

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEKSTİL NANO PARTİKÜLLERİNİN BİYOLOJİK ARITMA  
SİSTEMİNDE DAVRANIŞI VE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Rahman ÇALHAN**

**Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği**

**Programı : Tezli Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fehiman ÇİNER**

**OCAK 2012**

## YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091201005 nolu öğrencisi Rahman ÇALHAN tarafından hazırlanan “TEKSTİL NANO PARTİKÜLLERİNİN BİYOLOJİK ARITMA SİSTEMİNDE DAVRANIŞI VE ETKİLERİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fehiman ÇİNER (PAÜ)

(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin SELÇUK (İÜ)

(Üye)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hidayet ARGUN (PAÜ)

(Üye)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
2.9.2021 tarih ve .../24... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

: 

Öğrenci Adı Soyadı : Rahman ÇALHAN

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin başlangıcından bitimine kadar, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana katkıda bulunan danışman hocam Doç. Dr. Fehiman ÇİNER'e;

Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, her türlü desteklerini ve yardımlarını benden esirgemeyen Tufan TOPAL, Yasemin CEYHAN ve Derya AKTAŞ'a;

Bugünlere gelmemde maddi-manevi hiçbir desteği esirgemeyen Elvan DAĞLI, ağabeyim Halilibrahim ÇALHAN, babam Şerafettin ÇALHAN ve annem Türkan ÇALHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 108M211 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

OCAK 2012

Rahman ÇALHAN

Araştırma Görevlisi

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET .....</b>	<b>XV</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>XVI</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Nanoteknoloji.....	3
2.2. Nanoyapılı Malzemeler .....	5
2.2.1.Nano partiküller .....	6
2.2.2.Nanoteller ve tüpler .....	7
2.2.3.Nanotabakalar .....	7
2.2.4.Nano gözenekler .....	7
2.3. Nanoteknolojinin Gelecekteki Kullanım Alanları .....	8
2.3.1.Güç/Enerji .....	8
2.3.2.Sağlık/Medikal.....	8
2.3.3.Mühendislik.....	9
2.3.4.Tüketim ürünleri .....	9
2.3.5.Çevre.....	10
2.3.6.Elektronik .....	10
2.4. Titanyum Dioksit ve Kullanım Alanları.....	10
2.5. Çevre Kirliliğinin Önlenmesinde Nanoteknolojinin Kullanımı .....	13
2.5.1.Hava kirliliği .....	13
2.5.2.İçme suyu arıtımı .....	13
2.5.3.Toprak ve yeraltı suyu iyileştirilmesi .....	15
2.6. Nanoatıklar ve Çevresel Etkileri.....	17
2.6.1.Nano partiküllerin alıcı ortamlardaki davranışları.....	20
2.7. Nano Partikül Toksisitesi .....	22
2.8. Toksosite Testleri.....	24
2.9. Toksitenin Respirometrik Yöntem İle Belirlenmesi .....	25
2.9.1.Respirometre .....	26
2.10. Respirometrelerin Kullanım Alanları .....	27
2.11. Respirometrik Yöntem İle Yapılmış Çalışmalar .....	28
<b>3. MATERYAL METOD .....</b>	<b>31</b>
3.1. Aktif Çamur Kültürü ve Reaktör İşletimi .....	32
3.2. Deneysel Yöntem.....	32
3.3. Metoda Göre Deneyin Yapılışı .....	33
3.4. Analitik Yöntemler .....	35
3.5. Deneysel Çalışmada Kullanılan Soller ve Hazırlanışları .....	36
3.5.1.1. yöntem .....	36
3.5.2.2. yöntem .....	36
3.5.3.3. yöntem .....	36
3.5.4.4. yöntem .....	36

3.6. Deneysel sonuçlarının değerlendirilmesi .....	37
3.6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif çamurun duyarlılığının belirlenmesi .....	38
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
4.1. İnhibisyon deneyi sonuçlarının değerlendirilmesi .....	50
4.2. OTH profiline inhibisyonun etkisinin belirlenmesi .....	65
4.3. KOİ ve Ti konsantrasyonu değişiminin belirlenmesi .....	67
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>71</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>73</b>

## KISALTMALAR

<b>DOE</b>	:	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
<b>NNI</b>	:	Ulusal Nanoteknoloji Adımı
<b>IP</b>	:	İyonik Potansiyel
<b>AKM</b>	:	Askıda katı madde
<b>EA</b>	:	Elektron İlgisi
<b>OECD</b>	:	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
<b>KOİ</b>	:	Kimyasal oksijen ihtiyacı
<b>MLSS</b>	:	Askıda katı madde
<b>OTH</b>	:	Oksijen tüketim hızı
<b>DTA</b>	:	Direk toksisite değerlendirmesi
<b>OSB</b>	:	Organize sanayi bölgesi
<b>PAS</b>	:	Süt endüstrisi
<b>NP</b>	:	Nano partikül
<b>ISO</b>	:	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
<b>OUR</b>	:	Oksijen Kullanım Hızı
<b>RQ</b>	:	Solunum Katsayısı
<b>IC</b>	:	İnorganik Karbon
<b>NP</b>	:	Nano partikül
<b>CTR</b>	:	Karbondiyoksit Transfer Hızı
<b>OTR</b>	:	Oksijen Transfer Hızı
<b>CPR</b>	:	Karbondiyoksit Üretim Hızı
<b>HPR</b>	:	Hidrojen İyonu Üretim Hızı
<b>NTR</b>	:	Azot Transfer Hızı

## TABLO LİSTESİ

### Tablolar

<b>2.1:</b> Titanyum dioksitin genel özellikleri.....	11
<b>3.1:</b> Yapay ortam çözeltisi .....	33
<b>3.2:</b> ISO 8192/2007 standardına göre deney düzeneklerinin hazırlanışı .....	34
<b>3.3:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında hesaplanan inhibisyon yüzdesi....	39
<b>3.4:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında hesaplanan inhibisyon yüzdesi..	41
<b>4.1:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (1. yöntem solü) .....	50
<b>4.2:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (1. yöntem solü) .....	51
<b>4.3:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (2. yöntem solü) .....	52
<b>4.4:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (2. yöntem solü) .....	53
<b>4.5:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (3. yöntem solü) .....	54
<b>4.6:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (3. yöntem solü) .....	55
<b>4.7:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (4. yöntem solü) .....	56
<b>4.8:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (4. yöntem solü) .....	57
<b>4.9:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP).....	58
<b>4.10:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP).....	59
<b>4.11:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (Gümüş katkılı 4. yöntem solü) .....	60
<b>4.12:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (Gümüş katkılı 4. yöntem solü) .....	61
<b>4.13:</b> 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (Bakır katkılı 4. yöntem solü) .....	62
<b>4.14:</b> 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC <sub>50</sub> değerleri (Bakır katkılı 4. yöntem solü) .....	63



<b>4.15:</b>	4. yöntem solünün zamana karşı Ti konsantrasyonu ve KOİ değişimi .....	68
<b>4.16:</b>	Deneysel çalışmada kullanılan solların zamana karşı KOİ değişimleri .....	69
<b>4.17:</b>	Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP'ün zamana karşı Ti konsantrasyonu ve KOİ değişimi .	70

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekiller

2.1: Nano boyutlu malzemeler .....	4
2.2: Nanoyapılı malzemelerin sınıflandırılması .....	6
2.3: Yeraltı suyu iyileştirmesinde sıfır değerlikli demirin uygulandığı 3 farklı uygulama .....	16
2.4: Nano partiküllerin aktif çamur ortamındaki davranışları .....	21
2.5: Nano partiküllerin bakteriler üzerindeki olası etkileri .....	23
3.1: Çalışmaların yürütüldüğü deneysel düzeneğin şematik gösterimi .....	35
3.2: Diyaliz membran ile solların pH ayarlaması .....	37
3.3: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen oksijen tüketim hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	39
3.4: 30 dakikalık havalandırma için elde edilen log C- % I grafiği .....	40
3.5: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen oksijen tüketim hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	40
3.6: 180 dakikalık havalandırma için elde edilen log C- % I grafiği .....	41
4.1: 1. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	42
4.2: 1. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	43
4.3: 2. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	43
4.4: 2. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	44
4.5: 3. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	44
4.6: 3. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	45
4.7: 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	45
4.8: 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	46
4.9: Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	47
4.10: Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	47

<b>4.11:</b> Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	48
<b>4.12:</b> Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	48
<b>4.13:</b> Bakır katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	49
<b>4.14:</b> Bakır katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi .....	49
<b>4.15:</b> 1. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	50
<b>4.16:</b> 1. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	51
<b>4.17:</b> 2. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	52
<b>4.18:</b> 2. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	53
<b>4.19:</b> 3. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	54
<b>4.20:</b> 3. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	55
<b>4.21:</b> 4. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	56
<b>4.22:</b> 4. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	57
<b>4.23:</b> Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	58
<b>4.24:</b> Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	59
<b>4.25:</b> Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	60
<b>4.26:</b> Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	61
<b>4.27:</b> Bakır katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	62
<b>4.28:</b> Bakır katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi .....	63
<b>4.29:</b> 4. yöntem solünün inhibisyon etkisinin OECD yapay ortam stok çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi .....	65
<b>4.30:</b> 2. yöntem solünün inhibisyon etkisinin OECD yapay ortam stok çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi .....	66
<b>4.31:</b> Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP'ün inhibisyon etkisinin OECD yapay ortam stok çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi .....	66

<b>4.32:</b> Degussa P25 TiO <sub>2</sub> NP'ün inhibisyon etkisinin tekstil atıksuyu ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi.....	67
<b>4.33:</b> 4. yöntem solü ve OECD yapay ortam çözeltisinin KOİ değişimi.....	68

## ÖZET

### TEKSTİL NANO PARTİKÜLLERİNİN BİYOLOJİK ARITMA SİSTEMİNDE DAVRANIŞI VE ETKİLERİ

Nanoteknoloji gıda, tekstil, ilaç-kozmetik, kimya, malzeme, bilişim, otomobil ve metal endüstrileri gibi birçok sektörde her geçen yıl daha fazla uygulama sahası bulmakta ve artık insan hayatının vazgeçilmezi olmaktadır. Birçok uygulama alanının yanısıra çeşitli çevre projelerinde de nanoteknoloji son yıllarda hızla yaygınlaşmaktadır. Su, hava ve toprak kirliliğinin giderilmesini sağlayan alternatif arıtma teknikleri ve üretim kaynaklı çevre kirliliğinin azaltılması ve daha az atık üretimi sağlayan daha az hammadde ile üretim yapılan nanoteknolojiler/nanocihazlar, nanoteknolojinin çevre sektöründeki başlıca uygulamalarıdır. Ancak, çevresel uygulamalarında birçok avantajları olmasına rağmen nanoteknoloji ciddi çevre sorunlarına sebep olabilir.

Bu çalışmada tekstil sektöründe, kumaşlara özellik kazandırmak amacıyla kullanılan nano partikül içeren solların, biyolojik arıtım üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla dört farklı yöntemle hazırlanan sollar, evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur ile respirometrik deneylerde kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nano partiküller, nanoteknoloji, biyolojik arıtım, tekstil atıksuyu, inhibisyon, respirometre

## SUMMARY

### EFFECTS AND BEHAVIORS OF TEXTILE NANOPARTICLES IN BIOLOGICAL TREATMENT SYSTEMS

There are lots of applications of nanotechnology in different sectors like food, textile, medicine-cosmetics, chemistry, materials, automotive, IT and metal industries and becomes very indispensable for human life. In addition to these applications, in the recent years, it has been very common in environmental projects. Nanotechnologies/Nano-devices which remove water, air and soil pollution as an alternative treatment method, and products which cause less waste and pollution and need fewer raw materials during manufacturing are main applications of nanotechnology in environmental sector. Although it has got many advantages in environmental applications, nanotechnology may cause some environmental problems, too.

In this study, the effects of solutions which contains nanoparticles and which are used to gain some features to fabrics in textile sector are investigated. In this scope, solutions which prepared in four methods, and activated sludge from domestic waste water treatment plant are used in respirometric experiments.

**Keywords:** Nanoparticles, nanotechnology, biological treatment, textile wastewater, inhibition, respirometer.

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji, endüstrileşme ve nüfus artışı dünyanın doğal dengesini sürekli bozarak, çevre kirliliğinin önemli boyutlarda artmasına neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin en büyük nedenlerinden biri ülkelerin gelişmelerine dayalı kalkınmanın temel unsurlarını oluşturan tarım, sanayi, ulaşım, turizm ve enerji sektörleridir. Ancak bu sektörlerde kalkınma sağlanırken, yapılacak yatırımların mutlaka çevre ile uyumlu olması ve çevrenin korunması gereklidir (Çınar, 2000).

Suların kirlenme sorunu, hiç şüphesiz çağdaş medeniyetin doğal ortamı bozmasının en fazla endişe verici sorunlarından birini oluşturmaktadır. Eğer insan faaliyeti kısa ve uzun vadede, kirlilik etkenlerinin tamamını engelleyemezse, yakın bir zamanda kara ve okyanus sularının kirliliği çağdaş bir sorun olarak karşımıza çıkacaktır. Su krizi zaten dünyanın en önemli sorunlarından biridir. Su azlığı sanayileşmiş ve kurak iklime sahip olan üçüncü dünya ülkelerini ve buralardaki tarım ürünlerini oldukça etkilemektedir (Akman ve diğerleri, 2000).

Gün geçtikçe gelişen ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeryüzünü kirleten, kirleciler de değişiklik göstermektedir. Günümüzde en popüler teknolojilerden birisi de nano boyutlu ürünlerin ve malzemelerin üretilmesine olanak sağlayan nanoteknolojidir. Nano ölçekli malzemeler elektronik, biyomedikal, ilaç, kozmetik, tekstil, enerji, çevre ve katalitik malzeme uygulamaları gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu teknolojinin potansiyeli nedeniyle nanoteknoloji araştırma ve geliştirme yatırımlarında dünya çapında bir artış olmuştur (Guzman ve diğerleri, 2006).

Her ürünün üretimi ve kullanımı sonucunda az da olsa kirlilik ortaya çıkmaktadır. Nanoteknolojik ürünlerin de hem üretimi hem de kullanımı sonucunda, ortaya nano boyutlu kirleticiler çıkmaktadır. Ortaya çıkan nanokirleticiler çevreye oldukça ciddi çevre sorunlarına neden olabilmektedirler. Bu çevresel sorunların önlenmesi için öncelikli olarak nanokirleticilerin çevredeki durumu ve davranışları belirlenmelidir.

Bu çalışmada, tekstil sektöründe kumaşlara çeşitli özellikleri kazandırmak amacıyla kullanılan nano partiküllerin, çevreye olan etkilerini belirlemek amacıyla aktif çamur ortamında, respirometrik yöntem kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür.



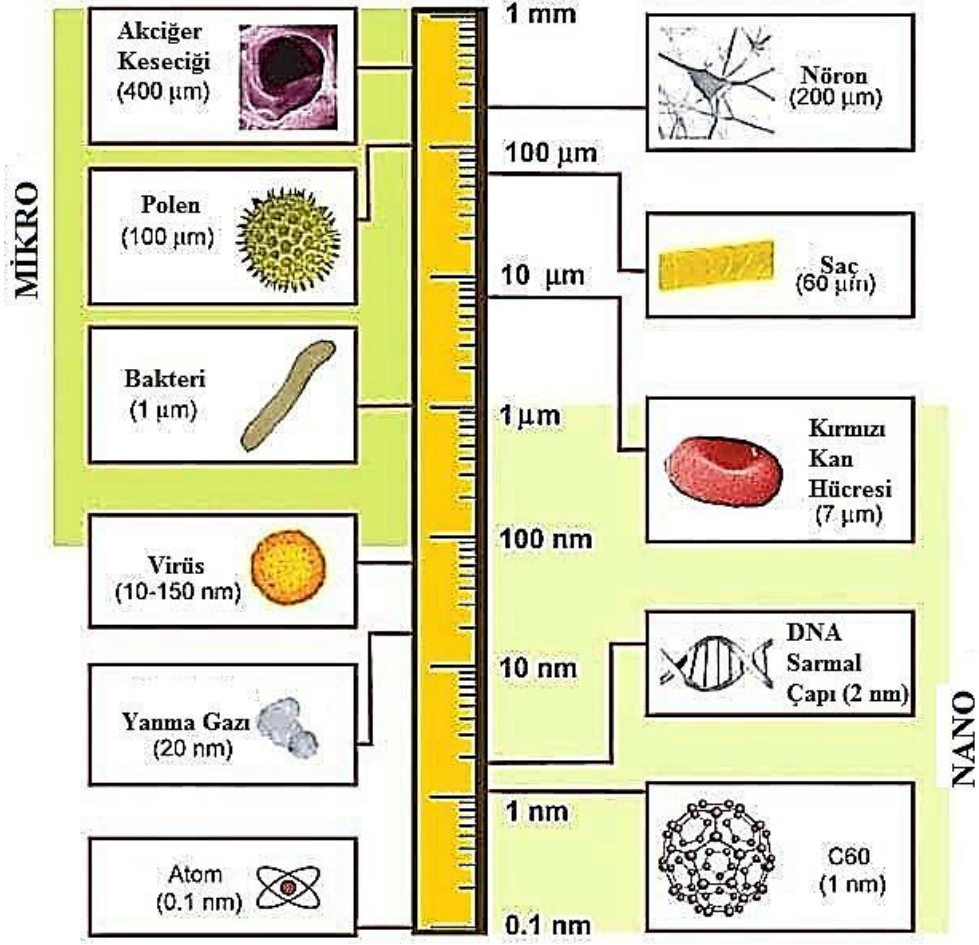
## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Nanoteknoloji

“Nano” kelime olarak Yunanca kökenli bir kelimedir ve “cüce” anlamına gelmektedir. Ölçü olarak 1 metre, 1.000.000.000 nanometreye denk gelmektedir. Bir nanometre yaklaşık olarak orta boyuttaki bir molekülün, örneğin 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır (Sharifzadeh, 2006).

Nanoteknoloji veya nanobilim, nanometre ölçeğindeki maddelerin özelliklerini ve davranışlarını inceleyen bilimdir. Nano boyuttaki parçacıklar farklı ve değişik özellikler göstermektedirler. Bu da nano boyuttaki parçacıkları daha önemli hale getirmektedir. Örneğin sarı renkte olan altın, nano boyutlarda (100 nm altında) kırmızı ve mavi renkte görünmekte, yine normal boyutta asal olan altın nano boyutta katalitik özellikler göstermektedir. Madde 100 nm altında aniden çok mukavemetli olmaktadır. Nano boyutlarda malzemenin ağırlığı, manyetik kuvvetlerin yanında ihmal edilebilecek düzeydedir. Bazı malzemeler daha iyi ısı iletkeni olmakta, bazıları farklı manyetik, elektrik ve optik özellikler göstermektedir. Bazıları ışığı daha iyi yansıtıyor veya boyutları değişikçe ışığın rengi değişiyor, bazılarının reaktivesi artıyor, normal olarak ışık geçirmeyen malzemeler saydam oluyor (bakır), yanıcı olmayan maddeler yanıcı oluyor (alüminyum). Bu değişikliklerin çoğu kuantum fiziğinin esrarengiz dünyasından kaynaklanmaktadır (Kayır ve Baççıl, 2010).

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE), nanobilimi şöyle tanımlamaktadır: Hem küçük moleküler olan, hem de tüm boyutlarıyla makroskopik olan sistemlerinkinden çok farklı (genellikle yararlanılabilecek sıra dışı ve beklenmeyen yönlerde) dinamik özelliklere neden olan nanoskopik (1– 100 nm) uzamsal boyutların en az birine sahip olan sistemlerin yapılarını, dinamiklerini ve özelliklerini inceleyen bilimdir (DOE, 2002, Sharifzadeh, 2006). Şekil 2.1’ de nano boyutlu malzemeler ve ölçükleri verilmektedir.



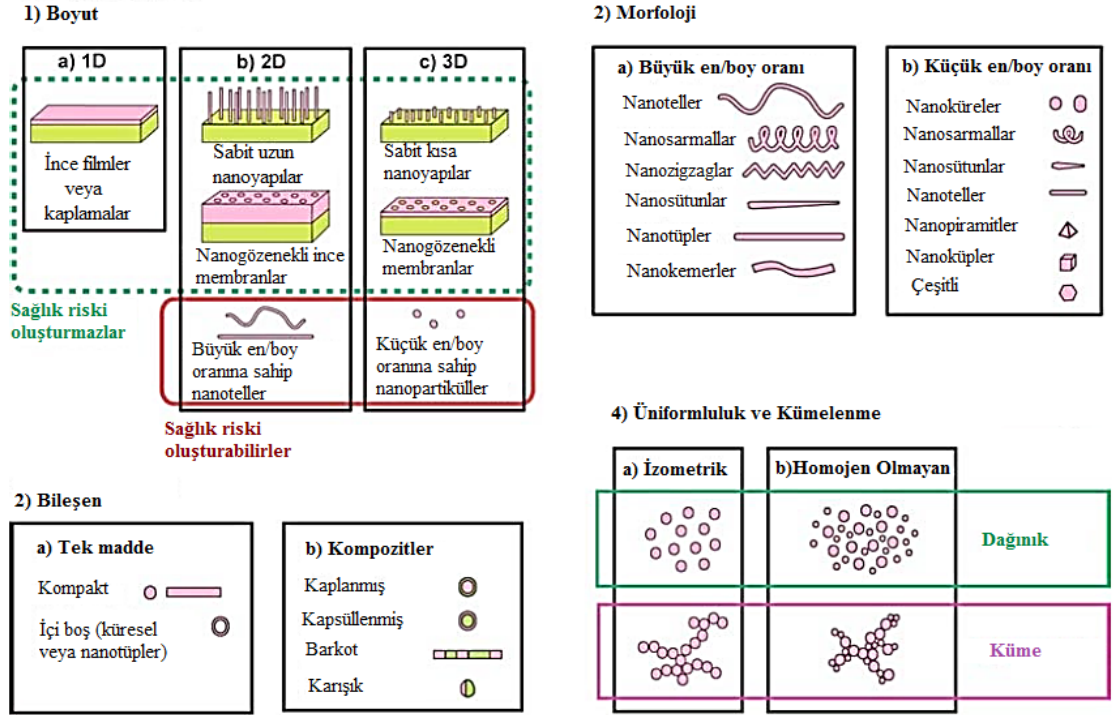
Şekil 2.1: Nano boyutlu malzemeler (Buzea ve diğerleri, 2007)

Nanoteknolojinin en fazla başvurulan ve nano-boyut paradigmasını da dâhil eden tanımı, Amerika Birleşik Devletleri “Ulusal Nanoteknoloji Adımı” (NNI) tarafından sağlanmıştır. NNI, nanoteknolojiyi şöyle tanımlamaktadır: Nanoteknoloji, aşağı yukarı 1 – 100 nanometre aralığında olan boyutlardaki maddenin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz fenomenler, yepyeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nano-boyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi kapsayan nanoteknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniğini, ölçümünü, modellemesini ve manipülasyonunu içermektedir. Nano-boyutta, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, tek tek atomların ve moleküllerin ya da kütsel haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak ve yararlı bir yönde farklı olmaktadır. Nanoteknoloji alanında araştırma - geliştirme, bu yeni özelliklere sahip olan gelişmiş malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin anlaşılması ve yaratılmasına yönelmiştir (NNI, 2004, Sharifzadeh, 2006).

## 2.2. Nanoyapılı Malzemeler

Nanoyapılı maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (optik absorpsiyon, floresan, erime noktası, katalitik aktivite, manyetizm, elektrik ve ısı iletimi gibi) genellikle aynı maddelerin büyük boyuttaki durumlarına göre farklılık gösterir. Nanoboyuttaki maddeler boyutlarına göre nano partiküller (nano ölçekte 3 boyutlu), nanoteller/tüpler (nano ölçekte 2 boyutlu) ve nanotabakalar (nano ölçekte 1 boyutlu) veya nano boşluklu maddeler olarak sınıflandırılabilirler (Luther, 2004). Şekil 2.2' de nano yapıları malzemelerin sınıflandırılması verilmiştir.

- **1 boyutlu nanomateryaller:** Nanometre ölçeğindeki tek boyutlu materyaller genellikle ince filmler veya yüzey kaplamalarıdır ve bilgisayar çip devrelerinde ve gözlüklerde antireflektör olarak kullanılırlar (Seshan, 2002).
- **2 boyutlu nanomateryaller:** İki boyutlu nanomateryaller, nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadır. Havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır (Buzea ve diğerleri, 2007).
- **3 boyutlu nanomateryaller:** Üç boyutlu yapıdaki nano materyaller (nanosluka ve nanoalümina gibi) yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. (Robbie ve diğerleri 2007).



Şekil 2.2: Nanoyapılı malzemelerin sınıflandırılması (Buzea ve diğeri, 2007)

### 2.2.1. Nano partiküller

Nano partiküller onlarca veya yüzlerce atom veya molekülün meydana getirdiği ve çok değişik boyut ve morfolojide (şekilsizlik, kristallik, küresellik, iğneli yapı vb.) olabilmektedir. Bazı nano partiküller kuru toz veya sıvı çözeltiler halinde piyasada ticari olarak bulunmaktadır. Ticari nano partiküller, sıvı ortamda veya akışkan formundaki organik ile nano partiküller birleştirilerek süspansiyon veya macun kıvamında oluşturulmaktadır. Partiküllerden üniform ve kararlı bir çözelti oluşturmak için kimyasal katkıları (sülfaktanlar, çözücüler) eklenmesi gerekebilir. Daha ileri işleme aşamaları ile nano yapıları tozlar ve çözeltiler ham partikül maddelerin nano partikül yapısını koruyan veya korumayan kaplamalar, bileşikler veya aygıtlar üretilebilir. Günümüzde ticari olarak kullanılan en önemli nano partikül maddeler titanyumdioksit ( $TiO_2$ ), alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ), demir oksit ( $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ) gibi metal oksitlerdir. Ancak karbon siyahı ve fullerenler gibi karbon nano partikülleri, kadmiyum tellurid ( $CdTe$ ) ve galyum arsenit ( $GaAs$ ) gibi yarı iletken bileşikler ve metal nano partiküller (özellikle  $Ag$ ,  $Au$  gibi değerli metaller) de önemli uygulama alanları bulmaktadır (Luther, 2004).

Ayrıca makro moleküler kimyada molekül boyutu birkaç on nanometre olan moleküller de nanoteknoloji olarak adlandırılmaktadır. Tıpta ilaç taşıyıcı olarak kullanılabilenler olan fullerenler ve dendrimerler gibi bazı özel bileşikler de nanoteknoloji aralığında bulunmaktadır (Luther, 2004).

### **2.2.2. Nanoteller ve tüpler**

Nanoteller, nanotüpler veya nanoçubuklar gibi lineer nanoyapılar birtakım üretim teknikleri kullanılarak metaller, yarı iletkenler veya karbonlar gibi farklı maddelerden üretilirler. En çok gelecek vadeden lineer nanoyapılar olan karbon nanotüpler birkaç farklı modifikasyona (örn. tek veya çok duvarlı, doldurulmuş veya yüzey modifikasyonuna uğratılmış) uğratılabilirler. Karbon nanotüplerin, nanoelektronik uygulamalarda (mantık, veri depolama veya elektrik iletimi, düz panel ekranlar için olabildiğince soğuk elektron kaynakları ve mikrodalga amplifikatörler) ve ayrıca özel özellikleri ile malzemeler için nanobileşik dolgu malzemesi olarak geniş ölçüde yer uygulamalarda yer alması beklenmektedir. Ayrıca karbon nano tüpler, KBB yöntemleriyle tonlarca üretilirler ve böylece, yakın gelecekte makul fiyatlarda kullanılmaya uygun hale gelebilirler (Luther, 2004).

### **2.2.3. Nanotabakalar**

Nanotabakalar, nanoteknoloji alanındaki en önemli başlıklarda birisidir. Yüzeylerin ve tabakaların nanoboyut mühendisliği aracılığıyla yeni fiziksel özellikler ve fonksiyonellikler ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca nano yüzey ve tabakaların, nanoölçekte tasarlanması, genellikle farklı malzeme sınıfları (örneğin silikon tabanları üzerindeki bileşik yarıiletkenler) arasındaki ara yüzeyleri optimize etmek ve istenilen özel nitelikleri elde etmek için gereklidir (Luther, 2004).

### **2.2.4. Nano gözenekler**

Nanometre ölçeğinde belirlenen gözenek boyutlarına sahip maddeler ısı yalıtımı, kontrol edilebilir madde ayrımı gibi özel özellikleri ve kimya ve katalizörler için dolgu malzemesi olarak piyasaya sunulabildikleri için endüstriyel olarak geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Sol – jel kimyası ile üretilen, ultra hafif nano boşluklu yapıya sahip olan köpükler örnek olarak gösterilebilir. Bu nanomalzemeler için

katalizörler, ısı yalıtımı, elektrot malzemeler, çevresel filtreler ve membranlar gibi çok geniş bir kullanım potansiyeli olan uygulama alanı bulunmaktadır (Luther, 2004).

### **2.3. Nanoteknolojinin Gelecekteki Kullanım Alanları**

Kuşkusuz nanoteknolojinin gelecekteki kullanım alanlarını şimdiden sınıflandırmak oldukça zordur. Ancak aşağıdaki listede genel olarak potansiyel olarak en çok kullanılacak olan alanlar sınıflandırılmıştır (Willems ve Willenberg, 2005).

#### **2.3.1. Güç/Enerji**

- Boya duyarlı güneş hücreleri (TiO<sub>2</sub> kullanarak)
- Hidrojen depolama (Metal hidritleri kullanarak)
- Katı oksit yakıt hücreleri için gelişmiş anot ve katot materyalleri
- Termal kontrol yakıtları (Cu kullanarak)
- Çevresel katalizörler (Yanma verimliliğini artırmak için seryum dioksitin dizel yakıtlara katkı olarak kullanımı)
- Araçların katalitik konvertörleri
- Minyatür varistörler (ZnO dopingi)
- Yakıt hücresi katalizörleri (Platinyum proton değişim membranı hücrelerinde)
- Bipolar plakaları için yakıt pillerinde iletken polimerlerde
- Süper kapasitörler ve bataryalarda gelişmiş elektrotlar (Kapasite artışı ve hızlı şarj)
- Sudan hidrojen üretiminde, üretim veriminin artırılması
- Gaz, sıvı teknolojilerinde katalizörler, kömür gazlaştırma teknolojileri, biyodizel ve diğer sentetik yakıtlar (Willems ve Willenberg, 2005).

#### **2.3.2. Sağlık/Medikal**

- Hedefe ilaç gönderme
- Alternatif ilaç ve aşı gönderme mekanizmaları (Enjeksiyon yerine solunum yoluyla ilaç kullanımı)
- Kemik gelişim destekleyiciler
- Kanseri tedavisi

- Yaralara için canlıya uyum sağlayan kaplamalar
- Güneş kremleri ( ZnO ve TiO<sub>2</sub> kullanarak), kozmetikler
- Biyoetiketleme ve tespit etmek ( Au kullanarak)
- İlaç taşıyıcılar ve düşük suda çözünürlük
- Fungusitler ( ZnO kullanarak)
- MRI kontrast ajanları (Süper paramanyetik demir oksit kullanarak)
- Yeni diş bileşikleri
- Biyolojik bağ ajanları (Yüksek fosfat seviyeleri)
- Antiviral, antibakteriyel, antispor, kimyasal olmayan kremler ve tozlar (Willems ve Willenberg, 2005).

### **2.3.3. Mühendislik**

- Kesme uçları (WC, TaC, TiC, Co)
- Bujiler (Nanoboyutlu metal ve seramik tozlar)
- Kimyasal sensörler
- Moleküler elekler
- Aşınmaya dayanıklı kaplamalar
- Nanokil destekli polimer bileşikler
- Yağlar ve sızdırmaz/hidrolik katkıları
- Pigmentler
- Kendi kendini temizleyen camlar (TiO<sub>2</sub>) kullanarak
- Polimerler ve bileşiklerin yapısal ve fiziksel iyileştirmesi
- Mürekkepler: İletken, manyetik
- Alev geciktirici polimer formülasyonları
- Araba lastiği gibi kauçuk bileşikleri
- Fotoğraf filmlerinde dağılmayı önleyici tabakalar (Willems ve Willenberg, 2005).

### **2.3.4. Tüketim ürünleri**

- Sahte baskı önleme aygıtları
- Bariyer ambalaj kullanan silikatlar
- Beyaz eşyalar ( Çizilmez, kolay temizlenen kaplamalar)
- Camlar için parlamayan, buğulanmayan kaplamalar

- Spor eşyaları: Tenis topları, raketler
- Su ve leke tutmayan tekstil ürünleri
- Piroteknikler ve patlayıcılar
- Boya katkı malzemeleri (Anti beyazlama ektisi, çizilmeye karşı direnç)
- Fayans kaplamalar (Çizilmeyen fayanslar) (Willems ve Willenberg, 2005).

### **2.3.5. Çevre**

- Su arıtımı (Fotokatalitik arıtmalar)
- Kendi kendini temizleyen camlar (  $TiO_2$  bazlı nanoyapılı kaplamalar)
- Yansıma önleyici kaplamalar
- Sağlıklı eşyalar
- Toprak ıslahı
- Herbisit ve pestisitlerin kontrollü dağılımı
- Kirlenmeyen kaplar (Kimyasal kullanımını azaltmak) (Willems ve Willenberg, 2005).

### **2.3.6. Elektronik**

- Daha fazla veri depolayabilmek için nanoboyutlu manyetik parçalar
- EMI kalkanı kullanan iletken ve manyetik malzemeler
- Elektronik devreler
- Alan emisyon cihazlar da dahil olmak üzere görüntü teknolojileri
- Ferro sıvılar
- Anahtarlar gibi optoelektronik cihazlar
- İletken kaplama ve kumaşlar
- Kimyasal mekanik planarizasyon
- Fiber optikler, boya ve birleştirme malzemeleri (Willems ve Willenberg, 2005).

## **2.4. Titanyum Dioksit ve Kullanım Alanları**

Doğal olarak meydana gelen, titanyumun oksit formu olan titanyum dioksit ( $TiO_2$ ); titania olarak da bilinmekte, doğada saf olarak bulunmamakta ve demir titanyum dioksit ( $Fe_3TiO_3$ ) cevherlerinden üretilmektedir.



Beyaz toz formunda bulunan titanyum dioksit; ürünün teknolojik özelliklerini geliştirmek için küçük miktarlarda alüminyum ve/veya silika ile kaplanabilen saf titanyum dioksit içerebilmektedir.

Isı ve ışık stabilitesi yüksek olan titanyum dioksit; su ve organik çözücülerde çözünmemekte, hidroflorik asit ve sıcak derişik sülfürik asit çözeltisinde ise yavaş çözünmektedir.

En yaygın kullanılan beyaz pigment olan titanyum dioksit çok beyaz olup, çok yüksek bir refraktif indekse ( $n=2,4$ ) sahiptir. Sahip olduğu yüksek refraktif indeks ve parlak beyazlıktan dolayı, pigmentler için etkili bir opaklaştırıcı olmaktadır. Titanyum dioksitin önemli bir diğer avantajı da; UV ışık altında renginin solmamasıdır (<http://www.vankim.com/urunler/reklendiriciler/titanyum-dioksit>, 2012). Titanyum dioksitin bazı özellikleri Tablo 2.1' de verilmektedir (Blake, 1976).

Tablo 2.1: Titanyum dioksitin genel özellikleri (Blake, 1976).

Özellik	
Yoğunluk	4 g/cm <sup>3</sup>
Porozite	%0
Kopma mukavemeti	140 MPa
Basma mukavemeti	680 MPa
Poisson oranı	0,27
Kırılma tokluğu	3,2 MPa/m <sup>-1/2</sup>
Kesme modülü	90 GPa
Elastik modül	230 GPa

Titanyum dioksit üstün özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanına sahiptir. Titanyum dioksidin en önemli fonksiyonu; boyalar, kaplamalar (sırlar ve emayeler dahil) , plastikler, kağıt, mürekkep, dokular, gıda ve kozmetikler gibi ürünlere beyazlık ve opaklık kazandırmak için bir pigment olarak toz formunda kullanımınıdır. Sentetik renklendiricidir. Meyve sularında ve toz içeceklerde, unlu mamüller, süt ürünleri, ciklet ve şekerlemeler, et-balık ürünleri, konserve meyve-sebzeler, tatlılar, soslar ve çorbalarda kullanılır. Titanyum dioksit, beyaz pigment olarak çok daha yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Çok beyazdır ve yalnızca elmas tarafından

bırakılabilen çok yüksek bir refraktif indekse sahiptir. Refraktif indeks, materyalin pigment içinde barındırdığı matriksle karşılaşan opaklığı belirler. Bu nedenle beyaz opak bir kaplama elde etmek için titanyum dioksidin düşük düzeyleri gerekir. Titanyum dioksidin yüksek refraktif indeksi ve parlak beyaz rengi onu pigmentler için etkili opaklaştırıcı yapar. Opaklaştırıcı olarak cam, porselen mineler, kozmetikler, güneş koruyucular, kağıt ve boyalarda kullanılır. En önemli avantajı UV ışığının altında gösterdiği renk bozulmasına karşı dirençdir (<http://www.bahadirakan.com/index.php/kimyasallar/410-ttanyum-dokst-e-171tio2.html>, 2012).

**Foto katalizleri:** Titanyum, fotovoltaiik zarlar için bir fotosensitizer olarak rol oynar ve foto elektrolizlerde bir elektrot kaplayıcı olarak kullanıldığında, suyun hidrojen ve oksijene elektrolitik ayrılmasının etkililiğini artırır.

**Oksijen sensörleri:** Hafif indirgen atmosferlerde bile titanyum oksijenini kaybetmeye ve alt stokiyometrik olmaya eğilim gösterir. Materyal bu formunda bir yarı iletken olur ve materyalin elektriksel dirençliliği maruz bırakılan atmosferin oksijen içerikliliği ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle titanyum atmosferdeki oksijen miktarını idrak etmek için kullanılabilir.

**Antimikrobiyal kaplama:** Titanyumun fotokatalitik aktivitesi, UV radyasyonuna maruz kaldığında kendi kendini temizleme ve dezenfekte etme özellikleri sergileyen ince materyal kaplamalarında uygulanır. Bu özellikler metaryali, tıbbi aletler, gıda preparat (hazırlama) yüzeyleri, klima filtreleri ve sağlıkla ilgili eşya yüzeyleri gibi uygulamalar için bir aday yapar (<http://www.bahadirakan.com/index.php/kimyasallar/410-ttanyum-dokst-e-171tio2.html>, 2012).

## 2.5. Çevre Kirliliğinin Önlenmesinde Nanoteknolojinin Kullanımı

### 2.5.1. Hava kirliliği

Avrupa'da hava kirliliğine sebep olan kirleticiler ile ilgili sınırlar yasalar ile belirtilmiştir. Bir enerji tesisinden kaynaklanan baca gazları CO<sub>2</sub>, partiküler maddeler, kül, sülfat ve nitrat içermektedir. Bu yüzden endüstriyel tesisler baca gazlarından kaynaklanan emisyonları genellikle filtre etmek zorundadırlar.

Günümüzde partiküler maddeyi gidermek için üç metot kullanılmaktadır; torba filtreler, elektrostatik çökeltim ve siklon tutucular. Torba filtre uygulaması baca gazlarının tutulmasında filtre olarak kullanılan oldukça basit bir yöntemdir. Torba filtrenin periyodik olarak temizlenmesi gerekmektedir. Elektrostatik filtrelerde, gaz akımı içerisinde partikülleri ayırmak için elektrostatik yük kullanılmaktadır. Siklon ayırıcılar ise aerosol akımları döndürerek partiküler maddelerin ayrılmasını sağlar (Economic Analysis of Nanotechnology for Environmental Applications, 2010).

Nanoteknoloji kullanılarak geliştirilen hava kirliliği önleme uygulamaları ise TiO<sub>2</sub> gibi foto-aktif maddelerin kullanıldığı fotokataliz, katalitik tutucular ve statik filtrelerdir. TiO<sub>2</sub> partikülleri boyalar ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Azot oksit gibi kirleticiler bu TiO<sub>2</sub> partiküllerine bağlanırlar ve güneş ışığını absorblayarak azot oksitlerin nitrik asite dönüşmesini sağlarlar. Oluşan nitrik asit ise yağmurlar ile yıkanarak uzaklaştırılırlar (<http://www.newscientist.com/article/dn4636>, 2004).

Nanoteknolojinin kullanıldığı bir diğer uygulama ise CO<sub>2</sub> gideriminde membranların kullanımınıdır. NANOGLOWA projesinde gaz yıkayıcıların yerini alabilecek ve karbondioksit emisyonlarını önemli ölçüde düşürebilen, belirli bir boyut aralığında, nano yapıli membranlar geliştirilmiştir (<http://www.nanoglowa.com/>, 2010).

### 2.5.2. İçme suyu arıtımı

İçme suyu arıtımı, su kaynaktan şebekeye iletilene kadar beş aşamalı bir işlemde oluşmaktadır. Öncelikle suyun alkalinitesi ayarlanır. Böylece su borularından kaynaklanabilecek olan olası çözülmüş ağır metal içeriği azaltılmış olur. Ardından gelen ikinci aşamada ise bulanıklık veya renk giderimi yapılır. Bu proseste su içerisindeki maddeleri birbirine bağlayan flokleştiriciler kullanılır. Flokleştirici olarak genellikle demir hidroksit içeren maddeler veya polimerler kullanılmaktadır.

Üçüncü aşamada ise oluşan flokların yavaş bir şekilde karıştırılarak tank tabanında çöktürülmesi işlemi gerçekleştirilir. Tabanda çöktürülen çamur daha sonra dipten atılarak temizlenir. Dördüncü aşamada, su içerisinde kalan partiküllerin filtre edilerek giderilmesi sağlanır. En yaygın yöntemlerden birisi organik bileşiklerin giderilmesinde kum veya aktif karbon kullanılmasıdır. Son olarak da filtre edilen suyun patojenlerden arındırılması için dezenfekte edilmesidir. Dezenfeksiyon için en yaygın kullanılan dezenfektan klordur. Klor, sodyum hipoklorit olarak kullanılır ve su içerisinde kloroform'a dönüşür (<http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/hist.pdf>, 2000).

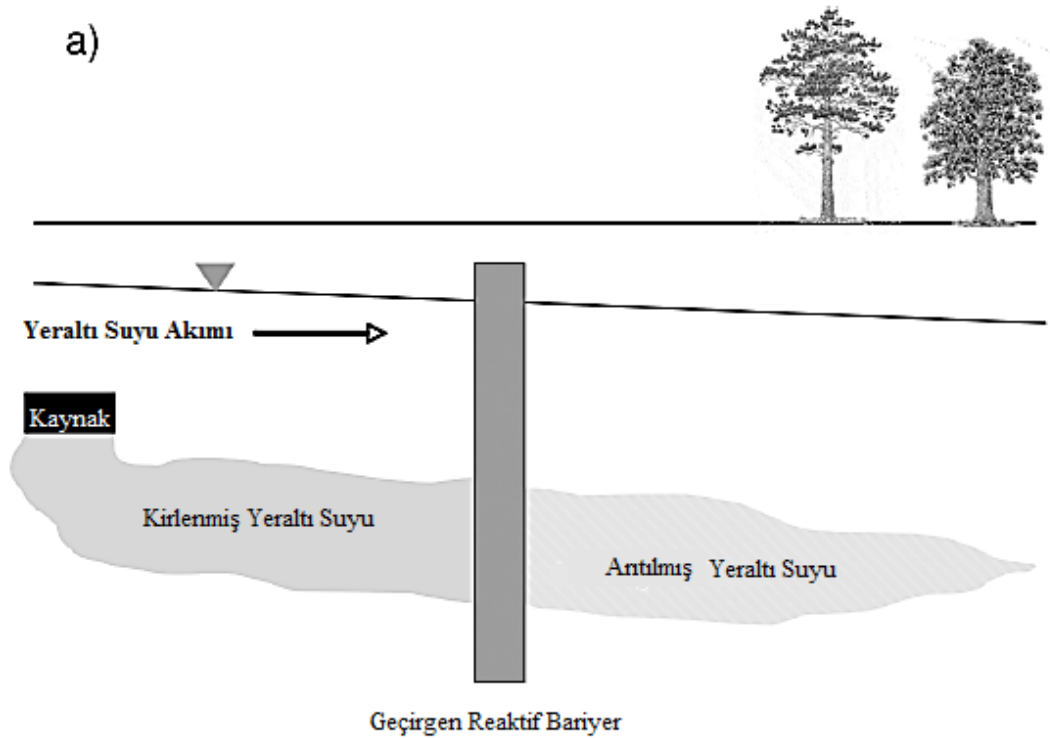
İçme suyu arıtımında nanoteknoloji bakteri gideriminde (dezenfeksiyon) veya kirleticilerin sudan uzaklaştırılması (filtrasyon) aşamasında kullanılabilir. Bu durum güvenilir içme suyu kaynaklarına sahip olmayan bölgeleri özellikle ilgilendirmektedir. Bunlar ayrıca su kaynaklarının, bir kirletici tarafından kirletildiği acil durumlar için de oldukça önemlidir (Economic Analysis of Nanotechnology for Environmental Applications, 2010).

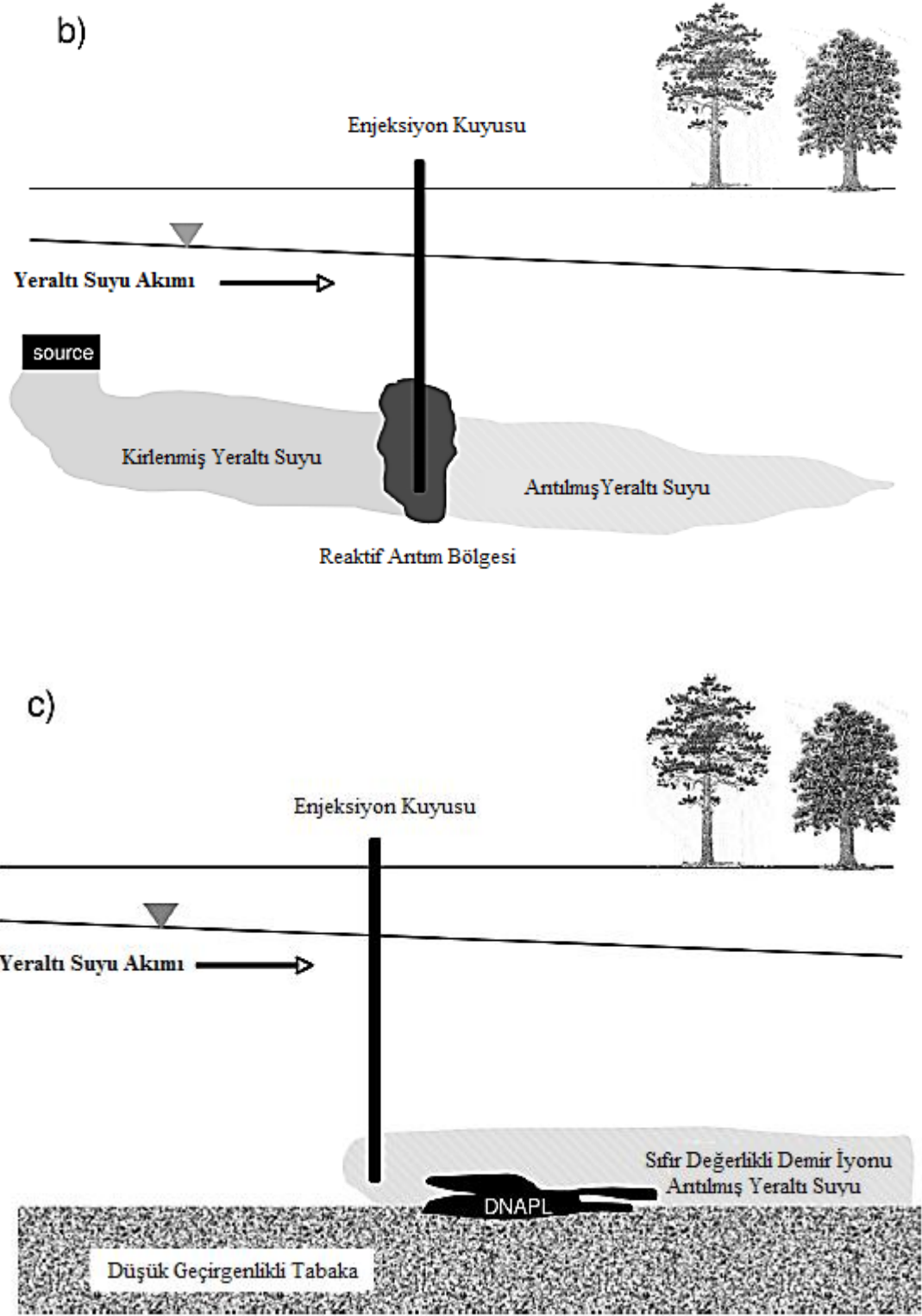
Flokülasyon aşamasında uygulanabilecek teknolojiler, arsenik gibi kirleticileri katalizörsüz oksidasyona göre daha hızlı bir şekilde çöktüren, demir çöktürücü bakterilerin kullanılmasıdır. Fotokatalitik metotlar, kirletici ve mikroorganizmaların parçalanmasında güneş destekli reaksiyonların uygulanmasını içermektedir. Bu da farklı maddeler üzerine kaplanabilen titanyum dioksit nano partiküllerinin kullanımını içermektedir. Titanyum dioksit partikülleri, Clostridium perfringens gibi kloroform'a karşı dirençli organizmaların giderilebildiğini göstermiştir (Economic Analysis of Nanotechnology for Environmental Applications, 2010).

Filtrasyon membranları nanoteknoloji için bir diğer ilginç uygulama alanıdır. Membran gözenekleri suyun geçmesine izin verirken 1 nm boyutundaki organik maddelerin geçmesine izin vermemektedir. Buradaki en büyük zorluk belirli bir süre sonunda membran girişinde organik maddelerin membran deliklerini tıkayarak suyun geçişini önlemesi ve sürekli membran temizliği veya değişimi gerektirmesidir. Bir kaskat içerisinde yerleştirilen kademeli membranlar ile her membranın su içerisindeki farklı bir maddeyi tutması sağlanabilir. Ters ozmos ile nanofiltrasyon işleminde ise membran delikleri geniş olmakta ve düşük su basıncı gerekmektedir (Economic Analysis of Nanotechnology for Environmental Applications, 2010).

### 2.5.3. Toprak ve yeraltı suyu iyileştirilmesi

Yeraltı suyu iyileştirilmesinde kullanılan en yaygın nanoteknolojik teknik sıfır değerlikli demir nano partiküllerinin kullanımınıdır. Reaktif bariyer formunda, granüler sıfır değerlikli demir nano partikülleri, organik ve inorganik kirleticilerin yeraltı suyundan uzaklaştırılması işleminde yıllardır kullanılmaktadır (Şekil 2.3 a). Sıfır değerlikli demir nano partikülleri ile iki teknik kullanılmaktadır: akifer kayaçlarına, hareketsiz sıfır değerlikli demir nano partikülleri enjekte edilerek demir partiküllerinden bir tabaka oluşturmak (Şekil 2.3 b) veya hareketli sıfır değerlikli demir nano partikülleri enjekte edilerek, demir partiküllerinden oluşan bir bulut oluşturup organik kirleticilerin giderilmesini sağlamak (Şekil 2.3 c). Bu teknik ile bir kirletici bulutunun oluşturulması önlenir. Sıfır değerlikli demir nano partikülleri kullanılarak yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Elliott ve Zhang, 2001).





Şekil 2.3: Yeraltı suyu iyileştirmesinde sıfır değerlikli demirin uygulandığı 3 farklı uygulama; a) Granüler sıfır değerlikli demir kullanılarak reaktif bariyer uygulaması, b) Hareketsiz bir reaksiyon bölgesi oluşturmak için sıfır değerlikli demir enjeksiyonu , c) Hareketli sıfır değerlikli demir iyonu enjeksiyonu (Nowack, 2008)

## 2.6. Nanoatıklar ve Çevresel Etkileri

Nanotozlar, koloidal dispersiyon halindeki nanosıvılar veya katı halde üretilen nano malzemeler çok farklı üretim metotları ile üretilmektedirler (Royal Society and Royal Academy of Engineering, 2004; Brant ve diğerleri, 2006). Açıkçası nano atık akımları katı atıklardan, gaz emisyonlarından ve atık sıvılardan oluşmaktadır. Atık sıvılar, sıvı fazlı nanoürünlerin üretimi sonucunda veya nanomateriyallerin, nanoürünlerin ve nano partiküllerin üretiminde kullanılan ekipman ve konteynirlerin temizlenmesi sonucunda oluşur. Ama yine de nanoyapılı atıkların çevrede dağılımı, nanomateriyallerin ve nanoürünlerin doğal yapısına ve üretim yöntemlerine bağlıdır (Reijnders, 2006).

Üretilen nanomateriyallerin tahmini kullanımı miktarları (Royal Society and Royal Academy of Engineering Report on Nanotechnology, 2004; Maynard, 2006) 2004 yılında yaklaşık olarak 1.000 ton olarak hesaplanmıştır. 2011 yılından 2020 yılına kadar ise 58.000 ton kullanım olacağı kabul edilmektedir. Buradan da görülebileceği gibi önümüzdeki yıllarda, nanoyapılı malzemelerin hem kullanımında hem de nanoatık oluşum miktarlarında önemli derecede artış olacaktır. Dolayısıyla, nanoatıklara maruz kalan kişi (işçi, tüketici) sayısında ve çevreye yayılma miktarlarında önemli derecede artış olacaktır. Nanoatıkların tehlike düzeyi derecesi ve etkileri, çevreyi ve insan sağlığını korumak için getirilecek olan yasal kısıtlamalara bağlı olacaktır.

Her geçen gün artan çeşitleri ve kullanım alanları nedeniyle nano partiküllerin çevrede bulunma olasılıkları giderek artmakta ve ekosistem üzerindeki etkileri de endişe verici bir hal almaktadır (Klaine ve diğerleri, 2008). Bu deneyim diğer kirleticiler ile elde edilmiş olsa da nano partiküllerin çevre üzerindeki etkileri de bu şekilde değerlendirilebilir (Kohler ve Som, 2008). Yeni yapılan çalışmalar yukarıda kabul edilen varsayımı desteklemektedir. Kaegi ve diğerleri (2008) yaptıkları çalışmada, bina dış cephesine nano TiO<sub>2</sub> partiküller içeren bir boya uygulandığında, boyanın yağmur vs. ile yıkanması sonucunda oluşan sızıntı sularında, küçük bir akıntıda birkaç mg/L içerisinde, TiO<sub>2</sub> nano partiküllerine rastlamışlardır. Bu konsantrasyonlar, Mueller ve Nowack'ın (2008) nano partiküllere maruz kalma modelinde, su için yaptıkları çalışmada tahmin ettiği aralıkta bulunmaktadır. Bu yazarlar çevresel koşullarda modeli oluşturabilmek için, nano partikül üretimi ve

farklı ürünler için kullanılan nano partiküller hakkında bilgi edinmişler ve ürün yaşam döngüsü olarak modellerinde kullanmışlardır. Kaegi ve diğerleri (2008) ve Mueller ve Nowack (2008) tarafından yapılan çalışmalar nano partiküller ve çevre konusundaki tartışmayı çok daha nicel bir düzeye taşımıştır. Bazı nano partiküllerin çevrede son bulduğu bilinmekte ve konu hakkındaki az da olsa bilgi bulunmaktadır. Son zamanlardaki yapılan çalışmalar da nano partiküllerin çevredeki davranış ve etkilerinin araştırılması için başlangıç aşamasının aşıldığını göstermektedir. Bu konudaki bilgiler, araştırmacıların bu konuya olan ilgisi ile beraber, her geçen gün katlanarak artmaktadır.

Nano partiküllerin üretimi, kullanımı ve çok iyi arıtılmadan su veya toprak gibi alıcı ortamlara verilmesi nano partiküllerin doğaya karışmasına neden olmaktadır (Nowack ve Bucheli, 2007).

Kirletici özelliği olan nano partikülleri değerlendirirken üç başlık önem kazanmaktadır:

- Hareketlilik (taşıma ve taşınma); bir yerden başka bir yere veya bir alıcı ortamdan diğerine taşınabilme kabiliyetleri.
- Ekotoksisite; alıcı ortamlarda yaşayan organizmaların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz yönde etkileyebilmeleri.
- Modifikasyon; hangi nano partiküller, nasıl birbirleri ile veya çevre ile etkileşerek değişirler.

Çevre kirliliğine sebep olan kirleticilerin genellikle ya direk çözülmüş bileşikler olarak ya da askıdaki maddeleri kullanarak doğaya su vasıtası ile karışmaktadırlar. Birçok nano partikül çözünemeyen ancak partiküllere adsorplanabilen formdadır. Yani partiküllerin taşınımı daha çok öneme sahiptir. Sezgisel olarak, süspansiyon içerisindeki küçük partiküllerin boşluklu bir ortamda, kendi boyutlarından daha büyük olan boşluklara (örn: toprak veya sediment) doğru kolayca hareket edebileceği düşünülmektedir. Ancak bu durum nano partiküllerin fiziksel-kimyasal özelliklerine oldukça bağlıdır (Brant ve diğerleri, 2005). Diğer bütün faktörler eşit olduğunda küçük partiküller aslında çok fazla hareketli değildirler. Çünkü küçük partiküllerin geniş yayılma gücü, boşluklu bir ortamda daha sık temaslar kurmasını sağlamaktadır (Wiesner ve diğerleri, 2006). Bu durum, bu yüzeyler ile daha fazla etkileşim ve daha fazla partikül birikimine neden olmaktadır. Partikül birikimi ve agregasyonu, partikül



taşınımının gerçekleştiği iki aşamalı bir proses ile açıklanabilir. Agregasyonda iki partikül de hareketli ve aynı veya daha büyük boyuttadır, birikimde ise yüzey geniş hareketsiz bir yüzeydir. parçacık taşıma fiziği, küre gibi basit şekiller göz önüne alındığında oldukça iyi bir şekilde anlaşılabilir ve modellenabilir (Wiesner ve diğerleri, 2006).

Partikül hareketini etkileyen diğer bir faktör de süspansiyonun kararlılığıdır. Eğer süspansiyon kararsız ise büyük bir birikime dönüşebilen agregasyon başlar (Gimbert ve diğerleri, 2007). pH değişimleri, artan iyon konsantrasyonu, seyreltme veya kararlı hale getirici ajanlar (sümfaktanlar veya kaplamalar) gibi faktörler nano partiküllerin yüzey potansiyelini etkileyerek süspansiyonları kararsız hale getirebilirler (Guzman ve diğerleri, 2006).

Diğer yandan nano partiküller geniş yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler ve doğal organik maddeler gibi diğer sucul türler için yüksek tutunma kapasitelerine sahiptirler (Brant ve diğerleri, 2007; Fukushi ve Sato, 2005).

Yukarıda da bahsedildiği gibi toprak ve sedimentler, nano partiküllerin taşınmasına ve tekrar hareket edebilmesine karşı doğal bir bariyer görevi gören kompleks boşluklu ortamlardır. Nano partiküller her ortamdaki hareketleri, porozite, yüzey yükü, her matrisin reaktivitesine ve fiziksel-kimyasal koşullara bağlıdır. Nano partiküllerin biyolojik olarak parçalanabilirliği ve akıbetleri, bu koşulların bir sonucu olarak, ortamların filtreleme özelliklerine bağlıdır (Ryan ve Elimelech, 1996). Bu nedenle basit boşluklu ortamlar, nano partiküllerin toprak ve sedimentteki davranışlarını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Doğal ortamın organik ve mineral içeriği ve yapısal heterojenliği oldukça karmaşıktır ve bu nedenle nanaopartiküllerin bu ortamlardaki davranışını tam olarak anlayabilmek için doğal ortamlar ele alınmalıdır.

Pratik olarak nano partiküllerin toprak ve sediment ile nasıl bir etkileşim içinde oldukları tam olarak bilinmemektedir (Oberdörster ve diğerleri, 2006; Wiesner ve diğerleri, 2006). Toprak, sediment ve su ortamı kuvvetli tutucular olan katı ve çözülmüş maddeleri içermektedirler. Bazı bileşikler hidrofilik, polar maddeleri muhafaza ederken, bazıları hidrofobik ve non-polar maddeleri muhafaza ederler. Fullerenler ve karbon nanotüpler gibi bazı nano partiküller non-polardır ve su içerisinde kolayca yayılıp, çözünmezler.

pH ve iyonik kuvvet gibi bazı çevresel faktörler (Brant ve diğerleri, 2005; Luthy ve diğerleri, 1997), fiziksel-kimyasal özellikler, nano partiküllerin yapısı ve konsantrasyonu gibi özellikleri (Huuskonen 2002; Schwarzenbach ve diğerleri, 2003), nano partiküllerin bağlanıp bağlanmayacaklarını veya toprağa taşınıp taşınmayacaklarını belirleyebilmektedir. Ayrıca nano partiküllerin çözülmüş bileşikler ile etkileşimi de hareketliliklerini etkileyebilmektedir. Çözülmüş organik madde hem yüzey hem de yeraltı suyunda bulunabilen bir bileşiktir ve son zamanlarda yapılan araştırmalar karbon nanotüplerin organik maddeler ile etkileşerek daha fazla yayıldığı ve taşındığını göstermektedir (Hyung ve diğerleri, 2007).

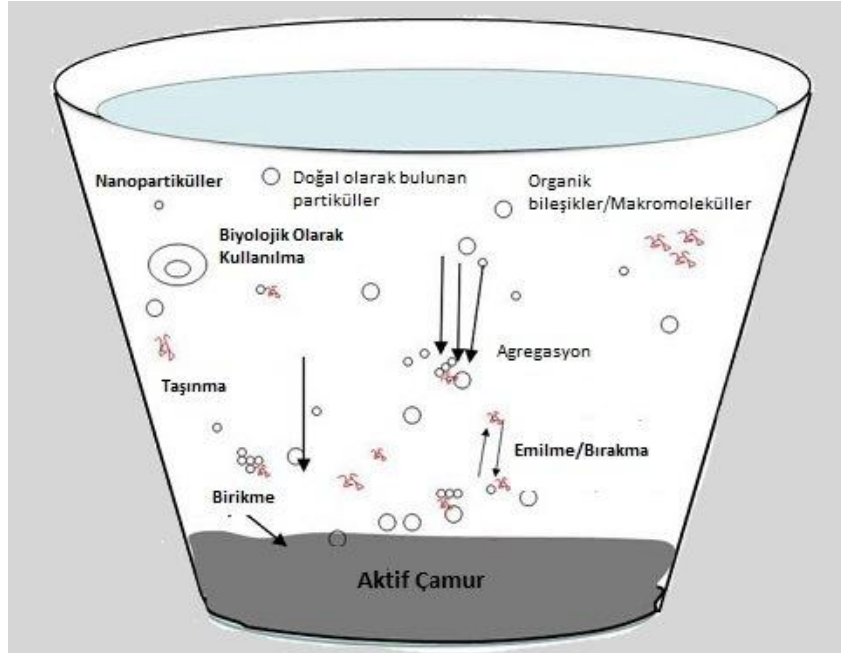
İlginç olan bir diğer konu ise redoks dönüşümlerinin, nano partiküllerin dönüşümü ve akıbetlerini nasıl etkilediğidir (Wiesner ve diğerleri, 2006). Redoks tepkimeleri geniş bir çevresel yelpazede meydana gelmektedir ve kemolitotrofik mikroorganizmalar için enerji üretimi sırasında ve metallerin çökelme-çözünme reaksiyonları için organik maddenin parçalanması oldukça önemlidir. Çevrede nanomateryaller hangi ölçüde redoks prosesleri ile dönüşecekler ve bu prosesler farklı nanomateryallerin tehlikeli ve toksik özelliklerini nasıl etkileyecektir hala bilinmemektedir.

Kimyasal kompozisyonu, yüzey yükü ve yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle, bazı nano partiküllerin inorganik ve organik kirleticilere bağlanma kapasitesi oldukça yüksektir. Diğer bir önemli konu ise nano partiküllerin doğada nasıl hareket edeceği ve biyolojik ortama nasıl etki edeceğidir.

### **2.6.1. Nano partiküllerin alıcı ortamlardaki davranışları**

Nano partiküller farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle alıcı ortamlarda farklı şekillerde davranabilmektedirler. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda, genellikle biyolojik olarak parçalanamayan inorganik kimyasallardan oluşan, yüksek yüzey alanına sahip olan nano partiküllerin, alıcı ortamlarda biyolojik olarak bozunabilecekleri ve birikebilecekleri, diğer kirleticilerle birlikte taşınabilecekleri veya bünyelerine daha toksik kirleticileri bağlayarak onların taşınımını artıracabilecekleri, diğer kirleticilerle kimyasal ya da fiziksel reaksiyona girebilecekleri

belirtilmektedir (Şekil 2.4). Yapılan bazı çalışmalar bazı nano partikül türlerinin, su ortamındaki bakteriler tarafından kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.



Şekil 2.4: Nano partiküllerin aktif çamur ortamındaki davranışları (Brar ve diğerleri, 2010).

Nano partiküllerin geniş yüzey alanları toksik kimyasal kirleticilerin bağlanabilecekleri ve taşınabilecekleri yüzeyler sağlamaktadır. Nano partiküllerin vücudun ve hücrelerin içerisine girebilme yetenekleri toksik maddelerin vücudun içinde yayılmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak hücre ve doku zararları, savunma mekanizmasında bozukluklar oluşmaktadır. Nano boyuttaki maddelerin solunmasının da insanlarda ve memeli hayvanlarda akciğer hastalıklarına neden olduğu bilinmektedir (Moore, 2006). Nano partiküllerin taşıdığı bu riskler su veya suda yaşayan canlılarla insanlara ulaşabilmektedir.

Türüne bağlı olarak nano partiküller yüzeysel su ve toprağa olduğu gibi aerosol olarak atmosfere de bırakılırlar. Çevreye bilinçli olarak veya yanlışlıkla bırakılan nano partiküller su, hava ve toprak ortamlarında dağılırlar. Ortamda uzun süre kalabilir veya organizmalar tarafından alınabilir. Nano partiküller, ekotoksikolojik tehlike olarak gıda zincirinde biyolojik olarak birikebilir veya biyodegradasyona uğrayabilirler (Bystrzejewska-Piotrowska ve diğerleri, 2009). Nano partiküllerin insan sağlığı üzerinde etkilerini belirlemek için toksikolojik çalışmalar yapılmıştır (Wiesner ve diğerleri, 2006). Bazı nano partiküllerin toksik olduğu gösterilmiş

olmasına rağmen mekanizmalarının çok azı bilinmektedir. Nano malzemelerin hücreye sitotoksik etkileri hakkında nanotoksikoloji ile ilgili yaklaşık 800 yayın vardır (Bystrzeewska-Piotrowska ve diğerleri, 2009). Farklı canlı türleri ve bitkiler nano materyallere farklı hassasiyetler göstermektedir. Yüzey kaplamada ve güneş kremleri gibi kozmetik ürünlerde sıklıkla kullanılan TiO<sub>2</sub>'in hücresel absorpsiyonun toksik bir etkisi yoktur. Ancak bu partiküllerin sucul ortamlara karışmaları algler ve su pireleri üzerinde toksik etki yapmaktır (Oberdorster ve diğerleri, 2004).

Nano partiküllerin parçalanabilirliği veya kalıcılığı çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır. Nano partiküllerin olumsuz etkileri olduğu gibi kalıcı etkileri de uzun vadede etkili olabilir. Fullerenler ve karbon nanotüpler gibi karbon bazlı nano partiküller, teorik olarak parçalanabilirler ve biyokimyasal karbon döngüsüne CO<sub>2</sub> olarak geri dönerler. Ancak pratikte, karbon nanotüpler ve bazı fullerenler hem yüksek sıcaklıklara karşı (Cataldo, 2002), hem de kuvvetli asitlere karşı (Robichaud ve diğerleri, 2007) dayanıklıdır. Bu nedenle de her türlü çevresel koşulda birikip yayılabilmektedirler. Mineral nano partiküller daha az veya daha fazla ayrışma ve çözülme eğilimindedirler. ZnO gibi bazı mineral nano partiküller ise normal çevresel koşullar ile karşılaştıklarında hemen çözünürler. Sucul bir ortamda hazırlanan mineral nano partikül agregaları, mekanik olarak daha kolay parçalanabilirler (Xu ve diğerleri, 2004). Nişasta türleri ve dendrimerler gibi organik polimer bazlı veya polimer seven nano partiküller biyolojik olarak kolayca parçalanabilirler ve hem mikroorganizma içerisinde hem de doğal ortamlarda hızlı bir şekilde parçalanabileceklerdir. Benzer şekilde birçok uygulamada nano partiküllerin yayılması için kullanılan, organik kaplamalar ve sürfaktanlar da çevrede kolayca parçalanabilmektedirler.

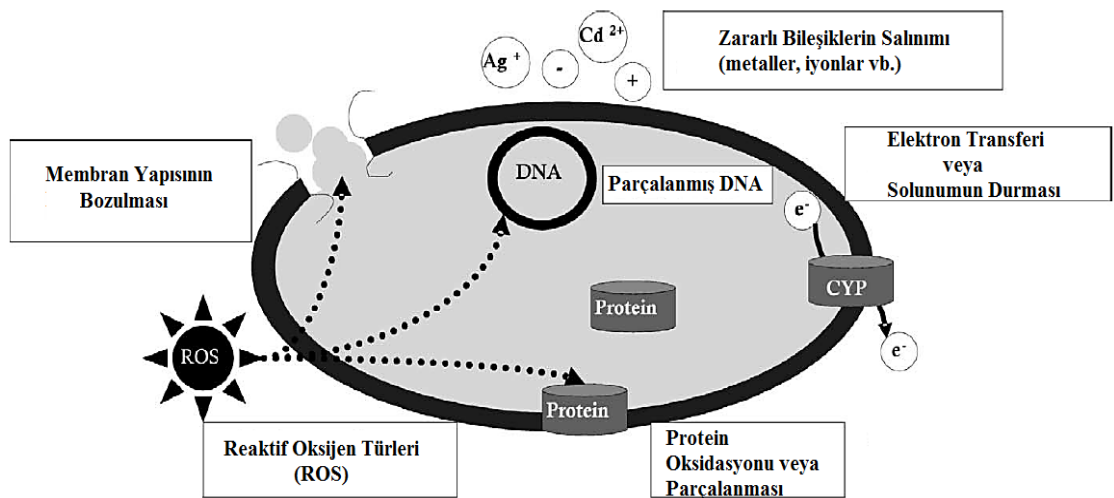
## **2.7. Nano Partikül Toksisitesi**

Bütün organizmalar için nano partiküllerin alımı ve birikimi üzerine çok az sayıda çalışma yayınlanmıştır. Nano partikül içeren bir ortamda yaşayan organizmalar, özellikle bağırsak yoluyla olmak üzere, nano partikülleri vücutlarına alacaklardır (Fernandes ve diğerleri, 2007; Baun ve diğerleri, 2008; Roberts ve diğerleri, 2007). Bu alandaki ilk çalışma standart hayvan modelleri (su pireleri) üzerinde yapılmıştır. Fernandes ve diğerleri (2007) floresanlı karboksilleştirilmiş nano partiküllerin *Daphnia magna* tarafından alındığını ve bağırsaklardan yedek yağ depolarına

taşındığını belirtmiştir. Böyle bir alımın mekanizması ve önemi, hala araştırmaların odak noktasındadır. Nano partiküller hücre zarını geçerek (Lin ve diğerleri, 2007) endositoz (Kim ve diğerleri, 2006) ve adezyon (Geiser ve diğerleri, 2005) yolu ile hücre içerisine girer.

Kuantum noktaları ve karbon nanotüpler gibi bazı nano partiküller, etiketleme veya ilaç iletim amaçlarıyla bilerek protein, nükleik asit veya hücre zarı ile etkileşime geçebilecek şekilde dizayn edilmişlerdir (Gao ve diğerleri, 2002; Medintz ve diğerleri, 2005). Ayrıca bakteriler de nano partikül iletimi için kullanılabilirlerdir. Ancak bilinmeyen etkiler çevreyi etkilemektedir çünkü çevreye verilen nano partiküller kontrol edilmemekte ve canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedirler (Diao ve diğerleri, 2005).

Birçok nano partikül için toksisite mekanizması halen tam olarak bilinmese de, olası toksisite mekanizmaları, membran veya membran yapısının bozulması, protein oksidasyonu, genotoksisite, enerji iletimi kesintisi, reaktif oksijen türlerinin oluşumu ve toksik bileşenlerin serbest kalmasıdır (Şekil 2.5). Bazı uygulamalarda toksisite mekanizması, nano partikülün kullanımına bağlıdır. Manyetik nano partiküllerin kullanılması durumunda, ısı üretmek için manyetik bir alan kullanılır (Hilger ve diğerleri, 2002) ve bakterilere bağlı ışık adsorptayan altın nanopartikülleri, bakterilerin öldürülmesi için lazer kullanımına izin vermektedir (Zharov ve diğerleri, 2006).



Şekil 2.5: Nano partiküllerin bakteriler üzerindeki olası etkileri (Klaine ve diğerleri, 2008)

Ancak, toksisite mekanizmalarını izole etmek zordur ve fullerenler veya nanogümüşler gibi aynı sınıfta bulunan nanomateryaller bile geniş bir şekilde yayılabilirler. Örneğin fullerol ( $C_{60}[OH]_x$ ,  $C_{60}$ ' ın hidrosillenmiş hali) tekil oksijen üretir ve biyolojik sistemlerde güçlü bir oksitleyici ajan olarak davranır ama sitotoksik değildir (Pickering ve Wiesner, 2005).  $C_{60}$  'ın polivinilpirolidon ile kaplanması sonucu, başka bir nano partikül ortaya çıkar ve bu nano partikülün ürettiği tekil oksijen, yağların peroksidasyonuna ve diğer hücrel hasarlara sebep olur (Kai, 2003). Fullerenin sulu süspansiyonu ( $nC_{60}$ ) ile yapılan çalışmalar, ışık veya oksijen yokluğunda antibakteriyal aktivitenin olduğunu göstermiştir (Lyon ve diğerleri, 2005). Benzer şekilde gümüş nano partikülleri de çoklu mekanizma ile toksisiteye neden olabilmektedir. Morones ve diğerleri (2005) bunun birkaç nedenini şu şekilde sıralamıştır: yüzeye yapışan gümüş nano partikülleri membran özelliklerini değiştirebilmektedir, böylece hücrenin geçirgenliğini ve solunumunu da etkilemektedir. Gümüş nano partikülleri bakteri içerisine penetre olabilir ve DNA hasarlarına neden olabilmektedir. Lipopolisakkarit moleküllerinin parçalanması sonucu, membranda çukurlar oluşur ve membran geçirgenliği bozulur (Sondi ve Salopek, 2004).

## 2.8. Toksikite Testleri

Toksikite testi; sucul sistemlerde canlıların yaşamsal faaliyetlerini olumsuz yönde etkileyebilecek zehirli maddelerin çevresel etkilerini belirlemek amacıyla kullanılan bir testtir.

Mikroorganizmalar arasındaki yapısal farklılıklar dolayısıyla her tür mikroorganizmanın belli bir toksik madde karşısındaki davranışı farklı olmaktadır. Örneğin, belirli bir tür toksik madde bazı türlerin yaşamsal faaliyetlerini tamamen durdururken, diğer türler üzerinde çok az etkili olmakta veya hiç etki göstermemektedir. Ayrıca toksik madde konsantrasyonu ve ortam koşulları da mikroorganizmaların toksik maddeler karşısındaki davranışını etkilemektedir. Tüm koşulların aynı kalması halinde dahi, aynı mikroorganizma, fizyolojik durumuna (beslenme, solunum) bağlı olarak belirli konsantrasyondaki bir toksik maddeden farklı şekil ve derecelerde etkilenmektedir (Haldene, 1965). Toksikite mekanizmasının karmaşık olması, toksisitenin ölçülmesi ve değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Bu durum, toksisitenin ölçülmesinde farklı teknikler kullanılması,

sonuçların karşılaştırılmasını ve genel bir sonuç çıkartılmasını da güç hale getirmektedir (Wong ve diğerleri, 1996).

Ekolojik sistemlerde prokaryotlar önemli bir role sahip olduğu için toksisite testlerinde mikroorganizmalara dayalı yöntemler kullanmak, diğer yöntemlere göre daha uygun olmaktadır. Ayrıca bu tür testler basit, hızlı ve ucuzdur. Mikrobiyal testlerde çoğunlukla, ATP içeriği, enzimatik aktivite, çoğalma hızı, substrat kullanım oranı ve solunum hızı gibi belirleyici parametreler kullanılır. Bunlardan en çok kullanılan yöntem ise mikrobiyal solunumu baz alan yöntemdir (Chan ve diğerleri, 1999).

Toksisite testleri farklı amaçlar için kullanılabilir (Ros, 2003),

1. Sucul yaşam için çevre şartlarının uygunluğu
2. Çevre faktörlerinin uygunluğu ve uygunsuzluğu (örn. çözülmüş oksijen, pH, sıcaklık, tuzluluk ve bulanıklık).
3. Atık toksik maddenin çevre faktörlerine etkisi
4. Test türlerine atıkların toksisitesi
5. Toksik madde veya bir atığın sucul organizmalarla hassasiyet ilişkisi
6. Atıksu arıtma metotlarına etkisi
7. Atık deşarj iznine uygunluğu
8. Su kalitesi standartlarına uygunluğu

## **2.9. Toksisitenin Respirometrik Yöntem ile Belirlenmesi**

Su kirliliği ölçümlerinde sadece fiziksel ve kimyasal testler, kirlетici maddelerin sucul yaşama olası etkilerini değerlendirmek için yeterli değildir. Bu nedenle su kirliliği ölçümlerinde toksisite testlerinin de yapılması gerekmektedir. Örneğin kimyasal faktörlerin etkileşimi ve kompleks hücrelerarası madde matriksinin yaptığı toksik etki hesaplanamaz. Farklı türdeki sucul organizmalar ne toksik maddelere aynı derecede hassaslardır ne de belirli organizmalar yaşam çemberinin başından beri aynı derecede toksik maddeye hassasiyet gösterirler. Hatta maruziyet devam ederse önceki hassasiyete göre başkalaşım olabilmektedir (Ros, 1993).

Aerobik koşullarda mikroorganizmaların en temel aktivitesi solunumdur. Mikroorganizmalar tarafından tüketilen O<sub>2</sub> ve üretilen CO<sub>2</sub> miktarı, mikrobiyal

aktivitenin bir göstergesi olarak kabul edilir. Saf kültür ve belirli bir substrat ile yapılan uygulamalarda parçalanma mekanizması bilindiği için prosesi izlemek ve kontrol etmek oldukça kolaydır. Ancak karışık mikroorganizma populasyonları tarafından kompleks nitelikteki atıkların arıtıldığı atık arıtım proseslerinde, bu işlemin yapılması oldukça güçtür. Ortam şartları ve kullanılabilir substratın niteliği/niceliğindeki değişim, mikroorganizma populasyonunun aktivitesine yansır. Bu yüzden prosesin izlenmesi ve optimizasyonunun sağlanmasında aktivitenin en iyi göstergesi olan, solunum parametrelerinden faydalanılır (Genç, 2007).

Respirometri, mikrobiyal popülasyonlar tarafından tüketilen oksijen miktarının ölçümüdür. Birçok durumda oksijen alma veya oksijen alma miktarı popülasyonların, atık suların kirleticileri giderme yeteneklerine bağlı olarak direkt ölçülür (Zitrides, 1998).

Oksijen tüketim hızı, biyokütle büyüme hızını ve aktif çamurun durumunu en iyi şekilde tespit eder. Hem solunum hızı hem de büyüme hızı, kompleks organik karbon bileşiklerinin biyolojik ayrışma hızı ile yüksek ölçüde korelasyon halindedir. Solunum inhibisyon testi atık suda % 50 solunum hızı inhibisyonuna neden olan konsantrasyonları tespit eder (Davis ve Jacknow, 1975).

### **2.9.1. Respirometre**

Respirometrik metot, ilk kez 19. yüzyılda atıksular için oksijen tüketim hızını belirlemek amacıyla Adney tarafından sabit basınçlı monometrik cihaz geliştirildiği zaman ortaya çıkmıştır. Fakat daha sonra yöntemin doğruluğuna rağmen rutin çalışmalar için uygun olmadığı görülmüştür. Daha sonra Sierp tarafından, Adney'in cihazı geliştirilmiş ve modifiye edilmiştir. Günümüzde respirometreler, tesise gelen atıksuyun arıtılabilirliği ve potansiyel toksisitesini değerlendirebilmek için atıksu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tzoris, 2002).

Respirometreler canlı organizmaların solunumunu ölçen cihazlardır. Ticari olarak mevcut respirometreler iki genel sınıfta toplanır (Young ve Cowan, 2004):

- Çözünmüş oksijen tüketen cihazlar
- Hava boşluklu gaz respirometreleri



Hava boşluklu gaz respirometreleri daha sonra iki ana gruba ayrılır: oksijen girişli respirometreler ve hava boşluğundaki oksijeni tüketen respirometreler. Oksijen girişi olan respirometreler mikroorganizmalar tarafından kullanılan oksijeni telafi etmek için ortama küçük miktarlarda (0.04 ila 2 mg) oksijen ilave ederler. Ana prensip, reaksiyon kabında, mikroorganizmalarca tüketilene eşit miktarda oksijen vererek ortamdaki oksijenin sabit olmasını sağlamaktır (Nalbur, 2008).

Hava boşluğundaki oksijeni tüketen respirometreler basınçtaki değişimi ya da hava boşluğundaki oksijen tüketimini ölçerek bunu mikrobiyal oksijen tüketimi ile ilişkilendirirler. Hava boşluklu gaz respirometrelerinde, hava boşluğundaki gazda biriken karbon dioksiti absorblamak üzere reaksiyon kabının içinde ya da dış gaz geri devir döngüsünde kostik madde içeren bir gaz temizleyici yer alır. Karıştırma genellikle manyetik karıştırıcılarla ya da örneğin dağıtıcı cihazlarla havalandırılması ile sağlanır. Sıcaklık kontrolü, reaksiyon kabının bir su banyosu içine oturtulması ile ya da sıcaklık kontrollü bir inkübatöre yerleştirilmesi ile sağlanır (Nalbur, 2008).

## **2.10. Respirometrelerin Kullanım Alanları**

Aktif çamur sistemleri evsel ve evsel nitelikli endüstriyel atıksu arıtımına hizmet eden, geniş ölçüde kullanılan bir arıtım sistemidir. Aktif çamur sistemlerinin verimli bir şekilde çalıştırılabilmesi için bazı periyodik testlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla genellikle BOİ parametresi kullanılmaktadır. Ancak BOİ testleri uzun zaman zarfında gerçekleşen testler oldukları için anlık ölçümlere olanak sağlamamaktadırlar. Bu problemi çözebilmek için KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve TOK (toplam organik karbon) parametreleri ölçülmeye başlanmıştır. Ancak bu ölçümler de zaman alıcı olduğundan dolayı prosese acil müdahale gerektiği durumlarda yetersiz kalmışlardır. Bu açıdan değerlendirildiğinde prosesin anlık kontrolünde solunum parametrelerinin ölçümü önem kazanmıştır (Genç, 2007).

Respirometre, aerobik sistemlerde kullanılabilen bir yöntemdir. Bilindiği gibi oksijen kullanımını mikrobiyal popülasyonların aktivitesinin bir sonucudur (Guwy ve diğerleri, 1998).

Aktif çamurun respirometrik ölçünleri sistemdeki çözünmüş oksijen konsantrasyonlarındaki, değişimlere dayanmaktadır. Sistemdeki çözünmüş oksijen

konsantrasyonlarındaki değişimler aktif çamurun solunumu (endojen oksijen alım oranı ve substrat alımı (ekzojen oksijen alım oranı) gibi faktörlerle değişim göstermektedir (Öztürk, 2008).

Respirometrelerin kullanım alanlarından başlıcaları şu şekildedir (Acar, 2001):

- BOİ ölçümleri,
- Çıkış suyu özelliklerinin tahmin edilmesi,
- Toksikite ve çıkış parametrelerinin belirlenmesi,
- Aktif çamur sistemlerinin on-line kontrolü,
- İnhibitör ve inhibitör olmayan maddelerin biyokinetik sabitlerinin belirlenmesi,
- Proses simülasyon modellerinin oluşturulması,
- Bir proses içindeki inhibitör maddenin kritik büyüme hızı ve kritik substrat konsantrasyonunun belirlenmesi,
- Mevcut biyolojik prosese ilave edilecek yeni atıksuyun etkisinin belirlenmesi,

## **2.11. Respirometrik Yöntem İle Yapılmış Çalışmalar**

Mikroorganizmaların en temel yaşamsal aktivitesi solunumdur. Bu nedenle biyolojik sistemlerdeki mikrobiyal aktivitenin sayısal olarak ifade edilebilmesinde kullanılan en temel yöntem solunum parametresinin ölçümüdür. Bu parametrenin anlık olarak ölçülebilmesi işletme prosesine çok büyük faydalar sağlamaktadır. Respirometrelerin kullanım kolaylığı ve faydaları anlaşıldıkça, respirometreler ile ilgili yapılan çalışma sayısı da gün geçtikçe artmaktadır.

Yapılan çalışmalarda birçok araştırmacı aktif çamur proseslerinde, farklı maddelerin mikrobiyal popülasyon üzerine toksik etkilerini araştırmışlardır. Beach ve arkadaşları (1995) yaptıkları çalışmada endüstriyel atıksularda toksisite ve inhibisyonu belirlemek amacıyla respirometrik yöntemleri kullanmışlardır.

Chan ve arkadaşları (1999) optik tarayıcı respirometre kullanarak farklı kimyasalların aktif çamur sistemine etkilerini araştırmışlardır. Solunum parametresi ölçülerek farklı fenolik kimyasalların EC<sub>50</sub> değerleri belirlenmiştir. Ayrıca bu metot ile farklı toksisite ölçüm metotlarının performansları da değerlendirilmiştir. Deney sonuçları respirometrik yöntemin tekrarlanabilirliğinin ve duyarlılığının oldukça iyi olduğunu göstermiştir.

Orupöld ve Arkadaşları (2000); yaptıkları çalışmada aktif çamurdaki fenolik bileşiklerin respirometreyle ayrışma parametrelerini incelemişler, Michaelis- Menten kinetiğini kullanarak çalışılan bileşiklerin teorik oksijen ihtiyacının %23 - % 38 olduğunu bulmuşlardır.

Gernaey ve Ark. (2001); yaptıkları çalışmada respirometrik – titrimetrik ölçümlerle kombine olarak aktif çamuru izlemişlerdir.

Meriç ve arkadaşları (2003), oksijen tüketim hızını kullanarak 2,4-diklorofenoksiasetik asitin aktif çamur mikroorganizmaları üzerindeki toksik etkisini ölçmüşlerdir. Bu amaçla 2 litre hacime sahip laboratuvar ölçekli kesikli reaktörleri kullanmışlardır. Reaktörler aynı F/M oranlarında ve inhibisyon etkisini belirleyebilmek amacıyla 25 – 75 mg/L 2,4-D konsantrasyonlarında çalıştırılmıştır. Evsel atıksuya ve sentetik atıksu 75 mg/L konsantrasyonunda 2,4-D uygulanması sonrasında OUR sırasıyla %15 ve %30'a düşmüştür.

Tzoris ve arkadaşları (2005), kirleticilerin ekosistem üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla direkt toksisite değerlendirmesi (DTA) yöntemini kullanmışlardır. Bu amaçla manometrik mikrobiyal solunum yolu ile atıksuların direk toksisitesini ölçebilen, taşınabilir bir cihaz olan Baroksimetre kullanılmıştır. Bu çalışmada minimum 1 ml'lik hacimlerdeki örnekler kullanılmış ve biositler, metaller ve insektisitlerden kaynaklanan toksisite değerleri belirlenmiştir. Bir toksisite profili elde edebilmek amacıyla, 2 saatlik periyotlarla 10'ar dakikalık ölçümler yapılmıştır. Çalışma sonucunda Baroksimetre literatürde belirtilen değerler ile uyuşan sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır.

Yonar (2006), yaptığı çalışmada değişik endüstrilerden alınan atıksuların evsel atıksularla ve birlikte arıtılabilirliklerinin araştırılması için aktif çamurla respirometrik toksisite deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda tekstil, gıda, otomotiv, deri, OSB ve süt endüstrisi (PAS) olmak üzere altı farklı sektörden toplanan atıksuları kullanmıştır. ISO 8192/1999 standartına göre gerçekleştirdiği deneylerde 30 ve 180 dakikalık ölçüm periyotları kullanmıştır. Yapılan deneylerde tekstil, otomotiv, deri, OSB ve PAS'ın ham halleriyle yapılan respirometrik toksisite deneyler sonucunda bu atıksuların aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde toksik etki yarattığı kanısına varılmıştır. Gıda endüstrisi atıksularının ham haliyle yapılan

deneylerdeyse bu atıksuyun evsel atıksularla direkt olarak arıtılabileceği belirlenmiştir.

Odabaş (2006), yaptığı çalışmada çeşitli konsantrasyonlardaki  $Zn^{+2}$  ve  $Cr^{+6}$  nın aktif çamur ortamındaki toksisitesini belirlemek amacıyla, respirometrik ölçümler yapmıştır. Aktif çamur prosesinde toksik etkiyi değerlendirmek için 12, 24, 36, 48, 72 mg/l konsantrasyonlarında  $Zn^{+2}$  ve 4, 10, 16, 24, 32 mg/l konsantrasyonlarında  $Cr^{+6}$  ile çalışılmıştır. Oksijen tüketim hızı ölçülerek  $EC_{50}$  değerleri belirlenmiştir. Sonuç olarak,  $EC_{50}$  değerinin klasik aktif çamur sisteminde  $Zn^{+2}$  için 44,71 mg/l ve  $Cr^{+6}$  için 12,04 mg/l olduğu, aerobik seçicili aktif çamur sisteminde ise  $Zn^{+2}$  için 54,31 mg/l ve  $Cr^{+6}$  için 17,04 mg/l olduğu belirlenmiştir. Bu da  $Cr^{+6}$  metalinin aktif çamur sistemine karşı daha toksik olduğunu göstermiştir.

Çokgör ve arkadaşları (2007), aktif çamur ortamında metal inhibisyonunu belirlemek amacıyla oksijen alım hızlarını ölçmüşlerdir. Bu amaçla nikel ve altı değerlikli kromun,  $EC_{50}$  değerleri ISO 8192 metoduna göre belirlenmiştir. Reaktörün tam oksijen alım hızı profilini çıkarabilmek için benzer deney düzeneklerinde sürekli respirometrik ölçümler yapılmıştır. Böylece deney reaktöründe gerçekleşebilecek farklı biyokimyasal süreçler üzerinde inhibisyon etkisi hakkında çok daha iyi fikir edinilebilmiştir. Sonuçlar çözünmüş oksijen kullanım yüzdesinin, inhibisyon etkisini tam olarak gösterebilmesi için uygun bir reaksiyon süresinden sonra ölçülmesinin daha uygun olduğunu göstermiştir.

Nalbur (2008), yaptığı çalışmada sentetik organik bileşiklerin aklime olmayan aktif çamur kültürünün biyojenik substrat tüketim kinetiği üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu amaçla respirometrik yöntemler kullanmıştır. Çalışmada çamur yaşı 5 ve 8 gün olan ve anlık olarak doldurulan reaktörlerde  $EC_{50}$  degerleri sırası ile fenol için, 362 ve 454, 2-CP için 141 mg/L ve 163 mg/L, 2,4-DCP için 40 mg/L ve 91 mg/L, 1,2,4-TCB için 19 mg/L ve 28 mg/L, Asenaften için 2.58 mg/L ve 3.09 mg/L olarak bulunmuştur. Çamur yaşı 8 gün olan ve doldurma süreleri 30, 60 ve 90 dakika olan reaktörlerde ise  $EC_{50}$  degerleri sırası ile fenol için 498 mg/L 641 mg/L, 468 mg/L, 2-CP için 178 mg/L, 199 mg/L, 174 mg/L, 2,4-DCP için 101 mg/L, 125 mg/L, 97 mg/L ve 1,2,4-TCB için 28.5 mg/L, 28.71 mg/L, 28.43 mg/L olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonuçları, test bileşiklerinin 5 günlük çamur yaşına sahip AKR'de 8

günlük çamur yaşına sahip AKR'ye göre daha fazla toksisiteye neden olduğunu göstermiştir.

Karahan (2010), yaptığı çalışmada biyolojik olarak parçalanabilen inhibitörlerin inhibisyon mekanizmasının belirlenmesini değerlendirmiştir. Bu amaçla sentetik atıksu model substrat olarak kullanılmıştır. Ayrıca inhibisyonu değerlendirebilmek amacıyla da biyolojik olarak parçalanabilir olduğu bilinen Lineer Alkilbenzen Sülfonatlar model substrat olarak kullanılmıştır. Sentetik atıksu ve lineer alkilbenzen sülfonatın oksijen tüketim hızlarına bağlı olarak respirometrik çalışmalar yapılmış, kinetik ve sitokiyometrik katsayılar belirlenmiştir.

Mert ve arkadaşları (2010), yaptıkları çalışmada zeytinyağı üretimi sonucu oluşan atıksuların fizikokimyasal yollarla ve fenton ve fenton benzeri prosesler ile ön arıtımını araştırmışlardır. Ayrıca ham fizikokimyasal arıtmadan çıkan atıksuyun akut toksisitesini belirlemek amacıyla aktif çamur mikroorganizmaları üzerinde ISO 8192 standardına dayalı olarak inhibisyon testlerini de gerçekleştirmişlerdir.

### **3. MATERYAL METOD**

#### **3.1. Aktif Çamur Kültürü ve Reaktör İşletimi**

Deneysel çalışmalarda, Denizli Belediyesi Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi'nin, havalandırma havuzundan alınan aktif çamur kullanılmıştır. Tüm çalışmalar toplam hacmi 3 litre, işletme hacmi 2 litre olan laboratuvar ölçekli, kesikli reaktörden alınan aktif çamur ile yürütülmüştür. Reaktör, yapay ortam çözeltisi gibi uygun bir substrat ile beslenmiştir.

Yapay ortam çözeltisi, ardışık kesikli reaktöre anlık olarak beslenmiştir ve havalandırma esnasında karışımı sağlanmıştır. Havalandırma, hava pompaları kullanılarak ince kabarcıklı difüzörler ile sağlanmıştır. Reaksiyon tamamlandığında reaktör içerisindeki biyokütlenin çökebilmesi için havalandırma durdurularak, çökeltim için 30 dakika bekletilmiştir. Çökeltimin ardından süpernatant deşarj edilmiştir.

Reaktör, kararlı hale gelinceye kadar işletilmiştir. Reaktör içerisinde pH ve oksijen konsantrasyonları gün içerisinde en az iki kez ölçülerek kontrol edilmiştir. Reaktör işletimi süresince pH  $7 \pm 0,5$  çözünmüş oksijen ise 6-7 mg/L civarında tutulmuştur. Ayrıca sistemin performansı, günlük olarak AKM, UAKM ve KOİ testleri yapılarak takip edilmiştir.

#### **3.2. Deneysel Yöntem**

Çalışmadaki deneyler ISO 8192/01.02.2007 standart metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yapılması esnasında kullanılan bu standart, maddelerin, karışımların veya atıksuların potansiyel zehirliliklerinin belirlenmesine ait bir standarttır. Bu metotla elde edilen bilgiler, deney maddesinin su ortamında, özellikle aerobik-biyolojik arıtma sistemlerinde karışık bakteri toplulukları üzerindeki etkilerini tayininde kullanılmaktadır.

Adı geçen standart, bir deney maddesinin aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketimini engelleyici bir metodu kapsamaktadır. Bu standart, 180 dakikayı aşmayan kısa süreler boyunca deney malzemesinin etkilerine maruz bırakılan aktif çamurda mevcut organizmalar üzerindeki toksisite hakkında bilgi sağlamaktadır (Yonar, 2008).

Deneyde kullanılan yapay ortam çözeltisinin içeriği Tablo 3.1' de verilmektedir.

Tablo 3.1: Yapay ortam çözeltisi (yüz kat derişik kanalizasyon atıksuyu), (ISO 8192/2007)

Bileşen	Konsantrasyon
Pepton	16 g
Meat Extract	11 g
Üre	3 g
Sodyum Klorür (NaCl)	0,7 g
Kalsiyum Klorür Dihidrat (CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O)	0,4 g
Magnezyum Sülfat Heptahidrat	0,2 g
Potasyum Monohidrojenfosfat (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	2,8 g
Su	1 L

Hazırlanan yapay ortam çözeltisi hemen kullanılmaması durumunda, karanlık ortamda 0-10 °C' de, saklanmıştır.

### 3.3. Metoda Göre Deneyin Yapılışı

Deneyisel çalışmalarda kullanılan aktif çamur, Denizli Belediyesi Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi'nin havalandırma havuzundan alınmıştır. Deneyisel karışımda, aktif çamurun askıda katı madde konsantrasyonu 1500 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Ayrıca nitrifikasyonu önlemek amacıyla her karışıma 2 ml nitrifikasyon inhibitörü (ATU) eklenmiştir. Deney karışımları 1000 ml'lik beherlerde, ISO 8192/2007 standardında belirtilen Tablo 3.2' ye göre hazırlanmıştır.

Tablo 3.2: ISO 8192/2007 standardına göre deney düzeneklerinin hazırlanışı (ISO 8192/2007)

Deney Maddesi Stok Çözeltisi	1 g/L				
Yapay Ortam Stok Çözeltisi	Sentetik Atıksu (OECD)				
Aktif Çamur	3 g AKM/L				
Karışım Bileşenleri	Deney Kapları				
	F <sub>T1</sub>	F <sub>T2</sub>	F <sub>T3</sub>	F <sub>B</sub>	F <sub>BC</sub>
Test Maddesi Stok Çözeltisi (ml)	0,5	5	50	0	50
Yapay Ortam Stok Çözeltisi (ml)	16	16	16	16	16
Aktif Çamur (ml)	250	250	250	250	0
Nitrifikasyon İnhibitörü (ATU) (ml)	2	2	2	2	2
Su (ml)	231,5	227	182	232	432
Toplam Karışım Hacmi (ml)	500	500	500	500	500

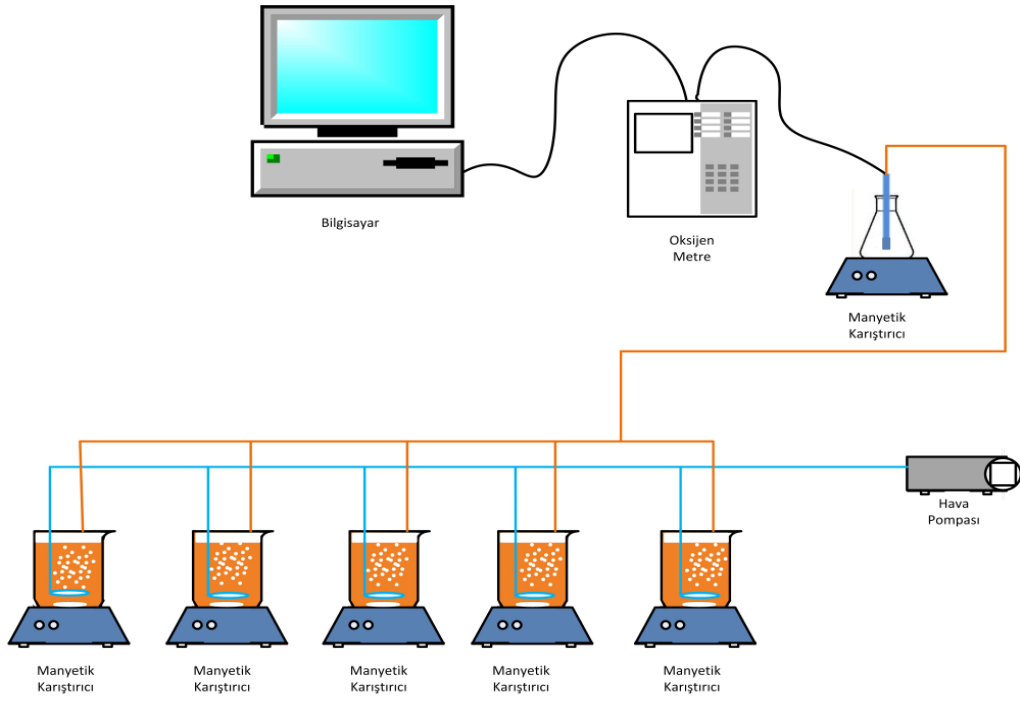
Burada; test maddesi stok çözeltisi deneylerde kullanılacak solüsyonları, yapay ortam stok çözeltisi Tablo 3.2’ de belirtilen miktarlarda karıştırılarak hazırlanan yapay ortam çözeltisini, aktif çamur, evsel atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan aktif çamuru, nitrifikasyon inhibitörü, nitrifikasyonu önlemek amacıyla kullanılan alitiyoüreyi, su, dinlendirilmiş musluk suyunu temsil etmektedir.

F<sub>T1</sub>, F<sub>T2</sub> ve F<sub>T3</sub> karışımları aktif çamur, stok yapay ortam çözeltisi ve test edilecek maddeleri içermektedir. F<sub>B</sub> ve F<sub>BC</sub> karışımları kontrol için hazırlanmış olup, F<sub>B</sub> sadece aktif çamur ve stok yapay ortam çözeltisini içerirken, F<sub>BC</sub> ise test edilecek maddeyi ve stok yapay ortam çözeltisini içermektedir. Deney karışımları, toplam hacmi 500 ml olacak şekilde hazırlanmaktadır.

Bütün karışımlar 1000 ml’lik beherlerde hazırlanmış olup, bütün karışımlar oda sıcaklığında ve aynı koşullar altında çalıştırılmıştır. Havalandırma, ucunda ince kabarcık oluşturan difüzör bulunan pompalar aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Karışım işlemi ise manyetik karıştırıcılar ile sağlanmıştır. Her karışım 10’ar dakika aralıklar ile hazırlanmış ve 30 dakikalık havalandırma sonunda oksijen tüketimi ölçümleri başlatılmıştır.



Bu çalışmada oksijen metre olarak WTW OXI 740İ kullanılmıştır. Oksijen metrenin okuduğu değerler her 10 saniyede bir WTW Multilab Pilot programı ile bilgisayara aktararak kaydedilmiştir. Ölçüm periyodu 10 dk olarak belirlenmiş, ölçüm değerlendirmesi ise çözünmüş oksijen konsantrasyonunun 1 mg/L' nin altına düştüğü durumlarda 1 mg/L' ye göre yapılmıştır.



Şekil 3.1: Çalışmaların yürütüldüğü deneysel düzeneğin şematik gösterimi

### 3.4. Analitik Yöntemler

AKM ve UAKM testleri numune, cam elyaf filtreden süzülerek standart metotlara göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). KOİ testleri de standart metotlara göre yürütülmüştür (APHA, 1998). Reaktör içerisindeki pH ölçümleri WTW pH 720 marka pH metre ile oksijen ölçümleri ise WTW OXI 740 İ marka oksijenmetre ile gerçekleştirilmiştir. Oksijenmetre bilgisayara bağlanarak Multipilot programı vasıtasıyla sonuçlar 15 saniyelik periyotlarla bilgisayara kaydedilmiştir.

TiO<sub>2</sub> ve metal iyonu konsantrasyonları Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ICP Laboratuvarı bünyesindeki Optima 2100 DV ICP – Optical Emission Spectrofotometer (ICPOES) (Perkin Elmer) cihazı ile belirlenmiştir.

### 3.5. Deneysel Çalışmada Kullanılan Soller ve Hazırlanışları

Deneysel çalışmada tekstil ürünlerinin kaplanması için kullanılan, nano partikül içerikli sollerin kullanımı sonucu oluşan atıksuları temsil etmesi amacıyla, soller belirli oranlarda seyreltilerek kullanılmıştır. Bu çalışmada dört farklı sol, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ve metal katkılı soller kullanılmıştır. Sol hazırlamada kullanılan kimyasallar:

Titanyum(IV)tetraisopropoxide (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, %97, Merck) ,Titanyum tetraklorit (TiCl<sub>4</sub>, %99, Merck) , İsoopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, Merck), Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, Merck) , Asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH, Merck), Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, Merck), Degussa P25 TiO<sub>2</sub>

#### 3.5.1. 1. yöntem

1. yöntemde sol, TiCl<sub>4</sub> kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemde TiCl<sub>4</sub>/Etanol oranı 1/10 olacak şekilde, etanolün içine damla damla TiCl<sub>4</sub> ilave edilmiştir. Oluşturulan sol-jel oda sıcaklığında 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

#### 3.5.2. 2. yöntem

4,65 ml isopropanol içerisine 1,6 ml titanyum isopropoxide damla damla ilave edilmiştir. Karışım 60 °C' de 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 5,15ml asetik asit ilave edilerek 60 °C' de 15 dakika daha karıştırılmıştır. Son olarak 12ml metanol çözeltiye ilave edilerek, oluşan karışım 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

#### 3.5.3. 3. yöntem

160 ml distile su içerisine 1,5 ml nitrik asit eklenmiştir. Ardından 15 ml titanyum IVisopropoxide damla damla ilave edilerek, oluşan çözelti oda sıcaklığında 2 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

#### 3.5.4. 4. yöntem

500 ml distile su içerisine 25 ml titanyum isopropoxide yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışıma ilk önce 5 ml asetik asit, daha sonra 3,5 ml nitrik asit eklenerek, oluşturulan çözelti 80 °C' de yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 2 saat daha karıştırılmıştır.

Her yöntem ile hazırlanan solların pH'ları oldukça düşüktür. Bu nedenle hazırlanan solların pH'larını yükseltebilmek amacıyla diyaliz membranlar (Şekil 3.2) kullanılmıştır. Diyaliz membranlara doldurulan sollar distile su ile dolu olan kapta bekletilerek pH'ın yaklaşık olarak 2,7 civarına çıkması sağlanmıştır.



Şekil 3.2: Diyaliz membran ile solların pH ayarlaması (Ceyhan, 2011)

Ayrıca bu dört yöntemin dışında piyasada ticari olarak satılan bir ürün olan,  $TiO_2$  nano partikülleri içeren Degussa P25  $TiO_2$  NP de kullanılmıştır. 1 litre distile suya, 5 g Degussa P25  $TiO_2$  NP ilave edilerek oluşan çözelti kaynayana kadar ısıtıcı manyetik karıştırıcıda kaynatılmıştır.

### 3.6. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deney karışımlarının oksijen tüketim hızı, oksijen derişiminin zamana karşı grafiğinin doğrusal kısmından hesaplanmıştır ve oksijen tüketim hızı, mg/L.sa ve mg/g.sa olarak belirtilmiştir.

Oksijen tüketim hızı R, mg/L.sa olarak, oksijen azalması grafiğinin doğrusal bölümünden aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmış veya enterpolasyonla bulunmuştur.

$$R = \frac{l_1 - l_2}{\Delta t} \times 60 \quad (3.1)$$

Burada;

$l_1$  : Grafiğin doğrusal bölümde ilk ölçülen çözünmüş oksijen derişimi (mg/L)

$l_2$  : Grafiğin doğrusal bölümünde son ölçülen çözünmüş oksijen derişimi (mg/L)

$\Delta t$  : İki ölçüm arasındaki süre (dakika)

Her bir derişimdeki oksijen tüketimini engelleme (toksisite ) yüzdesi (%I), aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır:

$$I = \frac{R_B - (R_T - R_{BC})}{R_B} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

$R_T$  : Deney karışımının FT, oksijen tüketim hızı

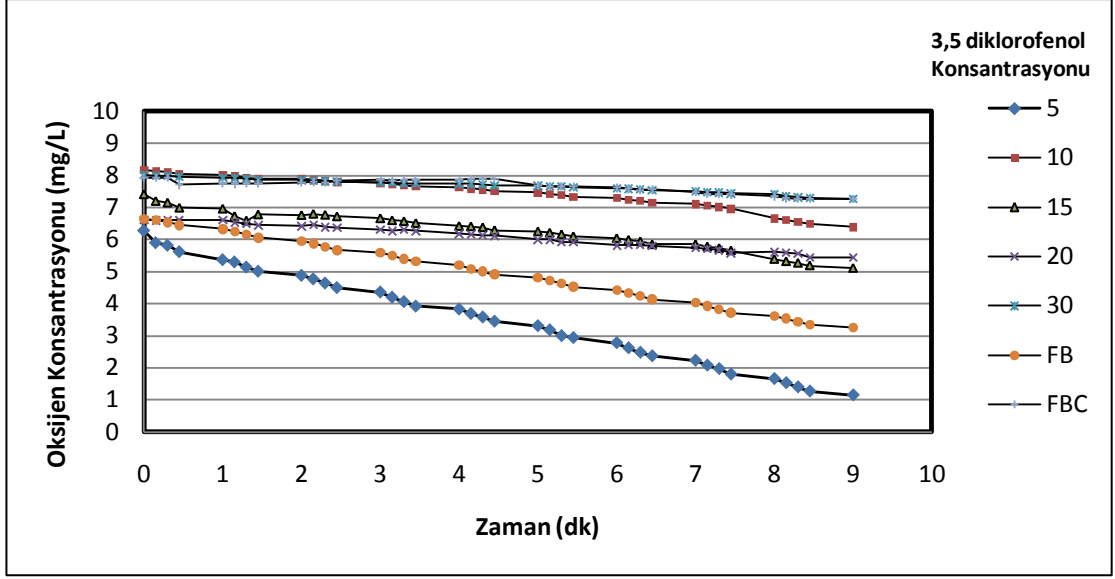
$R_B$  : Tanık (blank) kontrolünün, FB, oksijen tüketim hızı

$R_{BC}$  : Fizikokimyasal kontrolün, FBC, oksijen tüketim hızı

Farklı seyrelme oranlarında elde edilen oksijen tüketim hızlarını (OTH) % 50 oranında inhibe eden konsantrasyon değerleri ( $EC_{50}$ ; mg/L) logC değerlerine karşılık elde edilen oksijen tüketimi engelleme yüzdesi (%I) değerlerine karşı çizilen grafiğin enterpolasyonundan hesaplanmıştır.

### **3.6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif çamurun duyarlılığının belirlenmesi**

ISO 8192 metoduna göre aktif çamurun duyarlılığı, 3,5-diklorofenol referans maddesiyle kontrol edilmektedir. Metoda göre 3,5-diklorofenol referans maddesinin  $EC_{50}$  değeri 5 mg/L - 30 mg/L arasındadır. Buna göre toplam hacmi 250 ml olacak şekilde yapay ortam çözeltisi ile seyreltilen ve içerisinde farklı seyreltilerde (5, 10, 15, 20 ve 30 mg/L) 3,5-diklorofenol bulunan çözeltilere 1500 mg/L aktif çamur ilave edilerek, 30. ve 180. dakikalardaki aktif çamur solunum hızında % 50 inhibisyona yol açan konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

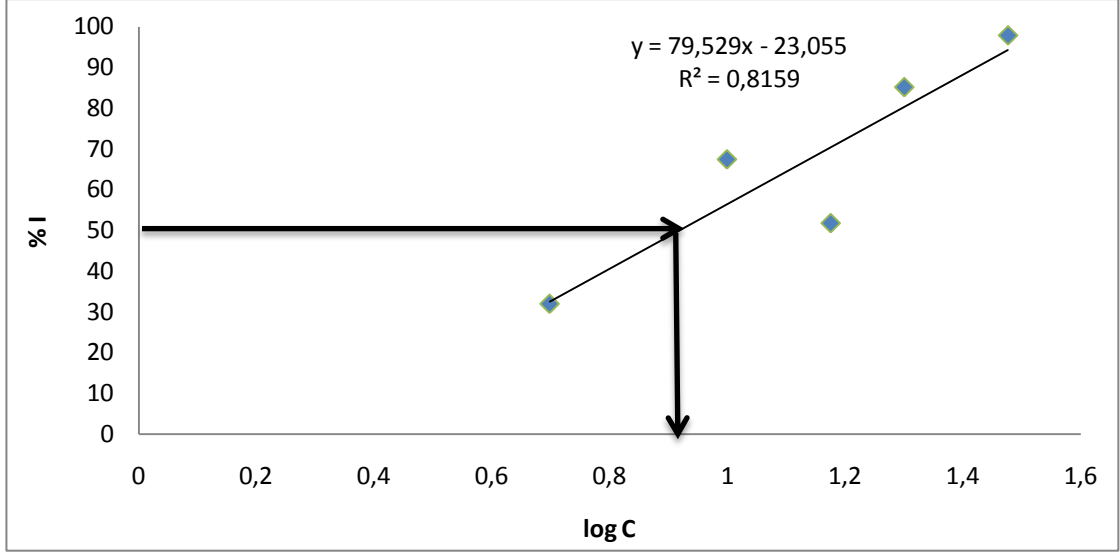


Şekil 3.3: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen oksijen tüketim hızının (OTH) grafiksel gösterimi

Şekil 3.3’de çizilen grafiğin eğimlerinden hareketle her bir konsantrasyon için hesaplanan oksijen tüketim hızları (OTH) ve oksijen tüketim hızlarında meydana gelen oksijen tüketimi inhibisyon yüzdesi (%I) değerleri Tablo 3.3’ te sunulmaktadır. Buradan hareketle elde edilen OTH değerlerinden yola çıkılarak hesaplanan inhibisyon yüzdeleri de grafiğe aktarılarak  $EC_{50}$  değerleri hesaplanmıştır.

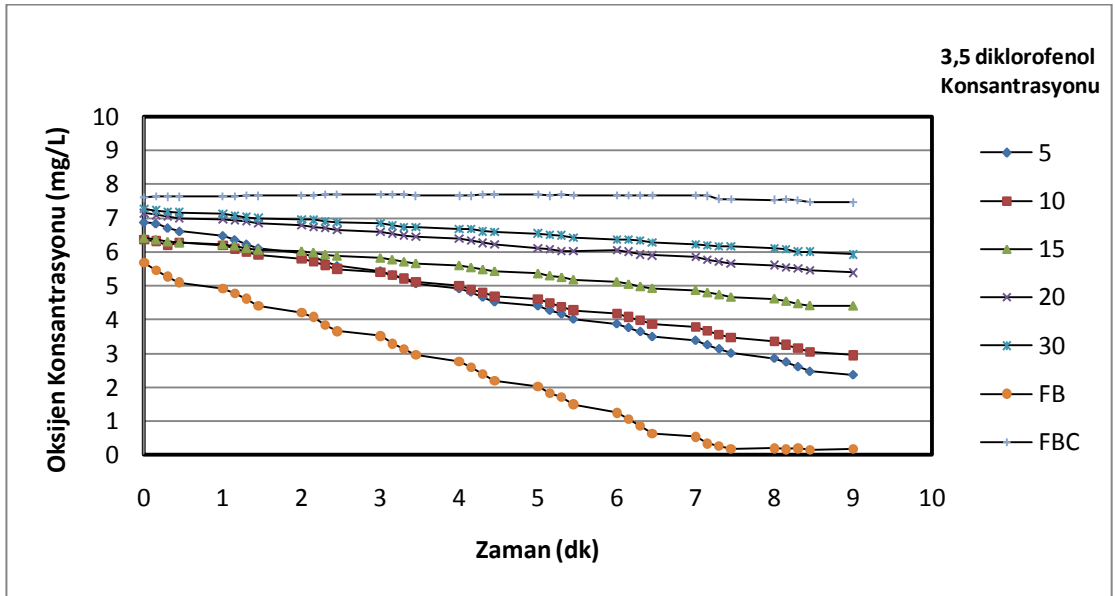
Tablo 3.3: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında hesaplanan inhibisyon yüzdesi

3-5 Diklorofenol Konsantrasyonu (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	log C	%I
5	34,2	0,69897	31,95
10	11,8	1	67,455
15	15,33	1,176091	51,775
20	7,8	1,30103	85,207
30	4,93	1,477121	97,9289



Şekil 3.4: 30 dakikalık havalandırma için elde edilen log C- % I grafiği (MLSS= 1500 mg/L)

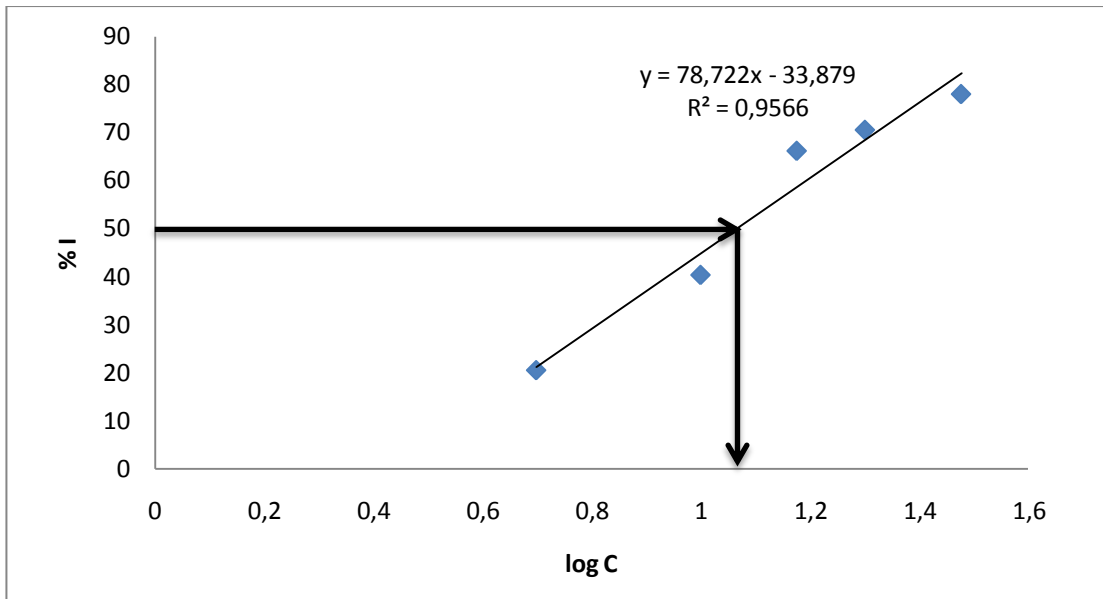
180. dakikalar için zamana karşı belirlenen oksijen tüketim hızları (OTH) Şekil 3.5’ de verilmektedir. Şekil 3.5’ de çizilen grafiğin eğimlerinden hareketle her bir konsantrasyon için hesaplanan oksijen tüketim hızları (OTH) ve oksijen tüketim hızlarında meydana gelen oksijen tüketimi inhibisyon yüzdesi (%I) değerleri ise Tablo 3.4’ de gösterilmektedir. Buradan hareketle elde edilen OTH değerlerinden yola çıkılarak hesaplanan inhibisyon yüzdeleri de grafiğe aktarılarak  $EC_{50}$  değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.5: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen oksijen tüketim hızının (OTH) grafiksel gösterimi

Tablo 3.4: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında hesaplanan inhibisyon yüzdesi

3-5 Diklorofenol Konsantrasyonu (mg/L)	OTH (mg/L.sa)	log C	%I
5	30,06	0,69897	20,5454
10	22,8	1	40,3636
15	13,33	1,176091	66,1818
20	11,73	1,30103	70,5454
30	9	1,477121	78

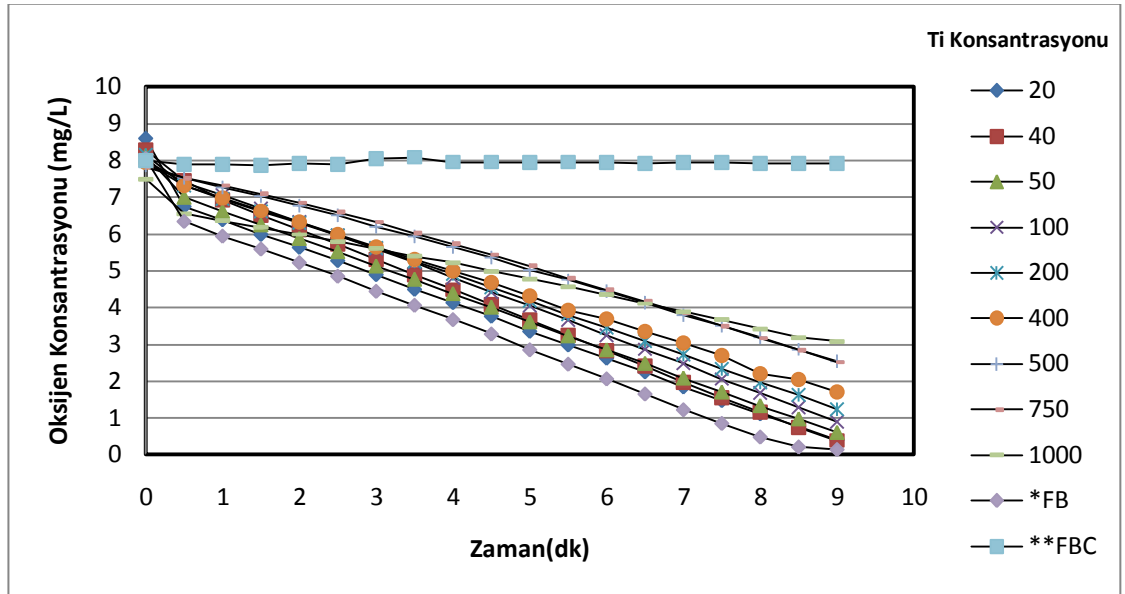


Şekil 3.6: 180 dakikalık havalandırma için elde edilen log C- % I grafiği (MLSS= 1500 mg/L)

30. ve 180. dakikalar sonunda elde edilen  $EC_{50}$  değerlerinin ortalaması 9,95 mg/L'dir. Buna göre, 3,5-diklorofenol referans maddesi için bulunan  $EC_{50}$  değeri, metoda göre 3,5-diklorofenol referans maddesi için saptanmış sınırların içinde yer almaktadır (5 – 30 mg/L). Bu nedenle deneylerin sağlanan aktif çamurla yapılmasında bir sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır.

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmalara 1 g/L veya 2 g/L' lik  $TiO_2$  NP içerikli solların stok çözeltileriyle hazırlanan deneysel ortamlar ile başlanmıştır. Deneysel çalışmada 30 dakikalık ve 180 dakikalık havalandırma sonucu elde edilen oksijen tüketim hızları (OTH) belirlenmiştir. Değişen konsantrasyonların zamana karşı belirlenen OTH değerleri Şekil 4.1-4.14'de verilmiştir.

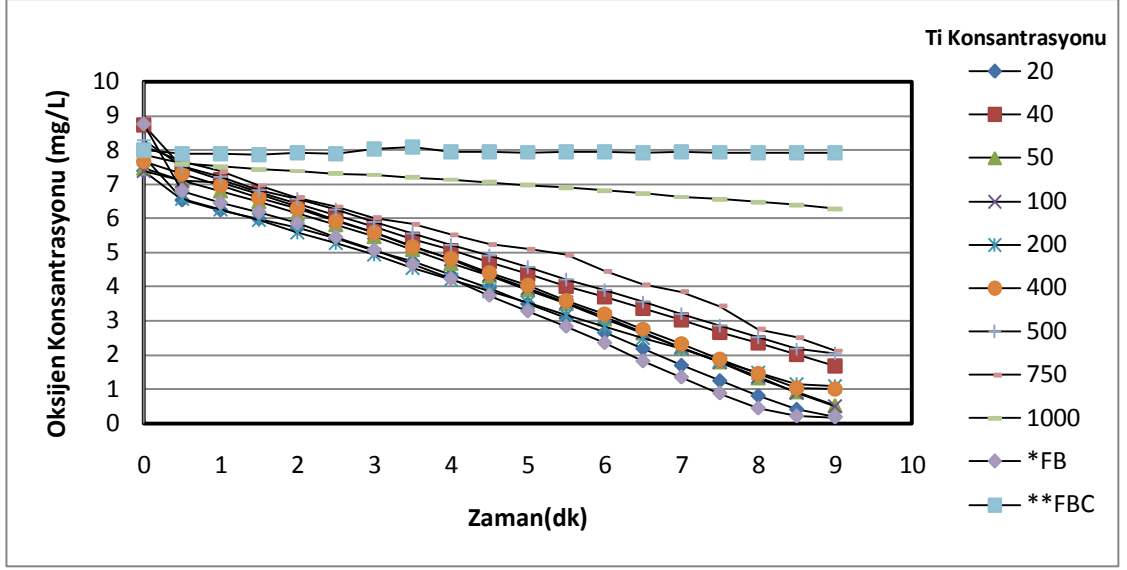


Şekil 4.1: 1. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı

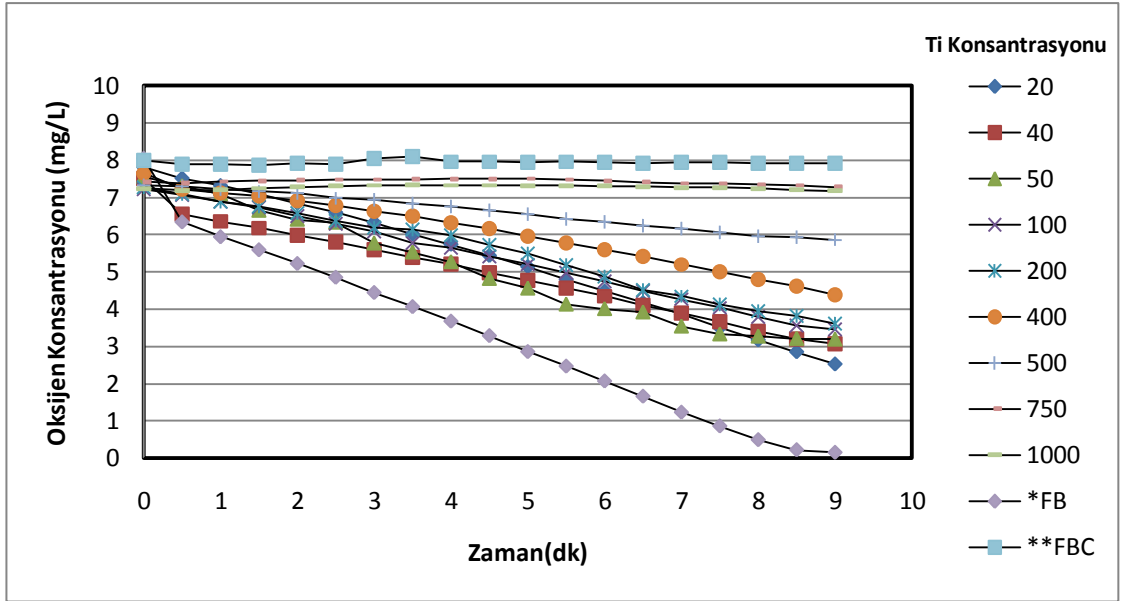




Şekil 4.2: 1. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

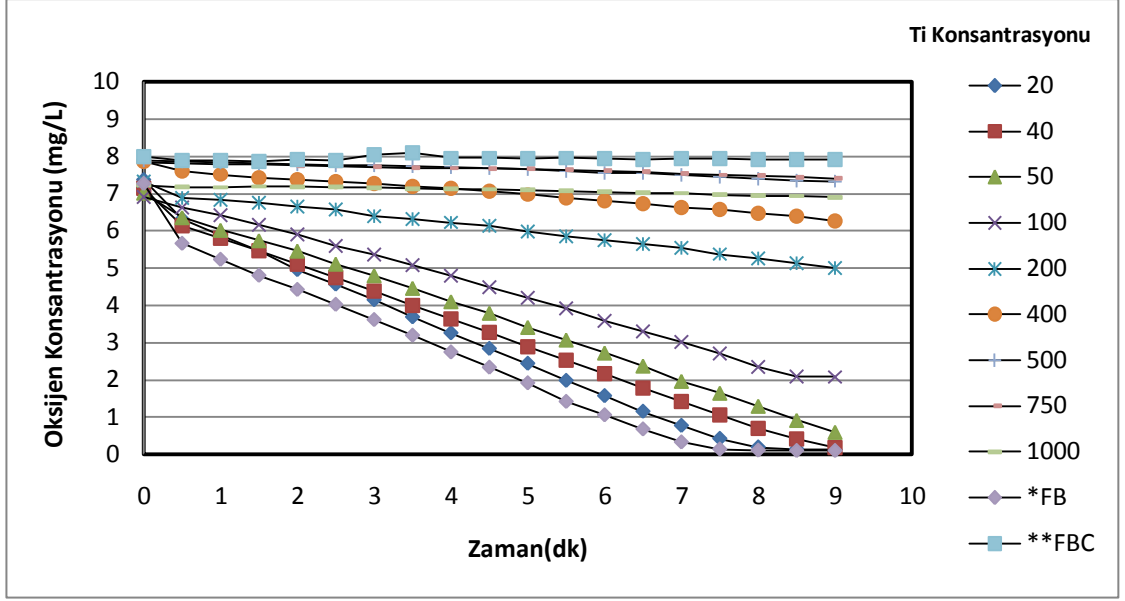
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.3: 2. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

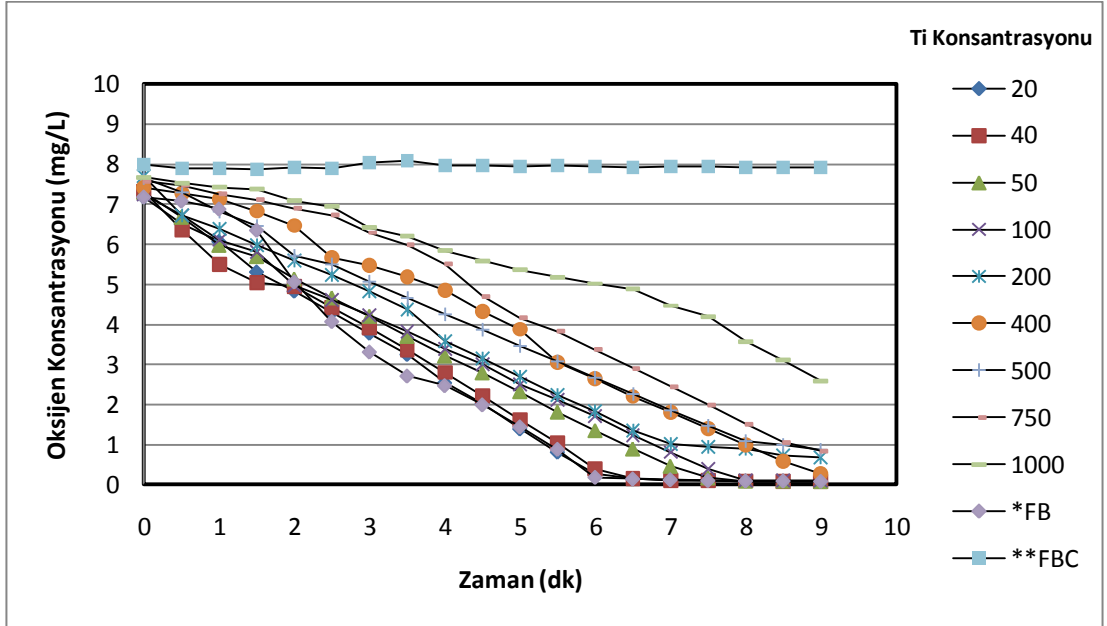
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.4: 2. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

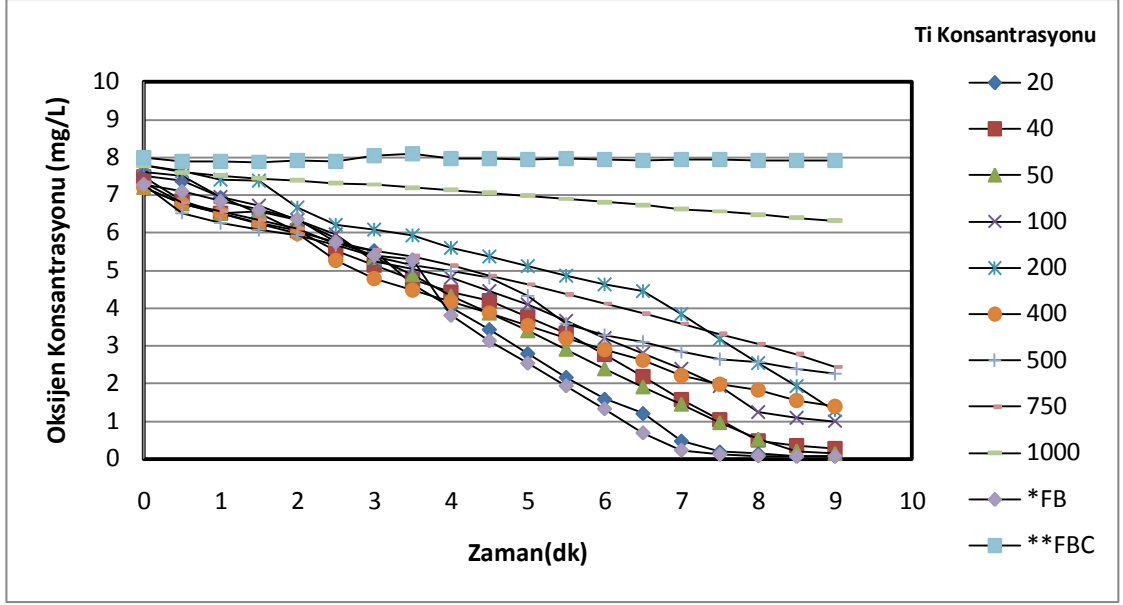
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.5: 3. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

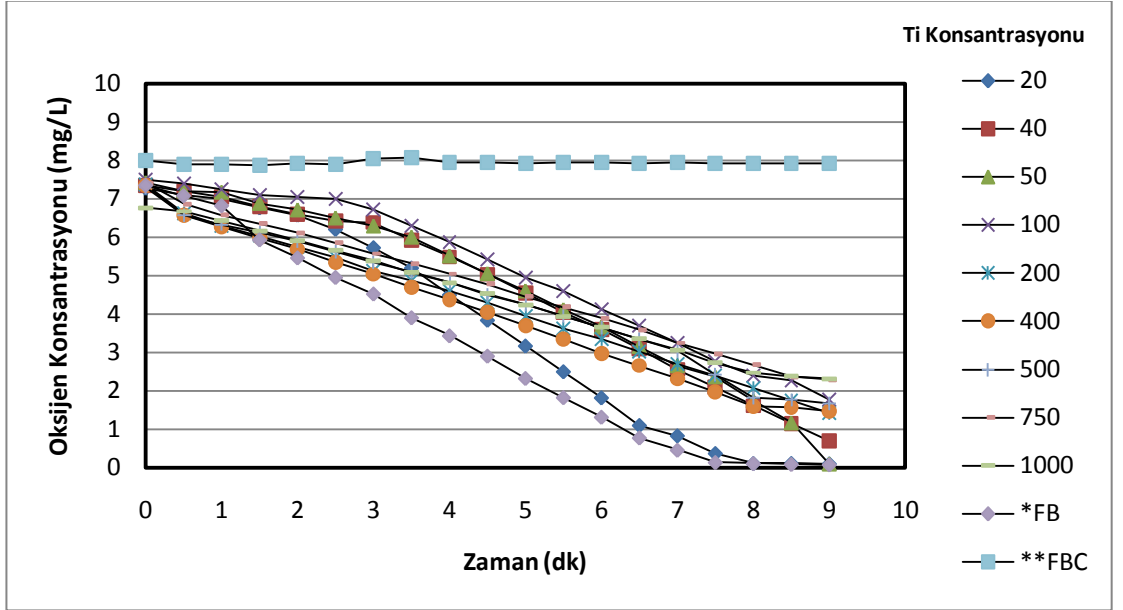
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.6: 3. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

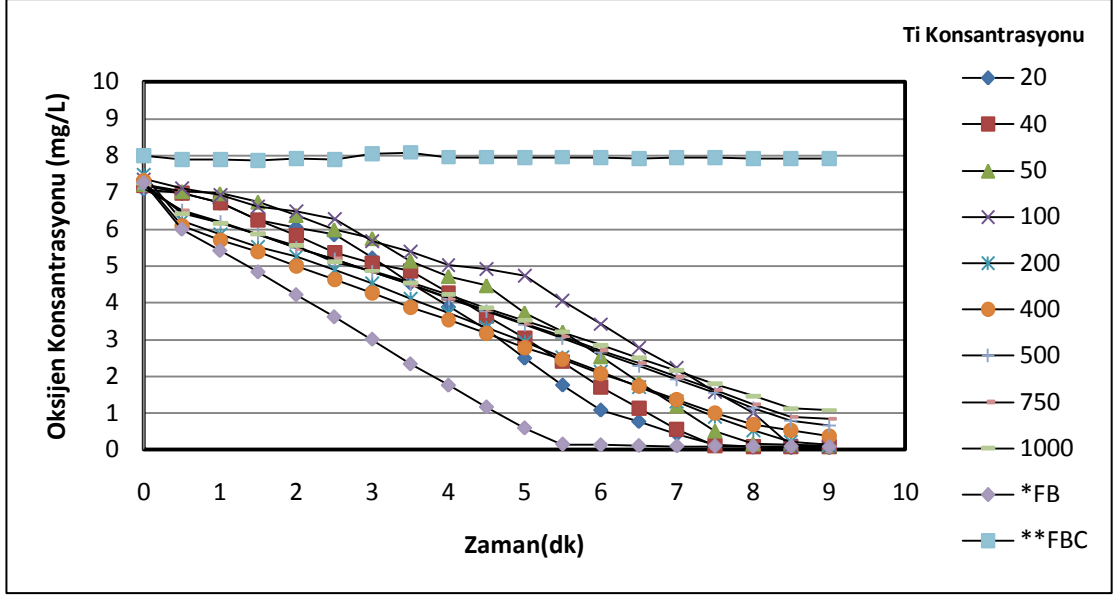
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.7: 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



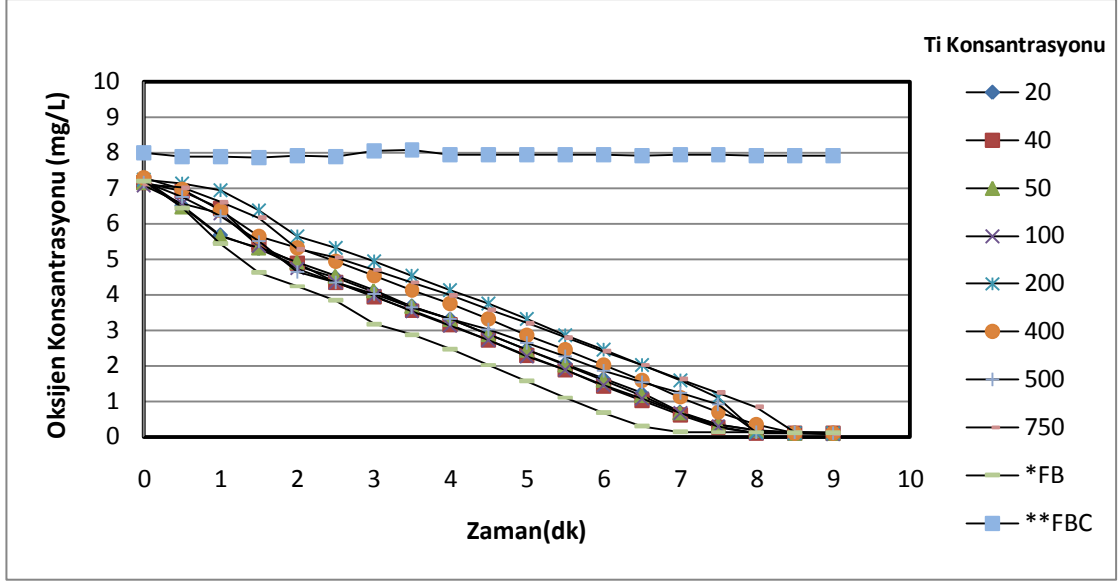
Şekil 4.8: 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı

Deneysel çalışmada kullanılan dört farklı yöntem  $TiO_2$  NP sol gel ile yürütülen deneysel çalışmalarda OTH değerlerinin genel itibariyle 5 ila 7 dakika sonra  $1 \text{ mg/L}$ 'nin altına düştüğü gözlenmiştir.  $TiO_2$  test maddesi konmamış olan  $F_B$  reaktöründe 30 dakika ve 180 dakika havalandırma sonrası OTH' daki değişimin sadece 3. yöntem 30 dakika sonra ölçülen OTH değeri hariç, genelde tüm yöntemlere göre hazırlanmış olan  $TiO_2$  NP solları ile yapılan deneylerde, artan titanyum konsantrasyonlarında oksijen hızının zamanla düştüğü görülmüştür. Oksijen tüketim hızlarının genellikle 7 dakika sonra  $1 \text{ mg/l}$ 'nin altına düştüğü ve daha yüksek oksijen konsantrasyonlarından başladığı görülmüştür. Bu durum, deneysel çalışmalarda aktivitesi yüksek aktif çamurla deney yapıldığı sonucunu göstermektedir.

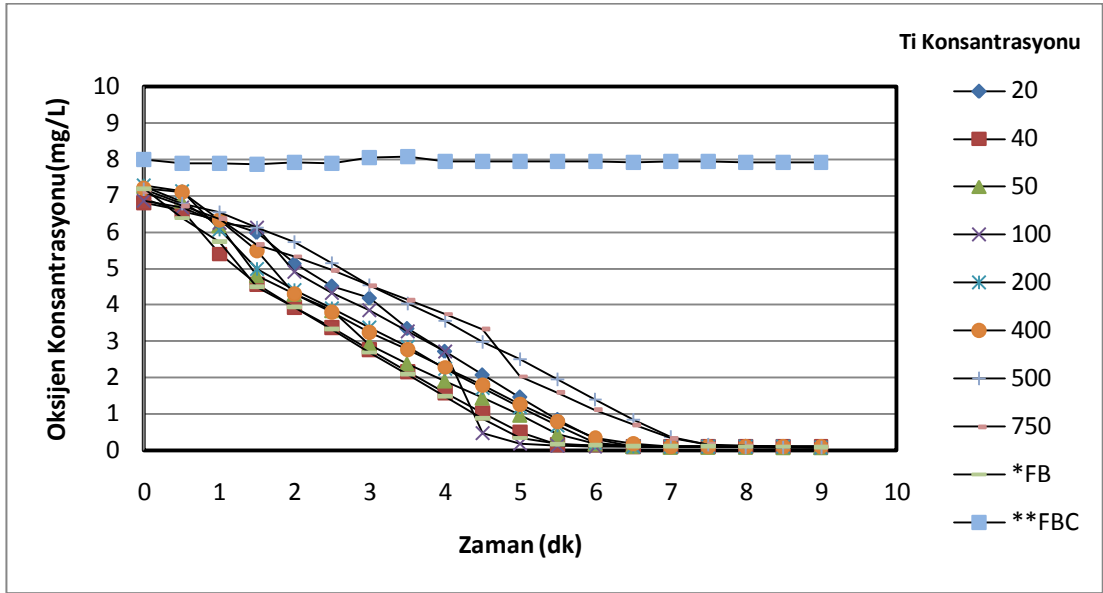
$1 \text{ g/L}$  Degussa P25  $TiO_2$  NP stok çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmalarda 30 dakika ve 180 dakika sonra ölçülen OTH değerleri Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.  $F_{BC}$  reaktöründe değişimin olmadığı, 30 dakika havalandırma sonrası ölçülen OTH değerleri  $F_B$  hariç, diğer tüm reaktörlerde 7. dakikadan sonra ve 180 dakika havalandırma sonrası ölçülen OTH değerleri ise düşük konsantrasyonlarda (20, 40, 50, 100 mg/l) 5. dakikadan sonra oksijen konsantrasyonunun  $1 \text{ mg/L}$ 'nin altına düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.9: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



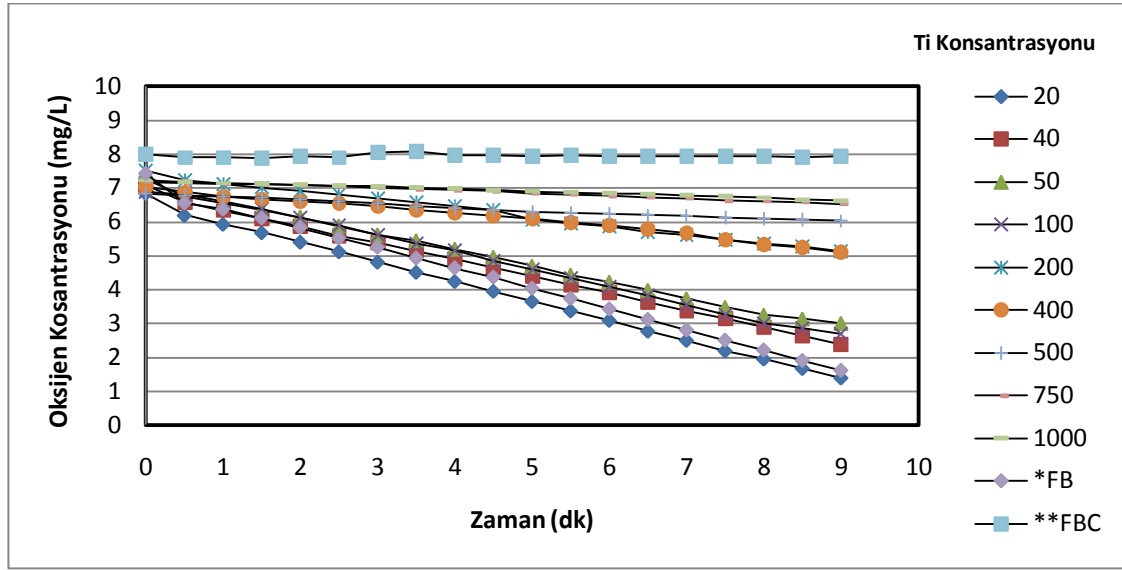
Şekil 4.10: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı

Çalışmada kumaşlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, en iyi kendi kendini temizleme özelliği ve en iyi anti bakteriyel özelliği sağlayan, bakır katkılı 4. yöntem solü ve gümüş katkılı 4. yöntem solü de kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda 30 dakikalık ve 180 dakikalık

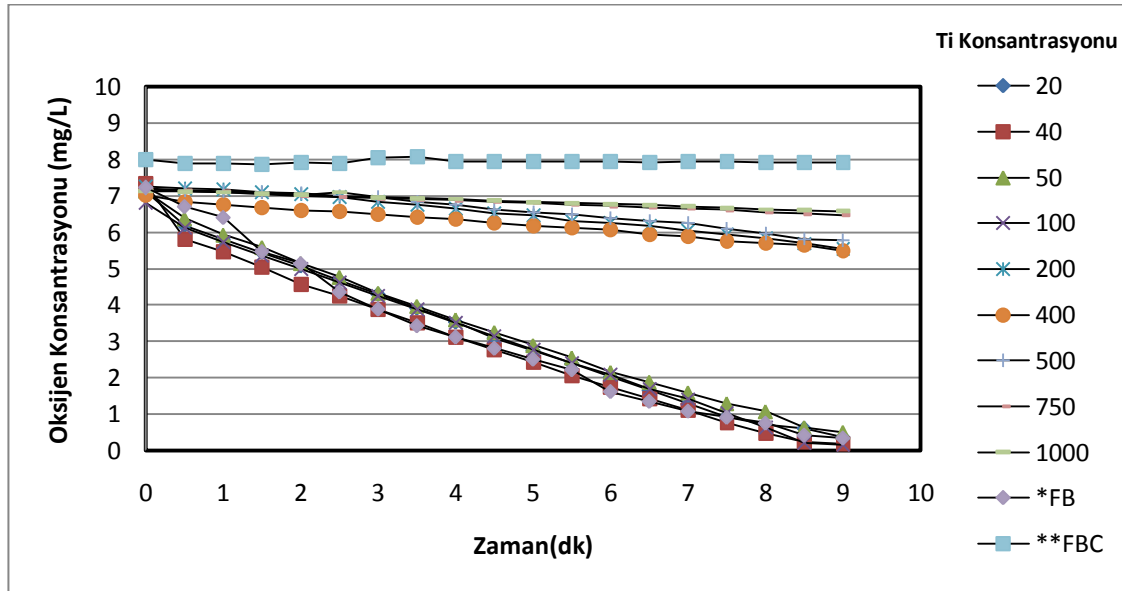
havalandırmalar sonucunda, değişen konsantrasyonların zamana karşı belirlenen OTH değerleri Şekil 4.11-4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.11: Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

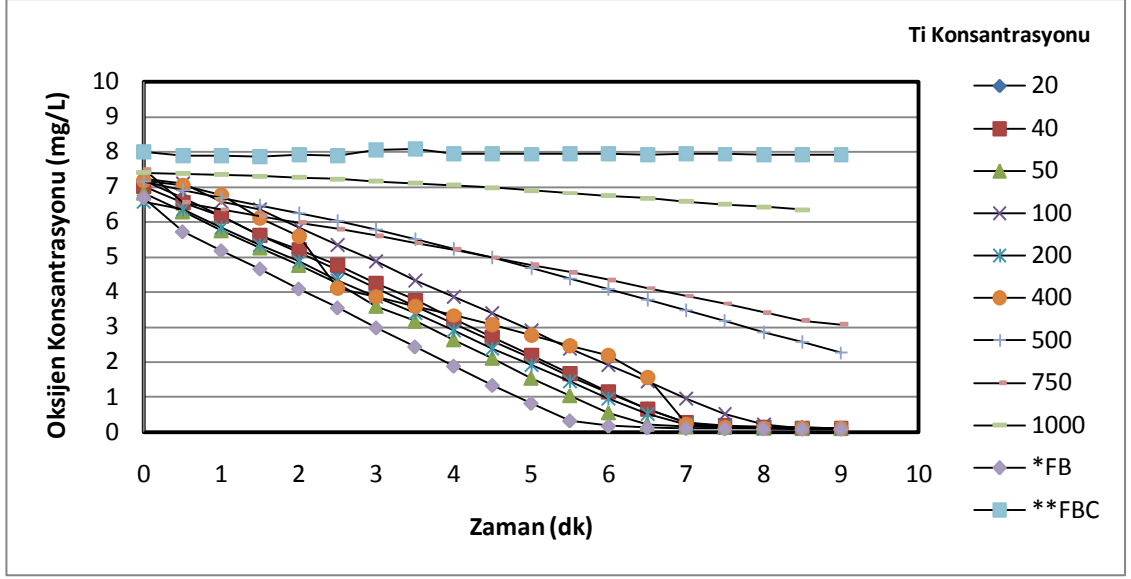
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.12: Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

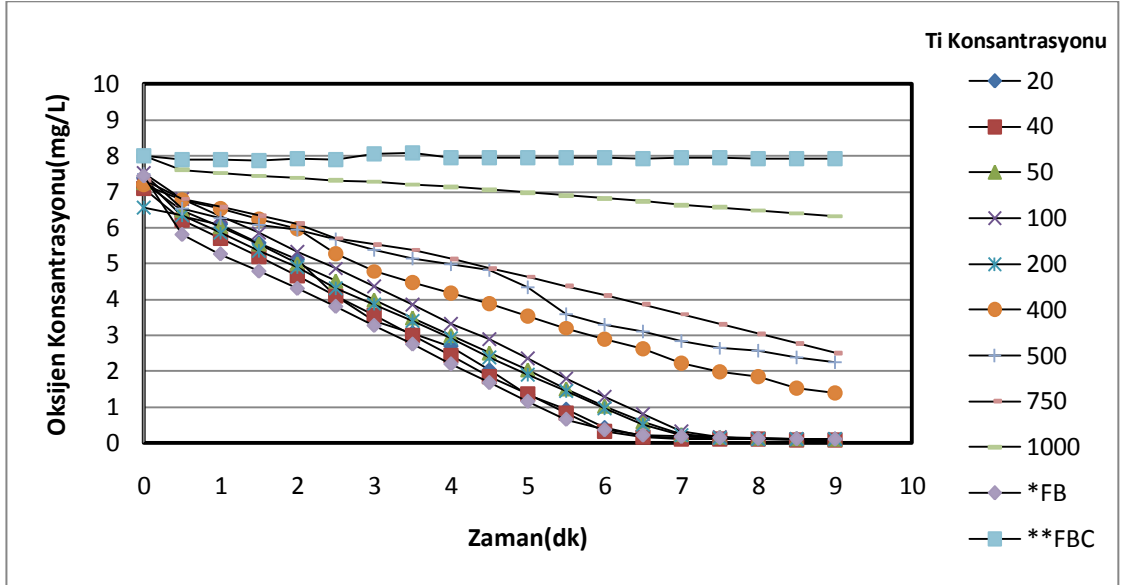
\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.13: Bakır katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı



Şekil 4.14: Bakır katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında ölçülen Oksijen Tüketim Hızının (OTH) grafiksel gösterimi

\*FB: İçerisinde stok çözelti bulunmayan sadece aktif çamurdan oluşan deney karışımı,

\*\*FBC: İçerisinde aktif çamur bulunmayan sadece 50 ml stok çözelti bulunan deney karışımı

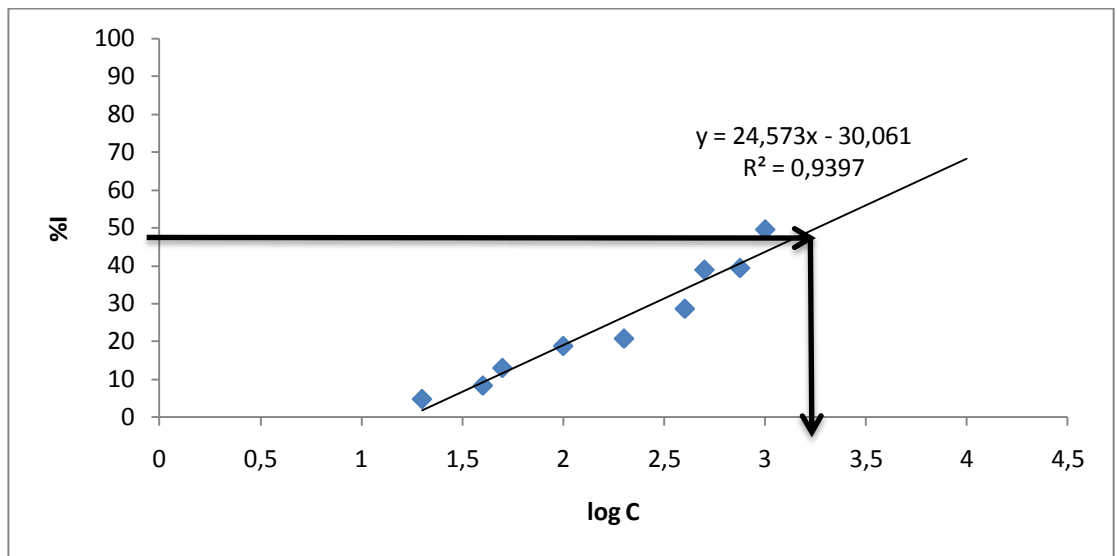
#### 4.1. İnhibisyon Deneyi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Dört farklı metoda göre hazırlanmış olan TiO<sub>2</sub> NP sol gel, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ve iki farklı metal katkıli soller ile yürütülen deneysel çalışmalar sonucunda yukarıda elde edilen 30 dakika ve 180 dakika havalandırma sonrası farklı konsantrasyonlar için hesaplanan oksijen tüketim hızlarını (OTH), % 50 oranında inhibe eden Ti değerleri (EC<sub>50</sub>; mg/L), logTi (logC) değerlerine karşılık elde edilen oksijen tüketimi engelleme yüzdesi (%I) değerleri grafiğin enterpolasyonundan hesaplanmıştır.

Her bir derişimdeki oksijen tüketimini engelleme (toksisite ) yüzdesi (%I) ve oksijen tüketim hızlarını (OTH) % 50 oranında inhibe eden Ti değerleri (EC<sub>50</sub>; mg/L) Tablo 4.1-Tablo 4.14 arasında verilmiştir. Ayrıca logC'deki değişime karşılık oluşan %I' yı gösteren grafikler Şekil 4.15 – 4.28 arasında gösterilmektedir.

Tablo 4.1: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (1. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	55.27	1.30103	4.854303	<b>1811,7</b>
40	53.22	1.60206	8.408224	
50	50.54	1.69897	13.06509	
100	47.2	2	18.86574	
200	46.06	2.30103	20.83333	
400	41.53	2.60206	28.7037	
500	35.6	2.69897	39.00463	
750	35.33	2.875061	39.46759	
1000	29.46	3	49.65278	

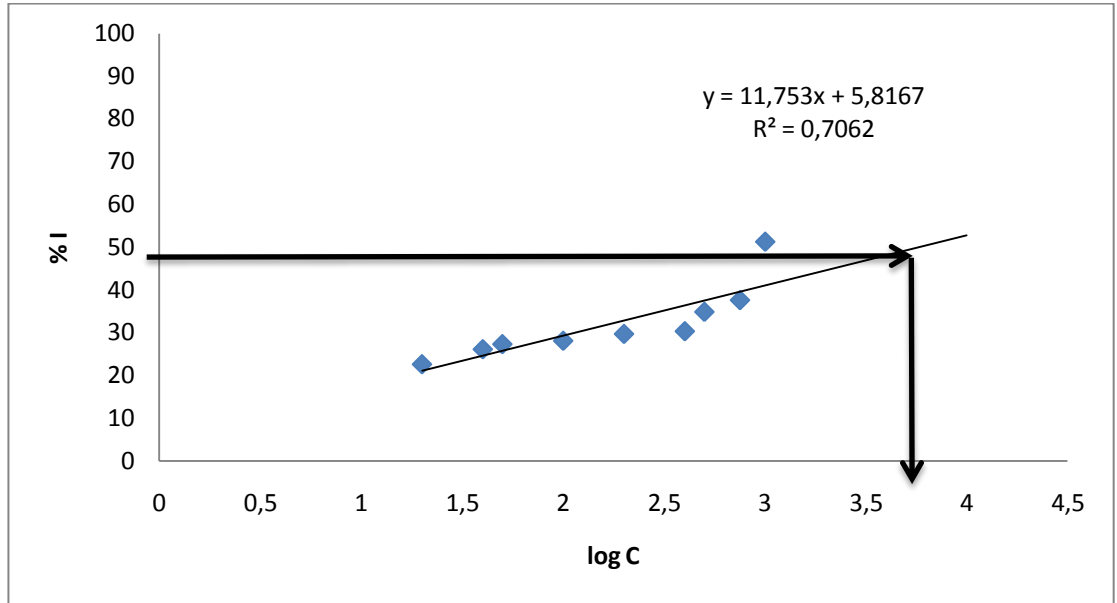


Şekil 4.15: 1. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi



Tablo 4.2: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (1. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	49.35	1.30103	22.65295	<b>5745,40</b>
40	47.13	1.60206	26.16034	
50	46.37	1.69897	27.35791	
100	45.88	2	28.13974	
200	44.86	2.30103	29.74684	
400	44.46	2.60206	30.37975	
500	41.6	2.69897	34.91561	
750	39.86	2.875061	37.65823	
1000	10.53	3	51,3368	

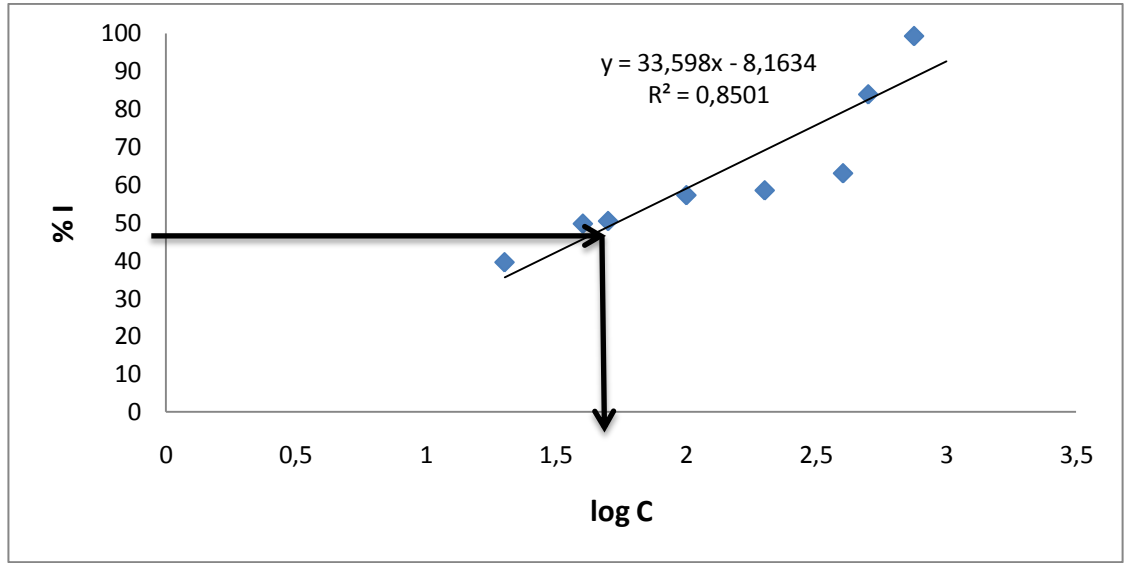


Şekil 4.16: 1. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

1. yöntem solünün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 1811,7 mg/L ve 5745,40 mg/L olarak bulunmuştur. 1. yöntemde kullanılan solün, deney karışımına 20-1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda eklenmesi sonucunda, karışıma 296 mg/L-14.800 mg/L arasında KOİ getirisi olduğu yapılan KOİ testleri sonucunda belirlenmiştir. 1. yöntem solün kullanımı sonucunda gelen, yüksek KOİ değerlerine karşılık sistemde inhibisyon etkisinin ancak yüksek konsantrasyonlarda etkili olabileceği görülmüştür.

Tablo 4.3: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (2. yöntem solü)

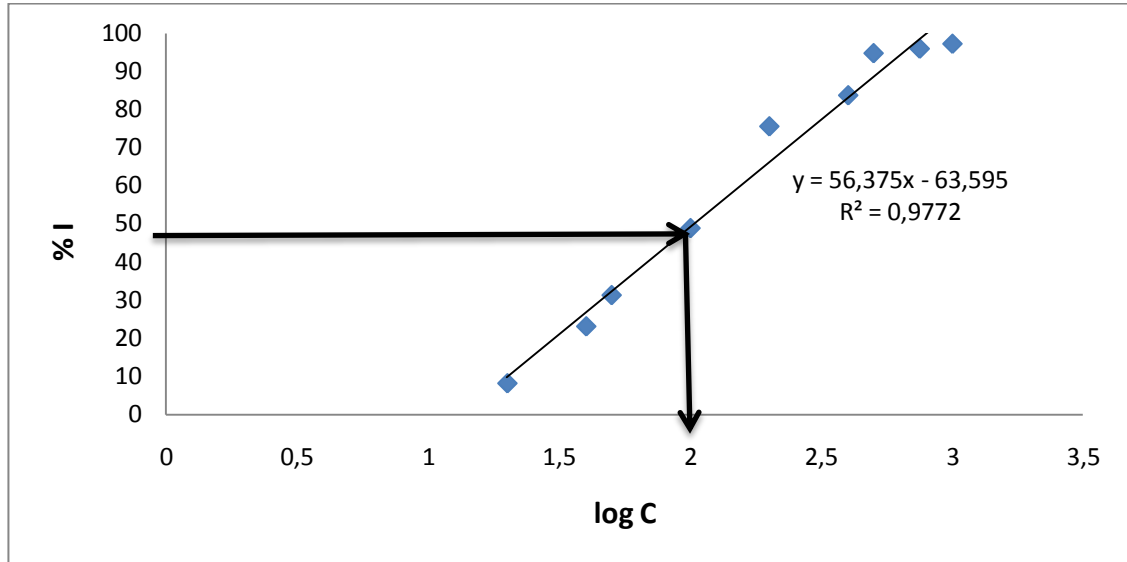
KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	35.33	1.30103	39.46759	<b>53,84</b>
40	29.46	1.60206	49.65278	
50	29.06	1.69897	50.34722	
100	25.13	2	57.17593	
200	24.4	2.30103	58.44907	
400	21.8	2.60206	62.96296	
500	9.8	2.69897	83.7963	
750	0.93	2.875061	99.18981	
1000	0.4	3	100.1157	



Şekil 4.17: 2. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Tablo 4.4: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (2. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	57.5	1.30103	8.294171	<b>103,51</b>
40	48.225	1.60206	23.21811	
50	43.12	1.69897	31.41038	
100	32.2	2	48.98178	
200	15.6	2.30103	75.66988	
400	10.53	2.60206	83.81565	
500	3.66	2.69897	94.85531	
750	2.93	2.875061	96.0343	
1000	2.13	3	97.32047	

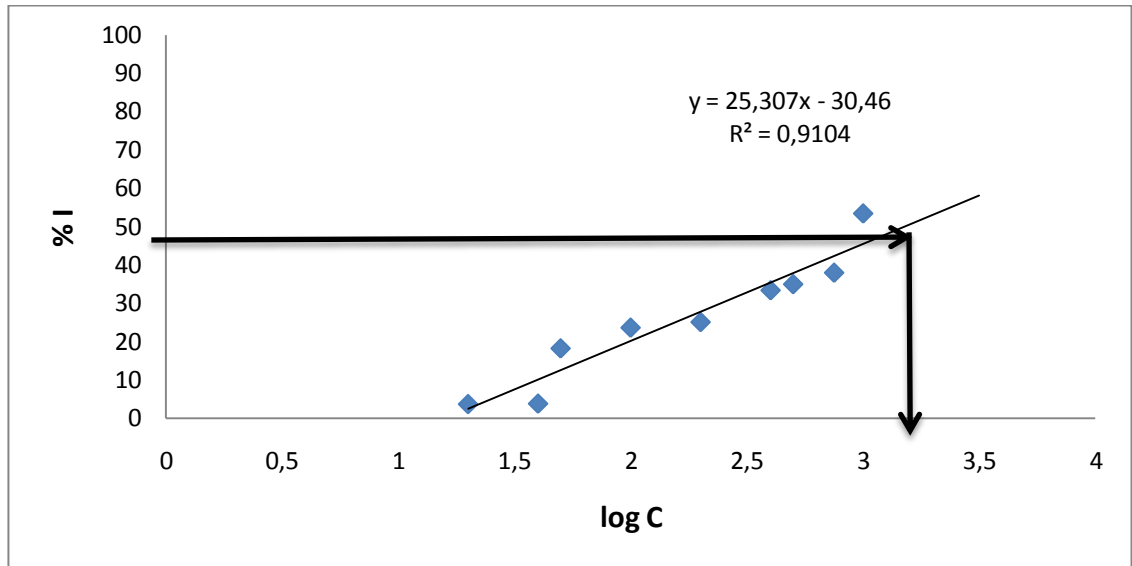


Şekil 4.18: 2. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

2. yöntem solünün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 53,84 mg/L ve 103,51 mg/L olarak bulunmuştur. 2. yöntemde kullanılan solün, deney karışımına 20-1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda eklenmesi sonucunda, karışıma 1370 mg/L-68700 mg/L arasında KOİ getirisi olduğu yapılan KOİ testleri sonucunda belirlenmiştir. 2. yöntem solünün kullanımı sonucunda düşük konsantrasyonlarda, aktif çamur sisteminde inhibisyona neden olabileceği görülmüştür. İnhibisyon etkisinin solların eklenmesi sonrasında ortaya çıkan, yüksek KOİ konsantrasyonlarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.5: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (3. yöntem solü)

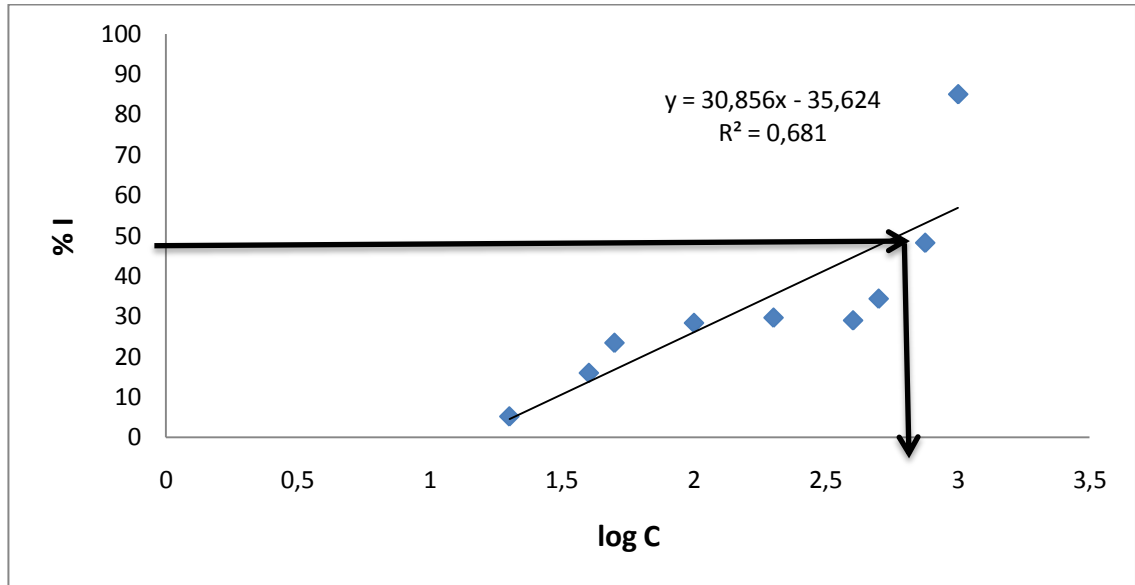
KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	69.49	1.30103	3.674303	<b>1771,27</b>
40	69.4	1.60206	3.80117	
50	59.07	1.69897	18.20738	
100	55.2	2	23.61776	
200	54.16	2.30103	25.06911	
400	48.225	2.60206	33.35161	
500	47.08	2.69897	34.94621	
750	44.93	2.875061	37.94524	
1000	33.86	3	53.38915	



Şekil 4.19: 3. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Tablo 4.6: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (3. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	58.24	1.30103	5.159933	595,6
40	51.68	1.60206	15.93771	
50	47.13	1.69897	23.40067	
100	44.13	2	28.32492	
200	43.33	2.30103	29.63805	
400	43.74	2.60206	28.96159	
500	40.47	2.69897	34.33349	
750	32.03	2.875061	48.19024	
1000	9.6	3	85.00842	

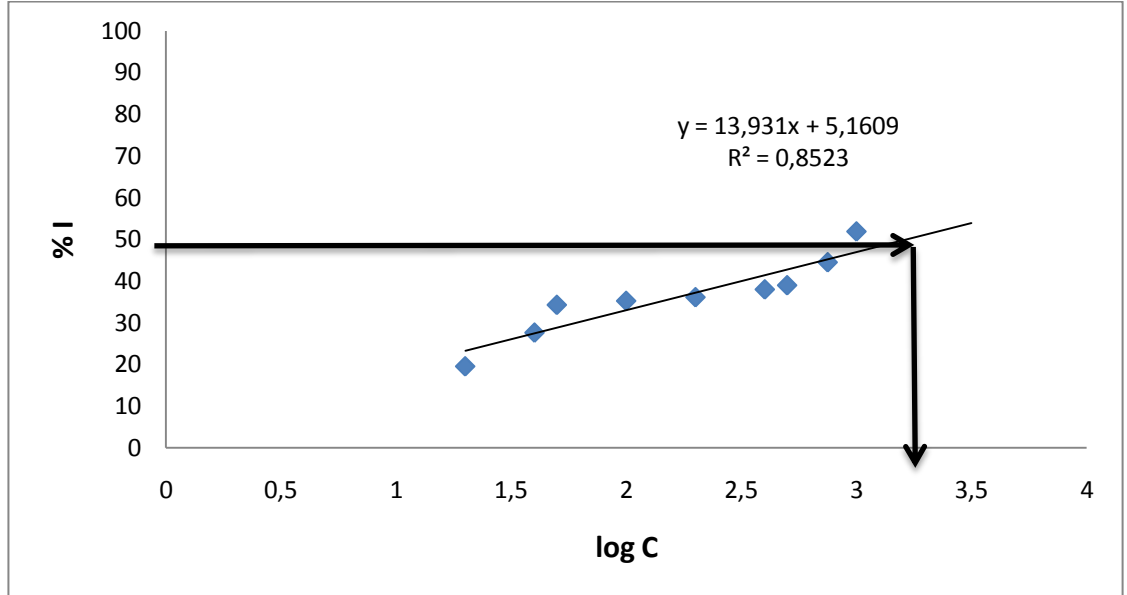


Şekil 4.20: 3. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

3. yöntem solününün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 1771,27 mg/L ve 595,6 mg/L olarak bulunmuştur. 3. yöntemde kullanılan solün, deney karışımına 20-1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda eklenmesi sonucunda, karışıma 110 mg/L-5540 mg/L arasında KOİ getirisi olduğu yapılan KOİ testleri sonucunda belirlenmiştir. 3. yöntem solünün kullanımı sonucunda, aktif çamur sisteminde ancak yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkisinin ortaya çıkabileceği görülmüştür.

Tablo 4.7: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (4. yöntem solü)

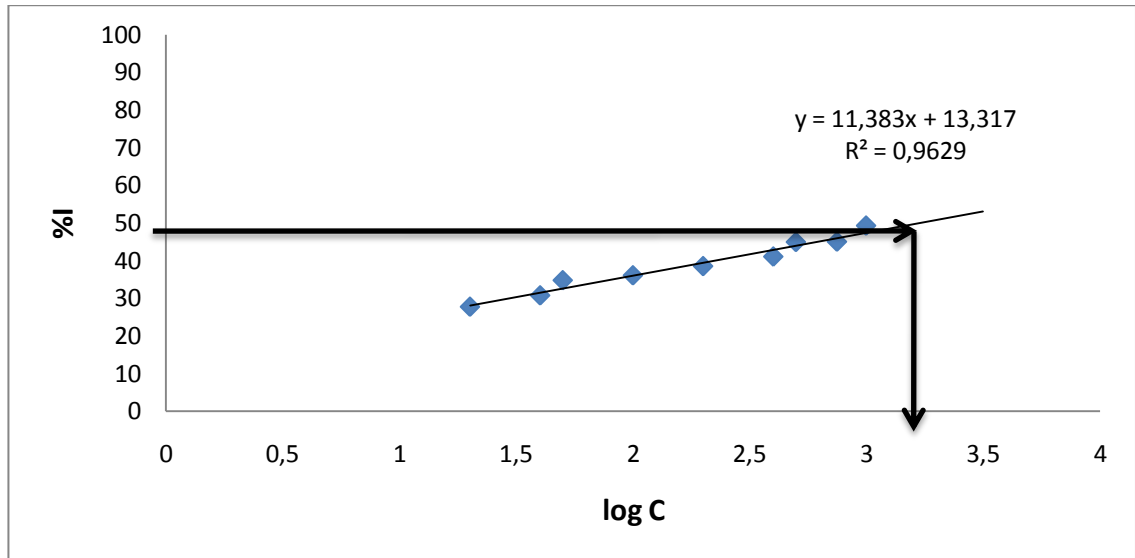
KONSANTRASYON	OTH	log C	% I	EC <sub>50</sub>
20	49.28	1.30103	19.62416	<b>1654,45</b>
40	44.4	1.60206	27.66802	
50	40.37	1.69897	34.29237	
100	39.8	2	35.24147	
200	39.26	2.30103	36.11955	
400	38.13	2.60206	37.98548	
500	37.53	2.69897	38.97332	
750	34.2	2.875061	44.46133	
1000	29.73	3	51.81527	



Şekil 4.21: 4. yöntem için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Tablo 4.8: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (4. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	% I	EC <sub>50</sub>
20	58.24	1.30103	27.81174	<b>1669,6</b>
40	55.84	1.60206	30.81024	
50	52.64	1.69897	34.81593	
100	51.6	2	36.11528	
200	49.65	2.30103	38.55156	
400	47.625	2.60206	41.08154	
500	44.54	2.69897	44.9344	
750	44.47	2.875061	45.02259	
1000	41.06	3	49.27536	

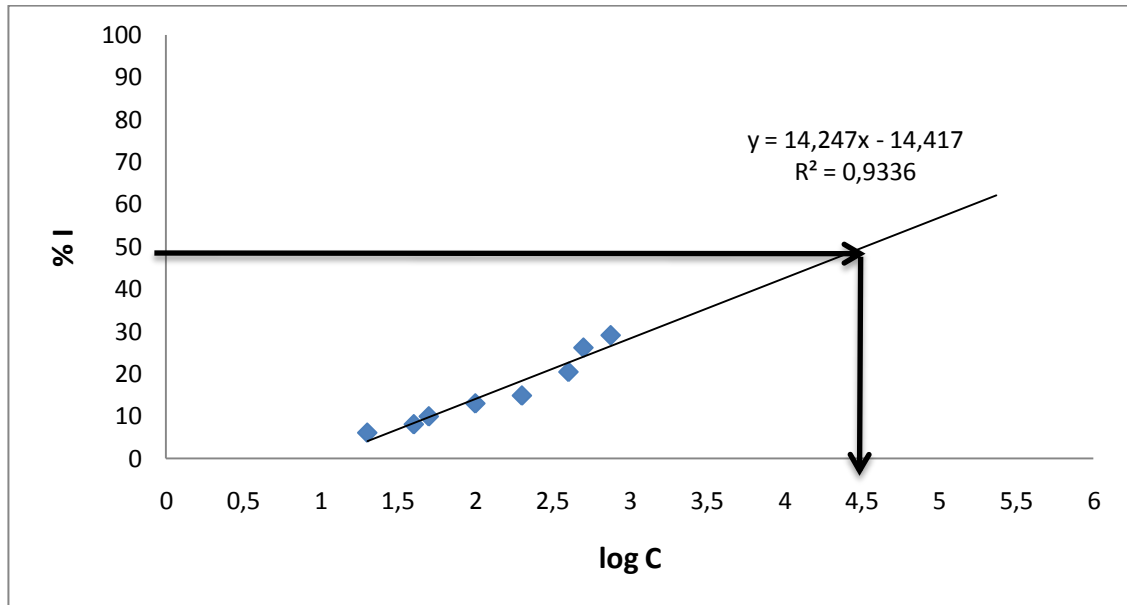


Şekil 4.22: 4. yöntem için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

4. yöntem solününün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 1654,45 mg/L ve 1669,6 mg/L olarak bulunmuştur. 4. yöntemde kullanılan solün, deney karışımına 20-1000 mg/L arasında değişen konsantrasyonlarda eklenmesi sonucunda, karışıma 32,46 mg/L-1623 mg/L arasında KOİ getirisi olduğu yapılan KOİ testleri sonucunda belirlenmiştir. 4. yöntem solünün kullanımı sonucunda, aktif çamur sisteminde ancak yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkisinin ortaya çıkabileceği görülmüştür.

Tablo 4.9: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	70,3	1,30103	6,15	33223
40	68,8	1,60206	8,14	
50	67,4	1,69897	10	
100	65,1	2	13,05	
200	63,7	2,30103	14,9	
400	59,5	2,60206	20,47	
500	55,2	2,69897	26,18	
750	53	2,875061	29,1	

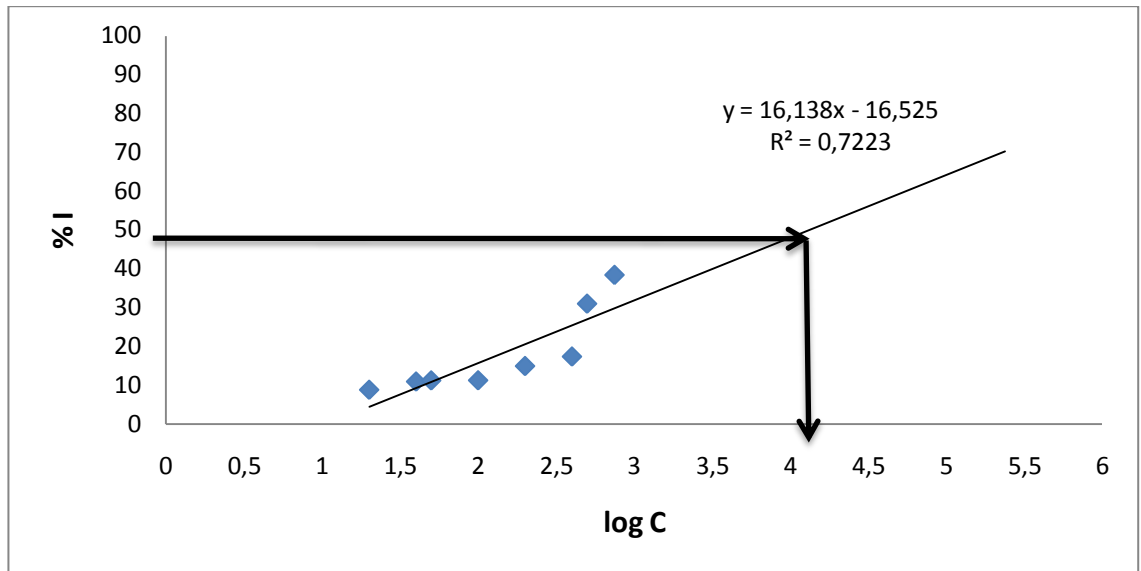


Şekil 4.23: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi



Tablo 4.10: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	77.4	1.30103	8.702532	<b>13251</b>
40	75.6	1.60206	10.83861	
50	75.36	1.69897	11.12342	
100	75.33	2	11.15506	
200	72.21	2.30103	14.85184	
400	70.14	2.60206	17.31157	
500	58.61	2.69897	30.9944	
750	52.33	2.875061	38.44328	

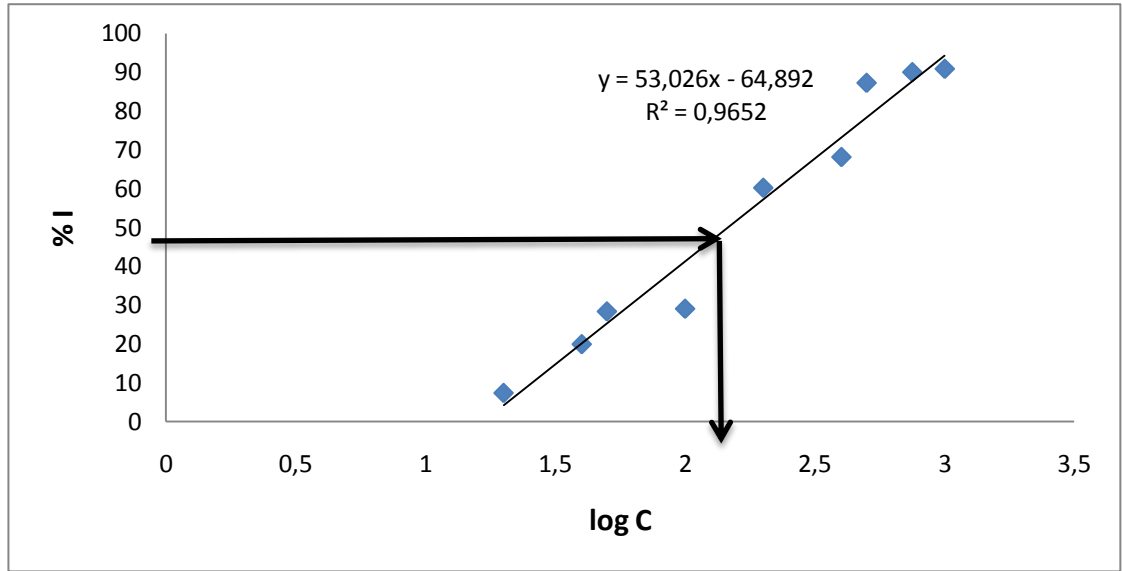


Şekil 4.24: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Degussa P25 TiO<sub>2</sub> solünün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 33223 mg/L ve 13251 mg/L olarak bulunmuştur. Degussa P25 TiO<sub>2</sub> solünün kullanımı sonucunda, aktif çamur sisteminde ancak oldukça yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkisinin ortaya çıkabileceği görülmüştür.

Tablo 4.11: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (Gümüş katkılı 4. yöntem solü)

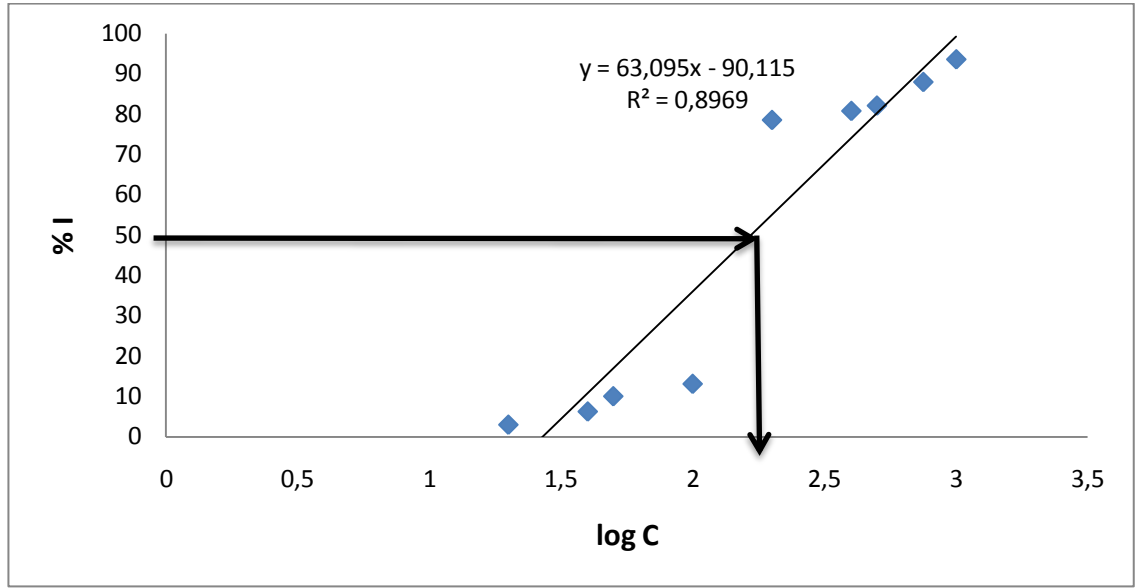
KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	36,33	1,30103	7,241379	<b>146,8</b>
40	31,4	1,60206	19,82759	
50	28,2	1,69897	28,27586	
100	27,93	2	28,96552	
200	15,86	2,30103	60,17241	
400	12,8	2,60206	68,10345	
500	5,4	2,69897	87,24138	
750	4,33	2,875061	90	
1000	4	3	90,86207	



Şekil 4.25: Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Tablo 4.12: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (Gümüş katkılı 4. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	49,52	1,30103	3,133228	<b>166,22</b>
40	47,86	1,60206	6,398104	
50	45,95	1,69897	10,17718	
100	44,4	2	13,24381	
200	11,33	2,30103	78,54134	
400	10,2	2,60206	80,77936	
500	9,53	2,69897	82,09584	
750	6,57	2,875061	87,93956	
1000	3,73	3	93,54924	

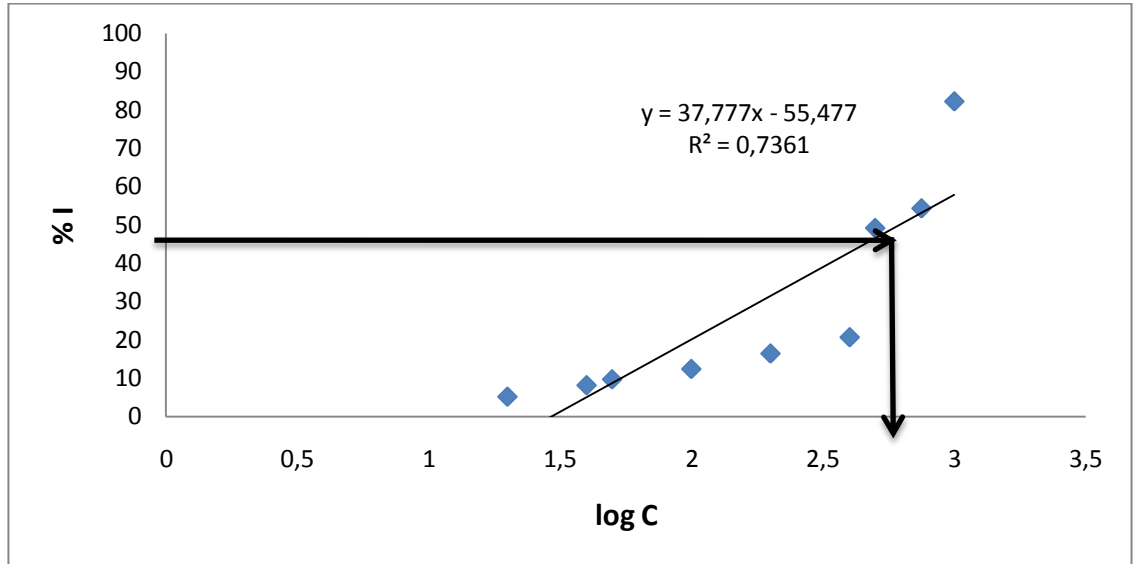


Şekil 4.26: Gümüş katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Gümüş katkılı 4. yöntem solünün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 146,8 mg/L ve 166,22 mg/L olarak bulunmuştur. Gümüş katkılı 4. yöntem solünde %3 oranında hazırlanmış gümüş çözeltisi kullanılmıştır. Daha önceden yapılan çalışmalarda antibakteriyel özelliği olduğu belirtilen gümüş partiküllerinin, katkı maddesi olarak kullanılması sonucunda 4. yöntem solünün düşük konsantrasyonlarda bile inhibisyon etkisinin olduğu görülmektedir.

Tablo 4.13: 30 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (Bakır katkılı 4. yöntem solü)

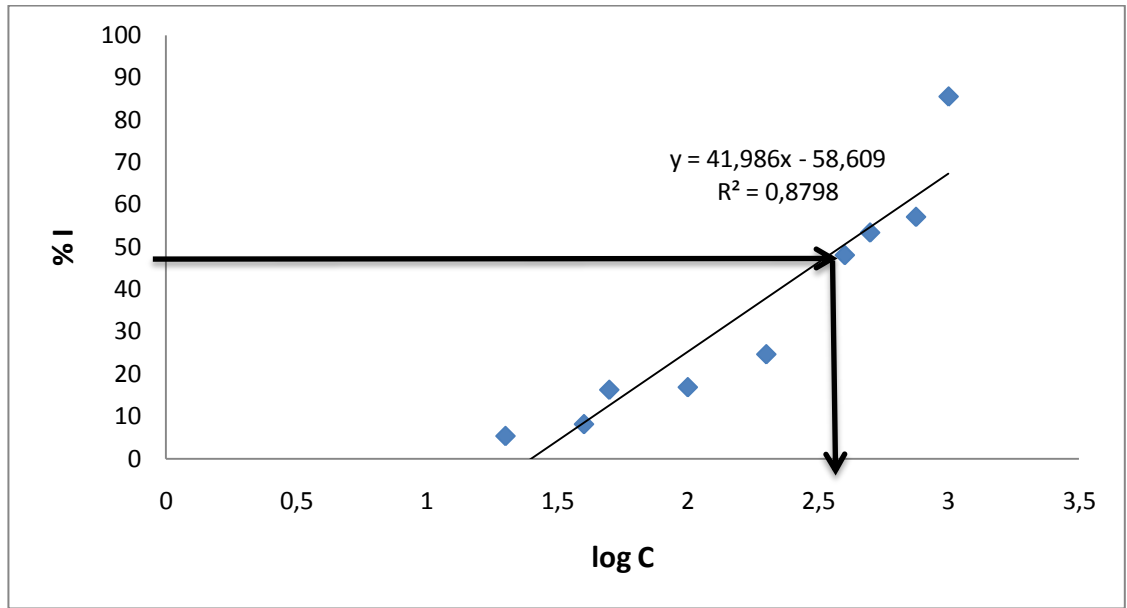
KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	60,7	1,30103	5,293501	<b>619,5</b>
40	58,8	1,60206	8,280922	
50	57,81	1,69897	9,824662	
100	56,1	2	12,52621	
200	53,53	2,30103	16,55378	
400	50,83	2,60206	20,80236	
500	32,73	2,69897	49,26625	
750	29,46	2,875061	54,40252	
1000	11,73	3	82,28512	



Şekil 4.27: Bakır katkılı 4. yöntem solü için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Tablo 4.14: 180 dakikalık havalandırma süresi sonrasında belirlenen % I ve EC<sub>50</sub> değerleri (Bakır katkılı 4. yöntem solü)

KONSANTRASYON	OTH (mg/L.sa)	log C	I (%)	EC <sub>50</sub>
20	70,36	1,30103	5,358608	<b>386,18</b>
40	68,29	1,60206	8,165108	
50	62,3	1,69897	16,27688	
100	61,84	2	16,89139	
200	56,1	2,30103	24,67175	
400	38,8	2,60206	48,09618	
500	34,86	2,69897	53,42196	
750	32,13	2,875061	57,12293	
1000	11,13	3	85,5572	



Şekil 4.28: Bakır katkılı 4. yöntem solü için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen %I değerinin grafiksel gösterimi

Bakır katkılı 4. yöntem solünün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda hesaplanan EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 619,5 mg/L ve 386,18 mg/L olarak bulunmuştur. Bakır katkılı 4. yöntem solünde %2 oranında hazırlanmış bakır çözeltilisi kullanılmıştır. Bir ağır metal olan bakırın da aktif çamur ortamında, toksik bir etkiye neden olduğu literatürde belirtilmektedir. Gümüş katkılı 4. yöntem solü ile

karşılaştırıldığında, bakır katkılı solün gümüş katkılı sole göre daha az toksik olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda farklı konsantrasyonlarda elde edilmiş olan oksijen tüketim hızlarını (OTH), %50 oranında inhibe eden Ti konsantrasyonları (EC<sub>50</sub>) 30 dakikalık havalandırmalar sonucunda sırasıyla 1. yöntem, 2. yöntem, 3. yöntem, 4. yöntem ve Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için 1811,7 mg/L, 53,84 mg/L, 1771,27 mg/L, 1654,54 mg/L ve 33223 mg/L olarak bulunmuştur. 4. yönteme uygulanan katkılı çözeltiler için 30 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri gümüş katkılı ve bakır katkılı için sırasıyla 146,8 mg/L ve 619,5 mg/L'dir.

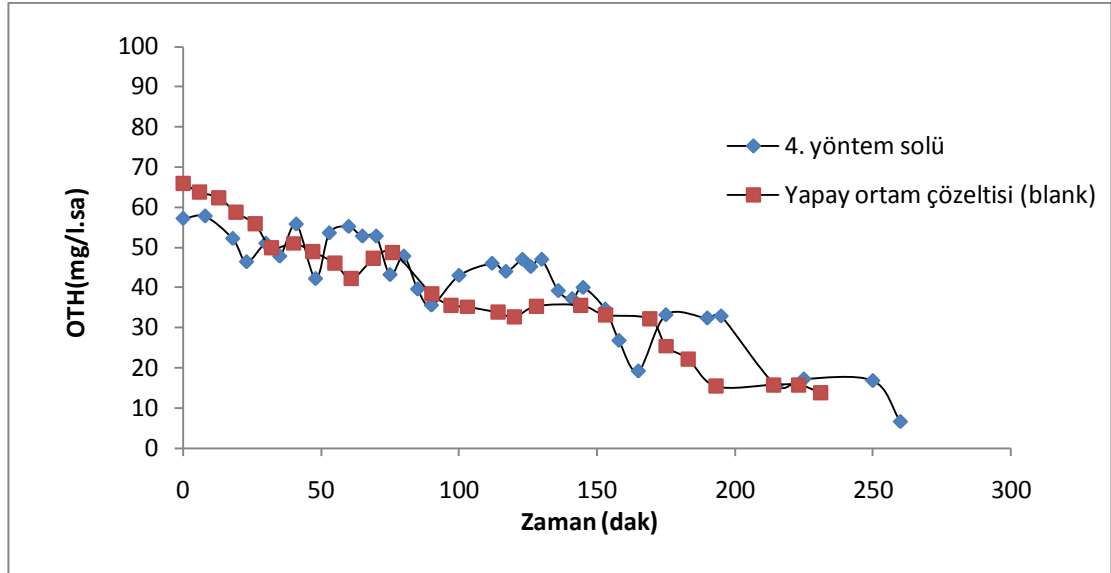
180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri ise sırasıyla 1. yöntem, 2. yöntem, 3. yöntem, 4. yöntem ve Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için sırasıyla 5745,4 mg/L, 103,51 mg/L, 595,6 mg/L, 1669,6 mg/L ve 13251 mg/L olarak bulunmuştur. 4. yönteme uygulanan katkılı sollar için 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri gümüş katkılı ve bakır katkılı için sırasıyla 166,22 ve 386,18 mg/L olarak bulunmuştur.

Elde edilen veriler, 2. yöntem hariç diğer bütün yöntemlerde, 30 dakika havalandırma sonucunda elde edilen EC<sub>50</sub> değerlerinin 180 dakika havalandırma sonucunda yaklaşık olarak yarısına düştüğünü göstermektedir. Ayrıca en düşük EC<sub>50</sub> değerine 2. yöntem ile yapılan çalışmada, en yüksek EC<sub>50</sub> değerine ise Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ile yapılan çalışmada 30 dakikalık havalandırmalar sonucunda ulaşılmıştır. Bu durum 2. yöntemin aktif çamur ortamındaki mikroorganizmalar üzerine düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkisinin bulunduğunu göstermektedir. Çalışmanın yürütüldüğü 1, 3 ve 4. yöntemlerde sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP için EC<sub>50</sub> değerlerinin oldukça yüksek olması nedeniyle, biyolojik sistemler üzerine olumsuz bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kumaşlara kendi kendini temizleme ve anti bakteriyel özellik kazandırmak amacıyla kullanılan metal katkılı sollar içerisinde, anti bakteriyel özelliği nedeniyle gümüş katkılı solün EC<sub>50</sub> değeri oldukça düşük olarak bulunmuştur. Bakır katkılı sol ise 2. yöntemden sonra EC<sub>50</sub> değeri en düşük olan sol olarak tespit edilmiştir.

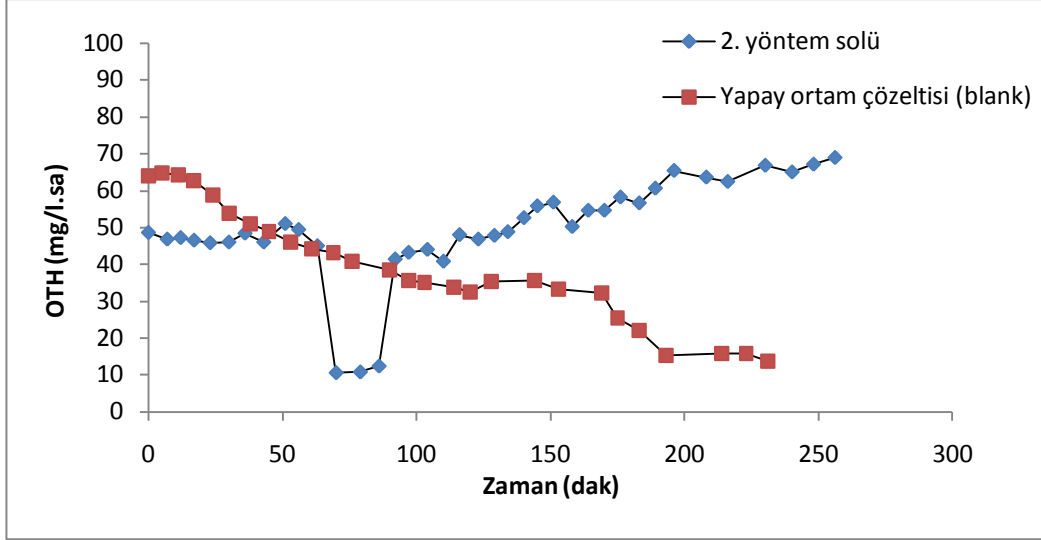
## 4.2. OTH Profiline İnhibisyonun Etkisinin Belirlenmesi

Bu aşamada, en iyi kendi kendini temizleme ve antibakteriyel özelliğe sahip olduğu daha önceki yapılan çalışmalar sonucunda belirlenmiş olan 4. yöntem solü, 2. yöntem solü, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ve OECD (blank) yapay ortam stok çözeltisi kullanılarak oksijen tüketimi hızına inhibisyon etkisinin belirlenmesi çalışmaları yürütülmüştür. Bu amaçla 5 veya 10 dakika aralıklarla sürekli ölçümlerin yapıldığı ve yaklaşık 3-4 saat süren deneysel çalışmalar yürütülmüştür. F/M oranı 0.3-0.4 olacak şekilde reaktör işletme koşulları sağlanmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen Oksijen tüketim hızı (mg/l.sa) değerinin zamana karşı değişimi Şekil 4.29-Şekil 4.32 arasında verilmiştir.



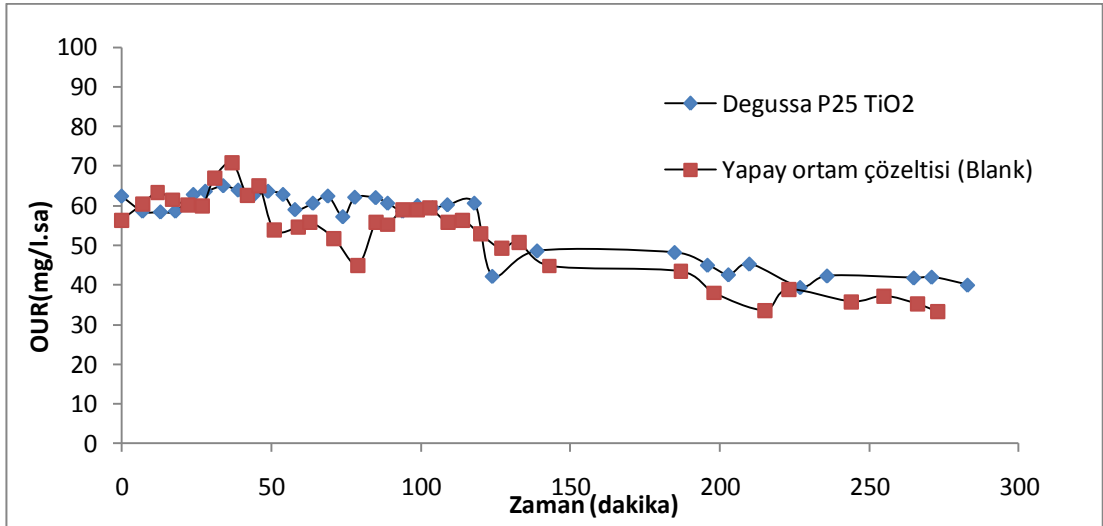
Şekil 4.29: 4. yöntem solünün inhibisyon etkisinin OECD yapay ortam stok çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi (Sol reaktörüne 30. dakikada 500 mg/l + 60. dakikada 500 mg/l 4. yöntem solü ilave edilmiştir)

30. ve 60. dakikalarda sol eklenmesi sonrasında, sisteme toplamda 1623 mg/L KOİ katkısının olduğu yapılan KOİ testleri sonucunda belirlenmiştir. Şekil 4.29'dan görüleceği üzere reaktöre ilave edilen 4. yöntem solü biyolojik sistemde herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır ve yapay ortam (blank) çözeltisi ile beslenen reaktördeki OTH değişimine benzer bir grafik ortaya çıkmıştır. Benzer değişim KOİ-zaman değişim grafiğinde de görülmektedir.



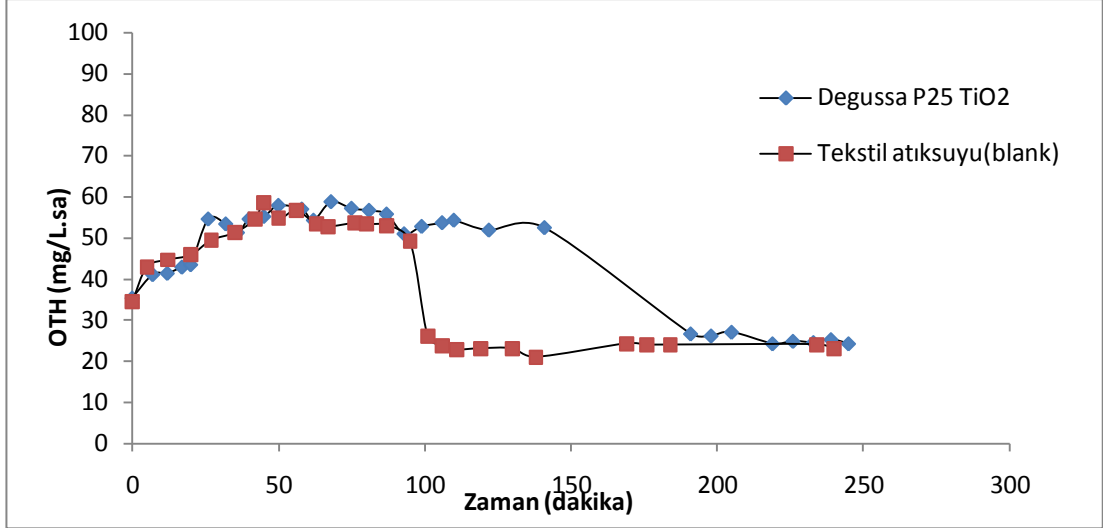
Şekil 4.30: 2. yöntem solünün inhibisyon etkisinin OECD yapay ortam stok çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi (Sol reaktörüne 30. dakikada 50 mg/l+ 60. dakikada 25 mg/l 2. yöntem solü ilave edilmiştir)

Şekil 4.30'a göre 2. yöntem solü ilave edilmeden önce reaktördeki OTH değeri 50 mg/l.sa seviyelerinde olup, zamanla düşerken 30. dakikada sol ilk defa ilave edildiğinde OTH değerinin aniden 10 mg/l.sa seviyelerine düştüğü ve 4 saatlik sürenin sonunda OTH değerinde herhangi bir düşmenin olmadığı görülmektedir. Bu duruma eklenen solların, ortam KOİ'sini oldukça yüksek seviyelere çıkarmasının neden olduğu düşünülmektedir. 60 dakika sonunda eklenen solların toplam KOİ değeri 5152 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.31: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP'ün inhibisyon etkisinin OECD yapay ortam stok çözeltisi ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi (Sol reaktörüne 30. dakikada 25 mg/l Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ilave edilmiştir)



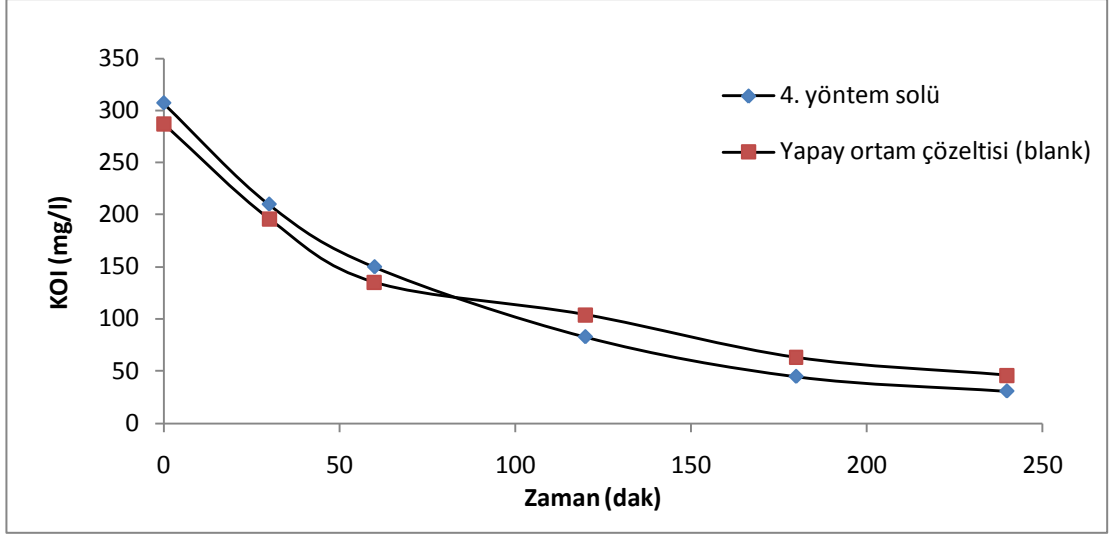


Şekil 4.32: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP'ün inhibisyon etkisinin tekstil atıksuyu ile karşılaştırmalı olarak belirlenmesi (Sol reaktörüne 30. dakikada 25 mg/l Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ilave edilmiştir.)

Şekil 4.31'e göre, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP 30. dakikada ilave edildiğinde reaktörde bir değişikliğe neden olmamıştır ve yapay ortam (blank) çözeltisi ile beslenen reaktördeki OTH değişimine benzer bir grafik ortaya çıkmıştır. Şekil 4.32'ye göre, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP, tekstil atıksuyunun kullanıldığı reaktöre 30. dakikada ilave edildiğinde, reaktörde yapay ortam çözeltisi reaktöründe olduğu gibi herhangi bir OTH artışı olmamıştır. Ancak 100. dakikadan sonra tekstil atıksuyu (blank) reaktöründe OTH hızı düşerek sabit bir hızla devam ederken, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP ilave edilen reaktörde OTH hızı 200 dakika sonra düşmüş ve sabit hızla devam etmiştir.

#### 4.3. KOİ ve Ti Konsantrasyonu Değişiminin Belirlenmesi

Deneysel çalışmada biyolojik reaktörün F/M oranı 0.3 olacak şekilde besin (OECD yapay ortam stok çözeltisi) ve mikroorganizma konsantrasyonu kullanılmıştır. 4. yöntem solü ve OECD yapay ortam stok çözeltisi ile beslenen reaktördeki KOİ değişimi ise Şekil 4.33'de verilmiştir. Biyolojik reaktöre EC<sub>50</sub> konsantrasyonlarında 0. dakikada ilave edilmiş olan solların zamana karşı KOİ değişimleri Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da verilmiştir. Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP'ün zamana karşı değişen Ti konsantrasyonları Tablo 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.33: 4. yöntem solü ve OECD yapay ortam çözeltisinin KOİ değişimi (0.dakikada 500 mg/l ve 60.dakikada 500 mg/l 4. yöntem solü ilave edildi)

Tablo 4.15: 4. yöntem solünün zamana karşı Ti konsantrasyonu ve KOİ değişimi

Zaman (dak)	Ti Konsantrasyonu (mg/l)	KOİ (mg/l)	Yapay ortam çözeltisi (blank) KOİ (mg/l)
<b>0</b> (500 mg/l 4. yöntem solü ilave edildi)	0,020	307	287
<b>30</b>	0,022	210	196
<b>60</b> (500 mg/l 4. yöntem solü ilave edildi)	0,030	150	135
<b>120</b>	0,020	83	104
<b>180</b>	0,021	45	63

Tablo 4.15'e göre 4. yöntem solünün reaktöre ilave edilmesiyle birlikte aktif çamurda tutulmasından dolayı, Ti konsantrasyonu analiz sonuçları oldukça düşük bulunmuştur. 60. dakikada yapılan ilavenin Ti konsantrasyonunu çok az arttırdığı, KOİ konsantrasyonunun ise azalan bir değişim gösterdiği Tablo 4.16'da görülmektedir.

Tablo 4.16: Deneysel çalışmada kullanılan solların zamana karşı KOİ değişimleri

Zaman (dak)	KOİ (mg/l) 2. yöntem solü	KOİ (mg/l) 3. yöntem solü	KOİ (mg/l) 1. yöntem solü	KOİ (mg/l) 4. yöntem solü +Cu katkı	KOİ (mg/l) 4. yöntem solü +Ag katkı
0	500	839	584	2463	779
30	370*	-	-	-	-
60	2160**	439	408	2376	707
120	2240	499	360	2357	674
180	2120	441	662	2326	694
240	-	-	58	1980	-

\*50 mg/l 2. yöntem solü ilave edildi

\*\*25 mg/l 2. yöntem solü ilave edildi

Çalışmanın bu aşamasında 2. yöntem solü 30. ve 60. dakikalarda, 4. yöntemin metal katkıli solları ile 1. ve 3. yöntem solları 0. dakikada aktif çamur sistemlerine EC<sub>50</sub> değeri kadar eklenmiştir. Tablo 4.16'ya göre, 60 dakika sonunda 2. yöntem solünün eklenmesi sonrasında sisteme toplamda 4652 mg/L KOİ ilavesi olduğu hesaplanmış, 60. dakikada ise KOİ miktarı 2160 mg/L olarak ölçülmüş, 180. dakikada ise KOİ'nin 2120 mg/L civarına düştüğü görülmüştür. Bu KOİ düşüşünün, solların bünyesinde bulunan ve KOİ artışına neden olan, Ti nano partiküllerinin yüksek adsorplanabilme kabiliyeti nedeniyle aktif çamur içerisinde adsorplanarak, çamur içerisinde kalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bakır katkıli 4. yöntem solünün 0. dakikada eklenmesi sonrasında KOİ değerinin 2463 mg/L olduğu tablodan görülmektedir. Kullanılan sol yöntemlerinin içeriğindeki kimyasalların yapısından dolayı KOİ'nin farklılık gösterdiği ve reaktörün başlangıç F/M oranının 0.3'ten büyük olmasına yol açtığı da deneysel çalışma bulgularından elde edilmiştir.

Tablo 4.17: Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP'ün zamana karşı Ti konsantrasyonu ve KOİ değişimi

Zaman (dak)	Ti konsantrasyonu (µg/l)	KOİ (mg/l)
0	-	883
*30	1,021	777
60	1,273	639
90	-	537
120	0,918	541
1260	0,602	82

\*30. dakikada 25 mg/l Degussa P25 TiO<sub>2</sub> ilave edildi

Tablo 4.17' ye göre, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP'ün KOİ değerini artırmadığı ve Ti konsantrasyonunun çamurda tutulduğu için çok düşük olduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır.

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada tekstil sektöründe kumaşa özellik kazandırmak üzere kullanılan nanoteknolojik kaplamaların kullanımı sonucunda, ortaya çıkan nano partiküllerin aktif çamur ortamındaki mikroorganizmalar üzerine toksisite etkisi araştırılmıştır.

Çalışmada dört farklı sol-gel yöntemi, iki adet metal katkılı sol ve Degussa P25 TiO<sub>2</sub> solları seçilmiş ve uygulanmıştır. 4 sol-gel metodun hazırlanma prosedürü dolayısıyla içerdikleri kimyasallar da farklıdır. Bu çalışmada dört farklı yöntem ile hazırlanan TiO<sub>2</sub> sol gel nano partiküllerinin biyolojik arıtma sisteminde davranışları ve biyolojik arıtma sistemine olası toksik etkileri incelenmiştir. Biyolojik arıtma sistemine etkileri, biyolojik aktif çamurun oksijen tüketim hızının (OTH) izlenmesi ile araştırılmıştır. OTH'nin %50 engellendiği noktada elde edilen titanyum konsantrasyonu EC<sub>50</sub> inhibisyon konsantrasyonu olarak bulunmuştur.

Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP maddesinin EC<sub>50</sub> değeri 13250 mg/l olarak bulunmuştur. Sonuçlardan Degussa P25 TiO<sub>2</sub> NP partiküllerinin çok yüksek konsantrasyonlarda dahi biyolojik arıtmaya hiçbir etkisinin olmadığı görülmüştür. Sol-gel hazırlama metodlarının 30 dakikalık EC<sub>50</sub> değerleri sırayla 1. yöntem için 1811,7 mg/l, 2. yöntem için 53 mg/l, 3. yöntem için 1771,2 mg/l ve 4. yöntem için 1654,4 mg/l olarak bulunmuştur. 180 dakikalık EC<sub>50</sub> sonuçları ise sırasıyla 1. yöntem için 5745,4 mg/L, 2. yöntem için 103,5 mg/l, 3. yöntem için 595,6 mg/l ve 4. yöntem için 1669,6 mg/l olarak ölçülmüştür. Sonuçlar 2. yöntem solünün çok yüksek oranda zehirlilik etkisi göstererek biyolojik arıtma işlemini engellediğini göstermiştir. Bu durumun, eklenen solların, karışıma 296 mg/L-14.800 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda KOİ katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer metodların ise ancak 1600-1800 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda biyolojik arıtma sistemini etkileyebilecekleri görülmüştür. Metal katkılı 4. yöntem sollarından bakır katkılı solün 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 619,5 mg/L ve 386,1 mg/L olarak bulunmuştur. Bir ağır metal olan bakırın katkı olarak kullanılması halinde, aktif çamur sisteminde mikroorganizmalar

üzerinde düşük konsantrasyonlarda, inhibisyon etkisi yaptığı görülmektedir. Gümüş katkılı 4. yöntem solü için ise 30 ve 180 dakikalık havalandırma sonucunda elde edilen EC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 146,8 mg/L ve 166,2 mg/L olarak elde edilmiştir. Antibakteriyel özelliği olduğu bilinen gümüşün de mikroorganizmalar üzerinde bakır katkılı sole göre daha düşük konsantrasyonlarda inhibisyon etkisi yaptığı gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre 1., 3. ve 4. sol-gel yöntemleri ile hazırlanan solların endüstride kullanılması durumunda biyolojik arıtma sistemini olumsuz etkilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın tekstil atıksuları ile yürütülmesi durumunda daha gerçekçi sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir.

Biyolojik arıtma sisteminde TiO<sub>2</sub> partiküllerinin aktif çamura karıştığı ve arıtılmış suda sadece 0.001-0.00602 mg/l gibi çok küçük konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir.

## **KAYNAKLAR**

- Acar O., (2001).** Aktif Camur Sistemlerinde Kullanılan Respirometre Çesitleri, Yüksek Lisans Ödev Konusu.(Yayınlanmamıs) Uludag Univ., Bursa.
- Achilles T., Virginia F. P., Elizabeth A. H. Hall, (2005).** Direct Toxicity Assessment With A Mini Portable Respirometer, Sensors and Actuators B: Chemical Volume 105, Issue 1, 14 February 2005, Pages 39–49.
- Ahtiainen, J., Aalto, M. and Pessala, P., (2003).** Biodegradation of Chemicals in a Standardized Test and in Environmental Conditions, Chemosphere, 51, 529-537.
- Aiba, S. and Furuse, H., (1990).** Some Comments on Respiratory Quotient (RQ) Determination From The Analysis of Exit Gas From a Fermentor, Biotechnology and Bioenginerring, 36, 5, 534-538.
- Akman Y., Ketenoğlu O., Evren H., Kurt L., Düzenli S., (2000).** Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi), Palme Yayıncılık, Ankara,.
- APHA, (1998).** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.), American Public Health Association, Washington, DC.
- Bachmann, G. (1994),** Nanotechnology, Technology Analysis Vol. 5, VDI-TZ.
- Baun A, Sorensen S. N., Rasmussen R. F., Hartmann N. B., Koch C. B., (2008).** Toxicity and bioaccumulation of xenobiotic organic compounds in the presence of aqueous suspensions of aggregates of nano-C60. Aquat Toxicol 86:379–387.
- Beach M.I., Beach J. S. Jr., Cadena F., (1995).** Respirometric Methods For Rapid Toxicity/İnhibition Assessment Of İndustrial Wastewater, Ann Arbor Press, Inc, Chelsea, Mı 48118 (USA).
- Blake M., (1976).** Geology and Resource of Titanium, Geological Survey Proffesional Paper.
- Brant J. A., Labille J., Bottero J. Y. and Wiesner M. R., (2007).** Nanoparticle transport, aggregation and deposition. In Environmental

Nanotechnology. Applications and Impacts of Nanomaterials. Eds. M R Wiesner and J Y Bottero. pp 231-294. McGraw Hill, New York.

**Brant J., Lecoanet H. and Wiesner M. R.,** (2005). Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 545-553.

**Brar S. K., Verma M., Tyagi R. D., Surampalli R. Y.,** (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge -Evidence and impacts, *Waste Management*, 30, 504-520.

**Buzea C., Blandino I. I. P., Robbie K.,** (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and Toxicity” *Biointerphases* vol. 2, issue 4, pages MR17 - MR172.

**Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L.,** (2009) Nanoparticles: Their Potential Toxicity, Waste and Environmental Management, *Waste Management*, 29, 2587-2595.

**Cataldo F.,** (2002). A study on the thermal stability to 1000 degrees C of various carbon allotropes and carbonaceous matter both under nitrogen and in air. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 10, 293-311.

**Ceyhan Y.,** (2011). Nano partiküller ile Fotokatalitik/fotoelektrokatalitik Arıtma ve Dezenfeksiyon. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.

**Chan C. M., Lo, W., Wong K. Y. and Chung W. F.,** (1999). Monitoring the Toxicity of Phenolic Chemicals to Activated Sludge Using a Novel Optical Scanning Respirometer. Pergamon. 39, 1421- 1432.

**Chun-Man C., Waihung L., Kwok-Yin W., Wai-Fun C.,** (1999). Monitoring The Toxicity Of Phenolic Chemicals To Activated Sludge Using A Novel Optical Scanning Respirometer, *Chemosphere* Volume 39, Issue 9, October 1999, Pages 1421–1432.

**Çınar Ö.,** (2000). Çevre Kirliliği ve Kontrolü, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

**Davis, J. A. and Jacknow J.,** (1975). Heavy Metals of Wastewater in Three Urban Areas. *Journal WPCF.*, 47, 9-20

**Diao J. J., Hua D., Lin J., Teng H. H., Chen D.,** (2005). Nanoparticle delivery by controlled bacteria. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5:1749–1751.

### **Economic Analysis of Nanotechnology for Environmental Applications.**

**Elliott D. W., Zhang W. X.,** (2001). *Environmental Science Technology*, 35, 4922.



- Fernandes T. F., Christofi N., Stone V.,** (2007). The environmental implications of nanomaterials. In Monteiro-Riviere N, Lang Tran C, eds. *Nanotoxicology: Characterization, Dosing and Health Effects*. CRC, Boca Raton, FL, USA, pp 405–420.
- Franzen, C. J.,** (2003). Metabolic Flux Analysis of RQ-Controlled Microaerobic Ethanol Production by *Saccharomyces Cerevisiae*, *Yeast*, 20, 117-132.
- Franzen, C. J., Albers, E., and Niklasson, C.,** (1996). Use of The Inlet Gas Composition to Control The Respiratory Quotient in Microaerobic Bioprocess, *Chemical Engineering Science*, 51,13, 3391-3402.
- Fukushi K. and Sato T.,** (2005). Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles. *Environmental Science and Technology* 39, 1250-1256.
- Gao X. H., Chan W. C. W., Nie S. M.,** (2002). Quantum-dot nanocrystals for ultrasensitive biological labeling and multicolor optical encoding. *Journal of Biomedical Optics* 7:532–537.
- Gea, T., Barrena R., Artola A., and Sanchez A.,** (2004). Monitoring The Biological Activity of The Composting Process: Oxygen Uptake Rate (OUR), Respirometric Index (RI), and Respiratory Quotient (RQ), *Biotechnology and Bioengineering*, 88, 4, 520-527.
- Geiser M., Rothen-Rutishauser B., Kapp N., Schurch S., Kreyling W., Shulz H., Semmler M., Imhof V., Heyder J., Gehr P.,** (2005). Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environ Health Perspect* 113:1555–1560.
- Genç N.,** (2007). Solunum Parametrelerinin Organik Atık Arıtımında Kullanım Amaçları, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Yıl: 6 Sayı:11Bahar 2007/1 s. 1-16.*
- Gimbert L. J., Hamon R. E., Casey P. S. and Worsfold P. J.,** (2007). Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. *Environmental Chemistry* 4, 8-10.
- Goronszy, M. C.,** (1998). Activated Sludge Process Control Using in Basin Oxygen Related Parameters, *Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Istanbul, September*, 61-68.
- Guwy, A. J., Buckland, H., Hawkes, F. R. and Hawkes, D. L.,** (1998). Active Biomass in Activated Sludge; Comparison of Respirometry with Catalase Activity Measured Using an On-Line Monitor. *Pergamon*. 32, 3705 – 3709.

- Guzman K. A. D., Finnegan M. P. and Banfield J. F.,** (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environmental Science and Technology* 40, 7688-7693.
- Guzman, K. A. D., Taylor, M. R., Banfield, J. F.,** (2006). Environmental Risks of Nanotechnology: National Nanotechnology Initiative Funding, 2000-2004, *Environ. Sci. Technol.* 40. 1401-1407.
- Haldene, J. B. S.,** (1965). *Enzymes*, The M.I.T. Press .
- Hilger I., Hiergeist R., Hergt R., Winnefeld K., Schubert H., Kaiser W. A.,** (2002). Thermal ablation of tumors using magnetic nanoparticles—An in vivo feasibility study. *Investig Radiol* 37: 580–586.
- Huuskonen J.,** (2002). Prediction of soil sorption of a diverse set of organic chemicals from molecular structure. *Journal of Chemical Information and Modeling* 43, 1457-1462.
- Hyung H., Fortner J. D., Hughes J. B. and Kim J. H.,** (2007). Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environmental Science and Technology* 41, 179-184.
- International Standart ISO 8192,** (2007). “Water quality — Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation” Second edition.
- Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., Boller, M.,** (2008). Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 156, 233–239.
- Kai Y., Komazawa Y., Miyajima A., Miyata N., Yamakoshi Y.,** (2003). Fullerene as a novel photoinduced antibiotic. *Fullerines, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 11: 79–87.
- Karahan Ö.,** (2010). Inhibition effect of linear alkylbenzene sulphonates on the biodegradation mechanisms of activated sludge. *Bioresource Technology* 101, 92–97.
- Kayır Y. Z., Baççıl E. G.,** (2010). *Nanoteknoloji Nedir?*, KOSGEB Sincan İşletme Geliştirme Merkezi, Ankara.
- Kim J. S., Yoon T. J., Yu K. N., Kim B. G., Park S. J., Kim H. W., Lee K. H., Park S. B., Lee J. K., Cho M. H.,** (2006). Toxicity and tissue distribution of magnetic nanoparticles in mice. *Toxicol Sci* 89: 338–347.
- Klaine S. J., Alvarez P. J. J., Batley G. E., Fernandes T. F., Handy R. D., Lyon D. Y., Mahendra S., Mclaughlin M. J., and Lead J. R.,** 2008. *Nanomaterials In The Environment: Behavior, Fate, Bioavailability,*

And Effects, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 9, pp. 1825–1851.

- Kohler A. R., Som, C.**, 2008. Environmental and health implications of nanotechnology – have innovators learned the lessons from past experiences? *Hum. Ecol. Risk Assess.* 14, 512–531.
- Lin S., Keskar D., Wu Y., Wang X., Mount A. S., Klaine S. J., More J. M., Rao A. M., Ke P. C.** (2007). Detection of phospholipid-carbon nanotube translocation using fluorescence energy transfer. *Applied Physics Letters* 89:143-118.
- Luigi Campanella, G. Favero, D. Mastrofini, and M. Tomassetti**, (1995). *Respirometric Biomonitor For The Control Of Industrial Effluent Toxicity, Environmental Monitoring and Hazardous Waste Site Remediation*, Munich, Germany.
- Luther W.**, (2004). *International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology*, March.
- Luthy R. G., Aiken G. R., Brusseau M. L., Cunningham S. D., Gschwend P. M., Pignatello J. J., Reinhard M., Traina S. J., Weber W. J. and Westall J. C.**, (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology* 31, 3341-3347.
- Lyon D. Y., Fortner J. D., Sayes C. M., Colvin V. L., Hughes J. B.**, (2005). Bacterial cell association and antimicrobial activity of a C-60 water suspension. *Environ. Toxicol. Chem.* 24: 2757–2762.
- Maynard A. D.**, (2006). *Nanotechnology: a research strategy for addressing risk*, Woodrow Wilson International Centre for Scholars on Emerging Nanotechnology, Project on Emerging Nanotechnologies, Washington DC, 2006-1.
- Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H.**, (2005). Quantum dot bioconjugates for imaging, labeling and sensing. *Nature Materials* 4: 435–446.
- Meriç S., Eremektar G., Çiner F., Tünay O.**, (2003). An OUR-based approach to determine the toxic effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials B101*, 147–155.
- Mert B.K., Yonar T., Kiliç M. Y., Kestioglu K.**, (2010). Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials* 174, 122–128.

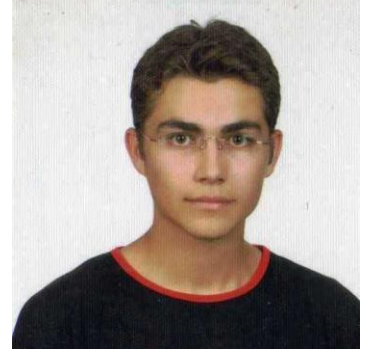
- Moore M. N.**, (2006). Do Nanoparticles Present Ecotoxicological Risks for the Health of the Aquatic Environment?, *Environment International*, 32, 967-976.
- Morones J. R., Elechiguerra J. L., Camacho A., Holt K., Kouri J. B., Ramirez J. T., Yacaman M. J.**, (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 16: 2346–2353.
- Mueller N. C., Nowack, B.**, (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4447–4453.
- Nalbur Erol B.**, (2008). Sentetik Organik Bileşiklerin Aktif Çamur Sistemine Etkileri. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Bursa.
- Nowack B. and Bucheli T. D.**, (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 150, 5-22.
- Nowack B.**, (2008). Pollution Prevention and Treatment Using Nanotechnology. Nanotechnology. Volume 2: Environmental Aspects. Edited by Harald Krug WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Oberdorster E., Zhu S. Q., Blickley T. M., McClellan-Green P. and Haasch M. L.**, (2006). Ecotoxicology of carbon-based engineered nanoparticles: Effects of fullerene (C-60) on aquatic organisms. *Carbon* 44, 1112-1120.
- Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., Cox, C.**, (2004). Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain, *Inhalation Toxicology*, 16/6:437-445.
- Öztürk T.**, (2008). Aktif Çamur Biyokütlesi Üzerine Farklı Etken Maddelere Sahip Antibiyotik Türlerinin Toksikite Etkisinin Belirlenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Phenolic Chemicals to Activated Sludge Using a Novel Optical Scanning Respirometer**, *Chemosphere*, Vol. 39, pp 1421-1432.
- Pickering K. D., Wiesner M. R.**, (2005). Fullerol-sensitized production of reactive oxygen species in aqueous solution. *Environ Sci Technol* 39:1359–1365.
- Pratt S., Yuan, Z., and Keller, J.**, (2004). Modeling Aerobic Carbon Oxidation and Storage by Integrating Respirometric, Titrimetric, and Off-Gas CO<sub>2</sub> Measurements, *Biotechnology and Bioengineering*, 88, 2, 135-147.

- Quintela M., and Ro, K. S.,** (2003). Atmospheric Oxygen Transfer During in Situ Oxygen Uptake Rate Measurement, *Journal of Environmental Engineering*, 129, 2, 183-186.
- Rejinders L.,** (2006). Cleaner Nanotechnology and Hazard Reduction of Manufactured Nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, Vol 67(1), pp 87-108.
- Robbie K., Yang J., Elliott C., Dariani R., Buzea C.,** (2007). Designed Nanoparticles, unpublished.
- Roberts A. P., Mount A. S., Seda B., Souther J., Qiao R., Lin S., Ke P. C., Rao A. M., Klaine S. J.,** (2007). In vivo biomodification of lipidcoated carbon nanotubes by *Daphnia magna*. *Environ Sci Technol* 41: 3025–3029.
- Robichaud C. O., Tanzil D. and Wiesner M. R.,** (2007). Assessing life-cycle risks of nanomaterials. In *Environmental Nanotechnology. Applications and Impacts of Nanomaterials*. Eds. M R Wiesner and J Y Bottero. pp 481-524. McGraw Hill, New York.
- Ros M.,** (1993). *Respirometry of Activated Sludge* Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA. 151 p.
- Royce P. N.,** (1992). Effect of Changes in The pH and Carbon Dioxide Evolution Rate on The Measured Respiratory Quotient of Fermentations, *Biotechnology and Bioengineering*, 40, 10, 1129-1138.
- Rozzi A., Ficara, E., Cellamare, C. M., and Bortone, G.,** (1998). Characterization of Textile and Other Industrial Wastewaters by Respirometric and Titration Biosensors, *Fourth International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*, Istanbul, 75-82.
- Ryan J. N. and Elimelech M.,** (1996). Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid Surface A* 107, 1-56.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M. and Imboden D. M.,** (2003). *Environmental Chemistry*. John Wiley and Sons, New Jersey.
- Seshan K, Ed,** (2002). *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications* William Andrew Publishing/Noyes pp. 1-657.
- Sharifzadeh M.,** (2006). *Nanotechnology Sector Report*, Cronus Capital Markets, 1st Quarter.

- Sondi I, Salopek-Sondi B.,** (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gramnegative bacteria. *J Colloid Interface Sci* 275:177–182.
- The Royal Society and the Royal Academy of Engineering,** (2004). *Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties.* 111pp. The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, London.
- Tremier A., Guardia, A., Massiani, C., Paul, E., and Martel, J. L.,** (2005). A Respirometric Method for Characterising The Organic Composition and Biodegradation Kinetics and The Temperature Influence on The Biodegradation Kinetics, for a Mixture of Sludge and Bulking Agent to be Co-Composted, *Bioresource Technology*, 96, 169-180.
- Tzoris A., D. Cane, P. Maynard, E. A. H. Hall.,** (2002). Tuning the Parameters for Fast Respirometry. *Analytica Chimica Acta*, 460:257-270.
- Ubay Cokgor E., Ozdemir S., Karahan O., Insel G., Orhon D.,** (2007). Critical Appraisal Of Respirometric Methods For Metal Inhibition On Activated Sludge, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 139, Issue 2, 10 January 2007, Pages 332–339.
- U.S. Department of Energy, Office of Science,** (2002). Theory and Modeling in Nanoscience. Adres:  
<http://www.science.doe.gov/nano/Publications.htm>.
- U.S. National Nanotechnology Initiative,** (2004). The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan. Adres: <http://www.nano.gov>.
- Url-1**<[www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/hist.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/hist.pdf)>
- Url-2**<[www.nanoglowa.com/](http://www.nanoglowa.com/)>
- Url-3**<[www.newscientist.com/article/dn4636](http://www.newscientist.com/article/dn4636)>
- Url-4**<<http://www.bahadirakan.com/index.php/kimyasallar/410-ttanyum-dokst-e-171tio2.html>, 2012.>
- Url-5** <<http://www.vankim.com/urunler/renklendiriciler/titanyum-dioksit>, 2012>
- Wiesner M. R., Lowry G. V., Alvarez P., Dionysiou D. and Biswas P.,** (2006). Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environmental Science and Technology* 40, 4336-4345.
- Wiesner M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Bisawas, P.,** (2006). Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials, *Environmental Science and Technology*, 40/14:4336-4345.

- Willems and van der Willenberg (W & W), (2005).** NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles, November.
- Wong K., Zhong, M., Lou , X., Lo, W., (1996).** A Luminescence – Based Scanning Respirometer for Heavy Metal Toxicity Monitoring. *Biosensor& Bioelectronics* 12, 125-133.
- Xu M., Bahl C. R. H., Frandsen C. and Morup S., (2004).** Interparticle interactions in agglomerates of  $\alpha$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: influence of grinding. *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 132- 136.
- Yonar Kaplan G., (2006).** Respirometrik Yöntemle Değişik Endüstriyel Atıksuların Birlikte Arıtılabilirliğinin Araştırılması. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Young J. C. ve R. M. Cowan, (2004).** Respirometry for Environmental Science and Engineering, SJ Enterprises Springdale, Arkansas USA, 171 p.
- Zeng A. P., Byun, T. G., Posten, C., and Deckwer, W. D., (1994).** Use of Respiratory Quotient as a Control Parameter for Optimum Oxygen Supply and Scale Up of 2,3-Butanediol Production Under Microaerobic Conditions, *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 9, 1107-1114.
- Zharov V. P., Mercer K. E., Galitovskaya E. N., Smeltzer M. S., (2006).** Photothermal nanotherapeutics and nanodiagnostics for selective killing of bacteria targeted with gold nanoparticles. *Biophys J* 90: 619–627.
- Zitrides T. G., Nowakowski D. M., Blead, R. D., (1998).** Detection of Prevention of Operating Problems Caused by Industrial Discharges into Municipal Wastewater Plants Using Respirometry.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Rahman ÇALHAN

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Denizli/12.10.1986

**Adres:** 100. Yıl Mah. 1063 Sok. Efsane Sit. A/5 Karabük

**Lisans Üniversitesi:** Çukurova Üniversitesi/Çevre Mühendisliği Bölümü, 2009.

### Yayın Listesi:

- Çiner F., Çalhan R., Selçuk H., Tekstil Nanopartiküllerinin Alıcı Ortamlardaki Davranışı ve Akıbetleri, 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ekim 2011, Samsun
- Tulger, G., Çalhan, R., Sulak. M., Environmental Engineering Education in Turkey, 6. International Conference on Interdisciplinarity in Education, ICIE11, Nisan 2011, Karabük.