



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

**BİYOLOJİ ANABİLİM DALI**

**İPEK NANOFİBER MEMBRANLARIN BOYA GİDERİMİNDE  
KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şemsi ZENGİN KARACA**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM**

**AKSARAY, 2017**



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

**BİYOLOJİ ANABİLİM DALI**

**İPEK NANOFİBER MEMBRANLARIN BOYA GİDERİMİNDE  
KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şemsi ZENGİN KARACA**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM**

**AKSARAY, 2017**

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ONAY BELGESİ**

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün ..... numaralı Yüksek Lisans/Doktora öğrencisi, "Şemsi ZENGİN KARACA", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "İPEK NANOFİBER MEMBRANLARIN BOYA GİDERİMİNDE KULLANIMI" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM

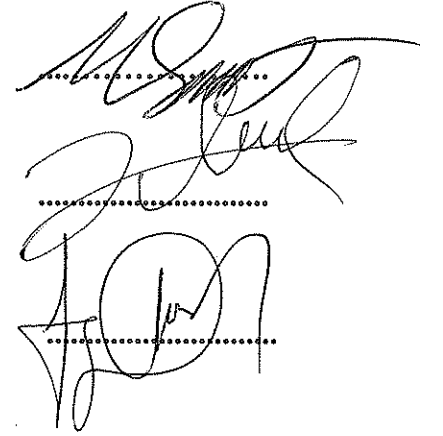
Aksaray Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Zeliha SELAMOĞLU

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. İbrahim ÖRÜN

Aksaray Üniversitesi



**Teslim Tarihi:** 14 Aralık 2017

**Savunma Tarihi:** 06 Aralık 2017

## ÖNSÖZ

Bu çalışma İpek kozaları (*Bombyx mori*) kullanılarak elde edilen polimer elektrospin tekniği ile nanofiber bir membran haline getirilmiş ve elde edilen bu nanofiber membran Blue 49, Violet 1, Black 8 ve Orange 13 boyar maddelerinin arıtımında kullanılmıştır.

Boyar madde arıtımında kullanılan diğer fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerden farklı olarak günümüzün yükselen araştırma alanlarının başında yer alan nanoteknolojinin boyar madde arıtımında kullanılabilirliğinin test edilmesine olanak sağlanmıştır.

Kullanılan yöntemin yeni olması ve az sayıda karşılaştırılacak çalışma olması yeterli kıyaslama yapılması aşamasında zorluklar ortaya çıkarmıştır.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmam süresince çalışma konusunun seçiminde ve çalışmanın sonuçlanmasında beni yönlendiren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mesut ŞAM'a, laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan arkadaşım Ceyda KARAIL'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmamda da maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve yanımda olan, annem Yurdađul ZENGİN ve babam Mehmet ZENGİN'e sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Hayatımın her anında ve tez çalışmamda desteğini esirgemeyen kardeşlerim, Ayőe ZENGİN, Hüseyin ZENGİN ve Tuđba ZENGİN'e teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği günden bugüne ve tez çalışmamda desteğini esirgemeyen eşim Alican KARACA'ya teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ .....	i
TEŞEKKÜR .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1 Suyun Önemi .....	1
1.2 Atık Suyun Kaynakları ve Bileşimi .....	2
1.3 Atık Su Arıtma.....	3
1.4 Atık Su Arıtma Nanoteknolojisi .....	6
1.4.1 Fotokataliz .....	6
1.4.2 Organik kirleticilerin arıtımı.....	9
1.5 Nanofiltrasyon .....	10
1.6 Karbon Nanomalzemeler .....	12
1.7 Metal Oksitler .....	13
1.8 Elektrosin Tekniği .....	14
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	17
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM</b> .....	220
3.1 Kimyasallar ve Cihazlar .....	220
3.2 İpek Fibroinlerinin Serisinden Uzaklaştırılması (İpek Saflaştırma).....	220
3.3 Polimerik Nanofibriler Yapıların Hazırlanması .....	22
3.4 Elde Edilen İpek/naylon-6 Nanofibriler Membranların Karakterizasyonu .....	22
3.5 Renk Giderim Çalışmaları .....	22
3.6 Toksikite Çalışmaları .....	23
<b>4.BULGULAR</b> .....	24
4.1 İpek Fibroinlerinin Serisinden Uzaklaştırılması (İpek Saflaştırma).....	24
4.2 Renk Giderim Çalışmaları .....	25
4.2.1 Optimum boya konsantrasyonu .....	25
4.2.2 Optimum pH konsantrasyonu.....	27
4.2.3 Sıcaklık optimizasyonu .....	31
4.2.4 Toksikite çalışması .....	35
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	36
<b>KAYNAKLAR</b> .....	39
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	42

**ÖZET**  
**İPEK NANOFİBER MEMBRANLARIN BOYA GİDERİMİNDE**  
**KULLANIMI**

Atık sulardan boyar maddelerin arıtımı için geliştirilecek yapıların, sahip olması gereken en önemli özelliklerinden birisi olan biyouyumluluk ve düşük maliyetli doğal malzemelerin tercih edilme sebebi olmaktadır. Bununla beraber arıtımda kullanılacak yapının veriminin yüksek olması için yüksek yüzey alan/hacim oranına ve yüksek poroziteye sahip olması gerekmektedir. Bu özellikler su arıtımında nanofibriler yapıları ayrıcalıklı hale getirmektedir.

Bu çalışmada, elektrospin yöntemi ile ipek polimerinin homojen karışımından nanofibriler membranlar elde edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmaları için; pilot uygulama olarak, Blue 49, Violet 1, Black 8 ve Orange 13 boya renkleri seçilmiştir. Optimizasyon model çalışmalarımızda, başlangıç boya konsantrasyonunun, pH'ın ve boya adsorpsiyonu üzerine etkileri spektrofotometre ile incelenmiştir.

Optimum verimin pH 7.0'de, 10 mg/L (ppm) başlangıç boya konsantrasyonunda, 0.1ml/dk akış hızında olduğu gösterilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** İpek, Nanofiber, Boya, Adsorpsiyon, Nanoteknoloji.

## **ABSTRACT**

### **THE USE OF SILK NANOFIBER MEMBRANES IN PAINT REMOVAL**

Structures of filters for dyestuff removing from waste water should have biocompatibility and low cost, is the main reason to prefer natural materials. Furthermore, high efficiency of the structure to be used for heavy metals removing, the high surface area/volume ratio, and should have high porosity. These features make the nanofibers privileged structures.

In this study, silk/nylon-6 elektrospin nanofibriler membranes were obtained by electrospinning method.

Blue 49, Violet 1, Black 8 and Orange 13 was used for adsorption studies as a pilot scala. Initial dye concentration, pH and adsorption efficiency of dyes on the surface were determined by spectrophometer.

Optimum pH was found 7.0, initial dye concentration was found as 10mg / L (ppm), flow rate was found as 0.1ml/dk.

**Keywords:** Silk, Nanofiber, Dye, Adsorption, Nanotechnology.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Kanalizasyon suyunun tipik bileşimi.....	3
Şekil 1.2: Atık su arıtma işleminin üç temel aşamasının şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.3: Nanoyapılı fotokatalistin yüzeyindeki fotokataliz işlemi.....	8
Şekil 1.4: Çeşitli yarı iletken malzemelerdeki enerji bantlarının vakum ve elektrokimyasal ölçeklere göre konumları.....	10
Şekil 1.5: Membran bazlı filtrasyon teknikleri.....	11
Şekil 1.6: Nanofiltrasyon işlemi ile su yumuşatmasının şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.7: CNT esaslı filtreleme membranı üzerinde immobilize edilmiş maya hücrelerinin taranan elektron mikrografları. ....	13
Şekil 3.1: <i>Bombyx mori</i> kozalarının serisinden uzaklaştırma aşaması.....	22
<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>	
Şekil 4.1: Serisinden uzaklaştırılmış ipek fibroinleri.....	24
Şekil 4.2: İpek nanofibriler membranların SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.3: İpek nanofibriler membranların SEM görüntüleri.....	25
Şekil 4.4: 10 ppm boya konsantrasyonu için yüzde giderim değerleri.....	26
Şekil 4.5: 20 ppm boya konsantrasyonu için yüzde giderim değerleri.....	267
Şekil 4.6: 50 ppm boya konsantrasyonu için yüzde giderim değerleri.....	267
Şekil 4.7: pH 2’de yüzde boya giderim değerleri.....	28
Şekil 4.8: pH 3’de yüzde boya giderim değerleri.....	28
Şekil 4.9: pH 4’de yüzde boya giderim değerleri.....	29
Şekil 4.10: pH 5’de yüzde boya giderim değerleri.....	29
Şekil 4.11: pH 6’de yüzde boya giderim değerleri.....	30
Şekil 4.12: pH 7’de yüzde boya giderim değerleri.....	30
Şekil 4.13: pH 8’e yüzde boya giderim değerleri.....	31
Şekil 4.14: 10 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	31
Şekil 4.15: 15 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	32
Şekil 4.16: 20 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	32
Şekil 4.17: 25 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	33
Şekil 4.18: 30 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	33
Şekil 4.19: 35 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	34
Şekil 4.20: 40 °C’de yüzde boya giderim değerleri.....	34
Şekil 4.21: Yüzde detoksifikasyon değerleri.....	35

## SİMGELER DİZİNİ

+	Artı
%	Yüzde
°C	Santigrat derece



## KISALTMALAR DİZİNİ

<b>BOD</b>	:	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
<b>Cds</b>	:	Kadmiyum Sülfür
<b>CNT</b>	:	Karbon nanotüpler
<b>e – h</b>	:	Elektron deliği
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	:	Demiroksit
<b>GAC</b>	:	Granüler aktif karbon
<b>NF</b>	:	Nanofiltrasyon
<b>NHE</b>	:	Normal hidrojen elektrodu
<b>OH<sup>-</sup></b>	:	Hidroksil iyonu
<b>ppb</b>	:	Milyarda bir
<b>Ppm</b>	:	Milyonda bir
<b>RO</b>	:	Ters osmoz
<b>SCE</b>	:	Doymuş kalomel elektrodu
<b>SiO<sub>2</sub></b>	:	Silika
<b>TiO<sub>2</sub></b>	:	Titanyumdioksit
<b>TOC</b>	:	Toplam organik karbon
<b>ZnO</b>	:	Çinko oksit
<b>ZnS</b>	:	Çinko sülfür

# 1.GİRİŞ

## 1.1 Suyun Önemi

Dünyadaki su, su döngüsünde sonsuza kadar geri dönüştürülen değerli ve yenilenemeyen bir kaynaktır. Fiziksel, kimyasal veya biyolojik özellikleri organik/inorganik malzemeler, patojenler, ağır metaller veya ekosistem için güvensiz hale getiren diğer toksinler gibi kirleticilerin eklenmesiyle değiştirilmiş olan su, atık su olarak adlandırılabilir. Atık suyun ekosisteme bırakılmasından önce tüm dünyadaki endüstriler tarafından çeşitli planlar benimsenmiştir ve birçok yeni kavram ve teknoloji, geleneksel yöntemlerin yerini almıştır. Bu makale, nanoteknolojinin atık su arıtımı için son gelişmelerini ve uygulamalarını kısaca gözden geçirmektedir. Nanomalzemeler tipik olarak yüksek reaktiviteye, yüksek oranda işlevselliğe, geniş spesifik yüzey alanına, boyuta bağlı özelliklere sahiptir ve bu da atık su arıtımındaki ve su arıtımındaki uygulamalar için uygundur.

Su, Dünya yüzeyinin neredeyse üçte ikisini kaplar. Yine de, temiz su eksikliği uzun yıllardır insanlık için küresel bir sorun olmuştur. Doğa, suyu geri dönüştürmek ve bize yeterli miktarda temiz su sağlamak için kendi mekanizmasına sahiptir. Bununla birlikte, kontrolsüz insan nüfusu artışı ve plansız sanayileşme, doğal saflaştırma süreçlerini aksattı ve içme suyunun yetersiz kalmasına neden oldu (Fishman, C. 2011). Gelişmekte olan ülkelerin çoğundaki tüm hastalıkların neredeyse % 90'ı saf olmayan suyun tüketilmesinden kaynaklanıyor. Dünya genelinde içme suyu kaynaklarının önemli bir bölümünün, çoğunlukla, işlenmemiş insan yapımı atıkların veya atık suyun bu kaynaklara salınmasına bağlı olarak çeşitli toksinlerin ve patojen mikropların bulaştığı bulunmuştur. Bu nedenle, atık suların serbest bırakılmasından önce doğru şekilde işlenmesi, ekosistemimizi korumak için çok önemlidir. Dünyadaki sanayiler, atık suyu çevreye bırakmadan önce arıtmak için çeşitli planlar benimsemiştir. Mevcut atık su arıtma teknolojileri, yüksek sermaye yatırımı, işletme ve bakım maliyeti, yüksek enerji gereksinimleri ve büyük bitki alanları talep etmektedir. Sonuç olarak, gelişmekte olan ülkelerdeki sanayilerin, düşük kar payları nedeniyle bu kadar pahalı teknolojileri kullanmaları çok zordur ve bu nedenle bu

endüstrilerin çevre mevzuatına ve standartlara uyumu nispeten düşüktür (Helmer ve Hespanol, 2002). Bu atık suyun çoğunun herhangi bir muamele görmeden doğal olarak girdiği anlamına gelir.

Bu konuları ele almak için araştırma, geliştirme ve teknoloji kurumları için küçük alan gereklilikleri ile düşük maliyetli alternatif atık su arıtma teknolojileri üretmek zordur. Nanoteknoloji, atık su arıtımı için alternatif teknolojilerin geliştirilmesi için bir potansiyel sunmaktadır. Nanoteknoloji, genellikle birkaç nanometre (1 nm, bir metrenin milyarda biridir) ve yaklaşık 100 nm'dir (Hornyak vd., 2008). Mikroteknoloji (1 µm bir metreküpün bir milyonda biridir) gibi bir nanoteknoloji, bir boyut ölçeği tarafından tanımlanan malzemeleri içerir, ancak mikro malzemelerden farklı olarak, nanomalzemeler olağanüstü özelliklere sahip olabilirler; Ana materyalin büyük kısmı. Nanomalzemeler, tipik olarak, yüksek reaktivite ve yüksek işlevsellik derecesine, geniş spesifik yüzey alanına ve boyuta bağlı özelliklere sahiptir; bu da, atık su arıtımı gibi su arıtma uygulamaları için de uygundur (Cloete vd., 2010).

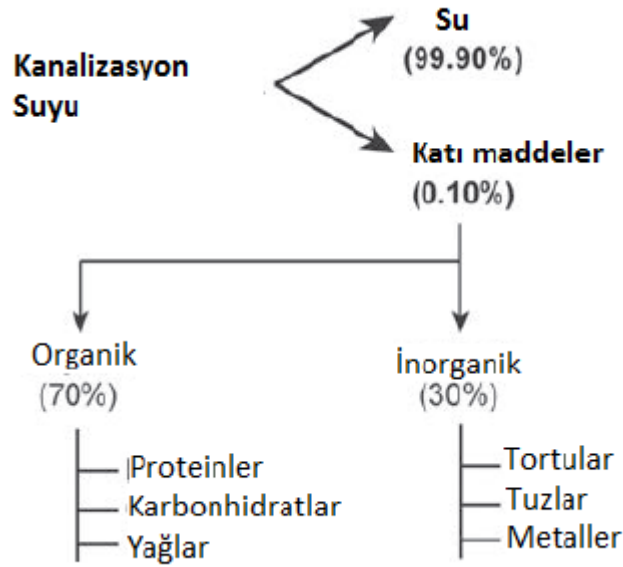
Bu makalede, atık su arıtımında nanoteknolojinin bazı güncel gelişmeleri ve uygulamaları incelenmekte ve bu teknikler, mevcut atık su arıtma teknolojilerinin karşılaştığı çeşitli zorlukları ele almak için potansiyel kullanımını vurgulamaktadır. Atık su arıtımı için nanokatalizör ve nanomembran filtrasyon uygulamaları gibi, nanoteknoloji ile tanıtılan çeşitli teknikler tartışılmaktadır. Bu teknikler için kullanılan karbon bileşikleri, metal oksitler, metal nanopartikülleri ve zeolit gibi çeşitli nanomalzemeler üzerine araştırma gelişmeleri de gözden geçirilmiştir.

## **1.2 Atık Suyun Kaynakları ve Bileşimi**

Atık su kaynakları geniş anlamda iki sınıfa ayrılabilir: konut ve konut dışı kaynaklar. Kanalizasyon olarak da bilinen konut atık su kamuya açık konutlardan dışarı atılır ve fazla seyreltilir. Kanalizasyonun % 99,90'ı su, geri kalanı ise % 0,10'u asılı katıları, biyolojik olarak parçalanabilir çözülmüş organik bileşikleri, inorganik katıları, besin maddelerini, metalleri ve patojen mikroorganizmaları içerir. Askıdaki katılar çoğunlukla organik parçacıklardır, örneğin vücut atıkları, gıda atıkları, tuvalet kâğıdı vb. ve inorganik katılar çoğunlukla sedimanlar, tuzlar ve metallere oluşur. Biyolojik olarak parçalanabilen organikler, biyolojik olarak karbondioksit (CO<sub>2</sub>) 'ye dönüştürülebilen protein, karbonhidrat ve yağlar gibi öncelikle karbon ihtiva eden bileşiklerdir. Kanalizasyon suyu ayrıca, azot ve fosfor gibi ekolojik ve insan

toksisitesi endişelerini önlemek için alınması gereken besinler içerir. Şekil 1.1, kanalizasyonda bulunan bazı önemli bileşenleri içeren tipik bir kanalizasyon kompozisyonunu göstermektedir.

Konut dışı atık su esas olarak sanayi, tarım alanları ve ticari faaliyetlerden (örneğin, hastaneler, mağazalar, restoranlar, vb.) boşaltılır. Konut dışı atık suyun bileşimi, kaynak türüne bağlıdır. Örneğin, tekstil endüstrisinden gelen atık su çoğunlukla çeşitli organik boyalar içerirken, restoranlarda ağırlıklı olarak yağlı maddeler ve yağ içeren atık su üretilmektedir. Üstelik çeşitli endüstrilerden ve tarımdan gelen atık su, yüksek düzeyde zararlı kimyasal ve biyolojik kirleticiler içerir. Ağır metal iyonları, bazı endüstrilerdeki atık suyun canlı organizmalar için toksik olan bir başka parçasıdır. Yağmur suyu, tarımsal alanlardan gelen pestisit ve gübrelere ilaveten, organik ve inorganik kirleticileri sokaklardan taşıyan başka bir konut dışı atık su kaynağıdır.



**Şekil 1.1:** Kanalizasyon suyunun tipik bileşimi.

### 1.3 Atık Su Arıtma

Atık su arıtımı, kirleticilerin veya kirleticilerin suyun çevresel salımından önce bir dizi fiziksel ve kimyasal işlem yardımı ile sulu fazdan ayrıldığı bir süreçtir. Konut ve konutsal olmayan atık suyun iyileştirilmesinin birçok yolu vardır (Einschlag, 2011). Çoğunlukla atık su başlangıçta bir belediye kanalizasyon arıtma tesisine boşaltılır. Düzenli tasarlanıp işletildiyse, kirleticinin büyük bir kısmı bu arıtma tesislerinde

uzaklaştırılabilir. Tipik muamele süreci başlıca üç aşamadan oluşur ön, birincil ve ikincil aşamalar (Templeton ve Butler, 2011).

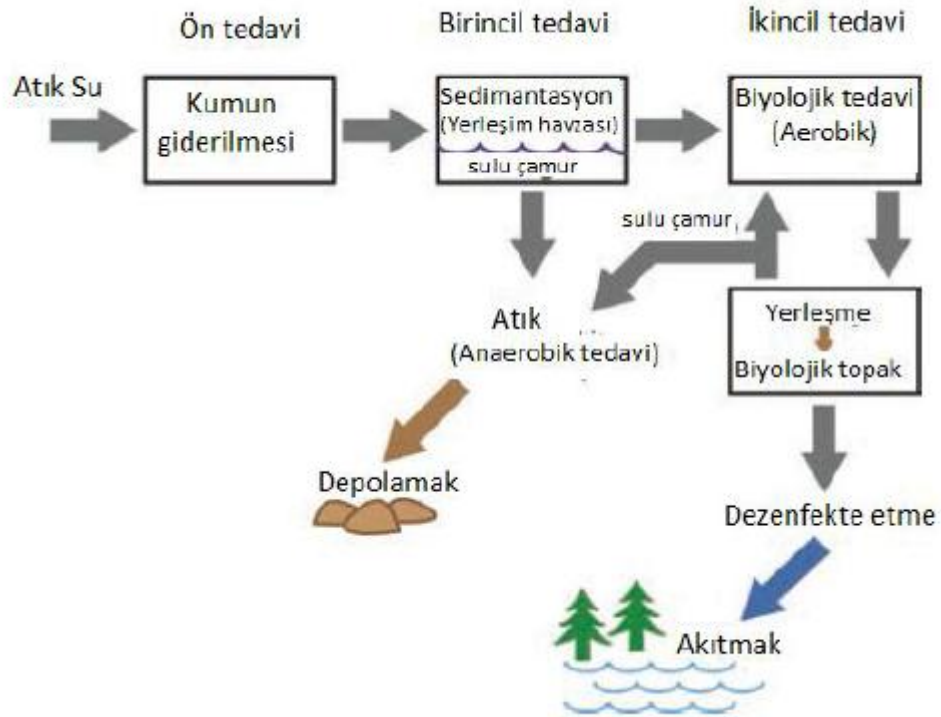
Ön tedavi süreci büyük ve/veya ağır çöplerin atık sularından çıkarılmasını içerir. Tarama ve kum çıkarma adımları tipik olarak bu aşamada bulunmaktadır. Tarama sürecinde paçavralar (~ % 60), kâğıt (~ % 25) ve plastikler (~ % 5) gibi büyük kayan artıklar ekranlar kullanılarak çıkarılır. Tarama işlemi sırasında bırakılan ve taramalar olarak adlandırılan enkaz, çoğunlukla ham dışkı ile kirlenmiş ve bu nedenle de kokuludur. Gösterimler genelde skiplerde toplanır ve arazi dolumu için kullanılır veya bazen de yanar. Kum temizleme, tarama işleminden sonraki adımdır. Kumlar temelde kum, çakıl ve diğer ağır partikül maddeler gibi ağır inorganik parçacıklardır, bunlar normal olarak kum tutkallarına yerleşerek giderilir. Ayrıldıktan sonra, yeterince temizlendiğinde, kumlar dolgu malzemeleri olarak kullanılabilir veya bir depolama dolaşımına gönderilebilir.

Ön tedaviden çıkan atık daha sonra birincil tedavi sürecine gider. Birincil tedavi, askıda katıların büyük bir kısmının atık sudan bir sedimantasyon prosesi ile ayrılmasını içerir. Atık maddenin çökeltme tanklarından akması sağlanır; katı maddenin büyük bir kısmı çamur denilen tankların tabanına yerleşir. Tankların içinde atık, çamurun çökmesine izin vererek birkaç saat kalır ve tepede bir pislik oluşur. Pislik daha sonra tepeden atılır, çamur tabandan çıkarılır ve kısmen işlenmiş atık su ikincil işleme aşamasına geçer. Birincil işlem genellikle, biyokimyasal oksijen talebinin (BOD; sudaki oksijeni tüketen maddelerdir) yaklaşık % 40'a kadar, askıda katıların yaklaşık % 80 ile % 90'ı ve fekal koliformların % 55'ine kadar çıkarır. Birincil arıtma, atık sularından önemli miktarda zararlı maddeyi ortadan kaldırırken, tüm zararlı kirleticilerin atılmasını sağlamak için yeterli değildir.

Birincil işlemde çıkan atık normalde önemli organik maddeler ve nispeten yüksek bir BOD içerir. Organik madde ve kalıntı askıda kalmış katıların uzaklaştırılması için, atık BOD seviyesini ve organik maddelerin çoğunu azaltabilen biyolojik işlemlerin yanı sıra düşük miktarda askıda katı madde içeren ikincil bir muamele ile daha da ileri gider. Bu işlemde, kanalizasyon, çözülmüş organik maddeleri karbondioksit ve suya okside eden aerobik bakterilerin ve diğer mikroorganizmaların büyümesini teşvik etmek için kuvvetli havalandırmaya uğrar. Kanalizasyonda bulunan organik maddelerin ve BOD'un giderilmesine ilaveten, kanalizasyonda azot ve fosfor gibi bazı besin maddeleri, nitrifikasyon gibi prosesleri kullanarak ikincil arıtma aşamasında da uzaklaştırılır. Bu besin maddelerinin uzaklaştırılmasının başlıca

nedenleri, ötrifikasyon ve arıtılmış kanalizasyonun boşaldığı alıcı su gövdesinin oksijen seviyesinin tükenmesini önlemektir.

Şekil 1.2, tipik bir atık su arıtma tesisinin tamamının üç aşamalı olarak da dahil olduğunu şematik olarak göstermektedir; yani, ön, birincil ve ikincil tedavi evreleri. Kanalizasyon işlendikten sonra, arıtılmış kanalizasyonun çevreye salınması için yeterli olduğundan emin olmanız çok önemlidir. Benzer şekilde, arıtım işlemlerinde üretilen çamur çeşitli zararlı kirleticiler içerir; Dolayısıyla arıtmadan sonra çamurun taşınması da esastır. Arıtılmış kanalizasyon genellikle deşarj öncesi klorlama veya UV (ultraviyole) dezenfeksiyon işlemleri ile dezenfekte edilir. Çamur, anaerobik bir çamur sindirim işlemi ile tedavi edilir, burada anaerobik bakterilerin büyümesi çamuru içeren bir digester içinde teşvik edilir. Bu anaerobik bakteri, çoğunlukla metan ve karbondioksit olmak üzere çözünür yan ürünlere ve gazlara atıf yaparak, çamurdaki organik katıları azaltır. İşlem sırasında üretilen metan gazı, daha sonra sindiricilerin ısıtılması için bir yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, bitkide diğer güç ekipmanlarının çalıştırılması için de kullanılabilir. Arıtılmış çamur daha sonra arazi dolumu için veya katı atık işleme tesislerine gönderilir.



**Şekil 1.2:** Atık su arıtma işleminin üç temel aşamasını gösteren tipik bir atık su arıtma tesisinin şematik gösterimi.

Bu yaygın aşamalardan başka, bazı arıtma tesisleri, geri kalan organik ve inorganik maddeleri ve mikroorganizmaları fiziksel ve kimyasal işlemler kullanarak ikincil aşama atığından uzaklaştırmak için üçüncül bir işleme safhası katmaktadır (Tchobanoglous vd., 2003). Üçüncül arıtma sonrası su, içme suyu standartlarını karşılayabilir. Bununla birlikte, bu aşama çok pahalıdır ve nadir endüstrilerce benimsenmiştir.

#### **1.4 Atık Su Arıtma Nanoteknolojisi**

Nanoteknolojide, küçük boyutların etkisi nedeniyle dikkat çekici özellik, işlevsellik ve olağanüstü özellik sergileyen nanokaynak malzemelerin çalışması olan nanobilim uygulamasıdır. Nanoteknoloji, nano ölçekli materyalleri, yapıları, bileşenleri, cihazları ve sistemleri oluşturmak için atomların ve moleküllerin manipülasyonu, kontrolü ve entegrasyonu üzerine kuruludur. 3,8 Son yıllarda, nanoteknolojinin özellikle de atık suyun daha verimli ve uygun maliyetle değerlendirilmesi için yeni bir potansiyel alternatif açmıştır (Baruah ve Dutta, 2009). Bu, nanomalzemelerin küçük, oldukça reaktif, daha doğru ve en önemlisi çevre dostu tekniklerle üretilebilmesinden dolayı mümkündür, potansiyel olarak maliyette etkilidir. Nanoteknolojinin getirdiği umut verici su arıtma teknikleri/araçları:

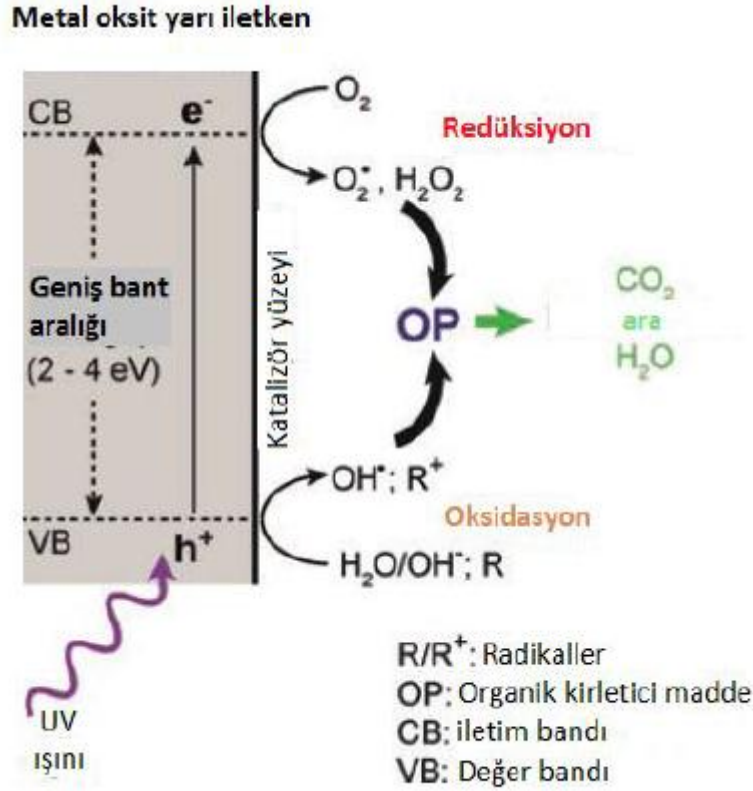
- (i) Fotokatalizör
- (ii) Nanofiltrasyon
- (iii) Nanoemciler olarak tanımlanmışlardır.

##### **1.4.1 Fotokataliz**

Fotokataliz, sudaki çeşitli kirleticileri indirgemek için hafif aktif bir nano-yapılandırılmış katalizör ortamı kullanan su arıtımında umut verici bir tekniktir. Fotokataliz, "ışığı absorbe eden ve kimyasal transformasyona katılan bir maddenin varlığında-ultraviyole, görünür veya kızılötesi radyasyonun etkisi altında bir kimyasal reaksiyon oranının veya başlatılma hızının değiştirilmesi olarak tanımlanan bir prosestir " (McNaught ve Wilkinson, 1997). Tipik bir fotokataliz sisteminde, bant açma enerjisinden daha yüksek bir ışık enerjisinin emilmesi üzerine bir elektron-deliği (e-h) çifti üreten bir yarı iletken malzeme, katalizör ortamı olarak kullanılır. Foto-üretilen e-h çifti, suda süper oksitler ( $O_2^-$ ), hidroksil iyonları ( $OH^-$ ) veya diğer radikaller gibi oldukça reaktif oksitleyici ve/veya indirgeyici kökler üretir. Bu radikaller daha sonra, kirlenmiş suda bulunan organik/inorganik kirletici molekülleri

bazı ikincil reaksiyonlar yoluyla parçalamaktadırlar. Su kirleticilerinin bozunması ayrıca, foto-üretilen elektronların veya deliklerin katalizör yüzeyinden kirletici moleküllere doğrudan aktarılmasıyla da oluşabilir. Şekil 1.3., bir nano-yapılandırılmış yarı iletken katalizörün yüzeyinde oluşan fotokatalizi göstermektedir. Fotokataliz, yüzeysel bir olgudur ve genel mekanizması, beş temel aşamadan oluşan karmaşık bir süreçtir (Pirkanniemi ve Sillanpää, 2002).

- (i) katalizörün yüzeyine reaktanların difüzyonunu,
- (ii) katalizörün yüzeyinde reaktanların adsorbe edilmesini,
- (iii) Reaksiyonunu,
- (iv) katalizörün yüzeyinden ürünlerin ayrışmasını ve
- (v) katalizörün yüzeyinden ürünlerin difüzyonunu içermektedir.



**Şekil 1. 3:** Nanoyapılı metal oksit yarıiletken fotokatalistin yüzeyindeki fotokataliz işlemini tasvirini gösteren şematik gösterim.

Bir fotokatalizörün faaliyeti, ışığı absorbe ederken bir e-h çifti üretme kabiliyetine oldukça bağlıdır. Yarı iletken katalizördeki foto üretilen e-h çifti tipik olarak çok küçük ömürlüdür ve bu serbest elektronları ve delikleri, kendi rekombinasyonundan önce ikincil reaksiyonlar için kullanmak zorunludur. Örneğin,  $TiO_2$ 'nin valans

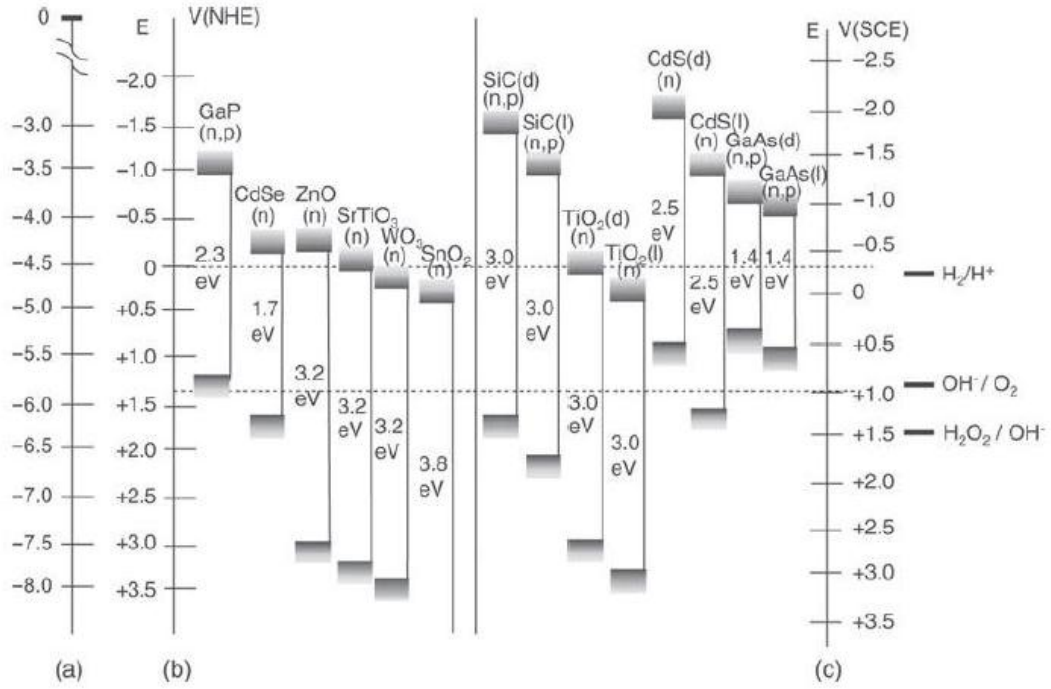
bandındaki (VB) delikler, NHE (normal hidrojen elektrodu) karşısında yaklaşık +1,0 ila +3,5 V arasında bir redoks potansiyeline sahip iyi oksitleyici ajanlar iken iletim bandındaki (CB) elektronlar, NHE'ye karşı +0,5 ile -1,5 V'luk bir redoks potansiyeli olan iyi indirgeyici ajanlardır (Zoski, 2007). Böylece, delikler yüzey adsorbe edilen organik molekülleri oksidasyon yoluyla parçalamakta ve benzer şekilde elektronlar, yukarıda belirtildiği üzere, doğrudan veya diğer dolaylı yollarla indirgeme sürecinde onları indirgemektedir. Çeşitli yarı iletken malzemelerdeki enerji bantlarının vakum ve elektrokimyasal ölçeklere göre konumu Şekil 1,4'te gösterilmektedir.

Fotokatalizör için nano-yapılandırılmış yarı iletken malzemelerin uygulanması, hacimsel olarak yüksek olan özelliklerinden dolayı, foto-üretilen elektronların ve deliklerin çoğunun nano-fotokatalizör yüzeyinde bulunabilmesi nedeniyle, hacimli muadillerine kıyasla daha uygundur. Etkili bir fotokatalizör için, yarı iletken ikincil reaksiyonları taşıyacak kadar enerjili bir e-h çifti oluşturmak için geniş bir bant aralığına sahip olmalıdır ve bir e-h çifti rekombinasyonu mümkün olduğunca düşük olmalıdır. İdeal bir fotokatalizör, (i) yüksek fotoaktiflik, (ii) biyolojik ve kimyasal atılabilirlik, (iii) fotostabilite, (iv) toksisite ve (v) maliyet etkinliği göstermelidir. Genellikle kullanılan nanoyapılı iletken fotokatalistlerin bazı örnekleri şöyledir: Titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), çinko oksit ( $ZnO$ ), demir oksit ( $Fe_2O_3$ ), çinko sülfür ( $ZnS$ ) ve kadmiyum sülfür ( $CdS$ ) (Hagfeldt ve Graetzel, 1995).

Geniş band aralığı yarı iletkenleri, güneş spektrumunun UV bölgesini emer. Bununla birlikte, katalizörleri uyarmak için yüksek enerjili UV ışık kaynaklarının kullanılması, her durumda maliyet açısından etkili bir çözüm olmayabilir. Bu nedenle, araştırma şu anda, fotokatalizasyonu yapmak için güneş spektrumunun görülebilen kısmının kullanılması üzerine odaklanıyor. Dünya yüzeyine çarpan güneş enerjisi, neredeyse % 46 görünür ışık, % 47 kızılötesi radyasyon ve sadece % 7 morötesi (UV) ışık içerir. Geniş bant açma yarı iletken katalizörlerinin güneş spektrumunun görünür ışık bölgesini hasat etmek üzere modifikasyonu ve çeşitli organik kirleticilerin bozunması için görünür ışık fotokatalizasyonu için çeşitli girişimler bildirilmiştir. Bu tekniklerden bazıları şunları içerir: (i) yarı iletken katalizörlerin, manganez, bakır, nikel, kobalt vs. gibi geçiş metalleri ile dopingi, (ii) azot, kükürt, bor, halojenler vb. Gibi metal olmayan metaller ile doping, (iii) dar band aralığı yarı iletkenleri ile birleştirme, (iv) nanoyapılı katalizör yüzeyinin görünür ışık aktif organik boyalar ve polimerler, (V) yarı iletken fotokatalistlerin band aralığı içinde ara arıza durumlarının oluşturulması ve (Vi) yüzey plazmonuyla

indüklenen görünür ışık fotokatalizasyonu için metal nanopartiküllerin uygulanması (Justicia vd., 2005).

Güneş ışığını fotokatalizör olarak kullanmanın avantajları, güneş enerjisinin özgür ve bol miktarda bulunmasıdır. Ayrıca, bu tür görünür ışıklı aktif fotokatalitik sistemler, atık su arıtma işlemleri gibi açık hava uygulamaları için çok yararlı olacaktır. Fotokatalizin atık suyun arıtım sürecinde önemli bir rol oynayabileceği bazı temel alanlar aşağıda açıklanmaktadır.



**Şekil 1.4:** Çeşitli yarı iletken malzemelerdeki enerji bantlarının vakum ve elektrokimyasal ölçeklere göre konumları. (a), (b) ve (c) olarak işaretlenen ölçekler sırasıyla vakum, normal hidrojen (NHE) ve doymuş kalomel (SCE) elektrotlarını temsil eder.

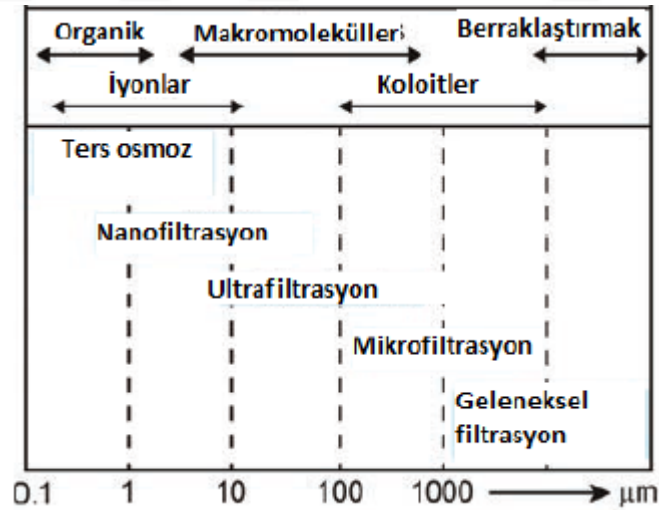
#### 1.4.2 Organik kirleticilerin arıtımı

Fotokataliz, sudaki zararlı organik kirleticilerin çoğunlukla karbondioksit ve su olmak üzere zararsız yan ürünlere indirgenmesi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çeşitli alkol türleri, karboksilik asitler, fenolik türevler ve klorlu aromatik kontaminantlar fotokataliz tekniğinin uygulanması ile başarıyla bozulmuştur (Mills vd., 2003). Tekstil endüstrilerinden gelen boya renklerinin nehirlere bırakılması bazı gelişmekte olan ülkelerde en çok rastlanılan konulardan biridir. Bu bağlamda, TiO<sub>2</sub>, ZnO vb. gibi yarıiletken metal oksitler, sudaki çeşitli boya renklerini fotokatalitik olarak düşürmek için büyük bir potansiyel göstermiştir. Fotokataliz ayrıca doğal organik maddeleri veya humik maddeleri bozmak için kullanılmıştır.

Humik maddeler doğal olarak yüksek molekül ağırlığına sahip sarı-kahverengi organik maddelerdir. TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerini kullanarak, Eggins ve ark., (2007) içme suyundaki humik asit konsantrasyonunda yaklaşık % 50'lik bir azalma bildirdiler. Hümik asit konsantrasyonunda gözlemlenen azalma, cıva lambasından ışınlama altında yaklaşık 12 dakika içinde kaydedildi. Bekbölet ve Özkösemen, (1996) aynı zamanda humik asitin sudaki fotokatalitik bozunumunu incelemiş ve TOC ve renkte sırasıyla % 40 ve % 75 azalma bulmuştur.

### 1.5 Nanofiltrasyon

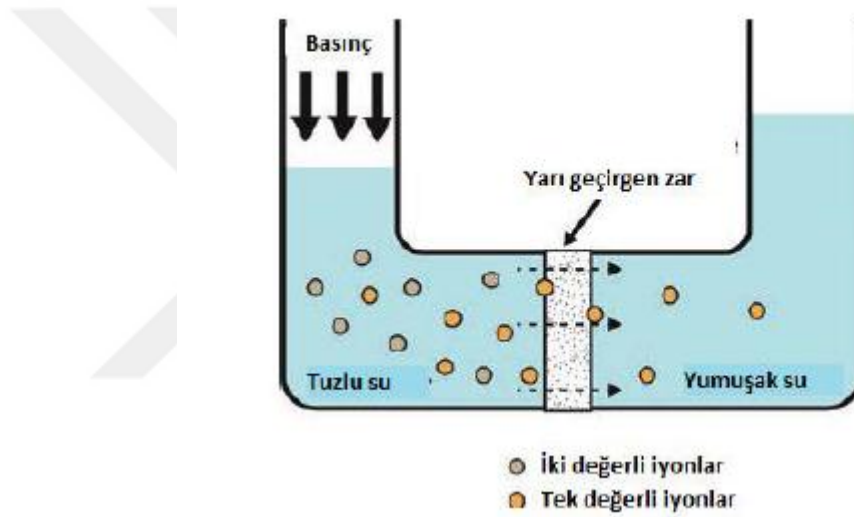
Filtrasyon, katı bir kısmı sıvıdan ayıran bir filtre ortamı veya zar içeren su arıtma ve atık su arıtımında en yaygın ve önemli adımlardan biridir. Filtrelenebilen parçacıkların boyutu ve türleri ile birlikte çeşitli membrana dayalı filtrasyon teknikleri Şekil 1.5'te gösterilmektedir. Nanofiltrasyon (NF) basınç tahrikli bir membran ayırma tekniğidir ve benzersiz şarj esaslı itme özelliği ve yüksek permeasyon oranı nedeniyle su arıtma ve atık su arıtımı alanında hızla ilerlemektedir. Ters ozmoz (RO) işlemlerine (20-100 atm) kıyasla daha düşük basınç gereksinimleri (7-30 atm) nedeniyle, NF daha düşük bir enerji tüketimi tekniği olan bu günlerde daha popüler hale geliyor (Drewes vd., 2008).



**Şekil 1.5:** Membran bazlı filtrasyon teknikleri, etkin boyut ve partiküller tipiyle tipik olarak membran tarafından giderilir.

NF'de kullanılan membranların özellikleri, gözeneksiz RO zarları ile gözenekli ultrafiltrasyon zarları arasındadır ve dolayısıyla NF'deki taşınım çoğunlukla çözelti difüzyon mekanizması yoluyla oluşur; ayrıca zarların boyut dışlama özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak, bazı NF zarları fiziksel ayrışmanın yanı sıra

çeşitli kirleticilerin sıvı içinde seçici olarak bağlanmasını sağlayan sabit bir yüzey yüküne sahiptir. Bu nedenle, NF zarları, ayırma mekanizması bakımından RO membranlarından bir adım öndedir. NF tekniği kullanılarak su yumuşatma işlemi Şekil 1.6.'da gösterilmektedir. NF zarlarının gözenek boyutları o kadar küçüktür (tipik olarak 1-5 nm aralığında) ki hemen hemen tüm eriyikler membran tarafından verimli bir şekilde reddedilmektedir. Bununla birlikte, zarların yüzey yük özelliği, çok değerlikli iyonları korurken sert sudaki tek değerli iyonlara izin verir. Boyutsal dışlanma, yüklü olmayan türler için NF'deki baskın rejeksiyon mekanizmasıdır; iyonik tür hem boyut dışlama hem de elektrostatik etkileşim nedeniyle reddedilir (Verliefde vd., 2008).



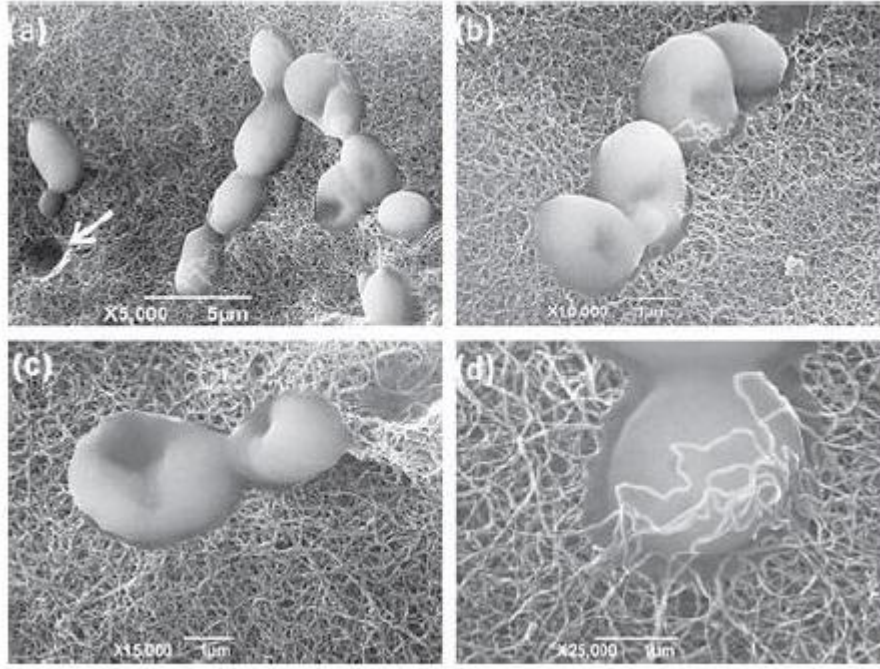
**Şekil 1.6:** Nanofiltrasyon işlemi ile su yumuşatmasının şematik gösterimi.

Atık su arıtımı alanındaki NF uygulaması nispeten yeni ve tekniğin tekstil, ilaç, süt endüstrisi, petrokimya endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerden büyük ilgi görüyor olması. Benzersiz filtrasyon mekanizması ve çeşitli membranlara sahip olması nedeniyle, NF, atık sudan gelen çeşitli zararlı mikroplar da dâhil olmak üzere hemen hemen tüm organik ve inorganik kirleticilerin filtrelenmesine uygundur. NF zarlarının çoğu, basit hazırlama işlemi, yüksek esneklik ve düşük maliyet nedeniyle sentetik polimerlerden yapılmıştır. Bununla birlikte, polimerik zarların kimyasal direnci daha düşüktür ve yüksek bir kirlenme derecesine sahiptir ve bu nedenle kısa ömür verir. Aksine, inorganik seramiklerden yapılmış zarlar, yüksek kimyasal ve termal dirençli ve daha uzun ömürlüdür; ancak yüksek üretim maliyeti ve esneklik eksikliği dezavantajı ile bu bağlamda, yeni geliştirilen nanomalzemeler, maliyet etkin

bir şekilde sentezlenebildikleri ve aynı zamanda esnek hale getirilebildikleri için, NF zarlarının üretiminde önemli bir rol oynayabilir. Umut verici nanomalzemelerin bazıları ve atık su arıtma proseslerindeki uygulamaları aşağıda tartışılmaktadır (Endo vd., 2008).

### **1.6 Karbon Nanomalzemeler**

Karbon nanomalzemeleri, hazırlanma kolaylığı, yüksek mekanik dayanıklılık ve mükemmel rejeksiyon kabiliyeti nedeniyle membran üretimi için en yaygın olarak incelenen nanomalzemelerden biridir. Boşluktaki tek boyutlu karbon nanotüpleri (CNT) esaslı zarların yüksek çözücü geçirgenliği ve kontaminantların yüksek bir red oranı olduğu bildirilmiştir. CNT'lerin küçük gözenek çapı (tipik olarak 1 nm ila 10 nm aralığında) kimyasal ve biyolojik kirleticileri bloke ederken sadece suyun geçmesine izin verir. CNT'lere dayalı zarların avantajları, seramik zarlar gibi esnek ve polimerik membranlar gibi sağlam olmasıdır. Buna ek olarak, CNT'ler yoluyla suyun geçirgenliği son derece hızlıdır. Son zamanlarda Karan ve ark., (94), ~ 1 nm gözenek çapına sahip bağımsız karbon nanotüplerinden oluşan bir ince tabakayı rapor etmiştir. Ticari olarak bulunan membranlarla karşılaştırıldığında, yazarlar, karbon nanotüp esaslı membran ile neredeyse üç siparişe organik boyaların reddedilme oranlarının arttığını iddia ediyorlar. Benzer şekilde, Srivastava ve diğerleri, birkaç ağır hidrokarbonu yok etmek için karbon nanotüplerini kullandılar ve sudan Escherichia coli ve poliovirüs gibi bakteriyel kontaminantların etkili bir şekilde uzaklaştırıldığını gösterdiler. Boyut seçici dışlama dışında, CNT'ler, suda mevcut olan çeşitli kimyasal ve biyolojik kontaminantları adsorbe etme konusunda güçlü bir yeteneği göstermiştir. Parham ve arkadaşları, (2013) bir CNT/seramik kompozit filtre imal etti ve maya filtrelemesi (% 98) için yüksek bir verimlilik ve sudan neredeyse % 100 ağır metal iyonu çıkarma gösterdi (Şekil 1.7).



**Şekil 1.7:** CNT esaslı filtreleme membranı üzerinde immobilize edilmiş maya hücrelerinin taranan elektron mikrografları. Zar,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  gibi ağır metal iyonlarını etkin bir şekilde giderebilir ( Parham ve diğerleri, Carbon 54, 215 (2013).

NF zarları için bir atom kalınlığında 2D grafen levhalar da kullanılmıştır. Grafenler, benzer termal ve kimyasal stabiliteyi üstün esneklikle gösteren CNT'lerden daha uygun maliyetle üretilebilir. Organik boyalar ve nanoparçacıklar için NF membranı olarak grafenin potansiyel uygulaması Li ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Son zamanlarda Han ve arkadaşları, grafen membranını (gözenekliliği 22 nm ila 53 nm aralığında olan) mikro gözenekli bir substrat üzerinde ürettikleri su saflaştırması için kullandılar. Hazırlanan NF zar, suda bulunan organik boya molekülleri için çok yüksek tutuş gösterdi. Bununla birlikte, bu durumda iyonik maddelerin tutulması orta derecede bulundu. Başka bir çalışmada, Nair ve arkadaşları, (2012) mikrometre kalınlığında NF membranları imal etmek için grafen oksitler kullandılar ve su hariç herhangi bir sıvı, buhar ve gazlara aşırı yüksek sızdırmazlık gösterdiler.

### 1.7 Metal Oksitler

Metal oksitler, NF zarlarının üretimi için maliyet açısından daha etkili bir alternatiftir. Ek olarak, metal oksitlerin çoğu, ışığın varlığında fotokatalitik etkinlik gösterir suda bulunan çeşitli zararlı mikroplar da dâhil olmak üzere çeşitli organik ve

inorganik kirleticilerin parçalanmasına yardımcı olur ve membranları sadece fiziksel bir bariyer olmak yerine reaktif hale getirir. Leckie ve arkadaşları, atık sudaki humik asit ve toplam organik karbon (TOC) filtrasyonu için kullanılan titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) nanotel ağı ile bir membran imal etti  $TiO_2$  esaslı membranın filtrasyon ve fotokatalitik özelliklerini birleştiren yazarlar ultra-menekşe ışık ışınlaması altında humik asitin yaklaşık % 100 oranında uzaklaştırılmasını ve TOC'nin % 90'dan fazla uzaklaştırılmasını talep ettiler.  $TiO_2$ 'nin  $\gamma$ -alumina ile bir kombinasyonunda, NF zarları da organik boyalar için önemli bir tutma oranı gösterdi.  $TiO_2$  esaslı zarların korozyon direncini arttırmak için Gestel ve arkadaşları, zirkonyum dioksit ( $ZrO_2$ ) nanopartiküllerin geniş bir pH aralığında (1'den 13)  $TiO_2$  partikülleri ile birlikte kullanımını bildirmişlerdir. Yakın tarihli bir çalışmada, Alsahy ve ark., 109, membranlara çinko oksit ( $ZnO$ ) nanoparçacıklarının eklenmesinden sonra, poli (fenil sülfon) membranlarda su akışında 76'dan 107'ye ( $Lm-2$  saat-1 bar-1) değişiklik gözlemlemiştir. Akı yoğunluğundaki gelişme, esas olarak,  $ZnO$  nanopartiküllerinin varlığına bağlı olarak zarların artmış hidrofilitesine atfedilir. Bununla birlikte, yazarlar,  $ZnO$  nanoparçacıklarının bulunduğu ya da olmadığı membranlar için neredeyse benzer eritme tutma etkinliği gözlemlemiştir. Silika ( $SiO_2$ ) nanoparçacıklarının polimerik NF zarlarına dâhil edilmesi, membranlardaki hidrofilitikliği ve geçirgenlik özelliklerini iyileştirilmiş ısı stabilite ile birlikte de ortaya koymuştur (Singh vd., 2012).

### **1.8 Elektrospin Tekniği**

1990'lardan beri birçok grup elektrospin tekniği ve elektrospin tekniği ile hazırlanmış materyaller ile biyomedikal, elektronik, tekstil ve filtrasyon gibi konularda çalışmaktadır. Çeşitli organik ve inorganik materyalden elektrospin tekniği ile farklı malzemeler elde edilmişlerdir. Özellikle endüstriyel alanda filtrasyon amaçlı, suya geçirgenliği olan, elektrospin membranlara ilgi bir hayli fazladır. Filtrasyon amaçlı elektrospin membranların; fiber çapları, porozitesi, kalınlığı gibi pek çok yapısal özellikleri önem kazanmaktadır (Li vd., 2002). Elektrospin prosesinde polimer solüsyonunun ya da eriğin elektrik yüklü jet oluşturabilmesi için yüksek voltaj kaynağı kullanılmaktadır. Polimer solüsyonu ya da eriyik, cam bir tüp veya bir enjektörün içerisindedir. Enjektör bir şırınga pistonuna bağlanarak sıvının şırınga boyunca sabit bir hızda akması sağlanmaktadır. Elektrotlardan birisi spin solüsyonu içeren enjektörün ucuna diğeri de toplayıcıya bağlanır. İçinde polimerik

Çözelti bulunan enjektörün ucuna elektrik alan uygulanır. Sıvının yüzeyinde bir yük oluşur. Bunun sonucunda polimerik sıvı ile kapiler boru arasındaki yüzey gerilimine ters bir yönde kuvvet oluşur. Elektrik alanın şiddeti arttıkça polimer çözeltilsinin hemisferik yüzeyi, kapiller tüpün ucunda “Taylor Konisi” olarak bilinen konik bir form oluşur. Taylor konisi yüzey gerilimi ve yüklü yüzeydeki elektronik güç arasındaki dengeyi sağlar. Elektrik alan artıkça itici elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimini yendiği zaman kritik bir değere ulaşılır ve Taylor konisinin ucundan yüklü bir jet fıskırır. Bu yüklü jet toplayıcı üzerinde nanofiberler olarak toplanır (Huan vd., 2008).



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Mevcut atık su arıtma yöntemleri, organik ve inorganik atıkları sudan kontrol edebilir. Ancak bu yöntemlerde, suyun tamamen arıtılmaması ve kalıcı maddelerin tekrar kullanılmaması nedeniyle enerji yoğun ve ekonomik olmamaktadır. Nanoteknoloji, gelecekte atık su arıtma alanını büyük ölçüde etkileyebilir. Nanoteknoloji, süreçlerin verimliliğini arttırarak ve nanomalzemelerin tekrar kullanılabilirliğini arttırarak mevcut yöntemlerin geliştirilmesine odaklanır, böylece bitki veya süreçlerin çalışma maliyetini düşürür. Nanomalzemeler, yüksek yüzey tokum oranı, yüksek reaktivite ve hassasiyet gibi benzersiz özelliklere sahip olup filmleri oluşturmak için substratlar üzerine kendiliğinden toplanma, yüksek adsorpsiyon vb. özelliklerini su arıtım işlemi için uygun hale getirir. Bu güçlü özelliklere bağlı olarak nanomalzemeler, çeşitli organik ve inorganik kirleticiler, ağır metaller ve kirli suda bulunan çeşitli zararlı mikroplara karşı etkilidir. Nanomalzemeler, serbestçe elde edilebilen güneş enerjisini verimli bir şekilde toplamak üzere tasarlanabilir ve bu nedenle, su maliyetini etkin bir şekilde gidermek için görünür ışık fotokatalizörü olarak kullanılabilir. Nanomalzemeler, gelecekte ekonomik olarak verimli ve çevre dostu teknoloji geliştirme açısından daha fazla ilerleme kaydedildiğinde, endüstriyel ve atık su arıtma sistemlerinin vazgeçilmez bir bileşeni haline gelecektir.

Sorpsiyon, sorbat adı verilen bir maddenin, bazı fiziksel veya kimyasal etkileşimler yoluyla sorbent olarak adlandırılan başka bir maddeye adsorbe olduğu bir süreçtir. Sorbentler, kirlenmiş sudan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için ayırma ortamı olarak su arıtımında ve arıtmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, kirleticilerin emici yüzey üzerindeki sudaki emiş işlemi üç aşamada gerçekleşir: (i) kirleticinin sudan emici yüzeye taşınması, (ii) emici yüzeydeki adsorpsiyon ve (iii) sorbent içindeki taşıma. Nanoparçacıkların onları emici olarak çok etkili hale getiren iki önemli özelliği vardır. Bunlar, bulk partiküllerden daha yüksek spesifik yüzey alanlarına sahiptirler ve hedef kirleticilere karşı yakınlıklarını vardır. Nanosorbentler emilen kirleticileri çıkarıp yeniden üretmek suretiyle de

kullanılabilirler. Örneğin, kendiliğinden bir araya getirilmiş 3D çiçek benzeri demir oksit nano-stüktivarlarının, ağır metal iyonlarını etkili bir şekilde kaldıracığı ve kontamine suda bulunan organik boyaları adsorbe ettiği gösterilmiştir (Zhong vd., 2006). Nanoparçacıklar manyetik olduğundan manyetik ayırma yöntemi ile kolayca arttırmak için çeşitli kimyasal gruplarla kolaylıkla işlevselleştirilebilirler. Dahası, nanosorbentlerin, kirleticilerin emilmesinde yardımcı olan nanosize gözenekleri ayrılabilirler ve daha sonra 300 °C'de katalitik yanma ile yenilenebilirler. Emici olarak yaygın olarak kullanılan nanomalzemelerin bazıları aşağıda açıklanmıştır: Karbon nanomalzemeleri, çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin suda adsorbe edilmesi için yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu nanomalzemelerin arasından, aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüksek termal kararlılık, yıpranma kayıplarına karşı mükemmel direnç ve düşük maliyet nedeniyle en popüler karbon malzemesidir. Çeşitli organik kirleticilerin ve sudaki kokulu kirleticilerin uzaklaştırılması için granüler aktif karbon (GAC) kullanılmıştır. Endüstriyel atık sudan aktive edilmiş karbon üzerine benzen ve toluenin adsorpsiyonu Asenjo ve ark. tarafından incelenmiş ve benzen (~ 400-500 mg / g) ve toluen (~ 700 mg / g) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi bildirilmiştir. Aktif karbonun ayrıca Hg (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Pb (II), Cr (III) ve Cr (VI) gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için etkili olduğu bulundu (Asenjo vd., 2011).

Aktif karbon ile birlikte, tek boyutlu karbon nanotüpleri (CNT'ler) ayrıca, yüksek spesifik yüzey alanı ve iyi termal ve kimyasal stabilite ve özellikle CNT'lerin reaktivitesi nedeniyle mükemmel bir adsorbent malzeme olarak çok dikkat çekiyorlar, bu CNT yüzeyini basitçe işlevselleştirmek suretiyle ayarlanabilir. Toksik 1,2-diklorobenzenin sudan kurşun ve kadmiyum ile birlikte adsorbe edilmesi için CNT'lerin uygulanması incelenmiştir (Luan ve ark., 2007). Bu kirleticilerin adsorpsiyonunun, CNT'lerin morfolojisinden ve yüzey durumundan büyük ölçüde etkilenmesi gözlemlenmiştir; bu sayede, oksitleyiciler ile muamele edilmesi, bunların dağılılabirlikleri ile birlikte CNT'lerin artan adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. CNT'lerin diklorobenzene karşı adsorpsiyon kapasitesi de çok yüksek bulunmuştur. Bununla birlikte, adsorpsiyon kapasitesi, atıl bir atmosferde yüksek sıcaklıkta (2200 °C) tavlendiğinde düzgün yüzeyli kusursuz CNT'ler elde edildiğinde azalma gözlemlenmiştir. Bu nedenle, CNT'lerdeki kusurlar ve yüzey pürüzlülüğü adsorpsiyon işlemi için çok önemlidir (Peng ve ark., 2003).

Bu kirleticilerin çok düşük konsantrasyonu, tipik olarak pikogram veya litre su litresi başına nanogramlar nedeniyle, organik kirleticilerin bir kısmının su gövdesinden tamamen kaldırılamadığı gözlenmiştir (Zhang vd., 2003). Bu tür kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılması için biyolojik emiciler tipik olarak biyolojik veya tarımsal malzemelerden türetilmiş ve umut verici bulunmuştur. Geleneksel emici maddelerle karşılaştırıldığında, biyosorbentlerin düşük maliyet, yüksek verimlilik, düşük tarımsal ve biyolojik çamur gibi birçok avantajı vardır, ilave besin maddesi gereksinimi yoktur ve bunlar da rejeneratiftir.

Adsorbanlar olarak kullanılan yaygın oksitler çoğunlukla demir (Fe), manganez (Mn), silikon (Si), titanyum (Ti) ve tungsten (W) oksitleridir. Adsorban malzemeler olarak, metal oksitler düşük maliyetli malzemeler olmanın avantajlarına sahiptirler ve adsorpsiyon kapasitesini ve seçiciliğini ayarlamak için kolaylıkla işlevselleştirilebilirler. Fe-oksitlere dayanan nanosorbentler kısa bir süre önce sudaki çeşitli organik kirleticilerin giderilmesi için araştırılmıştır. Manyetik doğadan dolayı, Fe-oksit nanosorbentleri manyetik olarak sulu fazdan ayrılabilir. Fe-oksitler ayrıca ağır metal iyonları için mükemmel adsorpsiyon kapasitesi gösterdi (Hu vd., 2010).

Nanoyapılı tungsten oksit ( $WO_2$ ) sudaki organik boyalar için çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Çinko-alüminyum tabakalı çift hidroksit nanosorbent geliştirdiler ve birkaç tekstil atık su atıklarından reaktif sarı boyaları uzaklaştırmak için başarıyla uyguladılar (Abdolmohammad-Zadeh vd., 2013). Silika ( $SiO_2$ ) gibi metalik olmayan oksitlerin nanosorbent olarak uygulanması, atık sulardan organik kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında umut verici sonuçlar doğurmuştur (Yantasee vd., 2010).

Sponza ve diğ., (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağlı olarak %23 ile %78 arasında değişen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur.

KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

Güngörmedi ve diğ., (1999) tarafından *Trametes versicolor*'a Reaktif Red boyar maddesinin biyosorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada % 92'lik bir boya giderimi tespit edilmiştir.

Tekstil sektörü başta olmak üzere yeryüzünde boyar madde kullanımının her geçen gün daha da hızla artması ve boyar madde arıtımında kullanılan mevcut yöntemlerin maliyetlerinin yüksek olması ve kısa sürede yeterli arıtım verimini yakalayamaması gibi nedenlerden dolayı daha verimli ve hızlı boyar madde arıtımı gerçekleştirebilecek yeni yöntemlere bir şans verme ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Bu tezde kullanılan elektrospin tekniği ile üretilmiş membranlar ile boyar madde arıtımı, bu alanda yapılan ilk yapılan çalışmalar arasında bulunmaktadır.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında temel olarak elektrospin tekniği ile üretilmiş membranlar ile boya arıtım parametrelerinin optimizasyonu konusu araştırılmıştır.

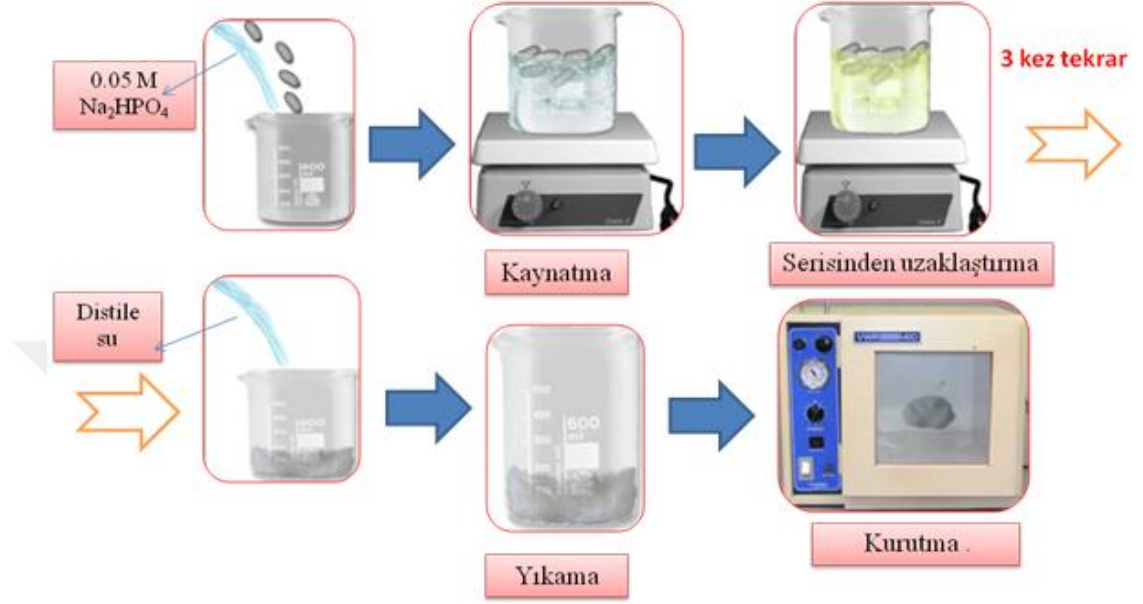
#### 3.1 Kimyasallar ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan ipek kozaları KOZA firmasından temin edilmiştir. Kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ), amonyum hidrojen fosfat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , sodyum karbonat ( $\text{NaCO}_3$ ), nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ve sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ) MERCK firmasından temin edilmiştir. Trifloro asetik asit (TFA) ALFA AESAR firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan Blue 49, Violet 1, Black 8 ve Orange 13 boya ları ise Sarar tekstil firmasından temin edilmiştir.

Çalışmada BLUE marka vakumlu etüv, SHIMADZU UV mini 1240 model UV spektrofotometre, MASTERFLEX L/S 7519-20 model peristaltik pompa, RAZEL Scientif Syringe Pump marka şırınga pompası, SPELLMAN CZE 1000R marka yüksek voltaj güç kaynağı, ZWİCK Z10 marka mekanik test cihazı, mekanik karıştırıcı, hassas terazi, OLYMPUS B201 marka ışık mikroskobu kullanılmıştır. Karakterizasyon için SEM -FEI Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

#### 3.2 İpek Fibroinlerinin Serisinden Uzaklaştırılması (İpek Saflaştırma)

İpek kozaları (*Bombyx mori*) bir beherde 0.02 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi içerisinde kaynatılmıştır. Bu işlem çözelti değiştirilerek berrak bir sıvı elde edilinceye kadar tekrarlanmıştır. Daha sonra ipek yumağı distile suda yıkanmıştır. Bu sayede ipek polimeri üzerindeki serisin proteinleri ayrıştırılmıştır. Yıkanan ipek 70°C vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.1) (Jin ve diğ., 2002).



**Şekil 3. 1:** *Bombyx mori* kozalarının serisinden uzaklaştırma aşamasının basamakları.

Kurutulan ipek 30 dakika 75/25 (v/v) etanol/su solüsyonuna yatırılmış ve daha sonra vakumlu etüvde tekrar kurutulmaya bırakılmıştır (Zhang ve diğ, 2009). Böylelikle ipeğin üzerindeki kristallenme engellenmiştir. Etüvde kurutulan ipek TFA (trifloroasetik asit) ile çözülmüş, kaba filtre kâğıdından süzölmüştür. Çözelti oda sıcaklığında bekletilerek TFA'nın uçması ve böylelikle ipeğin içindeki atıkların ayrılmasını sağlanmıştır.

### 3.3 Polimerik Nanofibriler Yapıların Hazırlanması

Tekniğe göre serisinden uzaklaştırılan ipek (%15) ve naylon-6 (%15) trifloroasetik asit'de çözülmüştür. Daha sonra 20 kV voltaj uygulanarak döner bir başlıkta, 15 cm'lik bir uzaklıkta 0.1 ml/sn akış hızında spinlenmiştir (Liu, 2004). Nanofibriler yapıların hazırlanmasında yüksek voltaj kaynağı ve dozaj pompasının yer aldığı elektrospin düzeneği kullanılmıştır (Liu, 2004). Elde edilen nanofiber membranlar 10 ml lik enjektör içerisine yerleştirilerek giderim çalışmalarında kullanılacak bir kolon sistemi dizayn edilmiştir.

### **3.4 Elde Edilen İpek/Naylon-6 Nanofibriler Membranların Karakterizasyonu**

Filtrasyonda kullanılmak üzere hazırlanan bu nanofibriler membranların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopundan (SEM-FEI Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu) yararlanılmıştır.

### **3.5 Renk Giderim Çalışmaları**

Boya Miktarının Optimizasyonu: Çalışmada 10, 20 ve 50 ppm lik konsantrasyonlar, pH'nın Optimizasyonu: pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 konsantrasyonları, sıcaklığın etkisi için 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40°C sıcaklık değerlerinin boya giderim oranlarına etkisi araştırılmıştır. 3.6 Boya Giderim Ölçülmesi Çalışmada Blue 49 için 586 nm, Violet 1 için 488 nm, Black 8 için 587 nm ve Orange 13 boyası için 555 nm değerleri spektrofotometre kullanılarak tasarlanan membranlardan geçirilen boyar maddelerindeki yüzde renk giderim oranları tespit edilmiştir.

### **3.6 Toksikite Çalışmaları**

Toksikitenin tayininde substrat olarak ONPG (o-nitrophenol-β-D-galaktopiranozid) enzim kaynağı olarak da Bacillus sp. ve Trichoderma viride kültür süpernatanı kullanılmıştır. Bu amaçla hazırlanan reaksiyon karışımı için tüplere 1 mL enzim çözeltisi (0,03 U/mL), 2mM ONPG çözeltisinden (0.1 M, pH 7.0 fosfat tamponu içinde hazırlanmış) 2 mL ve 0.1 mL toksik madde çözeltisi konuldu. Reaksiyon karışımı 50 °C 'de yarım saat inkübe edildi. Yarım saatlik inkübasyon sonrasında 2 ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak reaksiyon durduruldu. Daha sonra da 420 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometre aracılığı ile absorbans okunup, β-galaktosidaz aktiviteleri önceden o-dinitrofenol kullanılarak çizilmiş standart eğriden hesaplanmıştır.4. BULGULAR

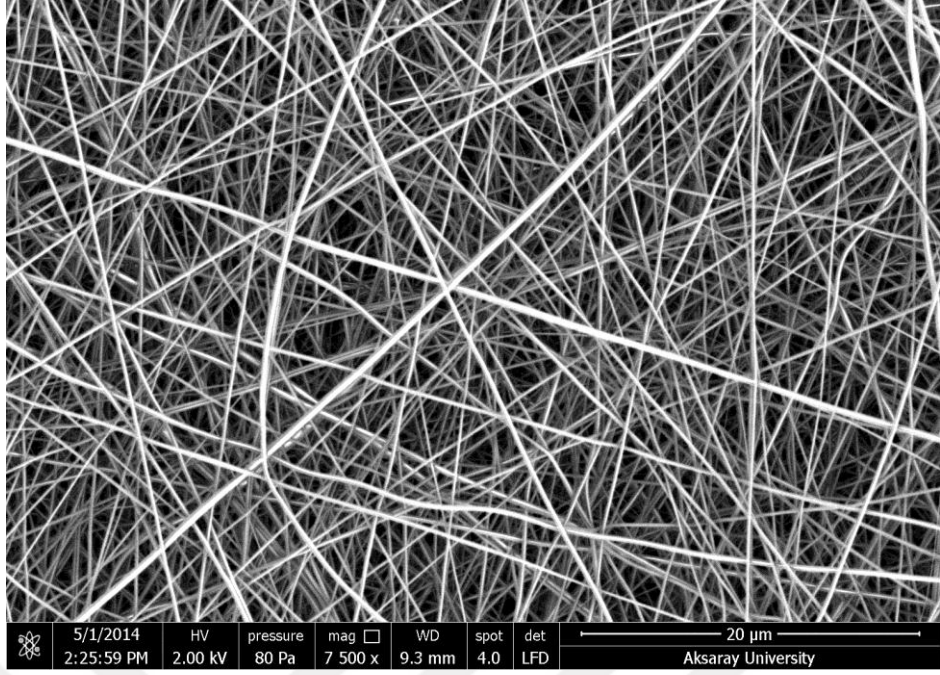
### **4.1 İpek Fibroinlerinin Serisinden Uzaklaştırılması (İpek Saflaştırma)**

Materyal ve metot 3.1' de anlatılan yönteme göre ipek fibroinlerinden serisin proteinleri uzaklaştırılmış (Şekil 3.1) ve ipek saf olarak elde edilmiştir (Şekil 4.1).

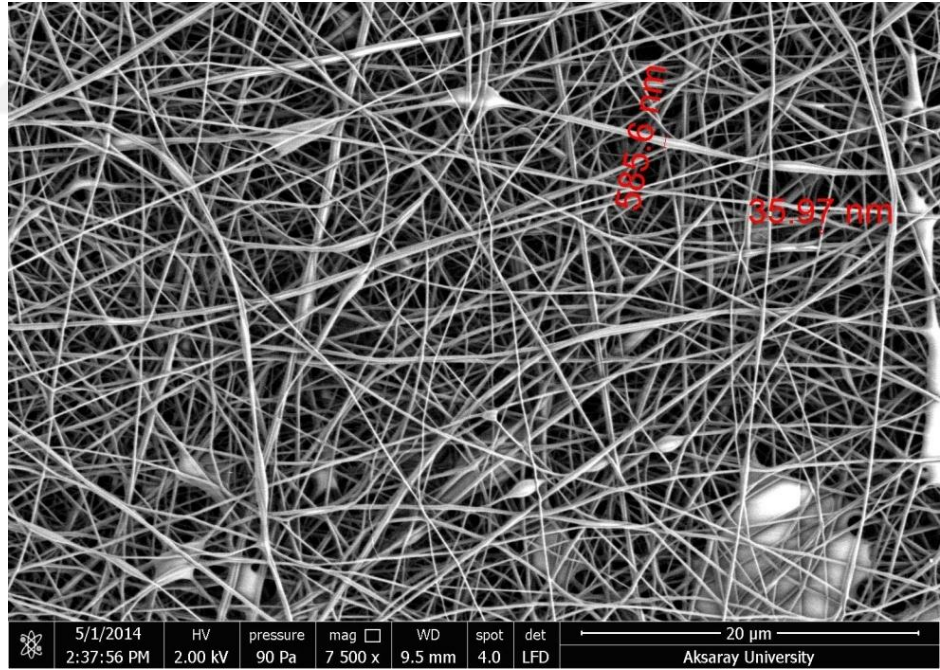


**Şekil 4.1:** Serisininden uzaklaştırılmış ipek fibroinleri.

Serisin proteinlerinden uzaklaştırılıp saf olarak elde edilen ipek %15 (w/v) oranında TFA içerisinde çözüldükten sonra elektrospin yöntemiyle nanofibriler membranlar hazırlanmış ve SEM incelemeleri ile karakterize edilmiştir. İpek nanofibriler membranda fiber çapları 35-500 nm arasındadır (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).



Şekil 4.2: İpek nanofibriler membranların SEM görüntüleri.



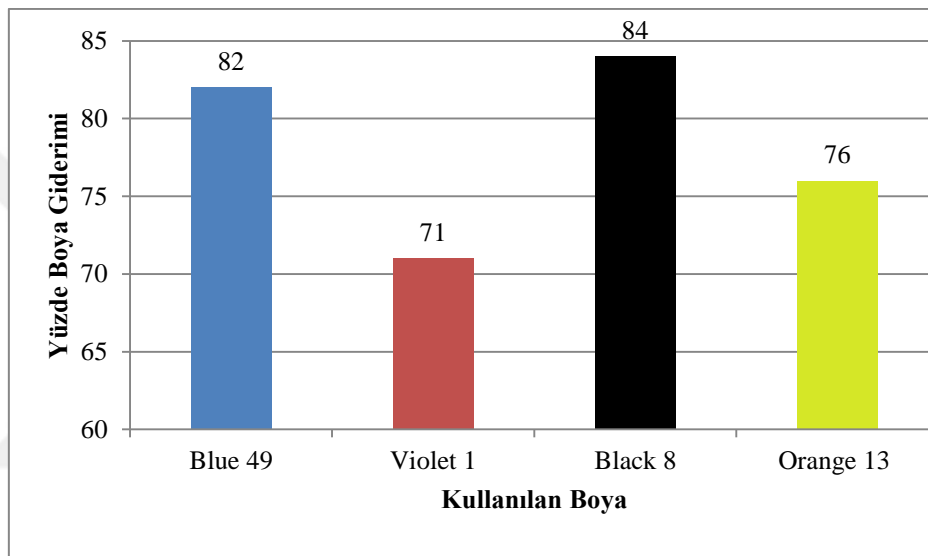
Şekil 4.3: İpek nanofibriler membranların SEM görüntüleri.

## 4.2 Renk Giderim Çalışmaları

### 4.2.1 Optimum boya konsantrasyonu

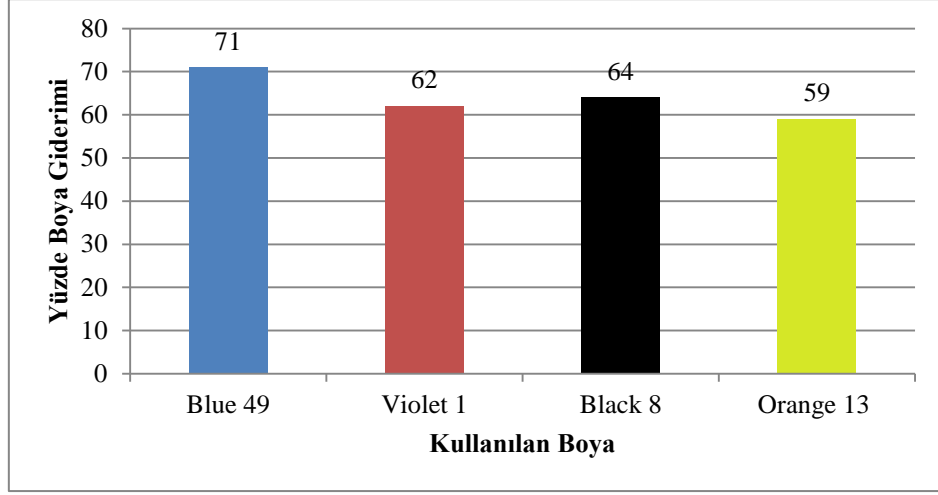
Çalışmada Blue 49, Violet 1, Black 8 ve Orange 13 boyaalarının her biri için ayrı ayrı 10, 20 ve 50 ppm lik konsantrasyonlarda boya stokları hazırlanmış ve giderim oranları araştırılmıştır.

10 ppm konsantrasyonda hazırlanan deney setinde Blue 49 için % 82, Violet 1 için % 71, Black 8 için % 84 ve Orange 13 için % 76 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.4).



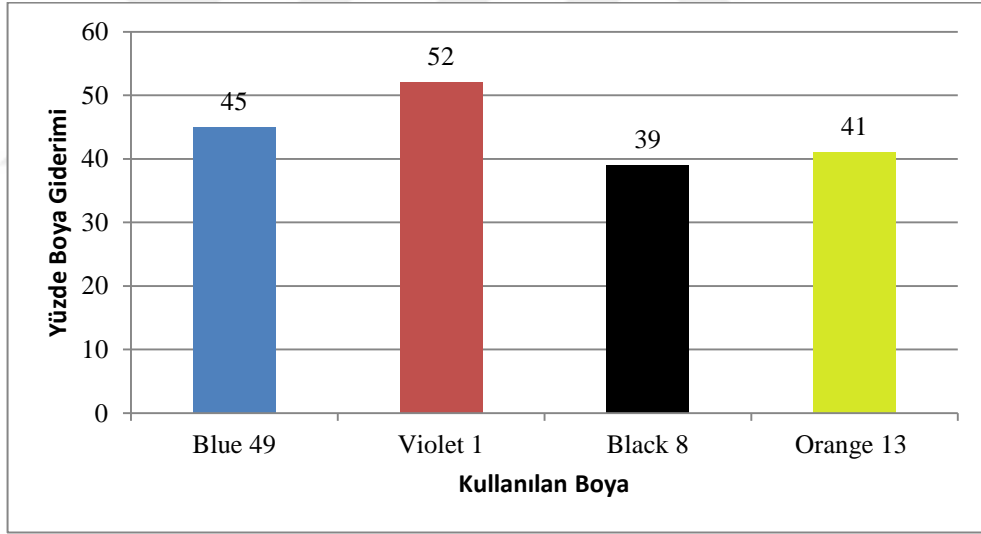
Şekil 4.4: 10 ppm boya konsantrasyonu için yüzde giderim değerleri.

20 ppm konsantrasyonda hazırlanan deney setinde Blue 49 için % 71, Violet 1 için % 62, Black 8 için % 64 ve Orange 13 için % 59 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.5).



**Şekil 4.5:** 20 ppm boya konsantrasyonu için yüzde giderim değerleri.

50 ppm konsantrasyonda hazırlanan deney setinde Blue 49 için % 45, Violet 1 için % 52, Black 8 için % 39 ve Orange 13 için % 41 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.6).



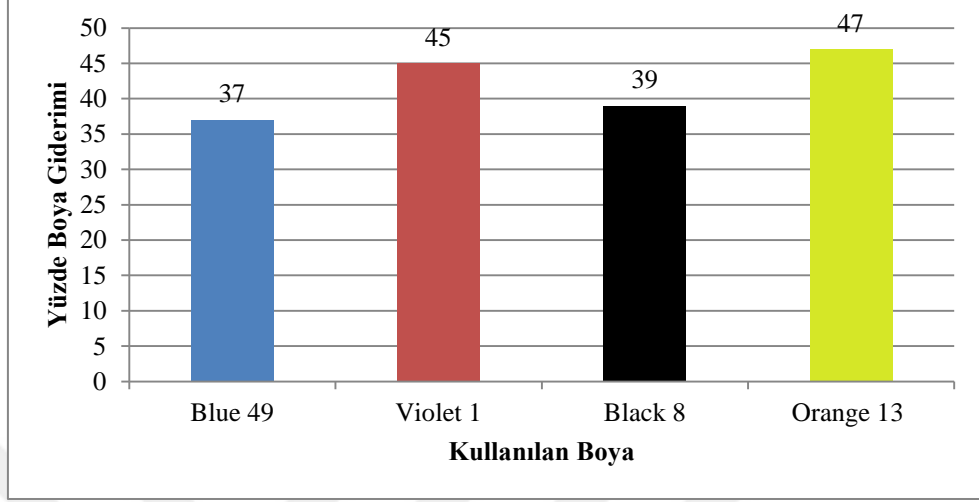
**Şekil 4.6:** 50 ppm boya konsantrasyonu için yüzde giderim değerleri.

Optimum boya konsantrasyonunun bulunması amacı ile yapılan çalışmada en yüksek giderim değerleri 10 ppm konsantrasyonda olması nedeniyle 10 ppm optimum boya konsantrasyonu olarak seçilmiştir.

#### 4.2.2 Optimum PH konsantrasyonu

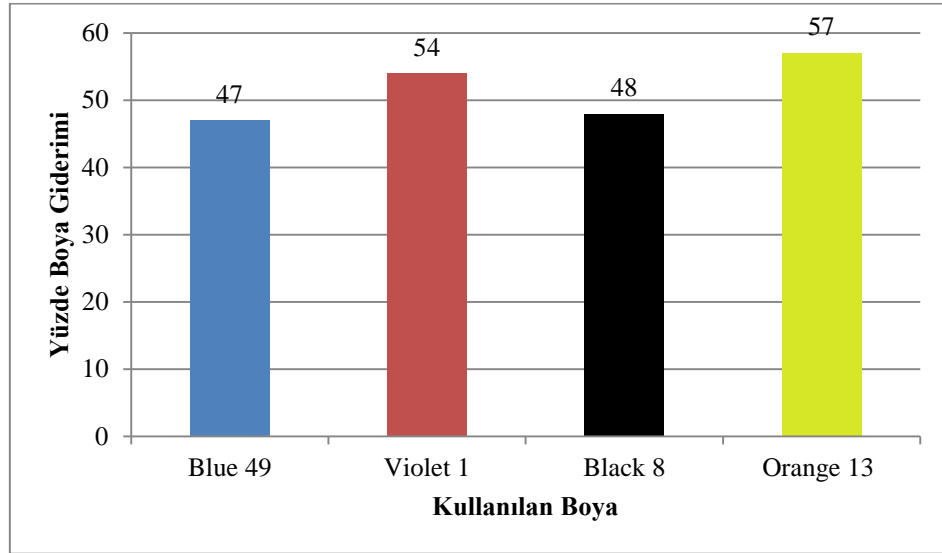
Çalışmada Blue 49, Violet 1, Black 8 ve Orange 13 boyaalarının her biri için pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 konsantrasyonları ayrı ayrı test edilmiştir.

pH 2 ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 37, Violet 1 için % 45, Black 8 için % 39 ve Orange 13 için % 47 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.7).



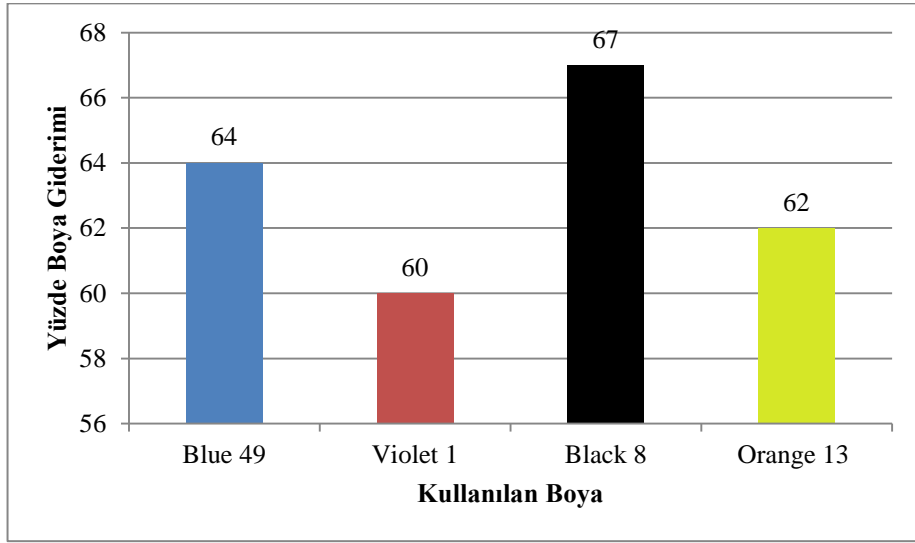
Şekil 4.7: pH 2’de yüzde boya giderim değerleri.

pH 3’e ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 47, Violet 1 için % 54, Black 8 için % 48 ve Orange 13 için % 57 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



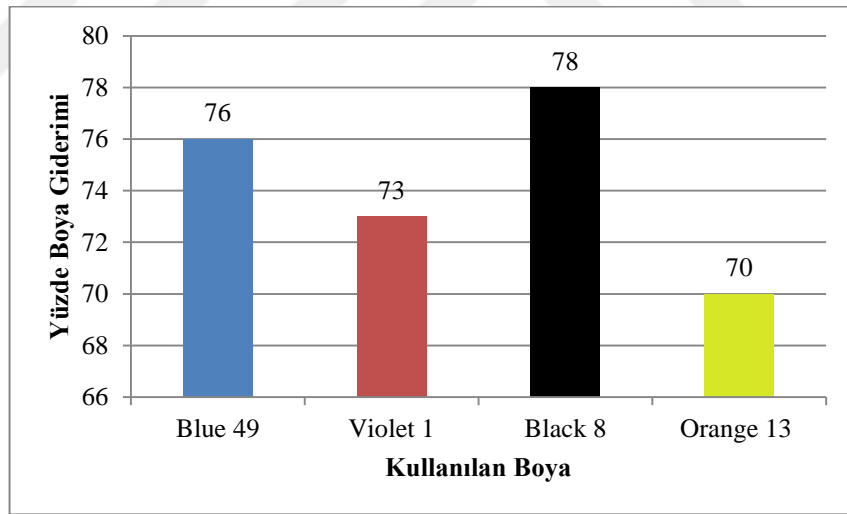
Şekil 4.8: pH 3’de yüzde boya giderim değerleri.

pH 4’e ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 64, Violet 1 için % 60, Black 8 için % 67 ve Orange 13 için % 62 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.9).



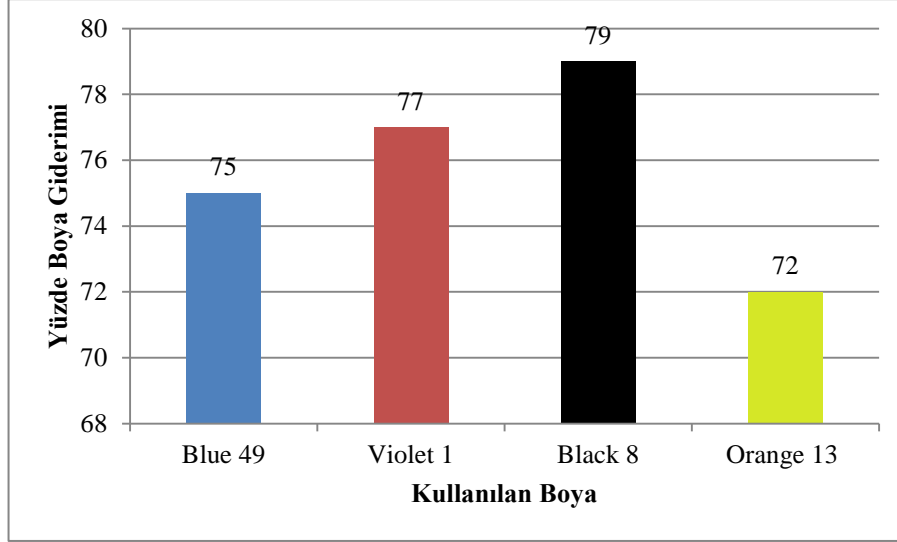
**Şekil 4.9:** pH 4’de yüzde boya giderim değerleri.

pH 5’e ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 76, Violet 1 için % 73, Black 8 için % 78 ve Orange 13 için % 70 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.10).



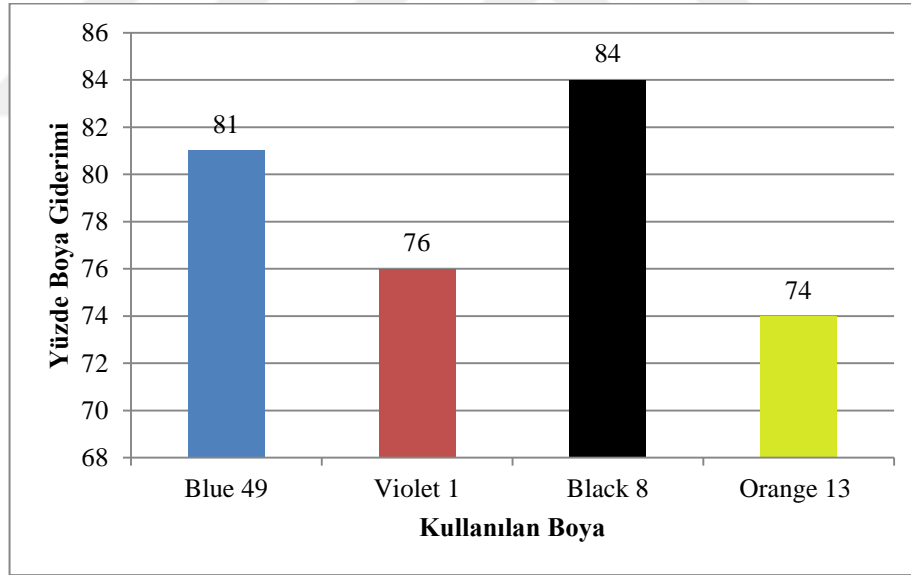
**Şekil 4.10:** pH 5’de yüzde boya giderim değerleri.

pH 6’ya ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 75, Violet 1 için % 77, Black 8 için % 79 ve Orange 13 için % 72 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



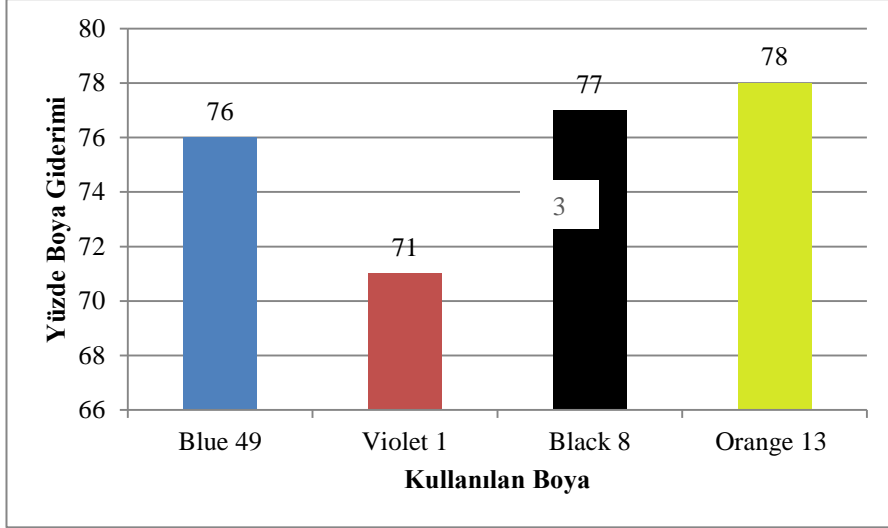
**Şekil 4.11:** pH 6’de yüzde boya giderim değerleri.

pH 7’ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 81, Violet 1 için % 76, Black 8 için % 84 ve Orange 13 için % 74 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.12).



**Şekil 4.12:** pH 7’de yüzde boya giderim değerleri.

pH 8’e ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 76, Violet 1 için % 71, Black 8 için % 77 ve Orange 13 için % 78 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.13).



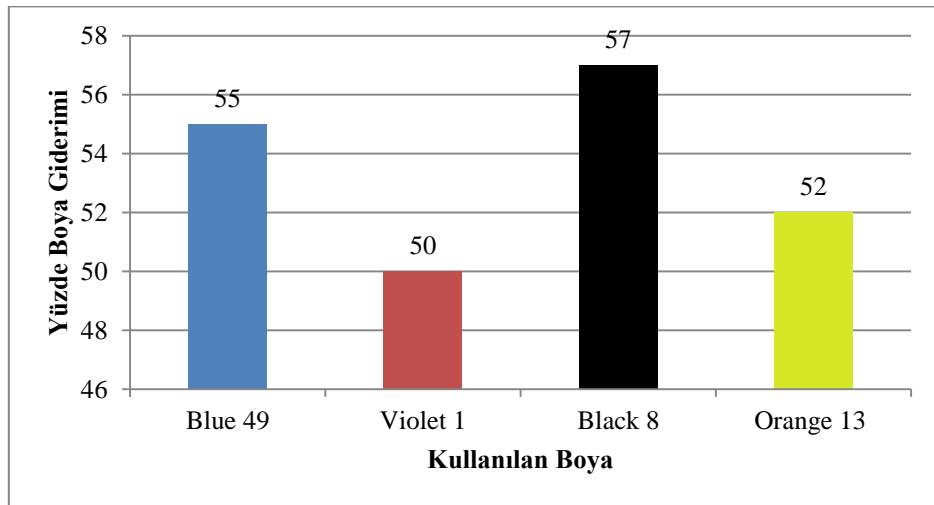
**Şekil 4.13:** pH 8'e yüzde boya giderim değerleri.

pH Optimizasyonu çalışmaları sonucunda sadece pH 2 ve 3 gibi düşük pH değerlerinde düşük giderim elde edilmiş pH 4, 5, 6, 7 ve 8 de birbirlerine yakın giderim değerleri elde edilmiştir.

#### 4.2.3 Sıcaklık optimizasyonu

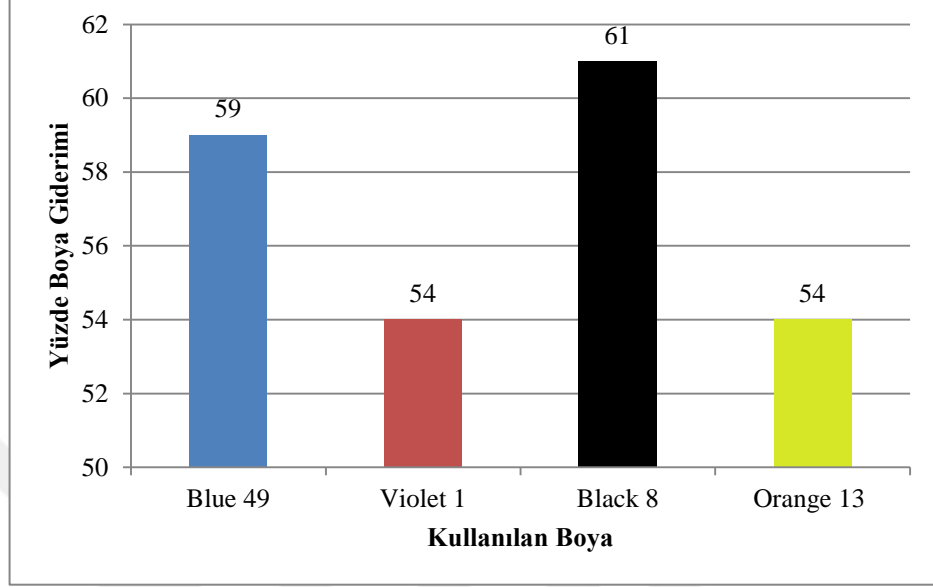
Çalışmada Blue 49, Violet 1, Black 8 ve Orange 13 boyaalarının her biri için 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 ° C sıcaklık değerlerinin boya giderimine etkisi ayrı ayrı test edilmiştir.

10°C ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 55, Violet 1 için % 50, Black 8 için % 57 ve Orange 13 için % 52 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.14).



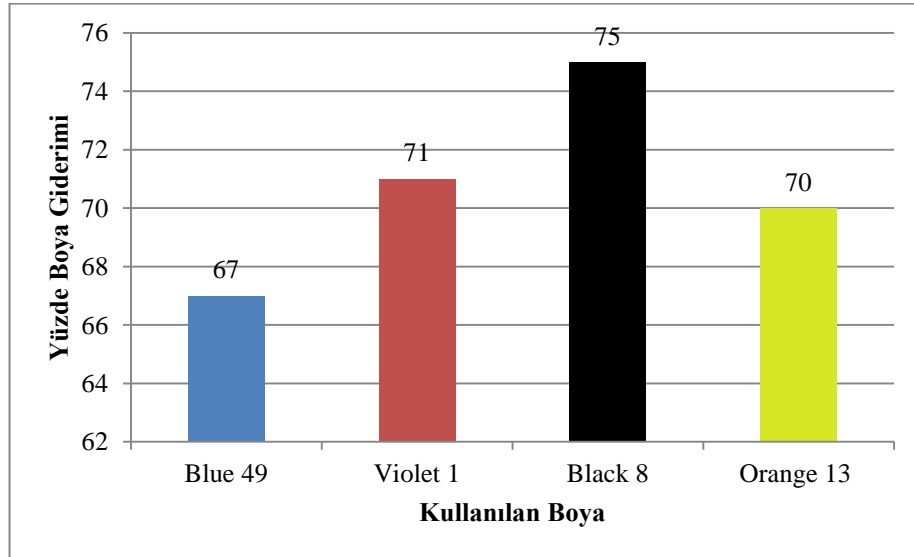
**Şekil 4.14:** 10°C'de yüzde boya giderim değerleri.

15<sup>0</sup>C'ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 59, Violet 1 için % 54, Black 8 için % 61 ve Orange 13 için % 54 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.15).



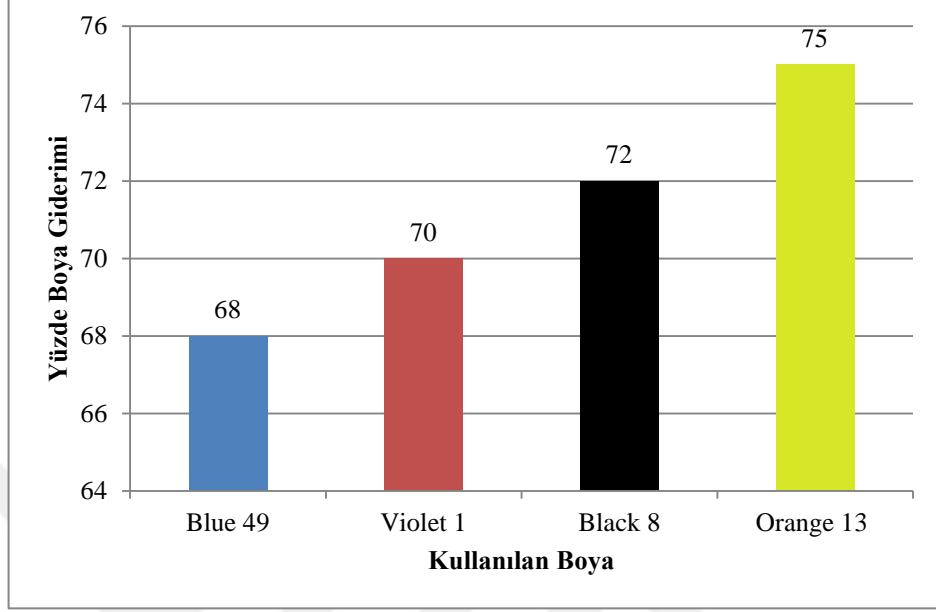
Şekil 4.15: 15<sup>0</sup>C'de yüzde boya giderim değerleri.

20<sup>0</sup>C'ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 67, Violet 1 için % 71, Black 8 için % 75 ve Orange 13 için % 70 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.16).



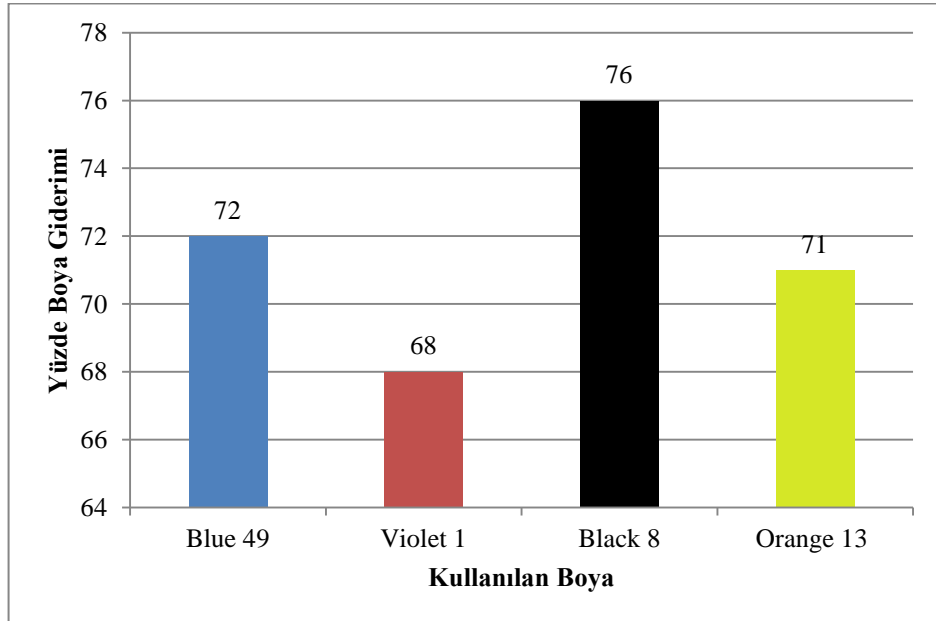
Şekil 4.16: 20<sup>0</sup>C'de yüzde boya giderim değerleri.

25<sup>0</sup>C'ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 68, Violet 1 için % 70, Black 8 için % 72 ve Orange 13 için % 75 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.17).



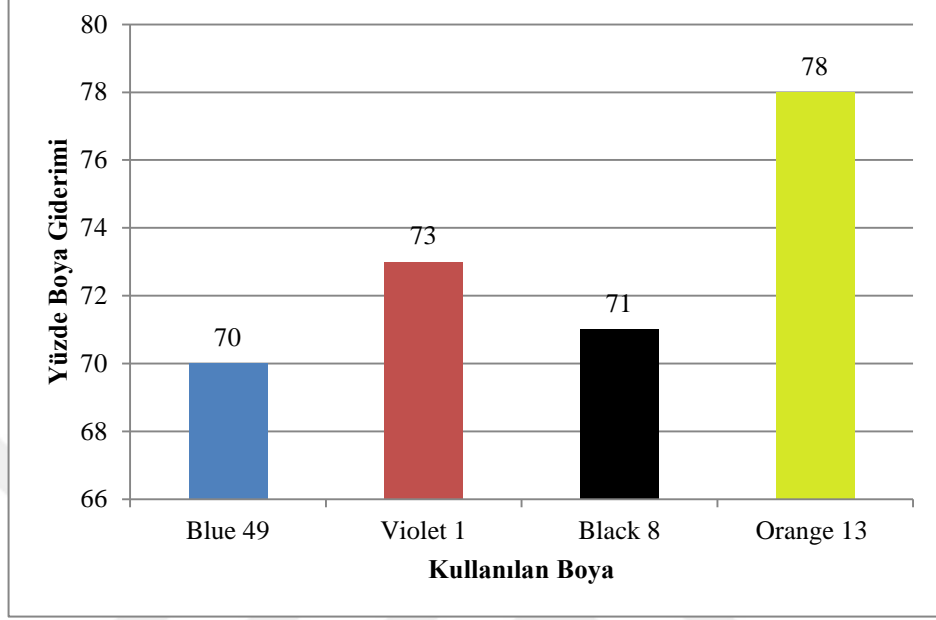
Şekil 4.17: 25<sup>0</sup>C'de yüzde boya giderim değerleri.

30<sup>0</sup>C'ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 72, Violet 1 için % 68, Black 8 için % 76 ve Orange 13 için % 71 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.18).



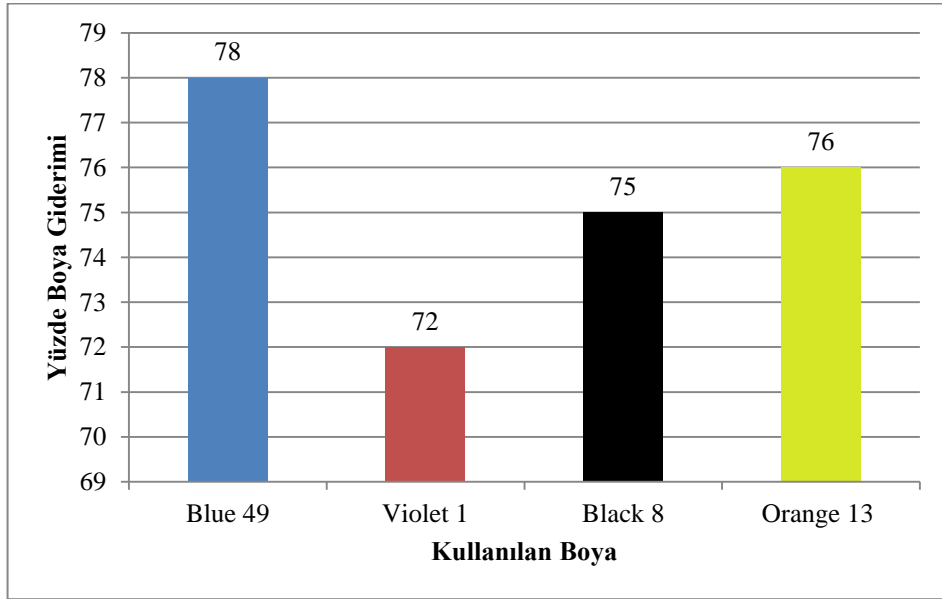
Şekil 4.18: 30<sup>0</sup>C'de yüzde boya giderim değerleri.

35<sup>0</sup>C'ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 70, Violet 1 için % 73, Black 8 için % 71 ve Orange 13 için % 78 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19: 35<sup>0</sup>C'de yüzde boya giderim değerleri.

40<sup>0</sup>C'ye ayarlanan ortamda gerçekleştirilen giderim çalışmasında Blue 49 için % 78, Violet 1 için % 72, Black 8 için % 75 ve Orange 13 için % 76 oranında boya giderim değerleri tespit edilmiştir (Şekil 4.20).

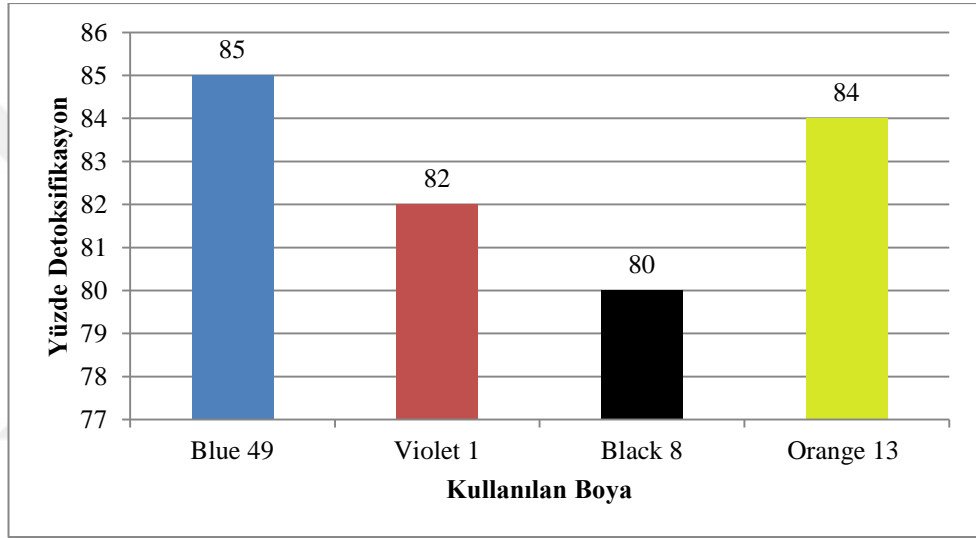


Şekil 4.20: 40<sup>0</sup>C'de yüzde boya giderim değerleri.

Sıcaklık optimizasyonu çalışmaları sonucunda sadece 10, 15 ve 20 °C gibi düşük sıcaklık değerlerinde düşük giderim elde edilmiş; 25, 30, 35 ve 40 °C değerlerinde ise birbirlerine yakın giderim değerleri elde edilmiştir.

#### 4.2.4 Toksikite çalışması

Stok boyalar ve arıtılmış örneklerin ayrı ayrı karşılaştırılması ile gerçekleştirilen toksisite çalışmaları sonucunda yapılan çalışma sonucunda Blue 49 için % 85, Violet 1 için % 82, Black 8 için % 80 ve Orange 13 için % 84 oranında arıtılmış örneklerin detoksifiye edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.21: Yüzde detoksifikasyon değerleri.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sunulan tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- a) *Bombyx mori* ipek kozalarından serisin uzaklaştırılarak saf ipek fibroinleri elde edildi.
- b) TFA çözücüsünde %15 olarak çözünen İpek fibroinleri elektrospin yöntemiyle nanofibriler forma getirildi.
- c) SEM görüntülerinde fiber çapları 35-500 nm arasında değişen nanofiberler görüldü.
- d) Optimum boya konsantrasyonu 10 ppm olarak belirlendi.
- e) Optimum pH konsantrasyonu 2 ve 3 gibi düşük pH değerlerinde düşük giderim elde edilmiş; 4, 5, 6, 7 ve 8 pH değerlerinde ise birbirlerine yakın giderim değerleri elde edildi.
- f) Sıcaklık optimizasyonu çalışmaları sonucunda sadece 10, 15 ve 20 gibi düşük sıcaklık değerlerinde düşük giderim elde edilmiş; 25, 30, 35 ve 40 °C değerlerinde ise birbirlerine yakın giderim değerleri elde edildi.
- g) Uygulanan yöntem ile arıtılmış örneklerin toksisite değerlerinde % 80- 85 arası iyileşme elde edildi.

Kolay kullanılabilir olmaları, sentetik üretim maliyetinin düşük olması, kalıcı olmaları ve çeşitli renk seçeneklerine sahip olmalarıyla sentetik boyarmaddeler giderek doğal boyaların yerini almaya başlamıştır. Bununla birlikte tekstil, matbaa, plastik, kozmetik ve yiyecek gibi pek çok sektörde kullanımları artmaktadır (Aksu, 2004). Burada sözü edilen endüstrilerden elde edilen ürünlerin çeşitliliği ve yaygın kullanımları göz önünde bulundurulsa da üretim süreçlerinde oluşan atıkların genellikle renkli olmaları ve istenilmeyen bileşikler içermeleri nedeni ile çevresel kirleticiler olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Renkli boyarmaddeler alıcı ortamın içine ışığın girmesini engelleyerek fotik zonun azalmasında ya da tamamen kaybolmasına neden olarak fotosentetik aktiviteye engel olmaktadır (Robinson vd., 2001). Ayrıca, özellikle reaktif boyarmaddeler yapılarındaki aromatik aminler dolayısıyla canlılara karşı toksik, mutajen, kanserojen ve alerjen etki gösterebilmektedir (Radha, vd. 2008).

Tüm bu istenilmeyen etkilerin yanı sıra alıcı ortamların rekreasyonel kullanımlarını olumsuz etkilemesi açısından da tekstil atık sularının alıcı ortamlarda bulunması istenilmemektedir. Son birkaç yıldır boyar maddelerin alıcı ortamlardan uzaklaştırılmalarıyla hatta alıcı ortama atılmadan renk giderimi yapılarak arıtılmaları üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Reaktif boyarmaddeler azo boyalar temel alınarak kromofor bölgeleri vinil sülfat gibi farklı reaktif gruplarla bağlanmıştır. Bu nedenle diğer boyarmaddelerden farklıdır ve elyafa kovalent bağlarla bağlanırlar ve tekstil endüstrisinde en sık kullanılan boyar maddelerdir (Clarke ve Anliker, 1980; Sumathi ve Manju, 2000). Uzaklaştırılması çok zor olan bu boyar maddeler kimyasal koagülasyon/flokülasyon, ozonlama oksidasyon, adsorpsiyon gibi teknikler uygulanarak giderilmeye çalışılmaktadır. Aktif karbon da boyar madde gideriminde kullanılan etkili bir biyosorbent olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (El- Geundi, 1991; Choy vd. 1999; Al-Degs vd. 2000). Bu durum araştırmacıları küspe, turba kömürü, kitosan, pirinç kabuğu, ağaç, okaliptüs kabukları ve toprak gibi etkili ve ucuz alternatif materyaller bulmaya yöneltmiştir (Juang vd. 1997; Ramakrishna and Viraraghavan, 1997; Morais, vd. 1999).

Tez kapsamında gerçekleştirilen pH optimizasyonu çalışmalarında pH 7 olarak belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında pH'ın biyosorpsiyon kapasitesi için çok önemli olduğu belirtilmiş ve mikroorganizmalar ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında düşük pH değerlerinin; polimerler ile yapılan çalışmalarda nötr pH değerlerinin kullanıldığı tespit edilmiştir (Viraraghavan, 2001; Khattri, 2000, Gregorio, 2005).

Tez kapsamında gerçekleştirilen sıcaklık optimizasyonu çalışmalarında 10-20 derece arasında düşük giderim verimi elde edilirken 25-35 derece arasında daha yüksek giderim değerleri elde edilmiştir. Polimerik materyaller ile yapılan benzer çalışmalarda da 25-30 °C arasında yüksek giderim değerleri elde edildiği rapor edilmiştir (Bhattacharya, 2003).

Sıcaklık değeri 45 °C'ye kadar arttırıldığı durumlarda da biyosorpsiyon veriminde önemli bir değişim görülmemiştir. Bu durum, tekstil endüstrilerinin çıkış suları içinde geliştirilen renk giderim uygulamasının kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

Arıtılmış örnekler ile stok boya solüsyonlarının karşılaştırıldığı toksisite testinde ise % 85 gibi yüksek detoksifikasyon değerleri elde edilmiştir. Toksisitedeki bu değişim bize biyosorbent ile muamele edilmiş boyarmaddelerin önemli ölçüde toksisitesinin azaldığını göstermiştir.

Marmagne ve Coste, (1996) yılında 12 farklı boya ile yapılan membran filtrasyon çalışmasında mikro filtrasyon teknikleri ile % 20 ile 30 civarında giderim elde edebildiklerini fakat nanofiltrasyon teknikleri ile bu oranın % 90'lı rakamlara çıkartılabileceğini belirtmişlerdir.

Boyar madde gideriminde çeşitli polimerlerin kullanılması ile ilgili çok fazla çalışma bulunmaktadır. Fakat nanoteknolojik bir yöntem olan elektrospin tekniği ile üretilmiş membranların kullanıldığı çalışma sayısı literatürde yok denecek kadar azdır. Elektrospin yönteminin basit ve ucuz bir teknik olması ve istenilen her türlü polimeri saf ya da karışım halinde farklı membran sistemlerine dönüştürme kapasitesine sahip olması nedeni ile bu alanda daha fazla çalışma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Nanofiber dokuya sahip bu materyallerin üretimi ile yüzey alanı daha da genişlediğinden arıtım teknolojisinde bu materyallerin kullanım potansiyeli bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

Yapılan tez kapsamında önerilen teknik ile hem daha yüksek başarı elde edilmiş hem de malzeme nano dokuya sahip bir filtre olarak sentezlendiğinden büyük ölçekli endüstriyel arıtım sistemlerinde kullanılma ihtimali olan yeni bir ürün ortaya çıkarılmıştır. Ortaya çıkarılan bu model bilimsel bilgi birikimine önemli bir katkı sağlayacak nitelikte etkileyici bir tasarıma ve maliyet avantajlarına sahip olması ve boya gideriminde nanoteknolojinin kullanılmasıyla gelecekte yapılacak nanoteknoloji temelli çalışmaların önünün açılması hedeflenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abdolmohammad-Zadeh, H., Ghorbani, E. ve Talleb, Z., 2013. Zinc–aluminum layered double hydroxide as a nano-sorbent for removal of Reactive Yellow 84 dye from textile wastewater effluents, *J. Iran. Chemical Society* 10,1. 1103-1112.
- Aksu, Z., 2004. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochem*, 40, 997-1026.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., ve Ahmad, M. N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research* 34, 927.
- Asenjo, N. G., Alvarez, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaria, R. ve Menendez, R., 2011. High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption industrial wastewater, *J. Hazard Mater.* 192, 1525.
- Baruah, S. ve Dutta, J., 2009. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Science And Technology Of Advanced Materials* 10, 013001.
- Bekbölet, M. ve Özkösemen, G., 1996. A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid, *Water Science Technology* 33, 189.
- Bhattacharyya, K. G. ve Sarma, A., 2003. Adsorption characteristics of the dye, Brilliant green, on Neem leaf powder, *Dyes Pigments.* 57, 211–222.
- Choy, K.K.H., McKay, G., ve Porter, J.F. 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, *Resources, Conservation And Recycling* 27, 57–71.
- Clarke, E.A., ve Anliker, R., 1980. Organic dyes and pigments. *Handbook of environmental chemistry*, Springer, Germany.
- Cloete, T. E., De Kwaadsteniet, M. ve Botes, M., 2010. Su arıtma uygulamalarındaki nanoteknoloji, Caister Academic Press, Poole, U.K.
- Drewes, J. E., Bellona, C. L. ve Xu, P., 2008. Geri dönüşümsüz su işlemden geçirmek için nanofiltrasyon ve reverse osmosis'in karşılaştırılması, IWA publishing (International water assoc), London.
- Eggs, B. R., Palmer, F. L. ve Byrne, J. A., 2007. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water, *Water Research.* 31, 1223.
- Einschlag, F. S. G., 2011. Atıksu değerlendirilmesi ve yönetimi, InTech, Rijeka, Hırvatistan.
- El-Geundi, M.S., 1991. Color Removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Research*, 25, 271–273.

- Endo, M., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kim, Y. A., Terrones, M. ve Dresselhaus, M.S., 2008. Buckypaper from coaxial nanotubes, *Nature* 433, 476.
- Fishman, C., 2011. Büyük susuzluk: Gizli yaşam ve suyun türbülanslı geleceği, Free Press, New York.
- Gregorio, C., 2005. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress In Polymer Science*, 30, 38-70.
- Güngörmedi, G., Şaşmaz S., Aytar P., Gedikli S., Ünal A., Çabuk A. ve Kolankaya N., 2009. *Trametes versicolor* biyokütlesi ile reaktif red 198 boyarmaddesinin biyosorpsiyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt:XXII, Sayı:2.
- Hagfeldt, A. ve Graetzel, M., 1995. Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chemical Reviews* 95, 49.
- Helmer, R. ve Hespanhol, I., 2002. Su kirliliği kontrolü: Su kalitesi yönetim ilkelerinin kullanımı rehberi, E & FN Spon, Londra.
- Hornyak, G. L., Dutta, J., Tibbals H. F. ve Rao, A. K., 2008. Nanoscience giriş, CRC, Press, Taylor & Francis Group, New York.
- Hu, H., Wang, Z., Pan, L. ve., 2010. Synthesis of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/silica core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water, *Journal Of Alloys And Compounds*. 492, 656.
- Huan, He Ji, Yong, Liu, Feng, Mo Lu, Qin, Wan Yu ve Lan, Xu, 2008. Electrospun nanofibres and their applications, smithers, ISBN: 978-1-84735-145 6,Shawbury.
- Jin, H. J., Fridrikh, S. V., Rutledge, G. C. ve Kaplan, D. L., 2002. Electrospinning bombyx mori silk with poly(ethylene oxide), *Biomacromolecules* 3,1233-1239.
- Juang, R.S., Tseng, R.L., Wu, F.C. ve Lee, S.H., 1997. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology*, 70, 391– 399.
- Justicia, I., Garcia, G., Battiston, G. A., Gerbasi, R., Ager, F., Guerra, M., Caixach, J., Pardo, J.A., Rivera, J. ve Figueras, A., 2005. Photocatalysis in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD, *Electrochim. Acta* 50, 4605.
- Khattri, S.D. ve Singh, M.K., 1999. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent, *Adsorption Science Technology*, 17, 269–282.
- Li, W. J., Laurencin, C. T., Cateson, E. F., Tuan, R. S. ve Ko, F. K., 2002. Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering, *J. Biomedical Research. A* 60, 613–621.

- Liu, X. D., Murayama, Y., Matsunaga, M., Nomizu, M. ve Nishi, N., 2005. Preparation and characterization of DNA hydrogel bead as selective adsorbent of dioxins, *Int. J. Biological Macromolecules*. 35, 193.
- Luan, Z. K., Li, Y. H., Zhao, Y. M., Hu, W. B., Ahmad, I., Zhu, Y. Q. ve Peng, X. J., 2007. Carbon nanotubes - the promising adsorbent in wastewater treatment, *Journal Of Physics: Conference Series* 61, 698.
- Marmagne, O. ve Coste, C., 1996. Color removal from textile plant effluents, *American Dyestuff Reporter*.
- McNaught, A. D. ve Wilkinson, A., 1997. IUPAC Gold book, Blackwell scientific Publications Oxford.
- Mills, A., Davies, R. H. ve Worsley, D., 1993. Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews* 22, 417.
- Morais, L.C., Freitas, O.M., Goncalves, E.P., Vasconcelos, L.T. ve Gonzalez Beca, C.G., 1999, Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, *Water Research* 33, 979–988.
- Nair, R. R., Wu, H. A., Jayaram, P. N., Grigorieva, I. V. ve Geim, A. K., 2012. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes, *Science* 335, 442.
- Parham, H., Bates, S., Xia, Y. ve Zhu, Y., 2013. A highly efficient and versatile carbon nanotube/ceramic composite filter, *Carbon*. 54, 215.
- Peng, X., Li, Y., Luan, Z., Di, Z., Wang, H., Tian, B. ve Jia, Z., 2003. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes, *The Journal Of Physical Chemistry Letters*. 376, 154.
- Pirkanniemi, K. ve Sillanpää, M., 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere* 48, 1047
- Radha, M. A., 2008. Atık sularında karbon aerogel ile ağır metal tutunması, Yüksek lisans tezi, Gazi üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ramakrishna, K.R. ve Viraraghavan, T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents, *Water Science Technology*, 36, 189–196.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Digg, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Singh, A. K., Pandey, R. P., Jasti, A. ve Shahi, V. K., 2012. Self-assembled silica nanocrystal based anti-biofouling nanofilter membranes, *RSC Adv.* 3, 458.

- Sponza, D., Işık, M. ve Atalay, H., 2000. Reaktif black 5 ve synozol red azo boyalarının anaerobik arıtılabilirliği, pp.19-34, I.T.Ü. 7. Endüstriyel kirlenme kontrolü sempozyumu, İstanbul.
- Sumathi, S., ve Manju, B.S., 2000. Uptake of reactive textile dyes by *Aspergillus foetidus*, *Enzyme Microbiology Technology* 27, 347–352.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L. ve Stensel, H. D., 2003. Atıksu mühendisliği: tedavi ve yeniden kullanım, McGraw-Hill Eğitim, Whitby, Kanada.
- Templeton, M. R. ve Butler, M. D., 2011. Atıksu arıtmaya giriş, Bookboon, Londra.
- Verliefde, A.R.D, Cornelissen, E. R, Heijman, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C., Amy, G. L., Van der Bruggen, B. ve Van Dijk, J. C., 2008. The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration *Journal Of Membrane Science* 322, 52.
- Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresource Techology*, 79, 251-262.
- Yantasee, W., Rutledge, R. D., Chouyyok, W., Sukwarotwat, V., Orr, G., Warner, C. L. ve Warner, M. G., G. E. 2010. Functionalized nanoporous silica for the removal of heavy metals from biological systems: adsorption and application, *ACS Appl Mater Interfaces*.
- Zhang, F., Zuo, B. Q. ve Bai, L., 2009. Study on the structure of SF fiber mats electrospun with HFIP and FA and cells behavior, *The Journal Of Materials Science* 44, 5682–5687.
- Zhang, Z. L., Hong, H. S., Zhou, J. L., Huang, J. Ve Yu, G., 2003. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from minjiang river estuary, southeast china, *Chemosphere* 52, 1423.
- Zhong, L. S., Hu, J. S., Liang, H. P., Cao, A. M., Song, W. G. ve Wan, L. J., 2006. Self-assembled 3D flowerlike ironoxide nanostructures and their application in water treatment, *Advanced Materials*, 18, 2426.
- Zoski, C. G., 2007. *Elektrokimya el kitabı*, Elsevier, Amsterdam.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** : ŞEMSİ ZENGİN KARACA

**Doğum Tarihi ve Yeri** : 15.05.1989

**E-posta adresi** : [semsi.zngn@hotmail.com](mailto:semsi.zngn@hotmail.com)

### EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

**Lisans** : AKSARAY ÜNİVERSİTESİ, FEN EDEBİYAT  
FAKÜLTESİ, BİYOLOJİ BÖLÜMÜ, 2012

**Yüksek Lisans** : AKSARAY ÜNİVERSİTESİ, FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ, BİYOLOJİ ANABİLİM DALI, 2017