesized Titanate Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals and Radionuclides from Water: A Review." *Chemosphere* 282: 131046. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521015186>.
- Liang, Xue Xue et al. 2019. "Efficient Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solutions Using Aminopropyltriethoxysilane-Modified Magnetic Attapulgit@chitosan (APTS-Fe₃O₄/APT@CS) Composite Hydrogel Beads." *International Journal of Biological Macromolecules* 137: 741–50. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813019319828>.
- Lin, Ze, Xiulan Weng, Gary Owens, and Zuliang Chen. 2020. "Simultaneous Removal of Pb(II) and Rifampicin from Wastewater by Iron Nanoparticles Synthesized by a Tea Extract." *Journal of Cleaner Production* 242: 118476. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619333463>.
- Mahmood, Samar et al. 2024. "Assessing the Multi-Dimensional Impact of Lead-Induced Toxicity on Collembola Found in Maize Fields: From Oxidative Stress to Genetic Disruptions." *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 898: 503789. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383571824000652>.
- Mazlumoglu, Hayrunnisa, and Şule Binici. 2024. "Effect of Temperature and Agitation Speed on Adsorption Activity of TiO₂/PLDOPA/Fe₃O₄ Nanocomposite for Lead Removal." In *First International Congress on Trends and Advances in Global Research and Applications TAGRA 2024*, eds. Hayrunnisa NADAROĞLU, Kaan YEŞİLYURT, and Hilal Kübra SAĞLAM. Erzurum, 120. <https://congreteria.com/e/tagra2024>.
- Mazlumoglu, Hayrunnisa, and Mehmet Yilmaz. 2021. "Silver Nanoparticle-Decorated Titanium Dioxide Nanowire Systems via Bioinspired Poly(1-DOPA) Thin Film as a Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Platform, and Photocatalyst." *Physical Chemistry Chemical Physics* 23(23): 13396–404. <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1CP01322J>.
- Moradi, Atefeh, Peyman Najafi Moghadam, Reza Hasanzadeh, and Mika Sillanpää. 2017. "Chelating Magnetic Nanocomposite for the Rapid Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions: Characterization, Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies." *RSC Advances* 7(1): 433–48. <https://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA26356A>.
- Morozov, Roman et al. 2018. "Microporous Composite SiO₂-TiO₂ Spheres Prepared via the Peroxo Route: Lead(II) Removal in Aqueous Media." *Journal of Non-Crystalline Solids* 497: 71–81.

- <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309317306348>.
- Munir, Naveed et al. 2021. "Heavy Metal Contamination of Natural Foods Is a Serious Health Issue: A Review." *Sustainability* 14(1): 161. <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/1/161>.
- Nassar, Nashaat N. 2010. "Rapid Removal and Recovery of Pb(II) from Wastewater by Magnetic Nano-adsorbents." *Journal of Hazardous Materials* 184(1–3): 538–46. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438941001085X>.
- Özlem Kocabaş-Ataklı, Züleyha, and Yuda Yürüm. 2013. "Synthesis and Characterization of Anatase Nano-adsorbent and Application in Removal of Lead, Copper and Arsenic from Water." *Chemical Engineering Journal* 225: 625–35. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713004415>.
- Polat, Tolgahan, Sule Binici, and Hayrunnisa Mazlumoglu. 2025. "Nickel Removal from Aqueous Solution Through Magnetite Nanoparticles Decorated Titanium Dioxide Nanoflowers." In *1st International Manas Congress on Science and Technology (TURK 2025)*, eds. Hayrunnisa NADAROĞLU et al. Erzurum, 256. <https://ekitap.atauni.edu.tr/index.php/product/1st-international-manas-congress-on-science-and-technology-turk-2025/>.
- Poursani, Afshin Shokati et al. 2016. "The Synthesis of Nano TiO₂ and Its Use for Removal of Lead Ions from Aqueous Solution." *Journal of Water Resource and Protection* 08(04): 438–48. <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jwarp.2016.84037>.
- Qasem, Naef A. A., Ramy H. Mohammed, and Dahiru U. Lawal. 2021. "Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater: A Comprehensive and Critical Review." *npj Clean Water* 4(1): 36. <https://www.nature.com/articles/s41545-021-00127-0>.
- Rajput, Shalini, Charles U. Pittman, and Dinesh Mohan. 2016. "Magnetic Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticle Synthesis and Applications for Lead (Pb²⁺) and Chromium (Cr⁶⁺) Removal from Water." *Journal of Colloid and Interface Science* 468: 334–46. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979715303921>.
- Rehman, Mahfooz-ur et al. 2019. "Adsorption Mechanism of Pb²⁺ Ions by Fe₃O₄, SnO₂, and TiO₂ Nanoparticles." *Environmental Science and Pollution Research* 26(19): 19968–81. <http://link.springer.com/10.1007/s11356-019-05276-x>.
- Sadeghi, Mohammad Mehdi, Ali Shokuhi Rad, Mehdi Ardjmand, and Ali Mirabi. 2018. "Preparation of Magnetic Nanocomposite Based on Polyaniline/Fe₃O₄ towards Removal of Lead (II) Ions from Real Samples." *Synthetic Metals* 245: 1–9. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379677918302030>.
- Saleh, Mahmoud G.A., Abdelrahman A. Badawy, and Ahmed F. Ghanem. 2019. "Using of Titanate Nanowires in Removal of Lead Ions from Waste Water and Its Biological Activity." *Inorganic Chemistry Communications* 108: 107508. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700319303806>.
- Sankaran, Revathy et al. 2020. "Feasibility Assessment of Removal of Heavy Metals and Soluble Microbial Products from Aqueous Solutions Using Eggshell Wastes." *Clean Technologies and Environmental Policy* 22(4): 773–86. <http://link.springer.com/10.1007/s10098-019-01792-z>.
- Sarkar, Arpan, and Biswajit Paul. 2021. "Synthesis, Characterization of Iron-Doped TiO₂(B) Nanoribbons for the Adsorption of As(III) from Drinking Water and Evaluating the Performance from the Perspective of Physical Chemistry." *Journal of Molecular Liquids* 322: 114556. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220354696>.
- Sharma, Manisha, Jasmininder Singh, Satyajit Hazra, and Soumen Basu. 2019. "Adsorption of Heavy Metal Ions by Mesoporous ZnO and TiO₂@ZnO Monoliths: Adsorption and Kinetic Studies." *Microchemical Journal* 145: 105–12. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X18310221>.
- Sun, Daniel T. et al. 2018. "Rapid, Selective Heavy Metal Removal from Water by a Metal–Organic Framework/Polydopamine Composite." *ACS Central Science* 4(3): 349–56. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.7b00605>.
- Tran, Thien-Khanh et al. 2024. "Applications of Engineered Biochar in Remediation of Heavy Metal(Loid)s Pollution from Wastewater: Current Perspectives toward Sustainable Development Goals." *Science of The Total Environment* 926: 171859. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969724020023>.
- Wadhawan, Shweta, Ayushi Jain, Jasamrit Nayyar, and Surinder Kumar Mehta. 2020. "Role of Nanomaterials as Adsorbents in Heavy Metal Ion Removal from Waste Water: A Review." *Journal of Water Process Engineering* 33: 101038. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221471441930529X>.
- Wang, Jiahong et al. 2010. "Amino-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Core–Shell Magnetic Nanomaterial as a Novel Adsorbent for Aqueous Heavy Metals Removal." *Journal of Colloid and Interface Science* 349(1): 293–99. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710005199>.
- Wang, Li et al. 2020. "Rational Design, Synthesis, Adsorption Principles and Applications of Metal Oxide Adsorbents: A Review." *Nanoscale* 12(8): 4790–4815. <https://xlink.rsc.org/?DOI=C9NR09274A>.

- Wuana, Raymond A., and Felix E. Okiyeimen. 2011. "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation." *ISRN Ecology* 2011: 1–20. <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/>.
- Xiong, Lin, Cheng Chen, Qing Chen, and Jinren Ni. 2011. "Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solutions Using Titanate Nanotubes Prepared via Hydrothermal Method." *Journal of Hazardous Materials* 189(3): 741–48. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411003098>.
- Yang, Hang et al. 2020. "Efficient and Rapid Removal of Pb²⁺ from Water by Magnetic Fe₃O₄@MnO₂ Core-Shell Nanoflower Attached to Carbon Microtube: Adsorption Behavior and Process Study." *Journal of Colloid and Interface Science* 563: 218–28. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979719315309>.
- Yang, Xiutao et al. 2022. "Enhanced Removal of Pb(II) from Contaminated Water by Hierarchical Titanate Microtube Derived from Titanium Glycolate." *Advanced Powder Technology* 33(1): 103376. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883121005653>.
- Yin, Xianqiang et al. 2018. "Removal of V (V) and Pb (II) by Nanosized TiO₂ and ZnO from Aqueous Solution." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 164: 510–19. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651318308042>.
- Zhai, Mudi et al. 2023. "Simultaneous Removal of Pharmaceuticals and Heavy Metals from Aqueous Phase via Adsorptive Strategy: A Critical Review." *Water Research* 236: 119924. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135423003603>.
- Zhang, Jianming et al. 2013. "Pb(II) Removal of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ Core-Shell Nanomaterials Prepared via a Controllable Sol-Gel Process." *Chemical Engineering Journal* 215–216: 461–71. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712014957>.
- Zhang, Peng et al. 2023. "Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation." *Toxics* 11(10): 828. <https://www.mdpi.com/2305-6304/11/10/828>.
- Zhang, Xingfei et al. 2023. "Selective Separation of Metals from Wastewater Using Sulfide Precipitation: A Critical Review in Agents, Operational Factors and Particle Aggregation." *Journal of Environmental Management* 344: 118462. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479723012501>.
- Zhang, Y.X. et al. 2002. "Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of TiO₂ Nanowires." *Chemical Physics Letters* 365(3–4): 300–304. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261402014999>.
- Zhou, Qiaoqiao et al. 2020. "Total Concentrations and Sources of Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Water Bodies from 1972 to 2017." *Global Ecology and Conservation* 22: e00925. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351989419309357>.