

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KERATİN ESASLI YÜZEYLERİN ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ELDE  
EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**



**DOKTORA TEZİ**

**Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR**

**Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**ARALIK 2018**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KERATİN ESASLI YÜZEYLERİN ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ELDE  
EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ SORPSİYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR  
(142081001)**

**Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şule ALTUN KURTOĞLU  
Eş Danışman: Dr. Sukhwinder KAUR BHULLAR**

**ARALIK 2018**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 142081001 numaralı Doktora Öğrencisi Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KERATİN ESASLI YÜZEYLERİN ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Şule ALTUN KURTOĞLU** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Dr. Sukhwinder KAUR BHULLAR** .....  
St.Boniface Hospital Research Centre

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Ayşe ÇELİK BEDELOĞLU** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Sennur ALAY AKSOY** .....  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi H.Aylin KARAHAN TOPRAKÇI** .....  
Yalova Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 12 Aralık 2018

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR

İmzası :



*Eşime ve aileme,*

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrübesini ve değerli zamanını paylaşan kıymetli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Şule ALTUN KURTOĞLU'na en içten sevgi ve saygılarımı sunarım. Tezime sunmuş olduğu katkılarından ve yardımlarından dolayı eş danışmanım Dr.Sukhwinder Kaur BHULLAR'a ve tez çalışmalarım sırasında kullanmış olduğum numunelerin teminini sağladığımız YÜNSA firmasına teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince ilgi, alaka ve yardımlarını esirgemeyen, yaşadığım tüm zorlu ve sıkıntılı dönemlerde her zaman yanımda olup bana güç veren çok değerli dostlarım Arş.Gör. Mehtap ÖZEKMEKÇİ, Arş.Gör.Dr. Hilal DOĞANAY KATI ve Arş.Gör. Gözde GEÇİM'e sonsuz sevgilerimle teşekkür ederim.

Bu süreçte desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hayat arkadaşım Ali RÜZGAR, sarsılmayan inancı ile beni sürekli motive eden ve bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan canım babaannem Hatice GAZİOĞLU, her zaman yanımda olup sevgilerini ve desteklerini hissettiren babam Vedat GAZİOĞLU, annem Melek GAZİOĞLU ve kardeşim Adnan Ruhi GAZİOĞLU iyiki varsınız ve hayatımdasınız...

Aralık 2018

Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ .....	x
ŞEKİL LİSTESİ .....	xii
ÖZET .....	xv
SUMMARY .....	xvi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Literatür Araştırması .....	2
1.1.1 Yün lifi .....	2
1.1.2 Keratin hakkında genel bilgi .....	4
1.1.3 Yün lifinden keratinin ekstrakte edilmesi .....	7
1.1.4 Elektroçekim sistemi .....	9
1.1.4.1 Genel bilgi .....	9
1.1.4.2 Elektroçekim sisteminin çalışma prensibi .....	10
1.1.4.3 Morfoloji ve çap kontrol parametreleri .....	11
1.1.4.4 Nanoliflerin uygulama alanları .....	11
1.1.5 Elektroçekim yöntemiyle elde edilen yün keratini yüzeyler ve adsorpsiyon alanındaki çalışmalar .....	13
1.1.6 Formaldehit .....	19
1.1.7 Adsorpsiyon .....	19
1.1.8 Adsorpsiyon kinetik modelleri .....	20
1.1.8.1 Pseudo-first-order (yalancı birinci derece) kinetik modeli .....	21
1.1.8.2 Pseudo-second-order (yalancı ikinci derece) kinetik modeli .....	21
1.1.8.3 Elovich kinetik modeli .....	22
1.1.8.4 İntrapartikül difüzyon modeli .....	22
<b>2. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>23</b>
2.1 Malzeme .....	23
2.2 Yöntem .....	24
2.2.1 Keratinin ekstraksiyonu .....	24
2.2.2 Ekstrakte edilen keratinin karakterizasyonu .....	26
2.2.2.1 FTIR .....	26
2.2.2.2 TGA .....	26
2.2.2.3 UV-VİS .....	26
2.2.3 Nanolifli yüzeylerin elde edilmesi .....	28
2.2.3.1 Keratin/PEO karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi .....	28
2.2.3.2 Keratin/PCL (polikaprolakton) karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi .....	29
2.2.3.3 Keratin/Fibroin karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi .....	29



2.2.3.4 Sentezlenen polimer 1 poli(1-Vinil-2-pirolidon) [Poli(1-V-2-PD)] ile nanoyüzeylerin elde edilmesi.....	30
2.2.3.5 Sentezlenen polimer 2 (Poli(EGDMA-co-VIM)) ile nanoyüzeylerin elde edilmesi.....	30
2.2.3.6 Keratin/Polimer 2 karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi.....	30
2.2.4 Nanoyüzeylerin karakterizasyonu.....	31
2.2.4.1 FTIR ve TGA.....	31
2.2.4.2 SEM.....	31
2.2.4.3 Gaz adsorpsiyonu.....	31
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>36</b>
3.1 Ekstrakte Edilen Keratinin Karakterizasyonu.....	36
3.1.1 FTIR.....	36
3.1.2 TGA.....	37
3.1.3 UV-VİS.....	39
3.2 Sentezlenen Polimer 1 poli(1-Vinil-2-pirolidon) [Poli(1-V-2-PD)]’den Elde Edilen Nanoyüzeyin Karakterizasyonu.....	40
3.2.1 FTIR.....	40
3.2.2 TGA.....	40
3.2.3 SEM.....	41
3.3 Nanoyüzeylerin Karakterizasyonu.....	42
3.3.1 %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının FTIR karakterizasyonu.....	42
3.3.2 %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının TGA karakterizasyonu.....	43
3.3.3 Keratin esaslı nanoyüzeylerin SEM karakterizasyonları.....	43
3.3.4 Gaz adsorpsiyonu.....	46
3.3.4.1 Yün kumaş.....	46
3.3.4.2 Keratin/PEO karışımı nanoyüzeyler.....	47
3.3.5 Adsorpsiyon kinetiği.....	53
3.3.5.1 Pseudo-first-order (yalancı birinci derece) kinetik modeli.....	53
3.3.5.2 Pseudo-second-order (yalancı ikinci derece) kinetik modeli.....	55
3.3.5.3 Elovich kinetik modeli.....	57
3.3.5.4 İntra-partikül difüzyon kinetik modeli.....	59
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>66</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>98</b>

## KISALTMALAR

<b>BDT</b>	: Bağımsız Devletler Topluluğu
<b>BSA</b>	: Bovine Serum Albumin
<b>DMTA</b>	: Dinamik Mekanik Termal Analiz
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
<b>IWTO</b>	: Uluslararası Yün Tekstil Organizasyonu
<b>PA</b>	: Poliamid
<b>PCL</b>	: Polikaprolakton
<b>PLLA</b>	: Poli-L-Laktik Asit
<b>PEO</b>	: Polietilenoksit
<b>PVA</b>	: Polivinilalkol
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>SDS</b>	: Sodyum Dodesil Sülfat
<b>SF</b>	: İpek Fibroini
<b>UOB</b>	: Uçucu Organik Bileşik
<b>UV-VIS</b>	: Ultraviyole-Görünür Spektrofotometre
<b>XRD</b>	: X-ışınları Difraksiyonu
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>WK</b>	: Yün Keratini

## **SEMBOLLER**

<b>kDa</b>	: Kilo dalton
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>kV</b>	: Kilovolt
<b>L</b>	: Litre
<b>M</b>	: Molarite
<b>mg</b>	: Miligram
<b>ml</b>	: Mililitre
<b>N</b>	: Normalite
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>rpm</b>	: Dakikadaki devir sayısı
<b>µg</b>	: Mikrogram

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 1.1 : Yün keratini yapısındaki aminoasitler.....	5
Çizelge 1.2 : Yün lifinden protein ekstraksiyonu için indirgeme prosedürleri [17]....	8
Çizelge 1.3 : Yün lifi ve yün lifinden ekstrakte edilen keratinin yapısındaki aminoasit miktarları [10,22]. .....	8
Çizelge 2.1 : Uygulanan ekstraksiyon metotları.....	26
Çizelge 2.2 : Hazırlanan protein standardı. ....	27
Çizelge 2.3 : Elektroçekim proses şartları. ....	28
Çizelge 2.4 : Elektroçekim proses şartları. ....	30
Çizelge 2.5 : Yün kumaş ve nanoyüzey ile çalışılan adsorpsiyon süreleri.....	32
Çizelge 2.6 : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama numuneleri ile çalışılan adsorpsiyon süreleri. ....	32
Çizelge 3.1 : Metot I'e göre üç farklı pH için ölçülen konsantrasyon değerleri. ....	39
Çizelge 3.2 : Metot II'ye göre üç farklı pH için ölçülen konsantrasyon değerleri.....	39
Çizelge 3.3 : Yün kumaş için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri. ....	47
Çizelge 3.4 : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (%5 toplam polimer konsantrasyonu) numuneler için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri. ....	48
Çizelge 3.5 : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (%7 toplam polimer konsantrasyonu) numuneler için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri. ....	49
Çizelge 3.6 : %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri. ....	50
Çizelge 3.7 : Yün kumaş için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri. ....	62
Çizelge C.1 : Ekstrakte edilen keratin film 1'in UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.2 : Ekstrakte edilen keratin film 2'nin UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.3 : Ekstrakte edilen keratin film 3'ün UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.4 : Ekstrakte edilen keratin film 4'ün UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.5 : Ekstrakte edilen keratin film 5'in UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.6 : Ekstrakte edilen keratin film 6'nın UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.7 : Ekstrakte edilen keratin film 7'nin UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.8 : Ekstrakte edilen keratin film 8'in UV konsantrasyon ölçümü. ....	87
Çizelge C.9 : Ekstrakte edilen keratin film 9'un UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.10 : Ekstrakte edilen keratin film 10'un UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.11 : Ekstrakte edilen keratin film 11'in UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.12 : Ekstrakte edilen keratin film 12'nin UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.13 : Ekstrakte edilen keratin film 13'ün UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.14 : Ekstrakte edilen keratin film 14'ün UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.15 : Ekstrakte edilen keratin film 15'in UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.16 : Ekstrakte edilen keratin film 16'nın UV konsantrasyon ölçümü. ....	88
Çizelge C.17 : Ekstrakte edilen keratin film 17'nin UV konsantrasyon ölçümü. ....	89
Çizelge C.18 : Ekstrakte edilen keratin film 18'in UV konsantrasyon ölçümü. ....	89

<b>Çizelge D.1 :</b> Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 30/70) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>90</b>
<b>Çizelge D.2 :</b> Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 50/50) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>91</b>
<b>Çizelge D.3 :</b> Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 70/30) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>92</b>
<b>Çizelge D.4 :</b> Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 30/70) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>93</b>
<b>Çizelge D.5 :</b> Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 50/50) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>94</b>
<b>Çizelge D.6 :</b> Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 70/30) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>95</b>
<b>Çizelge D.7 :</b> Yün kumaş numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>96</b>
<b>Çizelge D.8 :</b> Ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 50/50) sahip nanolif numuneye ait adsorpsiyon verileri. ....	<b>97</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Yün lifinin kesit görüntüsü.....	2
Şekil 1.2 : Yün keratini yapısındaki asidik aminoasitler .....	6
Şekil 1.3 : Yün keratini yapısındaki bazik aminoasitler ve triptofan .....	6
Şekil 1.4 : Yün keratini yapısındaki kükürt içeren aminoasitler .....	6
Şekil 1.5 : Yün keratini yapısındaki yan zincirinde reaktif grup içermeyen aminoasitler .....	6
Şekil 1.6 : Yün keratini yapısındaki yan zincirinde hidroksil grubu içeren aminoasitler .....	7
Şekil 1.7 : Elektroçekim sistemi için temel şematik gösterim [27] .....	10
Şekil 1.8 : Elektroçekim sisteminde morfoloji ve çap kontrol parametreleri [7,25-30] .....	11
Şekil 1.9 : Nano liflerin kullanım alanları [25,27,30-33] .....	12
Şekil 2.1 : Poli(1-Vinil-2-pirolidon)'un kimyasal yapısı.....	24
Şekil 2.2 : Soksolet ekstraksiyon prosesi.....	24
Şekil 2.3 : Proses akış şeması .....	25
Şekil 2.4 : Net absorbansın protein örneği konsantrasyonuna göre standart eğrisi ...	27
Şekil 2.5 : Kullanılan elektroçekim sisteminin şematik gösterimi .....	28
Şekil 2.6 : Formaldehit adsorpsiyon test düzeneği .....	31
Şekil 3.1 : Metot I'e göre 3 farklı pH ortamında (a:pH 6,5, b:pH 7,5, c:pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin FTIR spektrumları .....	36
Şekil 3.2 : Metot II'ye göre 3 farklı pH ortamında (a:pH 6,5, b:pH 7,5, c:pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin FTIR spektrumları .....	36
Şekil 3.3 : Metot I'e göre 3 farklı pH ortamında (pH 6,5, pH 7,5, pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin TGA termogramı .....	38
Şekil 3.4 : Metot II'ye göre 3 farklı pH ortamında (pH 6,5, pH 7,5, pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin TGA termogramı .....	38
Şekil 3.5 : Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanolifli yapının FTIR spektrumu .....	40
Şekil 3.6 : Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanolifli yapının TGA termogramı .....	41
Şekil 3.7 : Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri (a,b,c: 5.00KX, 10.00KX, 15.00KX) .....	41
Şekil 3.8 : %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının FTIR spektrumu (a:PEO, b:keratin/PEO karışım nanolif, c: keratin film).....	42
Şekil 3.9 : %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının TGA termogramı .....	43
Şekil 3.10 : Yün kumaş üzerinde %5 polimer konsantrasyonuna sahip Keratin/PEO nanolifli yapıların SEM görüntüleri; (a-b) Keratin/PEO 30/70, (c-d) Keratin/PEO 50/50, (e-f) Keratin/PEO 70/30 (a,c,e: 20.00KX, b,d,f: 5.00KX) .....	44

<b>Şekil 3.11</b> : Yün kumaş üzerinde %7 polimer konsantrasyonuna sahip Keratin/PEO nanolifli yapıların SEM görüntüleri; (a-b) Keratin/PEO 30/70, (c-d) Keratin/PEO 50/50, (e-f) Keratin/PEO 70/30 (a,c,e: 15.00KX, b,d,f: 5.00KX)	<b>45</b>
<b>Şekil 3.12</b> : %7 polimer konsantrasyonunda 50/50 Keratin/PEO oranına sahip nanolifli yapıların SEM görüntüleri (a,b,c: 5.00KX, 10.00KX, 15.00KX)	<b>46</b>
<b>Şekil 3.13</b> : Yün kumaş için formaldehit adsorpsiyonu	<b>47</b>
<b>Şekil 3.14</b> : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (kütlece %5 toplam polimer konsantrasyonuna sahip) numunelerin formaldehit adsorpsiyonu	<b>48</b>
<b>Şekil 3.15</b> : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (kütlece %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip) numunelerin formaldehit adsorpsiyonu	<b>50</b>
<b>Şekil 3.16</b> : Kütlece %7 toplam polimer (50/50 keratin/PEO oranı) konsantrasyonuna sahip nanolif için formaldehit adsorpsiyonu	<b>51</b>
<b>Şekil 3.17</b> : Formaldehit ve proteinlerin reaksiyon şeması	<b>52</b>
<b>Şekil 3.18</b> : Yün kumaş için yalancı birinci derece kinetik modeli	<b>54</b>
<b>Şekil 3.19</b> : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama için yalancı birinci derece kinetik modeli	<b>54</b>
<b>Şekil 3.20</b> : Nanolif için yalancı birinci derece kinetik modeli	<b>55</b>
<b>Şekil 3.21</b> : Yün kumaş için yalancı ikinci derece kinetik modeli	<b>56</b>
<b>Şekil 3.22</b> : Yün kumaş+nanolif için yalancı ikinci derece kinetik modeli	<b>56</b>
<b>Şekil 3.23</b> : Nanolif için yalancı ikinci derece kinetik modeli	<b>57</b>
<b>Şekil 3.24</b> : Yün kumaş için elovich kinetik model	<b>57</b>
<b>Şekil 3.25</b> : Yün kumaş+nanolif için elovich kinetik model	<b>58</b>
<b>Şekil 3.26</b> : Nanolif için elovich kinetik model	<b>58</b>
<b>Şekil 3.27</b> : Yün kumaş için intra-partikül difüzyon kinetik modeli	<b>59</b>
<b>Şekil 3.28</b> : Yün kumaş+nanolif için intra-partikül difüzyon kinetik modeli	<b>60</b>
<b>Şekil 3.29</b> : Nanolif için intra-partikül difüzyon kinetik modeli	<b>60</b>
<b>Şekil A.1</b> : Ekstrakte edilen keratin film 1'in FTIR spektrumu	<b>72</b>
<b>Şekil A.2</b> : Ekstrakte edilen keratin film 2'nin FTIR spektrumu	<b>72</b>
<b>Şekil A.3</b> : Ekstrakte edilen keratin film 3'ün FTIR spektrumu	<b>72</b>
<b>Şekil A.4</b> : Ekstrakte edilen keratin film 4'ün FTIR spektrumu	<b>73</b>
<b>Şekil A.5</b> : Ekstrakte edilen keratin film 5'in FTIR spektrumu	<b>73</b>
<b>Şekil A.6</b> : Ekstrakte edilen keratin film 6'nın FTIR spektrumu	<b>73</b>
<b>Şekil A.7</b> : Ekstrakte edilen keratin film 7'nin FTIR spektrumu	<b>74</b>
<b>Şekil A.8</b> : Ekstrakte edilen keratin film 8'in FTIR spektrumu	<b>74</b>
<b>Şekil A.9</b> : Ekstrakte edilen keratin film 9'un FTIR spektrumu	<b>74</b>
<b>Şekil A.10</b> : Ekstrakte edilen keratin film 10'un FTIR spektrumu	<b>75</b>
<b>Şekil A.11</b> : Ekstrakte edilen keratin film 11'in FTIR spektrumu	<b>75</b>
<b>Şekil A.12</b> : Ekstrakte edilen keratin film 12'nin FTIR spektrumu	<b>75</b>
<b>Şekil A.13</b> : Ekstrakte edilen keratin film 13'ün FTIR spektrumu	<b>76</b>
<b>Şekil A.14</b> : Ekstrakte edilen keratin film 14'ün FTIR spektrumu	<b>76</b>
<b>Şekil A.15</b> : Ekstrakte edilen keratin film 15'in FTIR spektrumu	<b>76</b>
<b>Şekil A.16</b> : Ekstrakte edilen keratin film 16'nın FTIR spektrumu	<b>77</b>
<b>Şekil A.17</b> : Ekstrakte edilen keratin film 17'nin FTIR spektrumu	<b>77</b>
<b>Şekil A.18</b> : Ekstrakte edilen keratin film 18'in FTIR spektrum	<b>77</b>
<b>Şekil B.1</b> : Ekstrakte edilen keratin film 1'in TGA termogramı	<b>78</b>
<b>Şekil B.2</b> : Ekstrakte edilen keratin film 2'nin TGA termogramı	<b>78</b>
<b>Şekil B.3</b> : Ekstrakte edilen keratin film 3'ün TGA termogramı	<b>79</b>
<b>Şekil B.4</b> : Ekstrakte edilen keratin film 4'ün TGA termogramı	<b>79</b>
<b>Şekil B.5</b> : Ekstrakte edilen keratin film 5'in TGA termogramı	<b>80</b>
<b>Şekil B.6</b> : Ekstrakte edilen keratin film 6'nın TGA termogramı	<b>80</b>

<b>Şekil B.7</b> : Ekstrakte edilen keratin film 7'nin TGA termogramı .....	<b>81</b>
<b>Şekil B.8</b> : Ekstrakte edilen keratin film 8'in TGA termogramı .....	<b>81</b>
<b>Şekil B.9</b> : Ekstrakte edilen keratin film 9'un TGA termogramı .....	<b>82</b>
<b>Şekil B.10</b> : Ekstrakte edilen keratin film 10'un TGA termogramı .....	<b>82</b>
<b>Şekil B.11</b> : Ekstrakte edilen keratin film 11'in TGA termogramı .....	<b>83</b>
<b>Şekil B.12</b> : Ekstrakte edilen keratin film 12'nin TGA termogramı.....	<b>83</b>
<b>Şekil B.13</b> : Ekstrakte edilen keratin film 13'ün TGA termogramı .....	<b>84</b>
<b>Şekil B.14</b> : Ekstrakte edilen keratin film 14'ün TGA termogramı .....	<b>84</b>
<b>Şekil B.15</b> : Ekstrakte edilen keratin film 15'in TGA termogramı .....	<b>85</b>
<b>Şekil B.16</b> : Ekstrakte edilen keratin film 16'nın TGA termogramı .....	<b>85</b>
<b>Şekil B.17</b> : Ekstrakte edilen keratin film 17'nin TGA termogramı .....	<b>86</b>
<b>Şekil B.18</b> : Ekstrakte edilen keratin film 18'in TGA termogramı .....	<b>86</b>





# KERATİN ESASLI YÜZEYLERİN ELEKTROÇEKİM YÖNTEMİYLE ELDE EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE GAZ SORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Nanoliflerden üretilen filtreler yüksek etkinlik derecesine sahiptirler. Geniş yüzey alanı, yüzey kohezyonu ve nanolifli yapının küçük boyutlu gözenekli yapısı küçük molekülleri yakalayarak filtrasyon, filtre ömrü ve temizleme etkinliklerini artırır. Bir filtrasyon malzemesi olarak da keratin toksik maddeleri, formaldehiti ve uçucu organik bileşikleri adsorbe edebilmektedir.

Kapalı ortamlardaki hava kalitesi insan sağlığı ve konforunu etkileyen önemli bir parametredir ve modern insan yaşamının yaklaşık %90'ını iç ortamlarda geçirmektedir. Kapalı ortam havasında, azot oksitler, kükürt oksitler, karbon oksitler ve uçucu organik bileşikler başta olmak üzere pek çok kirletici gaz bulunmaktadır. Kirletici gazların yol açtığı baş ağrısı, boğazda iltihaplanma, kas ağrıları, cilt kuruluğu gibi etkiler, yaşam kalitesini düşürdüğü gibi, çalışan verimini de olumsuz etkilemektedir.

Bu tez çalışmasında, yün lifinden ekstrakte edilen keratinden elektroçekim yöntemiyle üretilmiş nanolifli yüzeylerin gaz adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda öncelikle keratinin ekstraksiyonu için uygun metot ve optimum pH belirlenerek film formunda elde edilen keratin numuneler FTIR, TGA ve UV-VİS analizleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra sulu keratin çözeltileri hazırlanarak elektroçekim sistemi ile keratin esaslı nanolifli yüzeyler karışım polimeri olarak en iyi uyumu gösteren polietilenoksit (PEO) kullanılarak üretilmiştir. Kütlece %5 ve %7 oranda toplam polimer konsantrasyonuna sahip çözeltiler keratin/PEO arasındaki oran 30/70, 50/50, 70/30 olacak şekilde hazırlanmıştır. Ağırlıkça %7 polimer konsantrasyonuna sahip keratin/PEO arasındaki oran 50/50 olan numune elektroçekilebilirlik ve yüzeyden ayrılabilirlik özellikleri göz önünde bulundurularak optimum numune olarak belirlenmiştir. Gaz adsorpsiyonu çalışmalarında yün kumaş, yün kumaş üzerine nanolif kaplama ve tek başına nanolif numune kirletici gaz olarak kullanılan formaldehite tabi tutulmuştur. Numuneler üzerindeki formaldehit miktarı su ile ekstraksiyon metoduna yönelik TS EN ISO 14184-1 standardı kullanılarak mg formaldehit/kg numune olarak belirlenmiştir. Tüm yüzeyler içerisinde en iyi sonucu, nanolif yüzey numunesi vermiştir. Formaldehitin adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, intrapartikül difüzyonu ve elovich modelleri kullanılarak incelenmiştir. Kinetik analizler sonucunda intrapartikül difüzyon modelinin uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar keratin esaslı nanoyüzeylerin kapalı ortamlardaki kirletici gaz olarak formaldehiti adsorbe edebilen filtre malzemesi olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

**Anahtar kelimeler:** Elektroçekim, yün lifi, keratin, filtrasyon, adsorpsiyon, formaldehit

# **FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF THE KERATIN BASED SURFACES BY ELECTROSPINNING TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF GAS SORPTION PROPERTIES**

## **SUMMARY**

The high surface to volume ratio, the high surface cohesion and the small pore dimensions of the nanofiber structures allow capturing submicron particles improving both the filtration and cleaning efficiencies, and filter life. As a filtration material keratin is a biopolymer that can adsorb and remove toxic substances such as heavy metal ions, formaldehyde and volatile organic compounds.

Indoor air quality is one of the major parameters affecting human health and comfort. Modern humans spend about 90% of their lives in indoors. There are various pollutant gases, especially nitroxides, sulfur oxides, carbon oxides, and volatile organic compounds, present in indoor air. Pollutant gases cause headaches, sore throat, muscle pain, dry skin result in poor quality of life.

In this thesis, the gas adsorption properties of electrospun keratin nanofiber surfaces, extracted from wool fiber, were investigated. In this context after determining the appropriate method and optimum pH, extracted keratin film samples were characterized by using FTIR, TGA and UV-VIS analyzes. Then keratin based nanofiber surfaces with polyethylene oxide (PEO) which showed the best compatibility, as the blend polymer were produced using the aqueous keratin solutions. The solutions of 30/70, 50/50, 70/30 keratin/PEO at 5 and 7 wt % concentrations of the polymers were prepared in water. The sample with 50/50 ratio between keratin/PEO at 7 wt % polymer concentration was determined as the optimum sample by taking into consideration the electrospinnability and detachability characteristics. Wool fabric, nanofiber coated wool fabric and nanofiber sample were treated with the formaldehyde as the pollutant gas during the gas adsorption studies. The amount of formaldehyde on the samples were determined as mg formaldehyde/kg sample by using TS EN ISO 14184-1 standard which is based on formaldehyde extracted partly through hydrolysis by means of a water extraction method. The best result in all surfaces was the nanofiber surface sample. The adsorption kinetics of formaldehyde was investigated using pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion and elovich models. As a result of kinetic analysis, intraparticle diffusion model was found to be compatible. The obtained results showed that keratin based nanostructures as filter materials can improve the air quality by adsorbing formaldehyde as the pollutant gas from indoor air.

**Keywords:** Electrospinning, wool fiber, keratin, filtration, adsorption, formaldehyde

## 1. GİRİŞ

Nano lifler, genel olarak bir mikrondan daha düşük çapa sahip olan lifler olarak tanımlanmaktadır ve mikro-nano yapısal özellikleri nedeniyle, son yıllarda giderek önem kazanan bir araştırma konusu haline gelmişlerdir. Nano liflerin geniş yüzey alanları ve küçük gözenek boyutları gibi özellikleri nanolifleri birçok uygulama alanında kullanmaya uygun kılmaktadır. Nano lif kompozit membranların kullanımı, özellikle filtrasyon etkisinde çok yüksek bir artış sağlamaktadır.

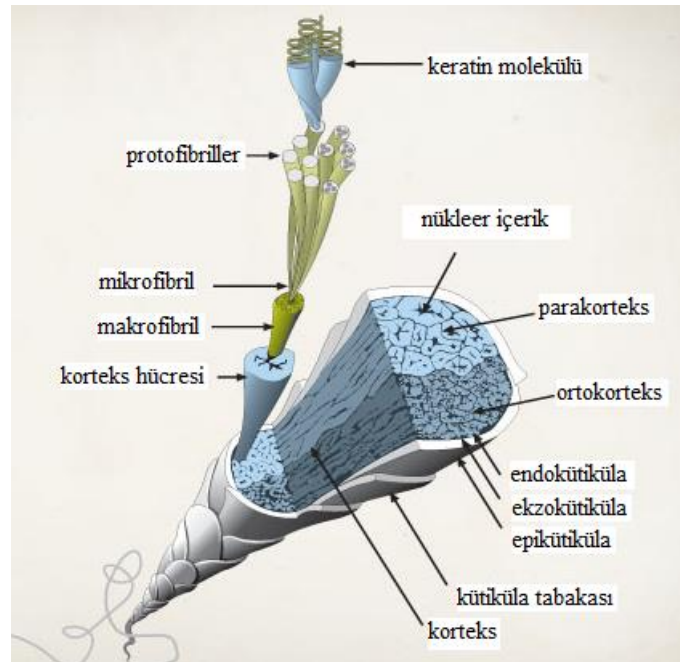
Yaşam şartlarının değişmesine bağlı olarak, kapalı ortamlarda geçirilen süreler ve kapalı alanlarda kullanılan kimyasal maddeler artış göstermektedir. İnsanlar zamanlarının yaklaşık %90'ını kapalı alanlarda geçirmektedirler. İç Hava Kalitesi'ne yönelik olarak çeşitli yaptırımlar da uygulanmaktadır. Dolayısıyla, hem sağlık ve konforla bağlantılı talepler hem de yaptırımların getirdiği yasal zorunluluklar nedeni ile iç havada bulunan gazların azaltılması gereklilik haline gelmiştir. Ev, ofis gibi bina ortamlarının dışında, kimya tesislerinde, sanayi proseslerinde ve ulaşım araçlarının içinde hava kalitesi önemlidir. İç ortam havası mikrobiyal içerikleri, kirletici gazları ve partikülleri içerdiğinden kapalı alan kullanıcılarının sağlık ve konforunu önemli ölçüde etkilemektedir. İç havayı kirleten gazlar genellikle uçucu ve yarı uçucu organik bileşikler, sülfür oksitler, azot oksitler, formaldehit, aldehitler, CO<sub>2</sub> gibi gazlar olup termo-oksidatif veya katalitik degradasyon gibi bozucu işlemlere tabi tutularak veya adsorpsiyon/absorpsiyon/kondenzasyon yöntemleri ile ortamdan uzaklaştırılabilmektedirler. Adsorpsiyon yöntemi ucuzluğu, esnekliği, düşük enerji maliyetleri nedeniyle kirletici gazların kapalı ortamlardan uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Yün keratini moleküler yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle toksik maddeleri, formaldehiti ve uçucu organik bileşikleri adsorbe edebilen bir malzemedir. Bilindiği gibi yün lifi tüm lifler içerisinde küresel ısınma potansiyeli en yüksek olan liftir. Küresel ısınma potansiyeli karbondioksitin yaklaşık 28 katı olan metan yün üretimi sırasında yüksek oranda ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yün lifi az üretilen ve pahalı bir liftir. Bu çalışmada aynı zamanda atık yün liflerinin geri kazanılmasına

yönelik olarak da alternatif bir yöntem geliştirilmiş ve böylece önemli bir küresel ısınma kaynağı olan yünün çevresel etkisinin azaltılmasına da katkıda bulunulmuştur. Bu çalışmada yün lifinin ana bileşeni olan keratin sülfitoliz yöntemiyle ekstrakte edilmiştir. Elde edilen keratinden, elektroçekim yöntemiyle nanoyüzeyler oluşturularak artan yüzey alanı ve gözeneklilik ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilmesi hedeflenmiştir. Literatürde yün lifinden elektroçekim yöntemiyle elde edilen yüzeylerin çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanımı ve biyomedikal uygulamaları üzerinde yoğunlaşmış olup gaz adsorpsiyonu üzerine olan çalışmalar son derece kısıtlıdır. Bu çalışmada ise, keratinden elde edilen yüzeylerin iç ortam havasında bulunan kirletici gazlarından biri olan formaldehiti adsorbe etme özellikleri üzerine çalışılarak literatüre bu alanda katkıda bulunulmuş olacaktır. Elde edilen formaldehit adsorpsiyon sonuçları gözönüne alındığında üretilen nanoyüzeylerin kapalı alanlarda yaygın olarak kullanılan filtrelerin üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir.

## 1.1 Literatür Araştırması

### 1.1.1 Yün lifi



Şekil 1.1 : Yün lifinin kesit görüntüsü

**Morfoloji**–Yün lifleri kütikula ve korteks hücrelerinden oluşmaktadır. Kaba liflerde merkezi bir medulla tabakası da vardır. Kütikula, üst üste binen plaka şekilli

hücrelerden oluşur. Her bir kütikula hücresi, farklı sistein ve izopeptit yapıları içeren üç tabakadan oluşur. Bunlar epikütikula, ekzokütikula ve endokütikuladır. Korteks tabakası iğ şeklindeki hücrelerden oluşmaktadır. Bu tabaka, sistein içeriği ve boyama davranışları arasında farklılık gösteren orto, para ve daha nadiren mezo hücrelerden oluşur. Yün lifinin bir korteks hücresi, yaklaşık 5-8 makrofibril (en geniş noktasında 300 nm çapında) içerir. Makrofibriller arasında keratinositlerin sitoplazmik ve nükleer kalıntıları bulunur. Bu makrofibriller arası malzeme, suda makrofibrillerden daha fazla şişer. Bir makrofibril, 500-800 mikrofibrilden oluşan demeti içerir. Daha kalın yün liflerinde gözlenebilen medulla tabakası ise içi boş hücrelerden oluşmuş olup, amorf yapıdaki proteinleri içeren bir iskelete ve ince filamentlere sahiptir. Şekil 1.1'de yün lifinin kesit görüntüsü verilmiştir.

**$\alpha$ -Keratin Yapısı**-Peptit zincirleri sağ dişli vida gibi bükümlüdür.  $\alpha$ -sarmal şeklindeki sarmal yapının stabilitesi, peptit bağlarının C=O grupları ve  $\alpha$ -sarmalın bir sonraki dönüşünde yer alan N-H grupları arasındaki molekül içi hidrojen bağlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır [1,2].

Tüm proteinler gibi, yün lifinin yapısı da hem katyonik hem de anyonik grupları içerir ve bu nedenle de amfoteriktir. Yapının katyonik karakteri, arjinin, lizin ve histidin protonlanmış yan zincirlerine ve peptit zincirlerinin uçlarındaki az sayıda serbest amino grubuna bağlıdır. Lizinin amino grupları, histidin, amino uç grupları ve sisteinin tiyol grupları, reaktif boyaların kovalent bağlanması için önemli bölgelerdir. Aspartik ve glutamik asitlerin ayrıştırılmış yan zincirleri ve karboksil uç grupları anyonik gruplar olarak belirtilirler. Yün lifi yapısında, yaklaşık %50'lik kadar önemli bir oranda protein yan zincirleri birbirleriyle etkileşim halindedir. Böylece zincirler arasında ve zincirlerdeki halkalı yapılar arasında bağlar oluşturarak peptit yapı stabilize edilmiş olur. Disülfür köprüsü, yapıya özellikle yüksek yaş mukavemet, orta derecede şişme ve çözünmezlik gibi özellikler kazandırarak yün lifinin stabilize edilmesinde önemli bir rol oynar. Tuz köprüsü ise katyonik ve anyonik yan zincir grupları arasındaki elektrostatik etkileşime bağlıdır. Yapıdaki H bağı oluşumu da özellikle keratin filamentlerinin sarmal yapılarında gerçekleşir. Hidrofobik etkileşimler ise, polar olmayan yan zincirlerin arasında oluşarak bu zincirlerin stabilizasyonunu sağlar. Yün proteinlerinin üç boyutlu yapısı, hem hidrofobik etki hem de aminoasit bileşenleri arasındaki çok çeşitli elektrostatik etkileşimler ile stabil hale gelir [1,2].

Yün lifi üretimine bakıldığında Uluslararası Yün Tekstil Organizasyonu'nun (IWTO) 2015 yılı verilerine göre dünyada yaklaşık 2,13 milyon ton ham yün lifi üretilmektedir. Yün lifi üretimi başta Avustralya (%20,1), Çin (%20,1), Yeni Zelanda (%7,3), Bağımsız Devletler Topluluğu (BDT) (%10) gibi ülkeler olmak üzere Arjantin (%2,2), İngiltere (%1,4), Güney Afrika (%2,3), Uruguay (%1,3), Diğer (%35,4) gibi ülkelerde gerçekleşmektedir [3]. Gıda ve Tarım Üretim Organizasyonu'nun verilerine göre yün lifinin halı ve döşemecilik, battaniye, yatak, kadın-erkek iç giyim, makine dokumacılığı, el dokumacılığı, ev tekstili gibi tekstil uygulamaları bulunmaktadır. Ayrıca yün lifinin sağladığı ileri konfor ve teknik özelliklerinin çeşitli tekstil teknolojileri ve bitim işlemleri ile birleşmesiyle de teknik kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Tıbbi tekstillerde, koruyucu giysilerde, jeotekstillerde ve tarım tekstillerinde olarak kullanılabilir [4].

### **1.1.2 Keratin hakkında genel bilgi**

Son zamanlarda araştırmacılar, rejenere protein malzemeleri gibi biyoyumlu ve yeni malzemeler üzerine daha fazla odaklanmaktadır. Keratin; yün lifinin, saçların, kuşların tüylerinin, memelilerin, sürüngenlerin ve kuşların tırnak ve boynuzlarının başlıca bileşeni olan doğada en bol bulunan proteinlerden biridir ve ekstraksiyon yoluyla da elde edilebilmektedir [5,6].

Kuşların, memeli hayvanların, sürüngenlerin epitel hücrelerindeki keratinler yüksek kükürt oranına sahip bir grup lifsi proteinlerden oluşurlar. Yapıdaki sistin aminoasitleri, molekül içi ve moleküller arası disülfid bağlarını oluşturarak kompakt ve üç boyutlu, kimyasal ve enzimatik etkilere karşı dirençli keratin protein yapısının oluşmasını sağlarlar. Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre (özellikle de kükürt içeriklerine göre) “sert-keratin” ve “yumuşak-keratin” olmak üzere iki çeşit keratin bulunmaktadır. Kükürt oranı %3'ten küçük olan keratin yapıları “yumuşak-keratin” olarak isimlendirilirken, kükürt oranı %3'ten büyük olan keratin yapıları “sert-keratin” olarak adlandırılırlar ve saç, yün, tüy, tırnak ve boynuzlarda bulunurlar [2,7].

Yapılan çalışmalarda, hücre tutunmasını sağlayan aminoasit kısımlarına sahip olan keratinin doku mühendisliği gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılma potansiyelinin olduğu görülmüştür. Ayrıca, ağır metal iyonlarını sudan uzaklaştırma, formaldehit ve diğer uçucu organik bileşikleri adsorbe edebilme yeteneği sayesinde keratin filtrasyon uygulamalarında da kullanılmaktadır. Keratin atıkları yenilenebilir

hammadelerin önemli bir kaynağıdır. Keratin; biyobozunurluk, biyoyumluluk, hücreye iyi tutunabilme, yüksek polarite ve yüksek kimyasal reaktivite gibi özelliklere de sahiptir [8,9].

Yünlü tekstil endüstrisinden elde edilen lif atıkları, kalitesiz ham yünler, kasaplardaki boynuz, tırnak ve tüyler gibi malzemelerde bulunan keratin atıkları yılda yaklaşık 3 milyon tondan fazla oluşmaktadır [10]. Bu kaynaklar aynı zamanda çevre kirliliğine de yol açmaktadır. Bu nedenle, keratin geri dönüşümü çalışmaları yapmak çevre kirliliği açısından da büyük önem taşımaktadır. Yün lifi, ağırlıkça %95'e kadar saf keratin içerir ve diğer proteinlerle (örneğin Fibroin ve Jelatin) karşılaştırıldığında, toplam aminoasitlerin %7-20'si gibi büyük oranda sisteine sahiptir [11]. Bu nedenle, keratin çeşitli formlarda birçok biyomedikal ve diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılabilen ekonomik ve çevre dostu bir polimerdir [8,12-14]. Yün keratini biyoyumluluk ve biyo-bozunabilirlik gibi özellikleri sayesinde çözelti, toz, film, jel ve filament formunda kullanılabilir [15].

**Yün Keratininin Kimyasal Bileşimi:** Yün keratini karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementlerinden oluşan protein esaslı bir polimerdir. Çizelge 1.1'de yün keratini yapısındaki aminoasitler gruplandırılmıştır. Şekil 1.2 - 1.6'da yün keratini yapısındaki aminoasitlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

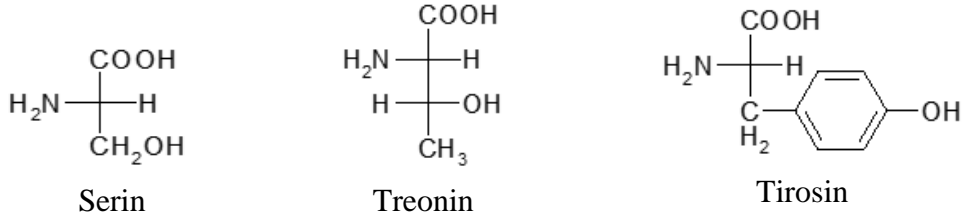
**Çizelge 1.1 :** Yün keratini yapısındaki aminoasitler.

Grup	İsim
“Asidik” aminoasitler	Aspartik asit, glutamik asit, asparajin, glutamin
“Bazik” aminoasitler ve triptofan	Arjinin, lizin, histidin, triptofan
Yan zincirlerinde hidroksil grubu içeren aminoasitler	Serin, treonin, tirozin
Kükürt içeren aminoasitler	Sistein, tiyosistein, sisteik asit, sistin, lantionin, metiyonin
Yan zincirlerinde reaktif grup içermeyen aminoasitler	Glisin, alanin, valin, prolin, lösin, izolösin, fenilalanin

Yün keratini çok hücreli, karmaşık bir yapıya sahiptir. Yün lifinin esas kısmını keratin oluşturmaktadır. Ayrıca yapıda düşük miktarda yağ (%0,1) ve mineral tuzlar da (%0,5) bulunmaktadır. Sistin disülfid bağlarının oluşturduğu zincir içi ve zincirler arası çapraz bağlar yapının stabilitesinden ve düşük çözünürlüğünden (diğer proteinlere göre) sorumludur. Sistin, yapının kimyasal, termal ve mekanik özelliklerini de etkilemektedir.







**Şekil 1.6 :** Yün keratini yapısındaki yan zincirinde hidroksil grubu içeren aminoasitler

Keratinin yapısındaki disülfid bağları ağı yapısının oluşmasında etkili olmalarına rağmen, diğer farklı çapraz bağlar da bulunmaktadır. Bunlar; polar olmayan gruplar arasında oluşan hidrofobik bağlar, hidrojen bağları (yün lifinin mekanik özelliklerinden sorumludurlar), karboksilik anyon ve amonyum katyonları arasında oluşan iyonik bağlardır. İyonik bağlar ortamın pH'ına bağlıdır [7].

İzoelektrik nokta olan pH 4,9'da iyonik bağ miktarı oldukça fazladır çünkü protein yapı dipolar formdadır ( $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CHR}-\text{COO}^-$ ). pH çok asidik veya bazik olduğunda iyonik bağ sayısında düşüş olmaktadır. Düşük pH değerlerinde  $\text{COO}^-$  grupları protonlaşmakta, yüksek değerlerde ise  $\text{NH}_3^+$  grupları elektron alarak proton sayılarını azaltmaktadırlar [7].

### 1.1.3 Yün lifinden keratinin ekstrakte edilmesi

Keratin, disülfid bağlarının ve zincirler arası hidrojen bağlarının açılmasıyla yün lifinden ekstrakte edilebilmektedir. Literatürde çeşitli ekstraksiyon yöntemleri bulunmaktadır ve bunların çoğu, oksitleyiciler veya indirgeyici ajanlar (peroksitler veya tiyoller) içermektedir.

Disülfid bağlarını azaltıcı ajan olarak genelde tiyoller (tiyoglikolik asit, ditiyotreitöl ve 2-merkaptöetanol) kullanılırken, oksidasyon ajanı olarak parasetik veya performik asitler kullanılır. Tüm bu ajanların denatüre edici ajan (üre gibi) kombinasyonu ile hidrojen bağları kırılmakta ve ekstraksiyon %50'lerden %70'lere (wt) çıkmaktadır. Ancak bu solvent sistemlerinin kullanımı zordur ve çevresel olarak da zararlıdır. Bu nedenle belirtilen indirgeyici ajanlar yerine ekstraksiyon verimi daha düşük olmasına rağmen, metabisülfid (m-bisülfid)/sodyum dodesil sülfat (SDS)/üre sulu çözeltisinden oluşan karışım keratinin yün lifinden ekstrakte edilebilmesi için tercih edilmektedir [7,16,17].

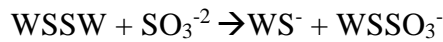
Çizelge 1.2'de yün lifinden protein ekstraksiyonu için indirgeme prosedürleri ve parametreler verilmiştir.

**Çizelge 1.2 :** Yün lifinden protein ekstraksiyonu için indirgeme prosedürleri [17].

İndirgeyici Ajanlar	Üre	pH	Uygulama	Ekstraksiyon yüzdesi (%)
Merkaptoetanol (1,1M)	7,4M	7	50 °C’de 6 saat çalkalama	48
Tiyoglikolik asit (0,2M)	8M	11	50 °C’de 3 saat çalkalama	70
Ditiyotritol (0,2M)	8M	11	20 °C’de 16 saat çalkalama	60
m-Bisülfid (0,5M)	8M	7	65 °C’de 5 saat çalkalama	33

Keratini yün lifinden ekstrakte etmek için kullanılan sülfitoliz reaksiyonu, aşağıdaki reaksiyona göre sistin (S-S) disülfür kovalent bağlarının, sistein tiol (S-H) ve sistein-S-sülfonat (S-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) kalıntıları (Bunte tuzları) şeklinde ayrılmasına dayanır. Bu durum proteinin suda çözünürlüğünü artırır. Sülfitoliz reaksiyonunun önemli bir avantajı, proteinde herhangi bir moleküler ağırlık düşüşüne (bozulmasına) neden olmamasıdır [18-20].

Reaksiyonda WSSW lif yapısındaki çapraz bağlı keratini, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> sülfidi, WS<sup>-</sup> indirgenmiş keratini ve WSSO<sub>3</sub><sup>-</sup> bunte tuz yapısını göstermektedir. Bu yöntemde yaklaşık %30 verimle, orijinal yünün toplam protein içeriğini oluşturan keratin ekstrakte edilebilmektedir. Elde edilen keratinin moleküler ağırlık dağılımı da orijinal yün lifine çok yakındır [10,17,20,21]. Çizelge 1.3’te yün lifi ve yün lifinden ekstrakte edilen keratinin yapısındaki aminoasit miktarları % mol olarak belirtilmiştir.



Sülfitoliz reaksiyonu ile yün lifinden ekstrakte edilen keratin üç ana moleküler ağırlık dağılımına sahip bölgeden oluşmaktadır. Bunlar; düşük kükürt içeriğine sahip 45-65 kDa arasında değişen proteinler, yüksek kükürt içeriğine sahip 11-28 kDa arasında değişen proteinler ve 9-11 kDa arasında değişen “yüksek glisin ve tirozin” içeriğine sahip proteinlerdir [5,16,17].

Sodyum metabisülfid kullanılarak, kovalent disülfür bağları proteinin ciddi degradasyonu olmaksızın, sistein (SH) ve sistein-S-sülfonat (SSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) gruplarına ayrıştırılır [17,23].

SDS kullanılmasıyla protein topaklanması önlenerek keratin çözeltisi, ekstraksiyon verimini önemli ölçüde etkilemeden daha stabil hale getirilir [17]. Düşük moleküler

ağırlıklar (11-60 kDa) nedeniyle keratin çözeltileri, nano liflere başarılı bir şekilde elektroçekimi yapılabilecek kadar viskoz değildir [23,24].

**Çizelge 1.3 :** Yün lifi ve yün lifinden ekstrakte edilen keratinin yapısındaki aminoasit miktarları [10,22].

Aminoasit	Yün Lifi (%mol)	Ekstrakte Edilen Keratin (%mol)
CYA	0,2	0,4
ASP	9,3	8,4
SER	11,7	11,9
GLU	15,6	14,6
GLY	7,3	8,1
HIS	0,5	0,5
ARG	5,9	6,1
THR	6,8	7,5
ALA	5,7	5,2
PRO	3,1	4,2
LANT	0,4	0,7
1/2CYS	9,5	10,6
TYR	2,5	2,7
VAL	5,5	5,1
MET	0,4	0,2
LYS	4	2,8
ILE	2,9	2,6
LEU	7,1	6,3
PHE	1,8	1,7

#### 1.1.4 Elektroçekim sistemi

##### 1.1.4.1 Genel bilgi

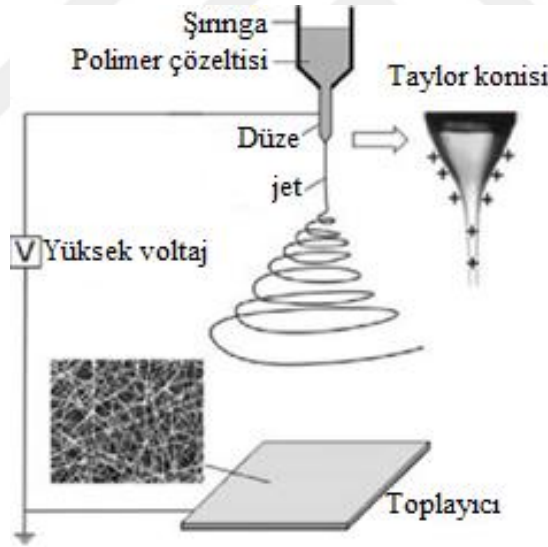
Elektroçekim tekniği fikri 20. yüzyılın başlarında patentlenmiş olsa da, bu buluş 1990'lı yıllara kadar muhtemelen hem sanayinin hem de bilim insanlarının nanolifler hakkındaki bilgi eksikliği ve ilgisizliği nedeniyle göz ardı edilmiştir. Elektroçekim sisteminde, polimer eriyikleri ve polimer çözeltileri ile çalışılabilmektedir. Ancak literatüre bakıldığında eriyik polimerden elektroçekim çalışmaları çözeltiden elektroçekim çalışmalarına oranla çok daha az sayıdadır [7].

Yaş, kuru, eriyik ve jel çekim gibi geleneksel lif çekim teknikleri ile mikrometre aralığına kadar olan çaplarda lifler üretebilmektedir. Elektrostatik çekim olarak da

bilinen elektroçekim yöntemi ise, nano ölçekli çapları olan liflerin üretilbildiği bir prosestir. Ultra ince lifler, küçük çapları, geniş yüzey alanı-hacim oranı ve küçük gözenek boyutları ile dikkat çekmektedirler. Mukavemet, ağırlık, gözeneklilik ve yüzey işlevselliği gibi lif özellikleri proseste kullanılan spesifik polimere bağlıdır. Elektroçekim tekniği, çeşitli uygulamalar için uygun olan polimer ve kompozit nanoliflerin zaman ve maliyet açısından basit ve çok yönlü üretimini sağlayan bir yöntemdir. Yüzey alanı-hacim oranının çok yüksek olması, yüzey fonksiyonlarında esneklik, üstün mekanik performans ve tasarımın çok yönlülüğü, polimerik nanoliflerin önemli özelliklerden bazılarıdır [25,26].

#### 1.1.4.2 Elektroçekim sisteminin çalışma prensibi

Tipik bir elektroçekim sistemi üç ana bileşenden oluşur: yüksek voltajlı bir güç kaynağı, bir şınganın bağlı olduğu düze ve bir toplayıcı (topraklanmış bir iletken). Düze ve toplayıcı arasında bir potansiyel (kV) uygulanır. Şekil 1.7’de elektroçekim sisteminin temel şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.7 : Elektroçekim sistemi için temel şematik gösterim [27]

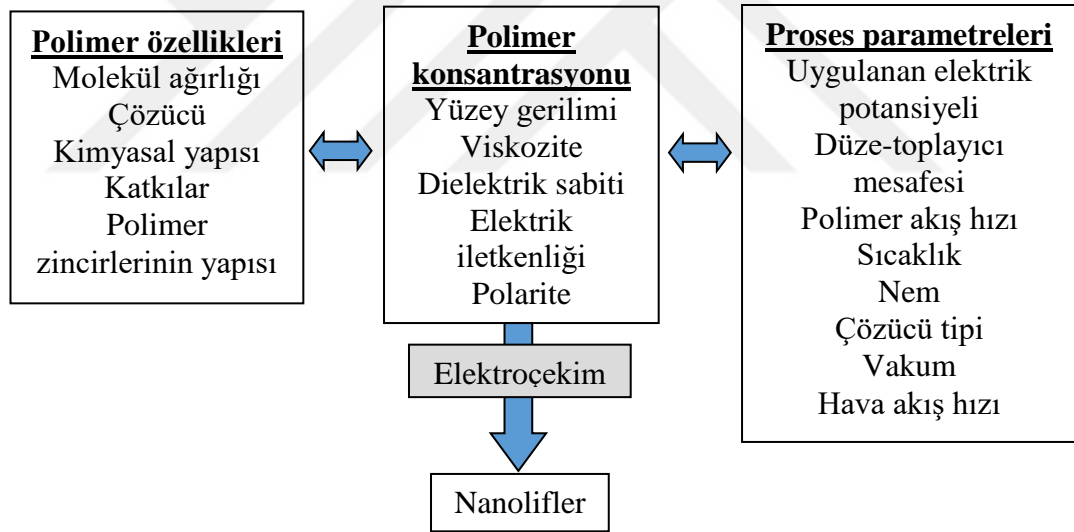
Düze, polimer çözeltisinin (veya eriyiğin) barındırıldığı bir şıngaya bağlanır. Şıngın pompasının kullanılmasıyla, çözelti sabit ve kontrol edilebilir bir oranda düzeden beslenebilir. Yüksek bir voltaj (genellikle 1-30 kV aralığında) uygulandığında, düzeden polimer çözeltisinin sarkan damlası, yüksek ölçüde elektrikleenecek ve indüklenen yükler, yüzey üzerinde eşit olarak dağıtılacaktır. Sonuç olarak, damlacık iki ana tip elektrostatik kuvvetle karşılaşacaktır: yüzey yükleri arasındaki elektrostatik itme ve dış elektrik alanı tarafından uygulanan coulomb çekim kuvveti. Bu

elektrostatik etkileşimlerin etkisi altında, sıvı damlası yaygın olarak taylor konisi olarak bilinen konik bir şekle dönüşecektir.

Elektrik alanının kuvveti eşik değerini aştığında, elektrostatik kuvvetler polimer çözeltisinin yüzey gerilimini aşar ve böylece sıvı jetinin düzeden fırlatılmasını sağlar. Bu elektrikli jet daha sonra uzun ve ince bir lif oluşumuna yol açan bir germe işlemine maruz kalır. Sıvı jeti sürekli olarak uzadıkça ve çözücü buharlaştırıldıkça, çap yüzlerce mikrometreden onlarca nanometreye kadar küçültülebilir [7,16,25,27,28].

### 1.1.4.3 Morfoloji ve çap kontrol parametreleri

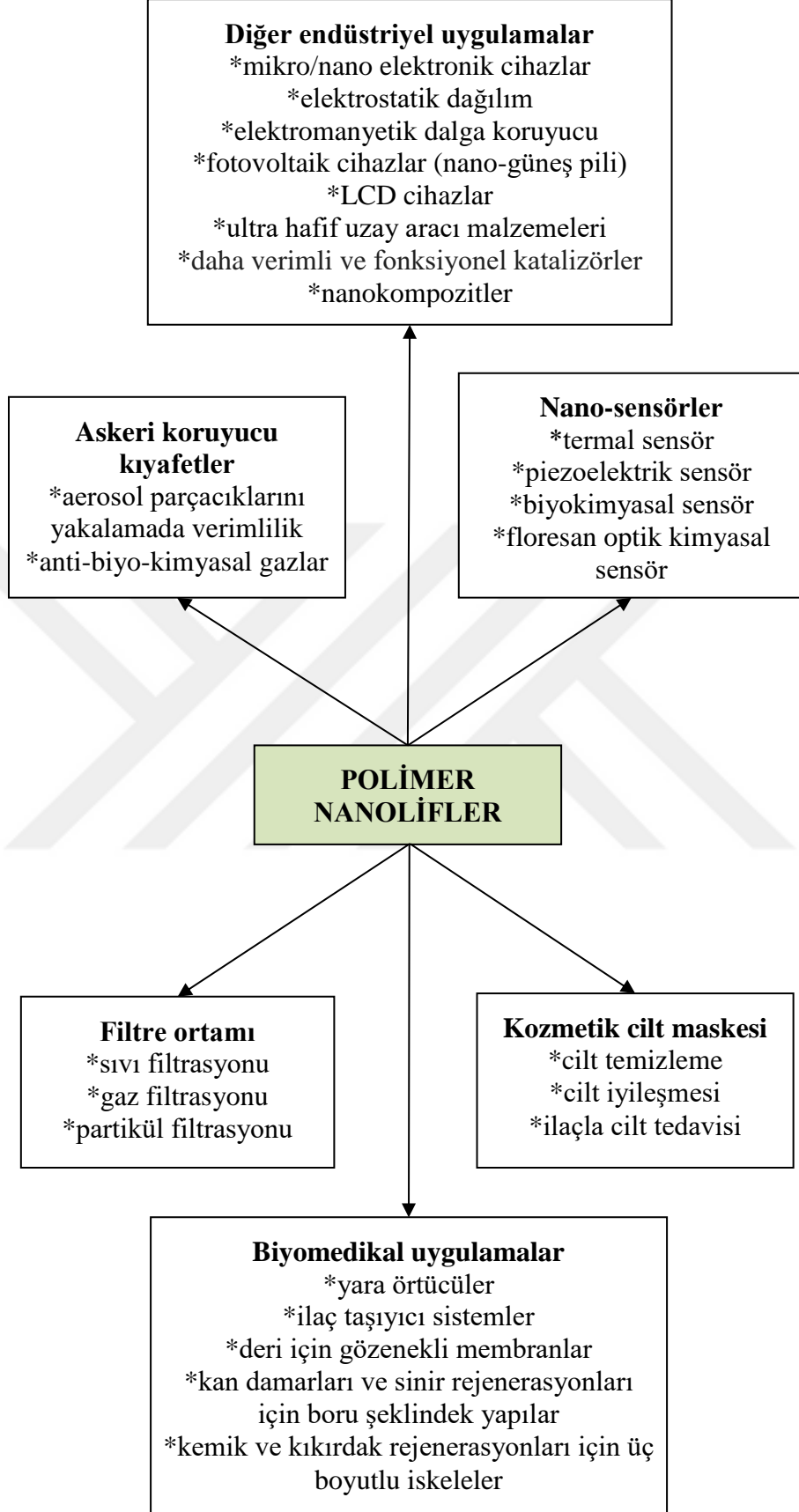
Elektroçekim yöntemiyle elde edilen nanolifler küçük gözeneklere, yüksek yüzey alanı-hacim oranına, yüksek geçirgenliğe, düşük ağırlığa ve küçük lif çapına sahiptir. Bu özellikler nanolifli yapıları su ve hava filtrasyon uygulamalarında filtre malzemesi olarak kullanılmaya uygun kılmaktadır [29]. Şekil 1.8'de elektroçekim sisteminde morfoloji ve çap kontrol parametreleri belirtilmiştir.



Şekil 1.8 : Elektroçekim sisteminde morfoloji ve çap kontrol parametreleri [7,25-30]

### 1.1.4.4 Nanoliflerin uygulama alanları

Elektroçekim, çok sayıda çeşitli malzemelerden ultra ince lifler üretmek için son derece basit ve güçlü bir tekniktir. Üretim planının sadeliği, elektroçekim esnasında kullanılacak uygun malzemelerin çeşitliliği, ayrıca nanoliflerin benzersiz ve ilginç özellikleri bu tekniği ve ortaya çıkan yapıları bir dizi uygulamalar için uygun hale getirmektedir. Şekil 1.9'da nano liflerin kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 1.9 : Nano liflerin kullanım alanları [25,27,30-33]

### **1.1.5 Elektroçekim yöntemiyle elde edilen yün keratini yüzeyler ve adsorpsiyon alanındaki çalışmalar**

Keratin, protein molekülleri içerisindeki sistin kalıntıları (toplam aminoasit kalıntısının %7-20'si) sebebiyle diğer protein yapılarından farklıdır. Sistin aminoasitleri moleküller arası ve molekül içi disülfid bağlarını oluşturarak kompakt, üç boyutlu ve yüksek stabiliteye sahip protein yapısını oluştururlar. Keratin esaslı malzemelerin molekül ağırlıkları düşük olduğu için, fiziksel özellikleri de düşüktür. Birçok doğal polimer gibi keratin de termoplastik değildir. İyi mekanik performans özellikleri gerektiğinde uygun polimerler ve önerilen solventler kullanılarak karışım yapılabilir [24].

Doğal polimerlerin (keratin, ipek fibroini, kitosan ve kollajen gibi) elektroçekimini iyileştirmek için karışım polimeri olarak PEO (polietilenoksit) ve PLLA (poli-L-laktik asit) gibi biyouyumlu sentetik polimerler kullanılabilir [8].

PEO amfifiliktir, iyi biyo-uyumluluk ve düşük toksisiteye sahip olup suda çözünebilir bir polimerdir. Polimer zincirleri, yapısında eter bağlantıları içermesi ve hacimli yan grupların olmaması nedeniyle suda esnektirler. Keratin nanoliflerini üretirken, keratinin çekilebilirliğini iyileştirmek üzere farklı oranlarda PEO keratin çözeltilerine eklenebilmektedir [16].

Saç, tüy, yün, tırnak ve sürüngenlerin, kuşların, memeli hayvanların boynuzlarında olmak üzere doğada en çok bulunan proteinlerden olan keratin esaslı yüzeyler fibroblast hücre tutunmasını ve büyümesini destekledikleri için biyomedikal alanda kullanıma uygundur. Ayrıca ağır metal iyonları, formaldehit ve zararlı organik bileşikler gibi toksik bileşikler de absorbe edebildikleri için su arıtımı ve aktif filtrasyon yardımıyla havanın temizlenmesi alanlarında kullanıma da uygundur. Ancak bu amaçlara yönelik olarak üretilen rejener keratinin mekanik özellikleri düşmektedir, proses edilebilmesi için çapraz bağlayıcı ajan ve PEO gibi sentetik polimerler ile karışımı yapılmaktadır [8].

Boyama, metal kaplama, madencilik işlemleri vb. endüstriyel süreçlerin geliştirilmesi, çözünür toksik ağır metal iyonlarının salınması nedeniyle su kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Suda çözünebilir metal kirliliğini gidermek için kullanılan geleneksel yöntemlerin çoğu, ağır metal iyonlarının çözeltilerden uzaklaştırılmasında etkisizdir. Bu nedenlerle, alternatif ucuz teknolojiler, atık sulardan ağır metallerin

uzaklaştırılması için çok önemlidir. Basitliği nedeniyle, adsorpsiyon en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilir. Atık su işlemlerinde bilinen adsorbanlar arasında, aktif karbon pahalı bir malzeme olsa da yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun kalitesi ne kadar yüksekse, maliyeti de o kadar yüksektir. Doğal malzemeler arasında ise keratin proteinleri metal iyon adsorbanları hazırlamak için uygun adaylardır çünkü yapısındaki ana zincir ve yan zincirlerdeki fonksiyonel grupları sayesinde metal iyonlarını yapısına bağlayabilmektedir [23].

Yün keratini molekül zincir yapısındaki yan gruplarda bulunan polar ve iyonlaşabilen yapılara sahip olduğu için sudaki metal iyonlarını tutabilme özelliğine sahiptir. Uygulamalardaki yün keratinin elde edilmesinde kullanılan yün lifleri atık lifler ise maliyetlerinin düşük olması yanında geri dönüşümleri de sağlanmış olacaktır [34].

Chang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ipek fibroini (SF) ve yün keratini (WK) karışımı nanolifli membranları elektroçekim yöntemi ile hazırlamış ve bu membranların ağır metal adsorpsiyon performanslarını incelemişlerdir. Elektroçekim yöntemi ile üretilmiş olan membranların birim hacime veya kütleye düşen yüzey alanı oldukça geniş olduğu için spesifik malzemelerin uzaklaştırılmasına oldukça uygundur. Bu çalışma kapsamında üretilen SF ve WK/SF nanolifli membranlar metal iyon adsorbenti olarak kullanılmıştır. SF ve WK proteinleri, pozitif yüklü metal iyonlarını yapısına bağlayabileceği birçok polar gruba sahiptirler. Özellikle WK metal iyon uzaklaştırılması çalışmalarında daha fazla tercih edilmektedir çünkü yapısındaki aminoasitler SF'ye göre daha fazla polar grup bulundurmaktadır. Fakat sadece WK'dan hazırlanan nanolifli membranların elde edilmesi oldukça zordur çünkü tek başlarına elektroçekimi yapılamamakta ve aynı zamanda suda yapıları stabil olmamaktadır. Bu çalışmada SF ile karışımı yapılarak membranın elektroçekimi kolaylaştırılmış ve yapısal stabilitesi de iyileştirilmiştir. Ayrıca WK/SF karışımı nanolifli membranların  $\text{Cu}^{+2}$  adsorpsiyon kapasitesinin de SF'ne göre daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir [35].

Annalisa ve arkadaşları yün lifinden elde edilen keratinden elektroçekim yöntemiyle nanolifli membranlar oluşturup karakterizasyonlarını yapmışlardır. Elde edilen bu nanolifli membranların sulu çözeltilerden tek başına Cu(II) iyonu ve Ni(II)-Co(II) metal iyonları karışımı için adsorpsiyon kapasitelerini test etmişlerdir. Çalışma sonucunda keratin esaslı nanolifli membranların en iyi Cu(II) iyonlarını adsorbe



edildiğini ve test edilen metal iyonlarının keratin esaslı nano yüzeyler tarafından seçiciliklerinin  $Cu(II) > Ni(II) > Co(II)$  olduğunu görmüşlerdir [5].

Doo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise yün keratini (WK)/ipek fibroini (SF) karışımından elektroçekim yöntemiyle nanolifli yapılar hazırlamıştır. Elde edilen nanolifli yapılar su arıtımı alanında ağır metal adsorbenti olarak kullanılmak üzere test etmişlerdir. Elektroçekim prosesi için WK ile SF karışım çözeltisini formik asit ile hazırlamışlardır. Artırılan SF oranı ile elektroçekilebilirliğin de geliştirildiğini gözlemlemişlerdir. Elde edilen numunelerin yapısal özelliklerini SEM, FTIR, DMTA ve mekanik test ile belirlemişler ve elde edilen sonuçlara göre WK/SF karışım oranı 50/50 olan nanolifli yapıların en iyi mekanik özelliklere sahip olduklarını belirlemişlerdir. Elde edilen adsorpsiyon sonuçlarına göre WK/SF karışımı nanolifli yüzeylerin  $Cu^{+2}$  iyonlarını adsorbe etme kapasitelerinin yün liflerine göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir [34].

Annalisa ve arkadaşları keratin ve PEO ile yaptıkları çalışmada, yün lifinden sülfitoliz yöntemiyle elde edilen keratinin proses edilebilirliğini iyileştirmek için farklı oranlarda PEO ve keratin sulu çözeltilerini karıştırarak keratin/PEO nanoliflerini, çözeltiden elektroçekim yöntemi ile üretmişlerdir. Yüksek miktarda keratin içeren çözeltilerin elektroçekimi esnasında, düşük viskoziteye bağlı olarak lif çekimi sırasında jet kopması nedeniyle boncuklu nanolifler elde etmişlerdir. Daha düşük keratin içeriğine sahip çözeltilerde, kusurlu yapılar oluşmadan elektroçekimi gerçekleştirebilmişlerdir. Ayrıca SEM analizi ile keratin açısından zengin nanoliflerin çap dağılımının dar olduğunu ve keratin içeriğinin artmasıyla liflerin ortalama çapının azaldığını ortaya koymuşlardır [21].

Claudia ve arkadaşları, film ve elyaf üretimi için uygun biyo-uyumlu malzemelerin elde edilmesi amacıyla PEO ve keratin karışımları hazırlamışlardır. Çözeltiler hazırlanırken üre, metabisülfid ve sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılarak ekstrakte edilen keratin filmler ve farklı oranlarda PEO kullanmışlardır. Filmler morfolojik, termal ve spektroskopik analizler ile karakterize edildiğinde, keratinin PEO kristalleşme sürecini engellediği, çünkü PEO sferülitlerinin büyümesinin azaldığı ve keratin içeriğinin artmasıyla erime noktasının ve entalpinin azaldığı sonuçlarına varmışlardır. Öte yandan, termal ve spektroskopik incelemelere göre, PEO'in keratinin kendi kendine topaklanmasını önleyerek proteine farklı bir termal davranış kazandırdığı belirlenmiştir. Hazırlanan şeffaf transparan PEO/keratin filmlerin protein

içeriği arttıkça şeffaflığının daha da arttığını belirlemişlerdir. Özellikle, PEO ve keratin içeren numunelerde, PEO termal olarak daha kararlı  $\beta$ -yaprak konformasyonunu stabilize ediyor gibi görünse de, karışımdaki PEO miktarı keratinden fazla olduğunda, protein zincirleri termal olarak daha az stabil ikincil bir yapı olan  $\alpha$ -sarmal yapıda organize olma eğilimindedir [17].

Diğer bir çalışmada farklı miktarlarda keratin/poliamid 6 polimer karışımları formik asit içerisinde hazırlanarak karakterize edilmiş ve elektroçekim yöntemi ile nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı çözeltiden dökme (*casting*) metodu ile film numuneler de üretilmiştir. Üretilen nanolifli yapıların sudaki stabilitesi ve  $\text{Cr}^{+3}$  iyonlarının sulu çözeltiden adsorbe edilmesi üzerine çalışılmıştır. Çalışma sonucunda keratin/poliamid 6 nanolif numunesinin  $\text{Cr}^{+3}$  iyonlarının sudan arıtımında film numuneye göre daha iyi bir kapasiteye sahip olduğu hatta düşük miktarda keratin (%10 wt) kullanımının bile saf PA6'ya göre  $\text{Cr}^{+3}$  iyonu alımını artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca nanoliflerdeki keratin miktarı arttıkça  $\text{Cr}^{+3}$  iyonu adsorpsiyonunun da iyileştiği sonucuna da varmışlardır [24].

Marina ve arkadaşları yaygın bir solvent olan formik asit kullanarak farklı oranlarda keratin/fibroin karışımı çözeltileri hazırlamışlardır. Elde ettikleri bu çözeltilerden hem film hem de nanolif şeklinde yapılar oluşturmuşlardır. Çalışma esnasında karışım şeklinde hazırlanan çözeltilerin tümünün elektroçekimi gerçekleştirilebilirken, saf keratinden hazırlanan çözeltiden ise kusurlu yüzeyler elde etmişlerdir. SEM ile gerçekleştirilen morfolojik çalışmalarda karışımdaki keratin oranının artması ile daha ince ve homojen yapıların elde edildiği sonucuna ulaşmışlardır. FTIR ve DCS karakterizasyon sonuçlarına göre ise proteinlerin ikincil yapısının, hazırlanan çözeltilerin karışım oranları ve numune üretim yöntemine göre (dökme veya elektroçekim) değiştiğini hatta elektroçekim prosesinin proteinlerin  $\alpha$ -helix/rastgele sarım (*random coil*) ikincil yapısının ve dökme yönteminin ise  $\beta$ -yaprak yapı oluşmasında etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Karışımlarda keratin oranı arttıkça keratin-fibroin etkileşimi sonucunda, viskozitenin teorik değerlerden pozitif olarak sapma gösterdiğini ve bu durumun ağsı yapı oluşmasını sağladığını hatta maksimum etkileşimin 50/50 w/w keratin/fibroin karışımında elde edildiğini ortaya koymuşlardır [36].

Shuai ve arkadaşları farklı oranlarda keratin/PVA karışımı çözeltilerini formik asit ile hazırlayarak elektroçekim yöntemini kullanarak nanoyüzeyler elde etmişlerdir.

Bu çalışmada PVA'nın karışım polimeri olarak kullanılma sebebi ise keratinin elektroçekilebilirlik özelliklerini iyileştirebilmektir. Mekanik test sonuçları ile de PVA'nın karışım nanolif yüzeylerde mekanik özellikleri iyileştirdiği gözlemlenmiştir. SEM sonuçları ile elde ettikleri verilere göre karışımda artan keratin miktarları ile birlikte oluşan nanolif çap dağılımı daha dar bir aralıkta (100 nm altında) oluşmuştur. FTIR ve XRD (X-ışınları Difraksiyonu) sonuçları da keratin ve PVA (polivinilalkol) arasındaki güçlü etkileşimin karışım nanolif yapıdaki hidrojen bağlarından kaynaklanabileceğini ve ayrıca karışım nanoliflerdeki keratin oranı arttıkça termal stabilitesinin de arttığını ortaya koymuştur [11].

Keratin ile ilgili diğer bir çalışmada, yün lifinden sülfitoliz yöntemiyle başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiş keratinin elektroçekilebilirliğini iyileştirmek için PEO ile keratin/PEO sulu çözeltileri hazırlayarak nanolif üretilmiştir. Keratin/PEO sulu çözeltisinin reolojik, iletkenlik ve eğirme testleri ile de PEO'nun eklenmesinin keratin elektroçekilebilirliğini geliştirebildiğini desteklemişlerdir. Keratin/PEO nanolif yüzeylerinin SEM görüntüleri sonucunda, keratin içeriğinin artmasıyla keratin/PEO nanoliflerinin yüzeyinin boncuk oluşturmaya daha eğilimli olduğunu ve nanoliflerin ortalama çapının daha küçük ve düzensiz olduğunu gözlemlemişlerdir. Filtre malzemesi olarak kullanılması planlanan keratin/PEO nanoyüzeyleri polipropilen dokuma kumaş ile kompozit bir yapı olarak üretmişler ve keratin/PEO nanolifli yapının kompozisyonundan elde edilen numunelerin filtrasyon etkinliğinin düz polipropilen kumaşa göre daha fazla olduğu ve hatta elektroçekim süresinin uzaması ile bu etkinin daha da arttığını belirlemişlerdir. Üretilen kompozit yapıların filtrasyon etkinliğinin %88'lere kadar ulaştığı sonucuna varılarak kompozit nanoyüzeylerin hava filtrasyon malzemesi olarak kullanılabilecek potansiyel adaylar olduğunu ortaya koymuşlardır [37].

Yün keratini/PA6 (poliamid 6) karışım çözeltilerinin karışabilirlik derecesi ve elektroçekilebilirliklerinin ele alındığı bir diğer çalışmada da benzer kimyasal yapılara sahip olmalarına rağmen, (her iki polimer de amid bağları ile karakterize edilirken) karışım çözeltilerinin viskozimetrik ölçümleri tüm karıştırma oranlarında iki polimer arasında homojen bir karışım oluşmadığını göstermiştir. Dökme (*casting*) yöntemiyle elde edilen filmlerde faz ayrılması oluşması da karışımın homojen olmadığını bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte, dökme işleminde daha yavaş çözücü buharlaştırılmasıyla elde edilen homojen olmayan karışımlara rağmen, bu

karışımların elektroçekimleri sonrasında homojen ve faz ayrılması görülmeyen nanolifler elde edilmiştir. Elektroçekim prosesinde nanoliflerin oluşumu esnasında, polimer ayrışmasını önlemede kinetik etkilerin hakim olduğu görülmüş ve hızlı bir çözücü buharlaşması da bu durumun sebebi olarak gösterilmiştir. Elektroçekim sisteminde faz ayrılması olmadan başarıyla elde edilebilen bu yüzeylerin birçok uygulama alanında adsorbent malzeme olarak kullanılabilceği sonucuna varmışlardır [38].

Formik asitte hazırlanan yün keratini/poliamid 6 karışımları çalışmasında elektroçekim yöntemiyle elde edilen rastgele yönelimli nanolifli yüzeyler sudaki  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının adsorbanları olarak kullanılmışlardır. SEM analizi sonucunda karışım nanoliflerin 130-230 nm arasında ortalama çaplara sahip olduğunu ve nanoliflerin sudaki stabilitesinin formaldehit buharı ile muamele edildiğinde geliştirildiğini gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini, nanolif bileşimine, spesifik yüzey alanına, başlangıçtaki metal iyonu konsantrasyonuna, temas süresine ve çözeltinin pH'nın bir fonksiyonuna bağlı olarak değerlendirmişlerdir. Keratin açısından zengin nanoliflerin adsorpsiyon performanslarının geleneksel yün kumaştan daha iyi olduğunu ve genellikle nanoyüzeylerin adsorpsiyon kapasitesinin keratin içeriğinin artmasıyla arttığını belirlemişlerdir.

Adsorpsiyon testleri sonucunda, keratin esaslı nanoliflerin  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarını yüksek oranda adsorbe ettiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin nanolif yüzeylerin spesifik yüzey alanının artırılmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. %50, %70 ve %90 (kütlece %) keratin içeren nanolifli yüzeylerin adsorpsiyon kapasiteleri ticari aktif karbondan (maks adsorpsiyon kapasitesi~50 mg/g) yüksek olup yüksek olup maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 61,7 (mg/g), 90 (mg/g) ve 103,5 (mg/g) olarak bulmuşlardır. Ayrıca keratin açısından zengin nanoliflerin  $\text{Cu}^{+2}$  adsorpsiyonunun pH-bağımlı olduğunu ve optimum çalışma pH'nın keratinin izoelektrik noktasının üstünde olduğuna da gözlemlemişlerdir [23].

Literatürde keratinin elektroçekimi üzerine yukarıda belirtildiği üzere çeşitli çalışmalar bulunmaktadır fakat bu çalışmaların çoğu ağır metallerin adsorpsiyonu ve biyomedikal uygulamalar üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Bu tez çalışması ile keratinin elektroçekimi ile elde edilecek olan yüzeylerin gaz adsorpsiyonu çalışılarak literatürdeki bu alandaki boşluğa katkıda bulunulacaktır.

### 1.1.6 Formaldehit

Formaldehit  $\text{CH}_2\text{O}$  formülüne sahip bir organik bileşiktir ve aldehitlerin en basit üyesidir. Genellikle reçine üretiminde kullanılan formaldehit, iç hava ortamında yoğun olarak bulunabilen bir kimyasaldır. Kısa ve uzun dönem solunduğunda solunum problemlerine, gözde, burunda ve boğazda tahrişe yol açar. Ayrıca akciğer ve nazofarenks kanserine yol açtığına dair bulgular da bulunmaktadır [44,45]. Tekstilde pamuklu mamullerin buruşmazlık apresinde N-metilol esaslı kimyasal maddelerin kullanımı sırasında ve sonrasında serbest formaldehit açığa çıktığı bilinmektedir.

WHO (Dünya Sağlık Örgütü)'nun iç hava kalitesi için yayınlamış olduğu kılavuzda insan sağlığına zarar verme potansiyeli daha yüksek olan uçucu organik bileşik (UOB)'ler, benzen, formaldehit, karbon monoksit, azot oksitler, naftalin, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, radon, triklor etilen, tetraklor etilen olarak sıralanmaktadır. Kentleşmenin olduğu bölgelerde ve endüstri alanlarında dış ortam havasında bulunan formaldehit miktarı yaklaşık olarak  $0,02 \text{ mg/m}^3$  iken ev ortamında bu miktar  $0,005-0,25 \text{ mg/m}^3$  arasında değişmektedir. Okul gibi ortamlarda iç ortamdaki formaldehit miktarı  $0,002-0,05 \text{ mg/m}^3$  arasında değişirken kamu binalarında ise bu miktar  $0,005-0,15 \text{ mg/m}^3$  aralığındadır. Ayrıca WHO raporunda formaldehitin, canlı sağlığı açısından yan etkilerinin önlenmesi için 30 dakikalık gibi kısa bir süre için mağruz kalınabilecek konsantrasyonun  $0,1 \text{ mg/m}^3$  olması tavsiye edilmektedir [44]. WHO'nun raporunda da belirtildiği gibi, en önemli iç hava kirleticilerinden olan formaldehitin iç ortamdan uzaklaştırılma imkanlarının araştırılabilmesi için, bu çalışmada kirletici olarak formaldehit seçilmiştir.

### 1.1.7 Adsorpsiyon

Genel olarak maddenin bir ortamda tutulması işlemine “sorpsiyon” denir. Adsorpsiyon gaz, buhar, çözülmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin katı bir yüzeye transferine dayanan bir ayırma işlemi olarak tanımlanır. Yüzeyinde gaz veya sıvı parçacıkları tutan özel katılar “adsorbent/adsorplayıcı/soğuran” olarak adlandırılırken, katı yüzeyde tutulan maddeler de “adsorban/adsorplanan/soğurulan” olarak adlandırılır [39].

Adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği bilinmektedir: (a) Adsorplananın yığın fazdan adsorplayıcının dış yüzeyine taşınımı, (b) Adsorbentin dış yüzeyinden gözeneklerine difüzyonu, (c) Adsorplananın adsorplayıcının yüzeyinde adsorpsiyonu.

Adsorpsiyon büyük bir çevresel öneme sahiptir çünkü hem sıvı hem de gaz ortamındaki kirletici maddeleri ortadan kaldırmaktadır. Adsorplayan katı yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere başlıca iki tip adsorpsiyon vardır [40].

(i) Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Bu olay, zayıf ve geri dönüşümlü olan Van der Waals çekim kuvvetleri gibi moleküller arası kuvvetleri ve adsorbent ile adsorban arasındaki hidrojen bağlarını içeren bir adsorpsiyon türüdür. Katı yüzeyde tutulan maddeler tek veya çok katmanlı yüzeylerde tutunur. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi düşüktür ve düşük sıcaklık aralığı fiziksel adsorpsiyon için yeterlidir. (ii) Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan madde moleküllerinin kimyasal bağ oluşumu ile katı yüzey fonksiyonel gruplarına tutunmasıyla oluşan adsorpsiyon türüdür. Fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür ve adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. Kimyasal olarak adsorbe edilen moleküllü (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak genellikle çok zordur. Kimyasal adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür [41].

Sıvı veya gaz adsorbanların, katı adsorbent üzerindeki fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olayları arasındaki ayırt edici özellikler:

1. Adsorpsiyon ısısı: fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'den düşük iken kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol'den yüksektir.
2. Fiziksel adsorpsiyon tek katmanlı veya çok katmanlı olabilirken, kimyasal adsorpsiyonlar sadece tek katmanlı olabilir.
3. Kimyasal adsorpsiyonlar yavaş ve geri döndürülemezken, fiziksel adsorpsiyon hızlı ve geri dönüşümlü bir süreçtir.
4. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorbent arasında elektron transferi gerçekleşmezken kimyasal adsorpsiyonda elektron transferi gerçekleşir [41].

### **1.1.8 Adsorpsiyon kinetik modelleri**

Adsorpsiyon sırasında ne tür bir adsorpsiyon mekanizmasının ortaya çıktığını açıklamak için çeşitli kinetik modeller vardır. Adsorpsiyon kinetik modellerinin araştırılması ile adsorbent-adsorban temas süresi veya tutma süresi bulunabilir.

Adsorpsiyon sürecinde 4 ana adım vardır;

1-Gaz veya sıvı fazdaki adsorban, adsorbent film sınır tabakasına doğru yayılır. Bu adım, çözeltinin karıştırılmasıyla birlikte adsorpsiyon hızının artması nedeniyle genellikle ihmal edilmektedir.

2-Adsorban, film tabakasına geldiğinde adsorbent gözeneklerine doğru hareket eder (Sınır tabaka yayılımı).

3-Daha sonra adsorban, adsorbent gözenek boşlukları boyunca hareket eder ve adsorpsiyonun meydana geldiği yüzeye ulaşır (intrapartikül difüzyonu).

4-Son olarak, adsorban adsorbent gözeneklerine tutulur (adsorpsiyon) [42].

#### 1.1.8.1 Pseudo-first-order (yalancı birinci derece) kinetik modeli

Bu model, adsorpsiyon oranının, boş alanların sayısıyla orantılı olacağını açıklar. Bu adsorpsiyon kinetik modeli, denklem 1.1 kullanarak ifade edilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

$q_e$ : denge anında adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

$q_t$ : t zamanda adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

t: adsorpsiyon süresi (saat),

$k_1$ :Pseudo-first-order kinetik modeli adsorpsiyon hız sabitidir (saat<sup>-1</sup>) [40,42,43].

#### 1.1.8.2 Pseudo-second-order (yalancı ikinci derece) kinetik modeli

Bu adsorpsiyon kinetik modeli, denklem 1.2 kullanarak ifade edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

$q_e$ : denge anında adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

$q_t$ : t zamanda adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

t: adsorpsiyon süresi (saat) ve

$k_2$ : Pseudo-second-order kinetik modeli adsorpsiyon hız sabitidir ((kg/mg)/saat).

Hız sabiti  $k_2$ ,  $t/q_t$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde kesim noktasından hesaplanır. Pseudo-second-order kinetik modeli adsorpsiyon hız kontrol adımının, adsorban ve adsorbent arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla kemisorpsiyonlar sayesinde olabileceğini varsayar [40,42,43].

### 1.1.8.3 Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi gazların katı maddelere adsorpsiyonunu tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda sulu çözeltilerden ağır metallerin adsorpsiyon sürecini tarif etmek için de uygulanır. Model, denklem 1.3 kullanarak kemisorpsiyon sürecinin kinetiğini açıklamaktadır. Elovich denklemi, gerçek katı yüzeyin enerjik olarak heterojen olduğu varsayılarak ikinci dereceden kinetiklerin tanımlanması için başarıyla kullanılmıştır.  $\alpha$  ve  $\beta$  parametreleri  $q_t$ 'ye karşı  $\ln t$ 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden ve kesişiminden hesaplanabilir [43].

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha\beta_e) - \frac{1}{\beta_e} \ln t \quad (1.3)$$

$\alpha$ : Başlangıç adsorpsiyon oranı (mg/kg),

$\beta_e$ : Desorpsiyon sabiti (kg/mg).

### 1.1.8.4 İntrapartikül difüzyon modeli

Adsorpsiyon işleminde partikül içi difüzyon kinetik modeli ilk olarak Weber ve Morris tarafından açıklanmıştır. Genel olarak, intrapartikül (parçacık içi) difüzyon modeli adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için kullanılır. Adsorpsiyon işleminde intrapartikül difüzyonunun etkisini belirlemek için, zaman değerinin kareköküne ( $t^{0.5}$ ) karşı  $q_t$  grafiği çizilir. Zamanın kareköküne karşı  $q_t$  grafiği iki aşamadan oluşur; başlangıç kısmı sınır tabaka etkisidir, ikinci doğrusal kısım ise parçacık içi difüzyon etkisidir. İkinci bölümün kesim noktası, intrapartikül difüzyonun sabitini ( $a$ ) verecektir ve  $R^2$  değeri (korelasyon katsayısı değeri) bire yakınsa, bu modelin adsorpsiyonu kontrol ettiği söylenebilir. İkinci lineer kısmın eğimi sıfır ise, intrapartikül difüzyonun sadece hız sınırlama adımı olduğu söylenebilir. Pozitif kesişme değeri hızlı adsorpsiyon sürecini ifade etmektedir. Bu adsorpsiyon kinetik modeli, denklem 1.4 kullanarak ifade edilmektedir.

$$q_t = a + k_{int}t^{0.5} \quad (1.4)$$

$q_t$ : t zamanda adsorbe edilen miktar (mg/kg),

$k_{int}$ : intrapartikül difüzyonunun sabit sabiti (mg/kg saat<sup>0.5</sup>),

t: adsorpsiyon süresi (saat),

a: sınır tabaka kalınlığı hakkında fikir veren kesim noktasıdır [40,42,43].

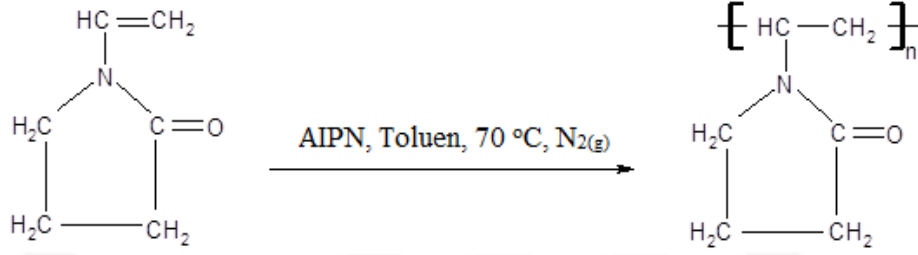


## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1 Malzeme

Çalışmalarda 21 µm incelikte merinos yünü kullanılmıştır. Kullanılan ham yün kumaşın atkı ve çözgü iplikleri %100 yündür. Çözgü ve atkıda Ne15 numaralı aynı iplik kullanılmış olup çözgü sıklığı: 30 çözgü/cm, atkı sıklığı: 24 atkı/cm'dir. Kumaş YÜNSA firmasından tedarik edilmiştir. Ekstraksiyon çözeltisinde kullanılan üre ve NaOH Sigma-Aldrich'ten, sodyum metabisülfid ve sodyum dodesil sülfat (SDS) Merck'ten satın alınmıştır. Keratin konsantrasyon belirleme çalışmalarında kullanılan bradford reaktifi ise Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Bradford reaktifi ile konsantrasyon belirleme çalışmalarında standart kurulurken BSA (*Bovine Serum Albumin*-sığır serum albumin) (Fisher) ve NaCl (Merck) kullanılmıştır. Ekstraksiyon prosesinde çözeltilerin diyaliz edilebilmesi için kullanılan selüloz asetat tüp (moleküler ağırlığı 12000-14000 olan) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Elektroçekim çalışmalarında keratin ile karışım polimeri olarak 600.000 g/mol viskozite-ortalama molekül ağırlığına sahip polietilen oksit (PEO) (Sigma-Aldrich), 80.000 g/mol sayıca-ortalama molekül ağırlığına sahip polikaprolakton (PCL) (Sigma-Aldrich), Fibroin (Xi'an Rongsheng Biotechnology) kullanılmıştır. Gaz adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan kütlece %37'lik formaldehit ise Merck'ten satın alınmıştır. PCL çözeltisi için kloroform (Sigma-Aldrich), metanol (Merck) kullanılırken, fibroin çözeltisi için %99-100'lük formik asit (Merck) kullanılmıştır. Formaldehit adsorpsiyon ölçümü prosesinde hazırlanan çözeltide %99'lük asetilaseton (Sigma-Aldrich), %98'lik amonyum asetat (Sigma-Aldrich), %99,8'lik asetik asit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Formaldehit standardı kurulurken çalışmalarda hazırlanan çözeltide sodyum sülfid (Merck), timolftalein indikatör (Merck), sülfirik asit (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Sentezlenen Polimer 1 ve Polimer 2, 112M309 nolu Tübitak projesi kapsamında sentezlenip, adsorpsiyon çalışmaları yapılan ve iyi sonuçlar elde edilen polimerlerdir. Bu çalışmada da her iki polimerin nanolif olarak üretilip üretilmeyeceği araştırılarak adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Sentezlenen Polimer 1-poli(1-Vinil-2-pirolidon) [Poli(1-V-2-PD)]: Toluen içerisindeki 1-vinil-2-pirolidon serbest radikal polimerizasyonu ile üretilmiştir. Polimerizasyon 70 °C'de azot ortamında, başlatıcı olarak da 2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril) çözeltisi (0,2 M Toluen içerisinde) (AIPN) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir ve ortalama molekül ağırlığı (Mw) 118.251 g/mol'dur.

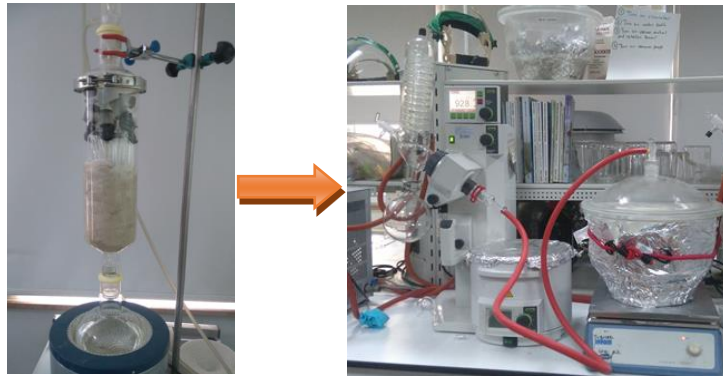


Şekil 2.1 : Poli(1-Vinil-2-pirolidon)'un kimyasal yapısı

## 2.2 Yöntem

### 2.2.1 Keratinin ekstraksiyonu

Keratin, literatürde önceki çalışmalarda verilen ekstraksiyon yöntemleri modifiye edilerek sülfitoliz reaksiyonu ile yün lifinden ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonda takip edilen yöntem Çizelge 2.1'de verilmiştir [10,21,46,47]. Keratinin ekstraksiyonu için uygun yöntemin belirlenmesi çalışmalarında 2 farklı metot (Çizelge 2.1) üzerinde çalışılmıştır. Her bir metot için 3 farklı pH (pH 6,5-pH 7,5-pH 8,5) ortamında çalışılmıştır. Her bir pH değerinde elde edilen keratin filmler için FTIR, TGA, UV-VİS karakterizasyon çalışmaları yapılarak optimum metoda (Şekil 2.3) karar verilmiştir. Her iki metotta da öncelikle yün lifleri petrol eteri ile 6-7 saatlik soksolet ekstraksiyon işlemine tabi tutularak (Şekil 2.2) üzerlerindeki yağ atıkları uzaklaştırılmış ve 20 °C, %65 bağıl nemde 24 saat koşullandırılmıştır.

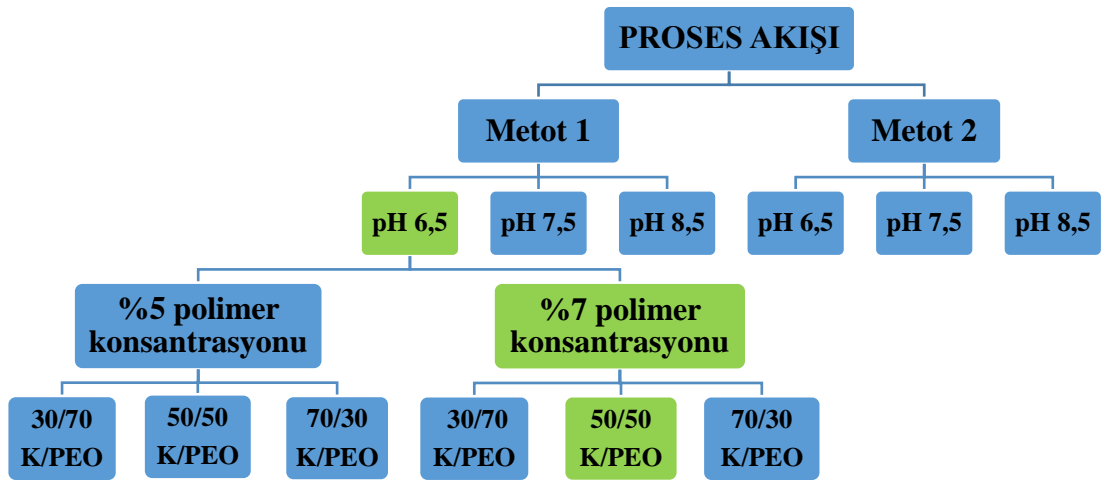


Şekil 2.2 : Soksolet ekstraksiyon prosesi

Tez kapsamında optimum ekstraksiyon metodu olarak belirlenen metot I ve pH 6,5'e göre üretilen keratin film numunelere ait tekrarlanan FTIR spectrumları EK A'da, TGA termogramları EK B'de ve UV-VİS konsantrasyon ölçümleri EK C'de verilmiştir.

Metot I'de 3 gram temizlenmiş yün lifi, kesilerek 8M üre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), 0,5M m-bisülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), 0,05M SDS ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ) içeren 100 ml çözeltiliye konulmuştur. Çözeltinin pH değeri 5N NaOH ile ayarlanmıştır. 65 °C'de 12-15 saat boyunca çalkalanarak (220 rpm) işlem gören karışım, kaba bir filtre işlemine tabi tutulmuş ve ardından selüloz asetat tüp membran (moleküler ağırlığı 12000-14000 olan) kullanılarak oda sıcaklığında, saf su yardımı ile 3 gün boyunca gün içerisinde 3 defa suyu değiştirilerek diyaliz edilmiştir.

Keratin konsantrasyonu standart olarak bovine serum albumin (BSA) kullanılarak Bradford protein analiz yöntemi ile ölçülmüştür. Konsantrasyon ölçümünden sonra, diyaliz edilmiş olan kısım döner vakumlu buharlaştırıcı (*rotary vacuum evaporator*) (Buchi Rotavapor R-210) ile suyu uzaklaştırılarak cam plaka üzerine dökülmüş ve 50 °C'de 18 saat boyunca kurularak keratin filmler elde edilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda elde edilen keratin filmler şeffaf ve kırılğan bir yapıya sahiptir.



Şekil 2.3 : Proses akış şeması

Metot II'de ise Metot I'den farklı olarak kullanılan yün lifi miktarı 5 grama çıkarılmış ve ekstraksiyon çözeltisinde de SDS kullanılmamıştır. Optimum numune olarak, elektroçekilebilirlik açısından en iyi nanolif eldesinin gerçekleştirilebildiği proses şartları seçilerek %7 toplam polimer konsantrasyonu ve keratin/PEO oranı 50/50 olan numune belirlenmiştir. Proses akış şeması Şekil 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.1 : Uygulanan ekstraksiyon metotları.**

Metot	Ekstraksiyon çözeltisi	pH	Yün lifi miktarı	Uygulama
1	[Üre]=8 M	6,5	3 g	65 °C'de 15 saat çalkalama
	[m-bisülfite]=0,5 M	7,5		
	[SDS]= 0,05M pH için 5N NaOH	8,5		
2	[Üre]=8 M	6,5	5 g	65 °C'de 15 saat çalkalama
	[m-bisülfite]=0,5 M	7,5		
	pH için 5N NaOH	8,5		

## 2.2.2 Ekstrakte edilen keratinin karakterizasyonu

### 2.2.2.1 FTIR

Thermo Nicolet iS50 FT-IR cihazı ile yüzeylerde fonksiyonel grupların analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler 16 taramanın ortalaması alınarak 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükteki ATR ünitesi vasıtasıyla elde edilmiştir.

### 2.2.2.2 TGA

Elde edilen film numunelerin termal karakterizasyonu Perkin Elmer TGA-STA 6000 kullanılarak 30-600 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk ısıtma hızı ile azot gazı ortamında, 600-750 °C sıcaklık aralığında 20 °C/dk ısıtma hızı ile oksijen gazı ortamında yaklaşık 4-6 mg ağırlığında numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu analizler neticesinde ısıl etkiye bağlı olarak numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları ve bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir.

### 2.2.2.3 UV-VİS

Elde edilen çözeltilerin protein konsantrasyonları Bradford protein analiz yöntemi ile UV-VİS spektrofotometre (190-1100 nm)-SCİNCİO-NEOSYS200 kullanılarak belirlenmiştir.

Bradford reaktifi, çözeltideki protein konsantrasyonunu belirlemek için kullanılmaktadır. Prosedür boya, Brilliant Blue G ve çözeltideki proteinler arasında bir kompleks oluşmasına dayanmaktadır. Protein boya kompleksi, boyanın maksimum absorpsiyonunda, 465 ile 595 nm arasında bir kaymaya neden olmaktadır.

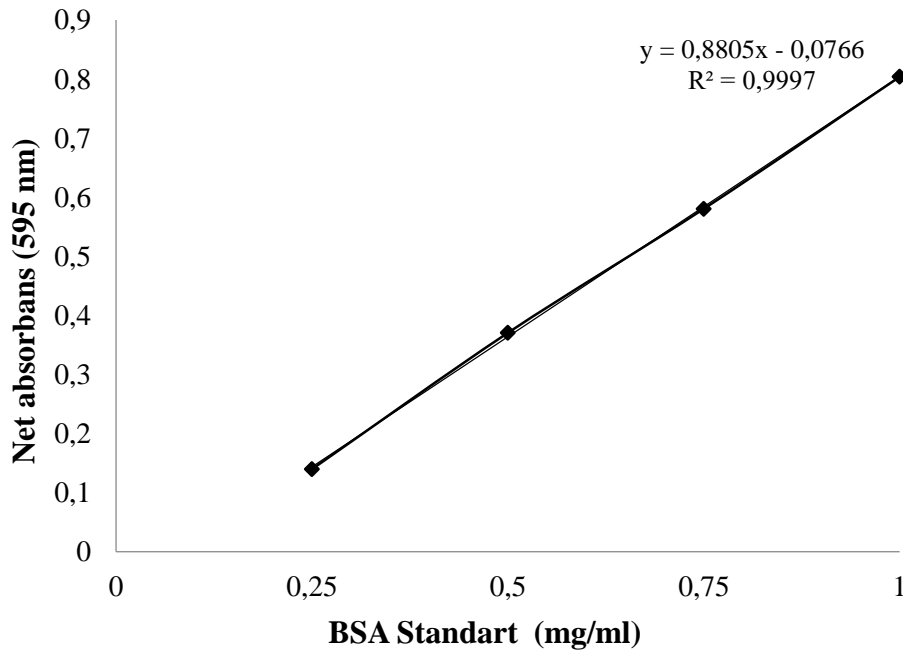
Standart olarak BSA çözeltisi 0–1 mg/ml konsantrasyon aralığında (1 mg BSA)/1 ml 0,15 M NaCl) hazırlanmıştır. Hazırlanan protein standardı Çizelge 2.2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2 :** Hazırlanan protein standardı.

Tüp numarası	Numune (ml)	[BSA] protein standart (mg/ml)	Bradford Reaktifi (ml)
1	0,1	0	3
2	0,1	0,25	3
3	0,1	0,50	3
4	0,1	0,75	3
5	0,1	1	3
6	0,1	bilinmeyen	3

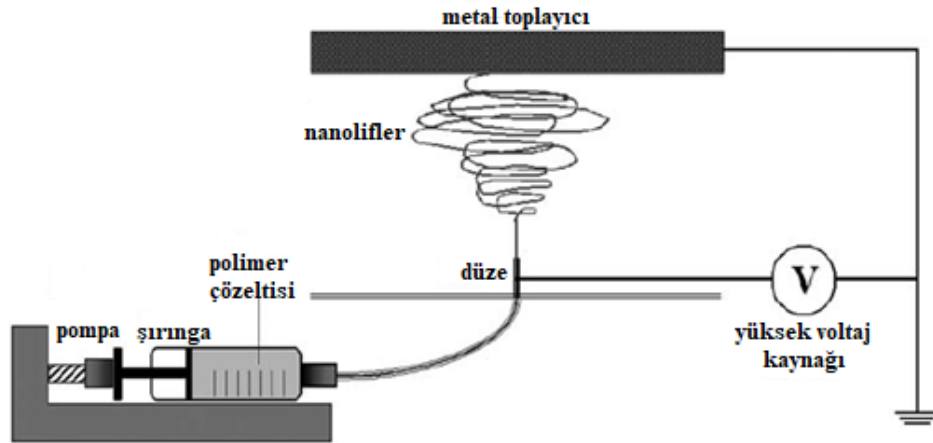
Standardın hazırlanması esnasında izlenen işlem adımları aşağıdaki gibidir;

1. Bradford reaktifi oda sıcaklığına gelene kadar beklenir,
2. 3 ml bradford reaktifi ve 0,1 ml protein örneği her tüpe eklendikten sonra, vortex karıştırıcı ile karıştırılır. Her tüpteki toplam çözelti miktarı 3,1 ml'dir,
3. Çözeltiler oda sıcaklığında 10 dk bekletilir (protein-boya kompleksi 60 dakikaya kadar stabil kalmaktadır),
4. Çözeltiler küvetlere aktarılır,
5. UV'de 595nm'de absorbansı ölçülür,
6. Hazırlanan standart eğri (Şekil 2.4) kullanılarak bilinmeyen proteinin konsantrasyonu belirlenir.



**Şekil 2.4 :** Net absorbansın protein örneği konsantrasyonuna göre standart eğrisi

### 2.2.3 Nanolifli yüzeylerin elde edilmesi



Şekil 2.5 : Kullanılan elektroçekim sisteminin şematik gösterimi

Elektroçekim prosesi için Şekil 2.5'te gösterilen çalışma prensibine sahip Inovenso-Nanospinner24 elektroçekim cihazı kullanılmıştır.

#### 2.2.3.1 Keratin/PEO karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi

Ekstrakte edilen keratin film yaklaşık 3-4 gün boyunca 40 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak çözülmüştür. Keratin ile birlikte kullanılacak karışım polimeri olan PEO ise yaklaşık 18 saat boyunca 50 °C'de saf suda manyetik karıştırma uygulanarak çözülmüştür. Keratin/PEO karışım çözeltileri de, keratin sulu çözeltisine PEO sulu çözeltisi ilavesiyle yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Kütlece %5 ve %7'lik 2 farklı konsantrasyonda ve her bir konsantrasyon için üç farklı keratin/PEO karışım oranında (30/70, 50/50, 70/30) çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile yapılan ön çalışmalardan sonra elde edilen optimum elektroçekim çalışma parametreleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Elektroçekim proses şartları.

Parametreler	Değerler
Uygulanan voltaj [kV]	30
Elektroçekim mesafesi [cm]	15
Çözelti akış hızı [ml/saat]	4
Sıcaklık [°C]	20-25 °C
Nem [%]	% 55-65

Elde edilen nanoyüzeylerin tümü döner tambur toplayıcı üzerindeki kumaşa kaplanarak elde edilmiştir. En iyi elektroçekilebilirlik özelliğine sahip olan ve kumaş

yüzeyinden kolaylıkla ayrılabilen %7 toplam polimer konsantrasyonunda, keratin/PEO oranı %50/50 sahip numune tek başına nanoyüzey olarak da üretilmiş ve adsorpsiyon testlerine tabi tutulmuştur.

### **2.2.3.2 Keratin/PCL (polikaprolakton) karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi**

Ekstrakte edilen keratin film yaklaşık 3-4 gün boyunca 40 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak kütlece %10'luk keratin çözeltisi hazırlanmıştır. Keratin ile birlikte kullanılacak karışım polimeri olan kütlece %10'luk PCL çözeltisi ise kütlece 7/1 oranına sahip kloroform/metanol [48] karışımında manyetik karıştırma uygulanarak hazırlanmıştır. Keratin/PCL karışım çözeltileri de, keratin sulu çözeltisine PCL çözeltisi ilavesiyle yaklaşık 24 saat oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Kütlece %10'luk konsantrasyonda ve dört farklı keratin/PCL karışım oranında (10/90, 20/80, 30/70, 40/60) çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile elektroçekim sisteminde yapılan denemeler sonucunda karışım çözelti düzede toplanma yapmış olduğu için nanolif elde edilememiştir. Ayrıca hem keratini hem de PCL'i kloroform/metanol karışımında çözerek, keratin/PCL çözeltileri hazırlamaya çalışılmıştır fakat ekstrakte edilen keratin kloroform/metanol karışımında çözülmediği için çözelti hazırlama aşamasında başarılı olunamadığından elektroçekim çalışmaları yapılamamıştır.

### **2.2.3.3 Keratin/Fibroin karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi**

Ekstrakte edilen keratin film yaklaşık 3-4 gün boyunca 40 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak kütlece %15'lik keratin çözeltisi hazırlanmıştır. Keratin ile birlikte kullanılacak karışım polimeri olan kütlece %15'lik fibroin çözeltisi ise formik asit ile manyetik karıştırma uygulanarak hazırlanmıştır. Keratin/fibroin karışım çözeltileri de, keratin sulu çözeltisine fibroin çözeltisi ilavesiyle yaklaşık 3-4 saat oda sıcaklığında karıştırılarak hazırlanmıştır. Kütlece %15'lik konsantrasyonda hazırlanan çözeltiler ile elektroçekim sisteminde yapılan denemeler sonucunda nanolif elde edilememiştir. Çözelti elektroçekim sisteminde düzeden çıkışta katılaşma göstermiştir ve bu durum nanolif oluşumunu engellemiştir. Ayrıca hem keratini hem de fibroini formik asitte çözerek, keratin/fibroin çözeltileri hazırlamaya çalışılmıştır fakat ekstrakte edilen keratin formik asitte çözülmediği için çözelti hazırlama aşamasında başarılı olunamadığından elektroçekim çalışmaları yapılamamıştır.

#### 2.2.3.4 Sentezlenen polimer 1 poli(1-Vinil-2-pirolidon) [Poli(1-V-2-PD)] ile nanoyüzeylerin elde edilmesi

Sentezlenen polimer yaklaşık 2 gün boyunca 50 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak kütlece %30'luk polimer çözeltisi hazırlanmıştır.

**Çizelge 2.4 :** Elektroçekim proses şartları.

Parametreler	Değerler
Uygulanan voltaj [kV]	28
Elektroçekim mesafesi [cm]	13
Çözelti akış hızı [ml/saat]	2
Sıcaklık [°C]	20-25 °C
Nem [%]	% 55-65

Hazırlanan çözelti ile yapılan ön çalışmalardan sonra elde edilen optimum elektroçekim çalışma parametreleri Çizelge 2.4'te verilmiştir. Nanolifler döner tambur toplayıcı üzerinde toplanmıştır. Elde edilen nanoyüzeylerin adsorpsiyon çalışmaları sırasında formaldehit gazıyla birlikte yapısının katılıp, sertleştiği tespit edildiğinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarına devam edilmemiştir.

#### 2.2.3.5 Sentezlenen polimer 2 (Poli(EGDMA-co-VIM)) ile nanoyüzeylerin elde edilmesi

Sentezlenen Poli(EGDMA-co-VIM) polimeri yaklaşık 5 gün boyunca 50 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak kütlece %2, %4 ve %7'lik polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Polimer çözüldükçe jel kıvamına geçmekte ve viskozitesi de yüksek olduğundan önce %7'lik çözelti hazırlanmıştır ve denelemler yapılarak çözelti adım adım seyreltilerek %4 ve %2'lik çözeltilerle de denemeler yapılmıştır. Hazırlanan çözeltilerde görsel olarak farklılık (ayrışma) gözlenmemiş olup yapılan nanolif çekimi ön çalışmalarında başarılı olunamamıştır. Polimer çözeltisi düzeye ulaştığı anda jelleşme göstermiştir, taylor konisi oluşamamış ve lif çekimi adımına geçilememiştir. Nanolif yapı elde edilemediğinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarında kullanılamamıştır.

#### 2.2.3.6 Keratin/Polimer 2 karışımı nanoyüzeylerin elde edilmesi

Sentezlenen Poli(EGDMA-co-VIM) polimeri yaklaşık 5 gün boyunca 50 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak kütlece %7'lik polimer çözeltisi



hazırlanmıştır. Ekstrakte edilen keratin film de yaklaşık 3-4 gün boyunca 40 °C'de saf su içinde manyetik karıştırma uygulanarak kütleye %7'lik keratin çözeltisi hazırlanmıştır.

Üç farklı keratin/Poli(EGDMA-co-VIM) oranında (30/70, 50/50, 70/30) çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler ile yapılan nanolif çekimi ön çalışmalarında başarılı olunamamıştır. Polimer çözeltisi düzeye ulaştığı anda jelleşme göstermiş olup taylor konisi oluşmamış ve lif çekimi adımına geçilememiştir. Nanolifli yapı elde edilemediğinden dolayı adsorpsiyon çalışmalarında kullanılamamıştır.

## 2.2.4 Nanoyüzeylerin karakterizasyonu

### 2.2.4.1 FTIR ve TGA

FTIR ve TGA analizleri bölüm 2.2.2.1 ve 2.2.2.2'deki şartlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.4.2 SEM

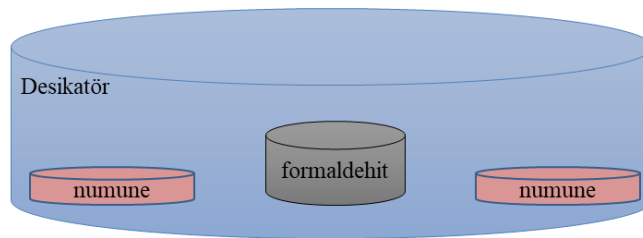
Elektroçekimle elde edilen nanolif yüzeylerin görüntüleri, rastgele alınan numuneler ile yapılmıştır. Görüntüler ZEISS EVO 40 taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

### 2.2.4.3 Gaz adsorpsiyonu

#### Formaldehit Testi

Gaz adsorpsiyon çalışmalarında formaldehit tayini analizlerinin yapılabilmesi için formaldehitin su ile ekstraksiyon metoduna yönelik TS EN ISO 14184-1 standardı kullanılmıştır.

Şekil 2.6'da verilen 5 litrelik desikatörlerin içine beherlerde 10 mL formaldehit konulmuştur. Deneysel prosedür laboratuvar şartlarında çeker ocakta gerçekleştirilmiş olup ortam sıcaklığı 20-25 °C'dir. Her örnekten 2 adet yaklaşık olarak 0,75-0,80 gram civarında numune tartılarak saat camları ile desikatörün içine yerleştirilmiştir.



Şekil 2.6 : Formaldehit adsorpsiyon test düzeneği

**Çizelge 2.5 :** Yün kumaş ve nanoyüzey ile çalışılan adsorpsiyon süreleri.

	Süre (saat)													
	0	6	12	18	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240
Yün Kumaş	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Nano yüzey	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

**Çizelge 2.6 :** Yün kumaş üzerine nanolif kaplama numuneleri ile çalışılan adsorpsiyon süreleri.

(Yün kumaş üzerine nanolif kaplama)	Süre (saat)															
	0	6	12	18	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	264	
%5 Toplam polimer, %30/70 Keratin/PEO	x	x	x	x	x	x	x	x	x							
%5 Toplam polimer, %50/50 Keratin/PEO	x	x	x	x	x	x	x	x	x							
%5 Toplam polimer, %70/30 Keratin/PEO	x	x	x	x	x	x	x	x	x							
%7 Toplam polimer, %30/70 Keratin/PEO	x	x	x	x	x	x	x	x	x							
%7 Toplam polimer, %50/50 Keratin/PEO	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	x	x	
%7 Toplam polimer, %70/30 Keratin/PEO	x	x	x	x	x	x	x	x	x							

Formaldehitin buharlaşması ile oluşan gazın numune tarafından adsorbe edilmesi beklenmiştir. 6-12-18-24-48-72-96-120-144-168-192-216-240-264 saate kadar süreler ile numuneler formaldehit buharına maruz bırakılmıştır. Çizelge 2.5'te ve Çizelge 2.6'da çalışılan numunelerle ilgili detaylar verilmiştir. Numuneler, Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında, EN ISO 14184-1 standardına göre test edilmiştir. Sonuçlar mg/kg biriminden verilmektedir.

**Prensip**–Numunedeki formaldehit 40 °C'daki suyla ekstrakte edilir. Daha sonra formaldehit içeriği tayin edilir.

**Reaktifler**–Bütün reaktifler analitik saflıkta olmalıdır.

### Asetil aseton reaktifi

Amonyum asetatın 150 g tartılarak 800 mL su içinde çözülür, bu çözelti üzerine 3 mL donar asetik asit ve 2 mL asetil aseton ilave edilir, 1000 mL'lik bir ölçülü balon içine aktarılan bu çözelti işaret çizgisine kadar su ile seyreltilerek iyice karıştırılır. Bu çözelti koyu renkli bir şişede muhafaza edilir. Hazırlanan reaktifin renginde ilk 12 saat içerisinde hafif bir kararırma gözlenir. Bu nedenle reaktif kullanılmadan önce 12 saat bekletilmelidir. Bu bekleme süresinden sonra reaktif 6 hafta süreyle kullanılabilir.

Formaldehit çözeltisi–Kütlece yaklaşık %37'lik olmalıdır.

### **Standart çözeltilerin hazırlanması ve kalibrasyon**

Standart çözeltilerin hazırlanması-Formaldehit çözeltisinden 3,8 mL alınarak 1 L'lik tek ölçülü balon içine konular, su ile işaret çizgisine kadar seyreltilerek iyice karıştırılır. Bu şekilde hazırlanan stok formaldehit çözeltisinin konsantrasyonu yaklaşık 1500 mg/L'dir.

Standart çözeltilerin seyreltilmesi-10 mL ayarlanmış standart çözelti (1,5 mg/mL formaldehit içeren) 200 mL'lik bir ölçülü balonda su ile seyreltilir ve iyice karıştırılır. Bu çözelti 75 mg/L formaldehit içerir.

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması-Aşağıda konsantrasyonları verilen kalibrasyon çözeltilerinin en az 5 tanesine göre hazırlanan standart çözeltinin su ile 500 mL'lik ölçülü balonlar içerisinde çözülmesi ile hazırlanır.

- a- 1 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $0,15 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 15 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- b- 2 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $0,30 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 30 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- c- 5 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $0,75 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 75 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- d- 10 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $1,50 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 150 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- e- 15 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $2,25 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 225 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- f- 20 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $3,00 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 300 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- g- 30 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $4,50 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 450 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş
- h- 40 mL'nin 500 mL'ye seyreltilmesi,  $6,00 \mu\text{g CH}_2\text{O/mL} = 600 \text{ mg CH}_2\text{O/kg}$  kumaş

### İşlem adımları

1. Süzölmüş deney parçası çözeltisinden 5 mL alınarak bir deney tüpü içine konur ve diğer tüplerin herbirine standart formaldehit çözeltisinden 5 mL ilave edilir. Her tüp içine 5 mL asetilaseton reaktifi ilave edilir ve tüpler çalkalanır.

2. Deney tüpleri önce  $(40\pm 2)$  °C'lik su banyosunda  $(30\pm 5)$  dakika, sonra çevre sıcaklığında  $(30\pm 5)$  dakika bekletilir. Bir deney tüpü içindeki 5 mL su üzerine 5 mL asetilaseton reaktif ilave edilmesi ile elde edilen çözelti, yukarıda belirtilen işlemlere tabii tutularak bir tanık deney yapılır. Tanık deneyin absorpsiyon eğrisi bir spektrometre kullanarak, 10 mm'lik bir absorpsiyon hücresinde ve 412 nm dalga boyunda suya karşı ölçülür.
3. Formaldehit ekstraksiyon seviyelerinin 500 mg  $\text{CH}_2\text{O}/\text{kg}$ 'dan daha fazla olduğu görülürse kalibrasyon eğrisinin aralığında absorpsiyon vermesi için ekstrakt seyreltilir.
4. En az 2 paralel tayin yapılır.

#### Deney numunelerinin hazırlanması

Deney numunesinin şartlandırılması sırasında uygulanan ön kurutma ve nemlendirme işlemleri numune içindeki formaldehit içeriğinde değişikliklere sebep olabileceğinden dolayı deney parçası şartlandırılmaz. Deneyden önce numune bir kaptan (polietilen torbaya konularak, bu torba alüminyum folyo ile sarılır) muhafaza edilir.

Numunedan yaklaşık 1 g kütledeki parçalar kesilip tartılır. Tartılmış parçalar 250 mL'lik bir balona konularak ve 100 mL su ilave edilir. Balonun ağzı kapatılır ve  $(60\pm 5)$  dakika süreyle  $(40\pm 2)$  °C'daki su banyosuna yerleştirilir. Balon en az 5 dakikada bir çalkalanır, daha sonra çözelti süzülür ve başka bir balona alınır.

#### Formaldehit stok çözeltisinin ayarlanması

**Genel**-Kalorimetrik analizler için kullanılan kusursuz bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak için yaklaşık olarak 1500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  formaldehit içeren stok çözelti doğru bir şekilde ayarlanmış olmalıdır.

**Prensip**-Bu deneyin prensibi stok çözeltiden alınan bir kısım çözeltinin sodyum sülfidin fazlası ile reaksiyona sokulması ve artan sodyum sülfidin timolftalein indikatörü yanında asit çözeltisi ile geri titrasyonu esasına dayanır.

**İşlem**-Sodyum sülfid çözeltisinden bir pipet yardımı ile alınan 50 mL'lik bir kısım erlene aktarılır. 2 damla timolftalein indikatörü ilave edilir. Gerekliyse mavi renk kayboluncaya kadar birkaç damla sülfirik asit çözeltisi ilave edilir.

Stok formaldehit çözeltisinden bir pipet yardımıyla 10 mL'lik bir kısım erlene aktarılır. Mavi renk kayboluncaya kadar çözelti sülfirik asit çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonda kullanılan sülfirik asitin hacmi kaydedilir.

Not 1: Titrasyonda kullanılan sülfürik asit hacmi yaklaşık olarak 25 mL olmalıdır.

Not 2: Timolftalein indikatörü yerine kalibre edilmiş bir pH metre kullanılabilir, bu durumda dönüm noktasına pH 9,5 değerinde ulaşır.

**Hesaplamalar**–1 mL 0,01 mol/L sülfürik asit 0,6 mg formaldehite eşdeğerdir. Stok çözeltisindeki formaldehit konsantrasyonu, c, µg/mL cinsinden denklem 2.1 yardımıyla hesaplanır;

$$c = \frac{V_1 \times 0,6 \times 1000}{V_2} = \frac{600 \times V_1}{V_2} \quad (2.1)$$

Burada  $V_1$ =Harcanan sülfürik asit çözeltisinin hacmi (mL),  $V_2$ =Kullanılan numunenin hacmi (mL)'dir. Kalibrasyon eğrisi hazırlanmasında yukarıda tayin edilen konsantrasyon kullanılır.

**Hesaplamalar ve sonuçların gösterilmesi**–Her deney parçasından ekstrakte edilmiş formaldehit miktarı (F) mg/kg yaklaşımla denklem 2.2 bağıntısı yardımıyla hesaplanır;

$$F = \frac{C \times 100}{w} \quad (2.2)$$

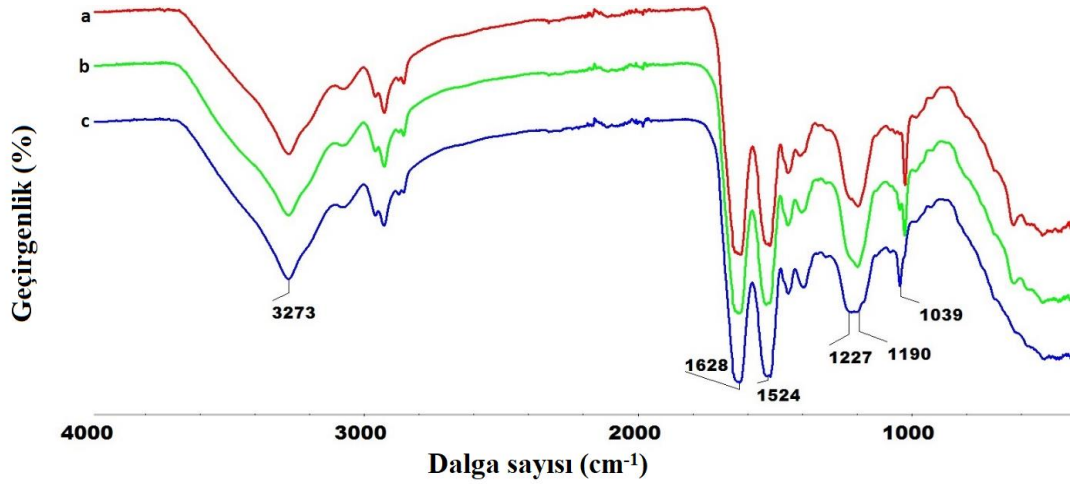
C: kalibrasyon grafiğinden okunan çözeltideki formaldehit konsantrasyonu, mg/L,

w: deney parçasının kütlesi, g'dir.

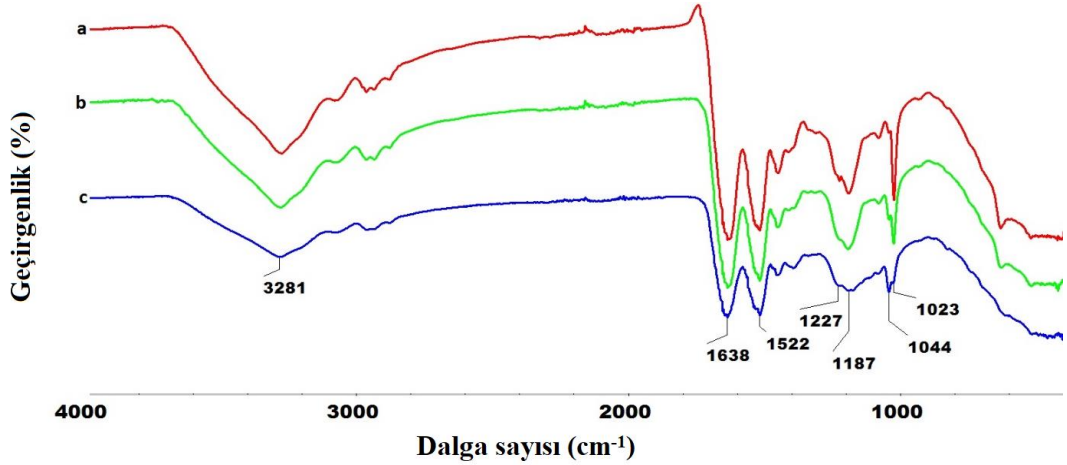
### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 Ekstrakte Edilen Keratinin Karakterizasyonu

##### 3.1.1 FTIR



Şekil 3.1 : Metot I'e göre 3 farklı pH ortamında (a:pH 6,5, b:pH 7,5, c:pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin FTIR spektrumları



Şekil 3.2 : Metot II'ye göre 3 farklı pH ortamında (a:pH 6,5, b:pH 7,5, c:pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin FTIR spektrumları

Ekstrakte edilen keratin filmlerin kimyasal içeriği FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2, iki farklı metot ve herbir metot için denenen 3 farklı pH değerinde elde edilen keratin filmlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi yün keratininin karakteristik absorpsiyon pikleri esas olarak

amid I–III titreşimlerinin karakteristiklerine sahip peptit bağlarına (CONH) aittir. 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen büyük ve geniş pik, N-H grubunun esneme titreşimlerine aittir.

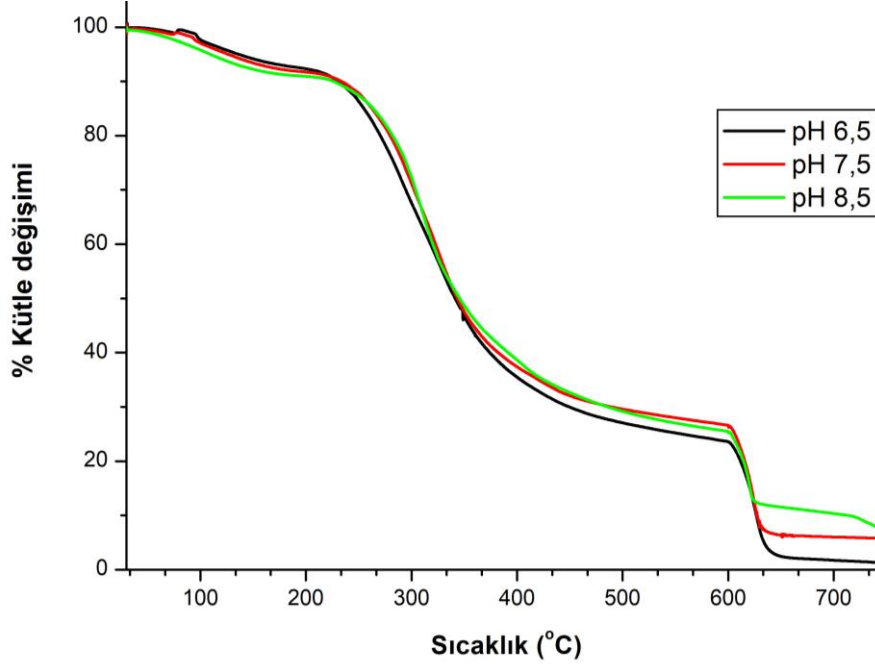
Amid I piki esas olarak C=O grubunun esneme titreşimi ile bağlantılıdır ve 1630  $\text{cm}^{-1}$  civarında meydana gelirken, 1520  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen amid II piki ise N-H grubu eğilme ve C-H gruplarının esneme titreşimiyle ilişkilidir. 1200  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen amid III piki, C-C grubu esnemesinin ve C-O grubu eğilme titreşimlerinin katkısıyla oluşan C-N grubu esnemesi ve N-H grubu düzlem eğilmesinin faz kombinasyonu sonucunda meydana gelir [15,49-51]. Literatüre göre keratinin amid I bandı esas olarak C=O esneme titreşiminden meydana gelmektedir ve protein ikincil yapısını incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [8,52]. Aynı zamanda sistein kalıntılarının, keratin zincirinin uçlarında baskın olarak yer aldığı ve keratinin bu tür uç bölgelerinin neredeyse ikincil yapıdan yoksun olduğu gösterilmektedir [49].

Yün lifinden elde edilen keratin, geniş bir moleküler ağırlık dağılımı ve heterojen süper moleküler yapılarla karakterize edilen bir biyolojik polimerdir. Bu nedenle, amid I bandı, farklı zincir düzenlenmeleri ile ilişkili örtüşen birkaç banttandır. Bununla birlikte, C=O titreşim frekansının oluşan hidrojen bağının mukavemeti ile ilişkili olduğu bilinmektedir ve daha güçlü hidrojen bağları, daha düşük amid frekanslarına karşılık gelmektedir [8,13]. Son olarak, 1024  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik, yünden protein ekstraksiyonu sırasında sistinin sülfidlerle reaksiyona girmesiyle elde edilen S-S-sülfonat kalıntılarının (Bunte tuzları) S-O simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir [9,10,11,37]. Literatüre bakıldığında saf yün lifinin karakteristik FTIR spektrum pikleri 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'lerde N-H bağ esnemesi iken 1630  $\text{cm}^{-1}$ , 1530  $\text{cm}^{-1}$  ve 1230  $\text{cm}^{-1}$  civarında sırasıyla amid I, amid II ve amid III'tür [53,54]. FTIR analizinden görüldüğü üzere hem metot I hem de metot II kullanılarak ekstrakte edilen keratin filmler birbirine benzer spektrumlara sahip olup yün lifinin karakteristik pikleriyle de eşleşmektedirler. Dolayısıyla yün keratini yapısı bozulmadan ekstrakte edilerek film halinde elde edilebilmiştir [10].

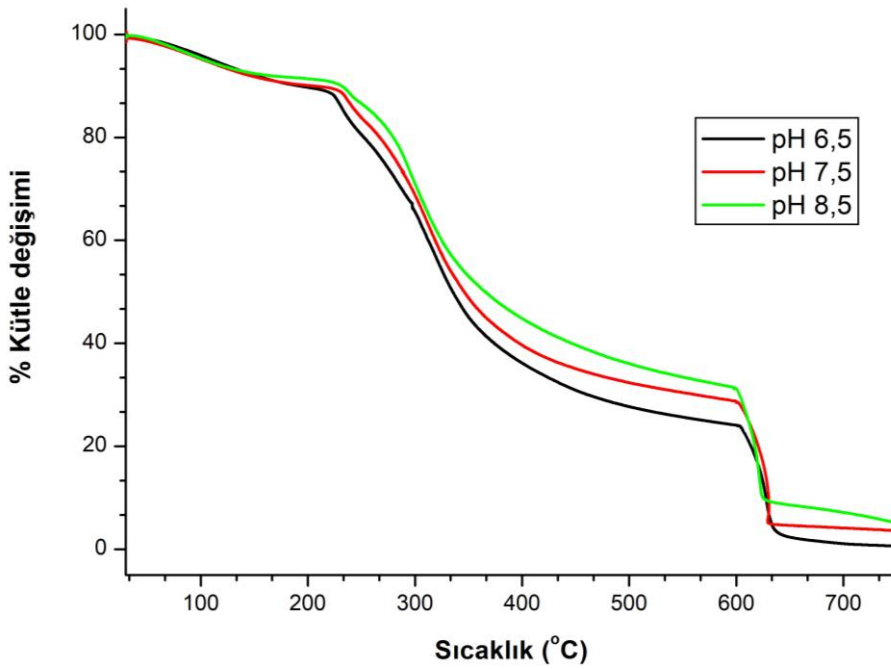
### 3.1.2 TGA

İki farklı metot ve 3 farklı pH'a göre ekstrakte edilen keratin filmlerin TGA termogramları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmektedir. 50-100 °C aralığında meydana gelen ağırlık kaybı, absorplanan suyun buharlaşmasından

kaynaklanmaktadır. Asıl ağırlık kaybının gerçekleştiği 200-350 °C sıcaklık aralığında keratin filmlerin hızla bozunduğu ve kül oluşturduğu görülmektedir. Protein zinciri moleküllerinin bozunmasından kaynaklı kaybedilen ağırlık, disülfür bağlarının kırılmasına bağlı olarak sülfür dioksit ve hidrojen sülfür oluşumuyla açıklanmaktadır [11,50].



**Şekil 3.3 :** Metot I'e göre 3 farklı pH ortamında (pH 6,5, pH 7,5, pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin TGA termogramı



**Şekil 3.4 :** Metot II'ye göre 3 farklı pH ortamında (pH 6,5, pH 7,5, pH 8,5) ekstrakte edilen keratin filmlerin TGA termogramı



200-250 °C sıcaklık aralığındaki pik,  $\alpha$ -sarmal kristalitlerinin yapısının bozulması yani ayrışmasıyla ilgili piktir [8,36] ve eğri altında kalan alan  $\alpha$ -sarmal içeriğinin bir ölçüsüdür [6]. Her iki yöntemle göre ekstrakte edilen keratin filmler yaklaşık olarak 220 °C'de bozunmaya başlamış olup literatürde verilen orinal yün lifi keratini ile de benzer termal karakteristik özelliklere sahiptirler [53].

Her iki metotta da pH 8,5'te en yüksek miktarda kül oluştuğu ve bunun sebebinin ekstraksiyon işleminde kullanılan NaOH miktarının bu pH değerinde en fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, metot II'de ekstraksiyon çözeltisi sodyum dodesil sülfat olmadan hazırlanmıştır bu nedenle metot II'de üç farklı pH değerinde oluşan kül miktarı, metot I'den daha azdır.

### 3.1.3 UV-VİS

Konsantrasyon belirleme sonuçlarına bakıldığında Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de görüleceği üzere pH 6,5'te her iki metot için de en yüksek konsantrasyonda protein elde edilmiştir. pH 8,5'te ise en düşük protein konsantrasyonu ölçülmüştür ve bunun sebebi de pH artışı ile birlikte keratin yapısının bozunmalara uğrayabileceğidir.

**Çizelge 3.1** : Metot I'e göre üç farklı pH için ölçülen konsantrasyon değerleri.

Metot I	pH 6,5	pH 7,5	pH 8,5
	0,93	0,79	0,60
	0,90	0,79	0,57
	0,89	0,78	0,55
	0,89	0,78	0,55
	0,89	0,77	0,55
	0,89	0,76	0,54
ortalama	0,898 (mg/ml)	0,778 (mg/ml)	0,560 (mg/ml)

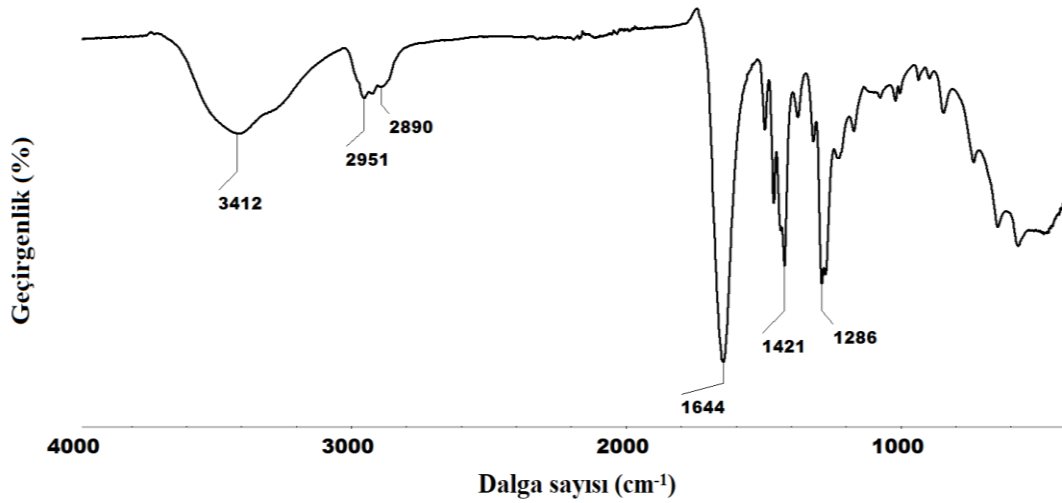
**Çizelge 3.2** : Metot II'ye göre üç farklı pH için ölçülen konsantrasyon değerleri.

Metot II	pH 6,5	pH 7,5	pH 8,5
	0,71	0,46	0,07
	0,72	0,44	0,07
	0,73	0,45	0,07
	0,71	0,45	0,08
	0,72	0,45	0,07
	0,72	0,45	0,07
ortalama	0,718 (mg/ml)	0,450 (mg/ml)	0,072 (mg/ml)

Metot II'de pH 8,5'te ekstrakte edilen keratinden neredeyse film şeklinde yapı hiç elde edilememiştir. Diğer bir ifade ile tartım sonuçları da konsantaryon belirleme sonuçları ile eşleşerek elde edilen bulguyu doğrulamaktadır.

### 3.2 Sentezlenen Polimer 1 poli(1-Vinil-2-pirolidon) [Poli(1-V-2-PD)]'den Elde Edilen Nanoyüzeyin Karakterizasyonu

#### 3.2.1 FTIR



Şekil 3.5 : Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanolifli yapının FTIR spektrumu

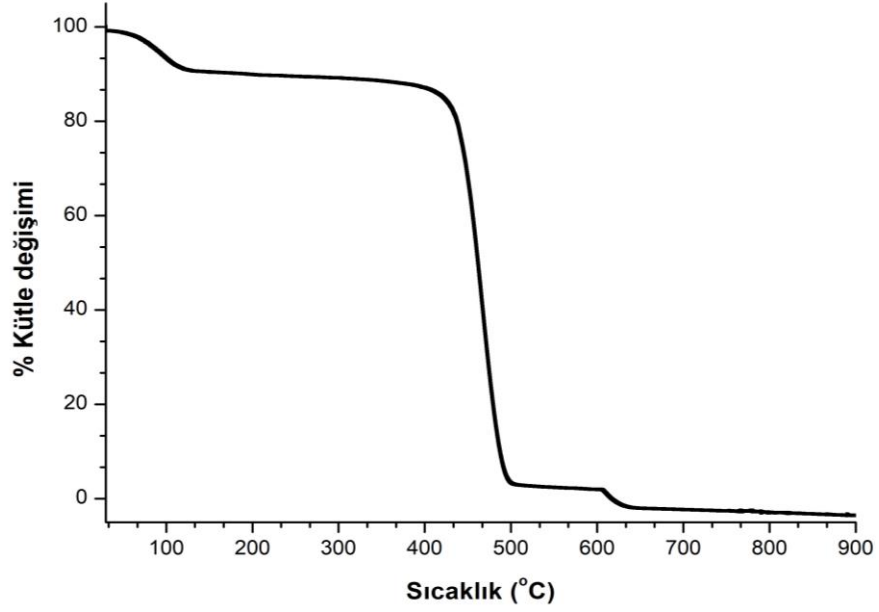
Şekil 3.5'te sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanolifli yapının FTIR spektrumu verilmiştir. Elde edilen spektrumdaki piklerden, 1644 cm<sup>-1</sup>, 1286 cm<sup>-1</sup>, 1421 cm<sup>-1</sup> sırasıyla vinil pirolidon ünitesinin C=O ve C-N esneme titreşim pikleri ile C-H eğilme titreşim pikleridir [55,56].

2951 cm<sup>-1</sup> ve 2890 cm<sup>-1</sup> pikleri ise sırasıyla asimetric ve simetric CH<sub>2</sub> esneme titreşim piklerini göstermektedir [55,56]. 3400 cm<sup>-1</sup>'lerdeki geniş pik O-H esneme titreşiminden [57] (numune üzerine tutunan su moleküllerine bağlı) oluşan bir piktir.

#### 3.2.2 TGA

Nanolifli yapının termogramında yaklaşık 50-100 °C aralığında meydana gelen kütle kaybı, absorplanan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Yapının 400 °C civarında bozunmaya başladığı ve yapıdaki asıl kütle kaybının 430-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği de görülmektedir.

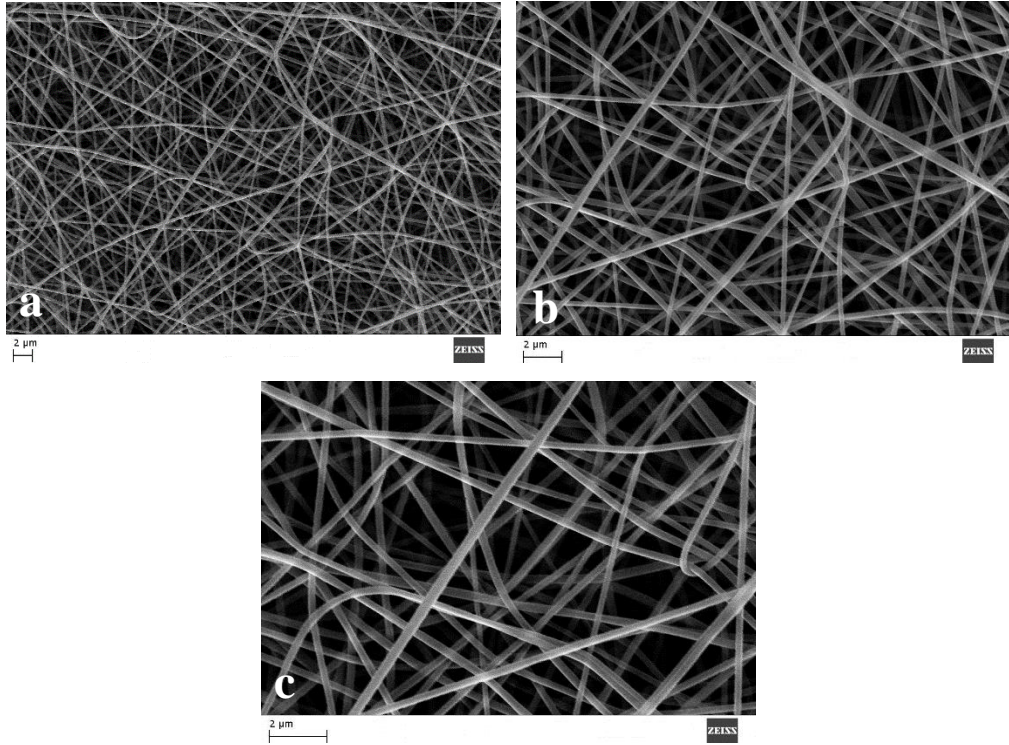
Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanolif yapının TGA termogramı Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



**Şekil 3.6 :** Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanolifli yapının TGA termogramı

### 3.2.3 SEM

Şekil 3.7'de sentezlenen polimer 1'e ait SEM görüntülerine bakıldığında nanoliflerin homojen ve kusursuz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Nanoliflerin çapları, SEM görüntülerinden alınan 50 farklı nanolifte ortalama olarak  $205 \pm 24$  nm olarak ölçülmüştür.

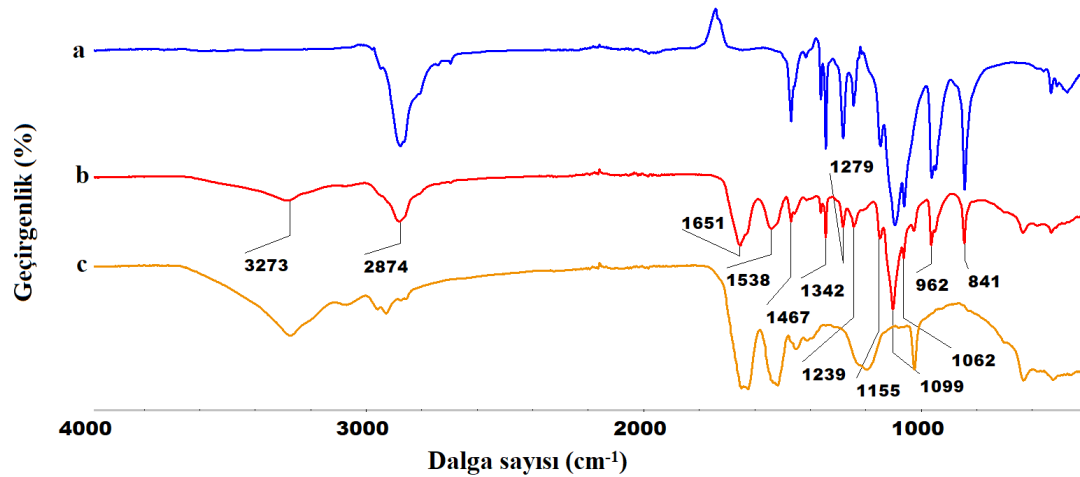


**Şekil 3.7 :** Sentezlenen polimer 1'den elde edilen nanoliflerin SEM görüntüleri (a,b,c: 5.00KX, 10.00KX, 15.00KX)

### 3.3 Nanoyüzeylerin Karakterizasyonu

#### 3.3.1 %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının FTIR karakterizasyonu

%7 toplam polimer konsantrasyonunda keratin/PEO oranı 50/50 olan nanolifli yapının kimyasal içeriği FTIR analizi ile belirlenmiştir. Şekil 3.8’de PEO (a), keratin esaslı nanoyüzey (b) ve ekstrakte edilen keratin filme (c) ait FTIR spektrumları gösterilmektedir.



**Şekil 3.8 :** %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının FTIR spektrumu (a:PEO, b:keratin/PEO karışım nanolif, c: keratin film)

Spektruma bakıldığında yün keratininin (c) karakteristik absorpsiyon pikleri esas olarak amid I–III titreşimlerinin karakteristiklerine sahip peptit bağlarına (CONH) aittir. PEO’ e ait pikler (a) ise 2880 cm<sup>-1</sup> civarında ve 800-1450 cm<sup>-1</sup> aralığındadır.

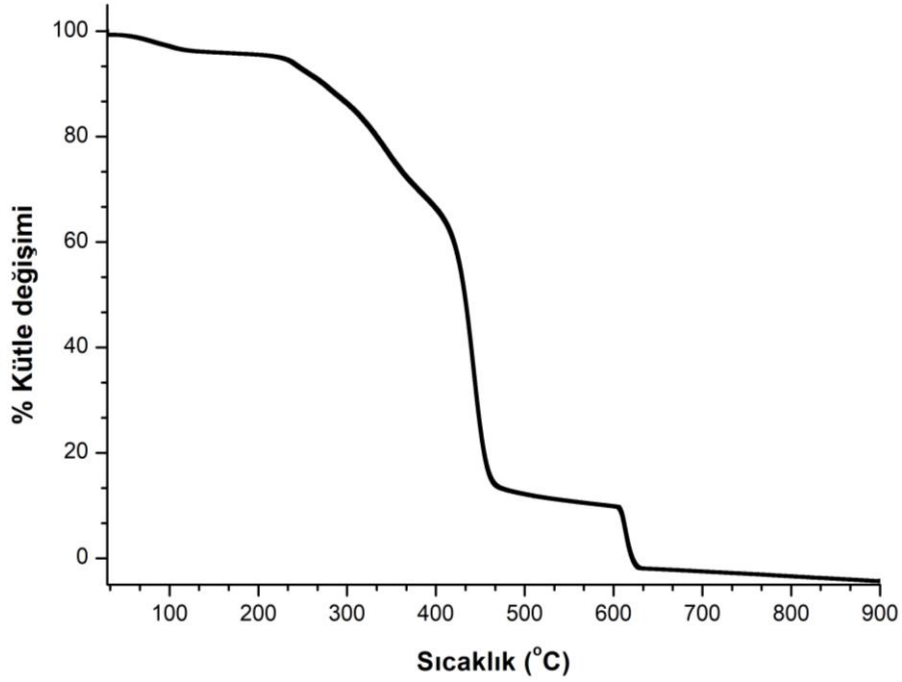
Keratin/PEO nanolifli yapının spektrumundaki (b) 3273 cm<sup>-1</sup> civarında görülen büyük ve geniş pik, N-H grubunun esneme titreşimlerine aittir. Amid I piki esas olarak C=O grubunun esneme titreşimi ile bağlantılıdır ve 1651 cm<sup>-1</sup> civarında meydana gelirken, 1400-1530 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler ise amid II’ye ait olup N-H grubu eğilme ve C-H gruplarının gerilme titreşimiyle ilişkilidir. 1239 cm<sup>-1</sup> civarında görülen amid III piki, C-C grubu esnemesinin ve C-O grubu eğilme titreşimlerinin katkısıyla oluşan C-N grubu esnemesi ve N-H grubu düzlem eğilmesinin faz kombinasyonu sonucunda meydana gelmektedir [8,21].

2874 cm<sup>-1</sup> civarındaki pik PEO nanolifleri yapısındaki C-H esneme titreşimi ve 1155 cm<sup>-1</sup>, 1099 cm<sup>-1</sup>, 1062 cm<sup>-1</sup> pikleri de C-O-C esneme titreşimleriyle ilişkilidir. Yarı

kristalin yapıdaki PEO'in keratin/PEO nanolifli yapıdaki varlığı bu üçlü C-O-C esneme pikleriyle onaylanmaktadır [8,58].

### 3.3.2 %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının TGA karakterizasyonu

%7 toplam polimer konsantrasyonunda keratin/PEO oranı 50/50 olan nanolifli yapının TGA termogramı Şekil 3.9'da göstermektedir.



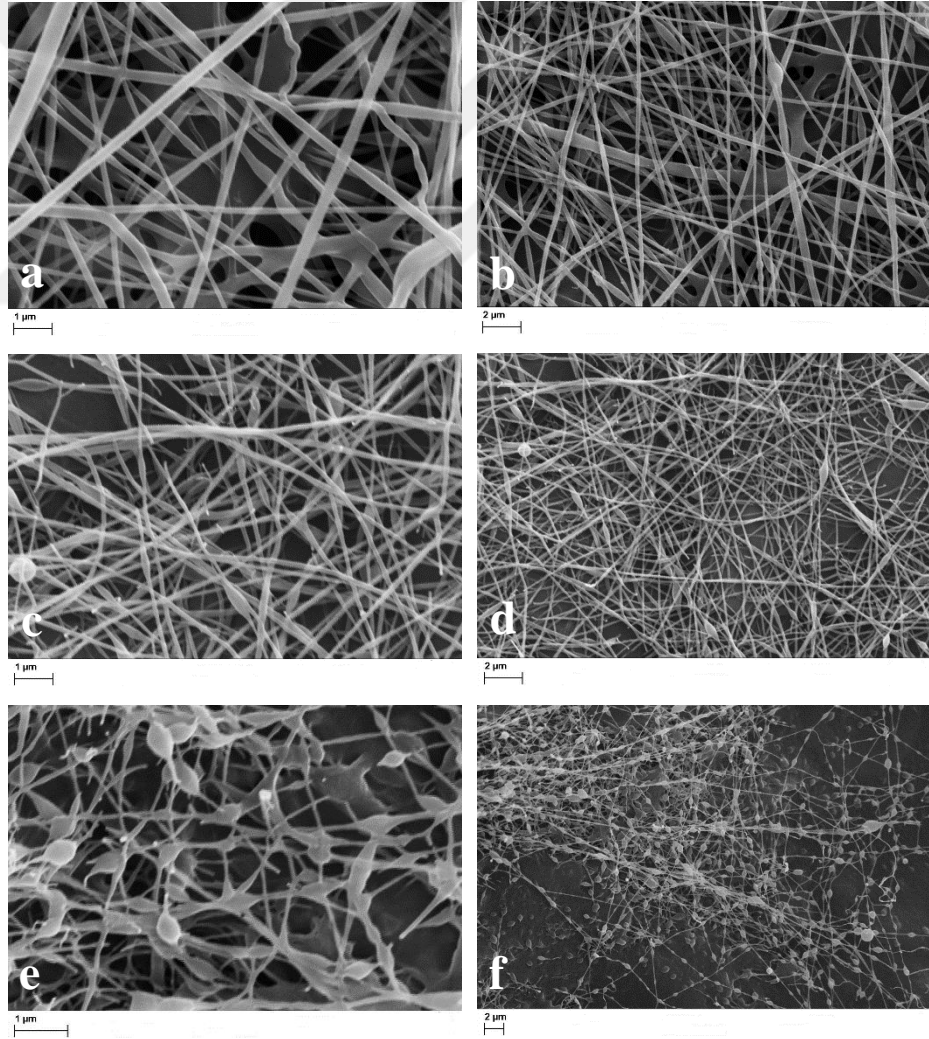
**Şekil 3.9 :** %7 polimer konsantrasyonuna (%50/50 Keratin/PEO oranı) sahip nanolifli yapının TGA termogramı

Nanolifli yapının termogramında yaklaşık 50-100 °C aralığında meydana gelen kütle kaybı, absorplanan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Asıl kütle kaybının gerçekleştiği 200-430 °C sıcaklık aralığında keratin esaslı nanoyüzeyin hızla bozunduğu görülmektedir. Yapı yaklaşık olarak 220 °C'de bozunmaya başlamıştır.

### 3.3.3 Keratin esaslı nanoyüzeylerin SEM karakterizasyonları

Keratin/PEO karışım çözeltilerinden elde edilen kumaş üzerine nanolif kaplama yüzeylerin SEM analizi ile elde edilen morfolojileri Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Ayrıca optimum numune olarak belirlenen nanolifli yapıya ait SEM görüntüleri de Şekil 3.12'de verilmiştir. Çözelti akış hızı 4 mL/s ve çalışma mesafesi de 15 cm'de sabit tutulmuştur. Keratin/PEO çözeltisinden, yüksek bir voltajda (30 kV) küçük çaplı nanolifler üretmiştir. Kütlece hem % 5'lik hem de %7'lik polimer

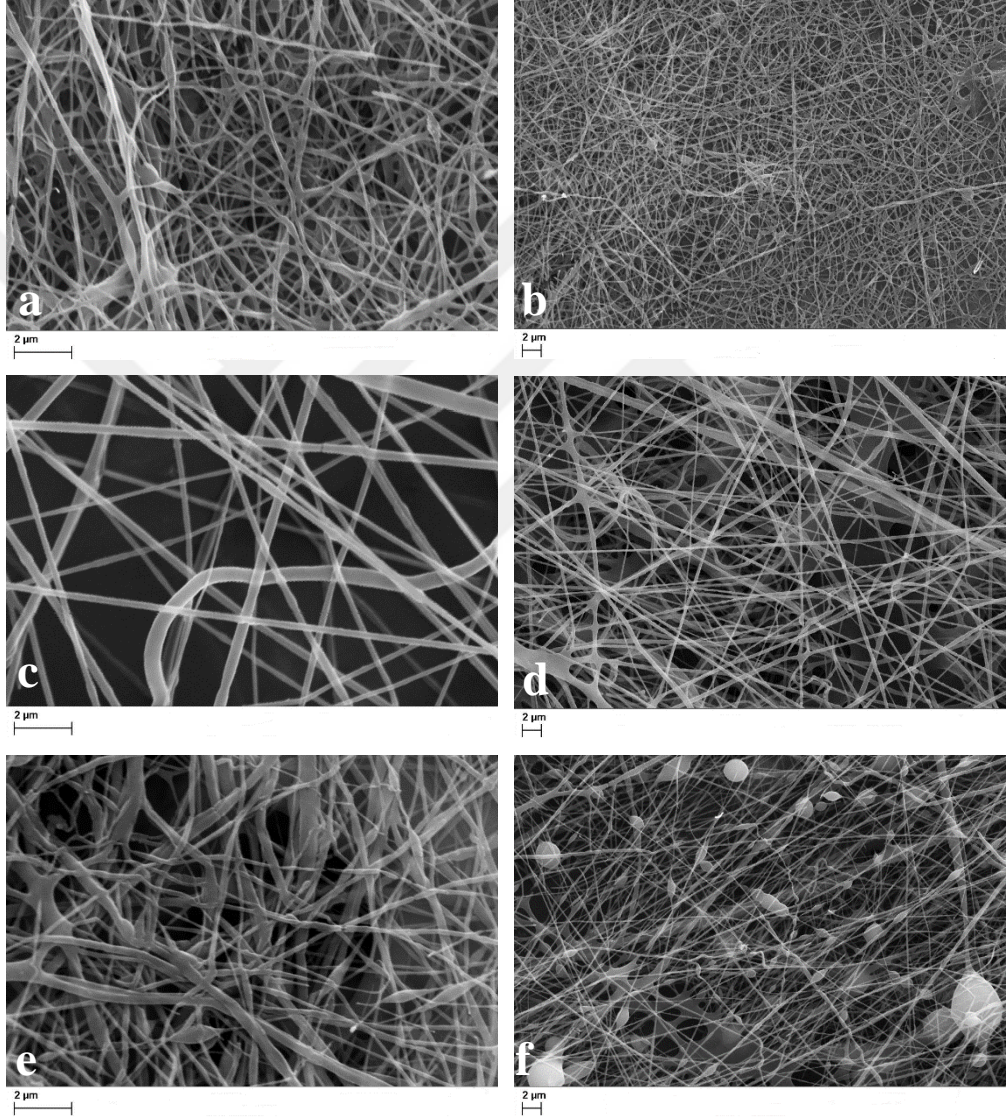
konsantrasyonuna sahip çözeltiden 30 kV'luk bir gerilimle elektroçekimi gerçekleştirilen 30/70 ve 50/50 keratin/PEO oranlarında karışımla elde edilen nanolifli yapılar düzenli bir çap dağılımına sahiptirler ve çok az kusurlu yapıları bulunmaktadır. Fakat SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi 70/30 keratin/PEO karışımı nanolifli yapılar uniform olmayıp yapıya gömülü boncuklaşmalar oluşmuştur [11,37,59]. Nanoliflerin çapları, kumaş üzerine %5 polimer konsantrasyonuna sahip keratin/PEO nanolif kaplama numuneler için SEM görüntülerinden alınan 50 farklı nanolifte ortalama olarak  $110\pm 12$  nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca keratin/PEO karışım nanoliflerinin ortalama çapı, genellikle keratin içeriği arttıkça düşmektedir. Bu durum artan keratin miktarıyla birlikte meydana gelen viskozite düşüşü ve iletkenlik artışıyla, dolayısıyla taylor konisinin oluşumu ve lif çekimi esnasında problemler yaratması ile ilişkilendirilebilir [7,21].



**Şekil 3.10 :** Yün kumaş üzerinde %5 polimer konsantrasyonuna sahip Keratin/PEO nanolifli yapıların SEM görüntüleri; (a-b) Keratin/PEO 30/70, (c-d) Keratin/PEO 50/50, (e-f) Keratin/PEO 70/30 (a,c,e: 20.00KX, b,d,f: 5.00KX)



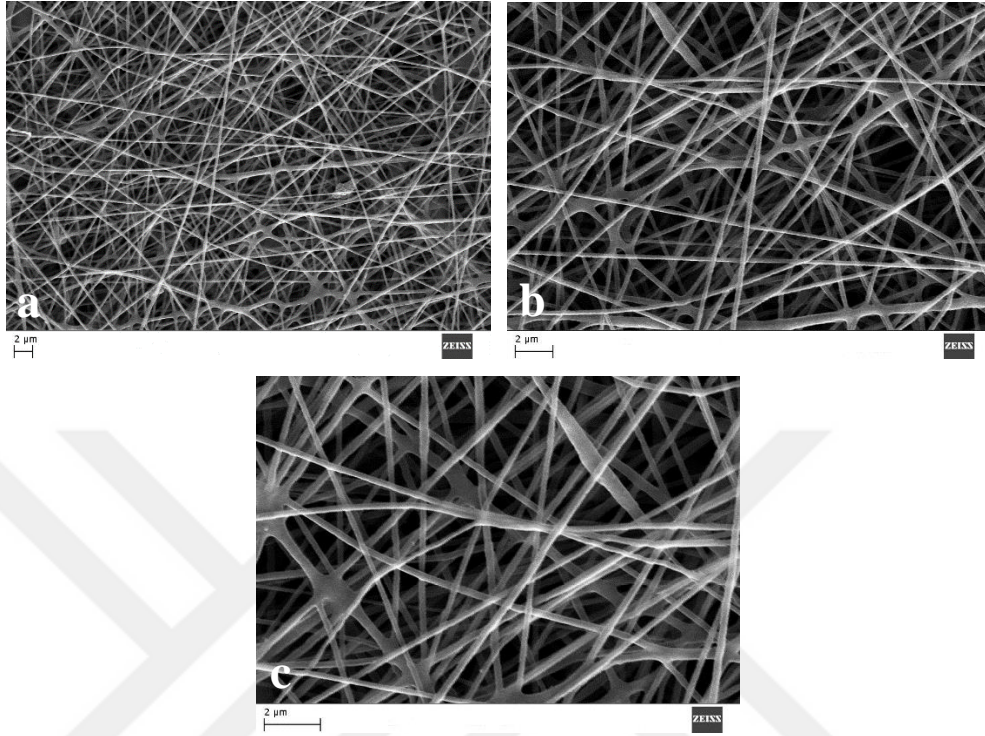
Nanoliflerin çapları, kumaş üzerine %7 polimer konsantrasyonuna sahip keratin/PEO nanolif kaplama numuneler için SEM görüntülerinden alınan 50 farklı nanolifte ortalama olarak  $220\pm14$  nm olarak ölçülmüştür. Çözücü buharlaştığında jet sertliği artmaktadır çünkü keratin birçok farklı fonksiyonel gruba sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar olası molekül içi ve moleküller arası bağları (yani hidrojen bağları, iyonik etkileşimler ve van der Waals kuvvetleri) oluşturabilir. Bu nedenle, katılaşıp keratin/PEO çözelti jetinin çekilmesi için daha yüksek bir voltaj gereklidir [8].



**Şekil 3.11** : Yün kumaş üzerinde %7 polimer konsantrasyonuna sahip Keratin/PEO nanolifli yapıların SEM görüntüleri; (a-b) Keratin/PEO 30/70, (c-d) Keratin/PEO 50/50, (e-f) Keratin/PEO 70/30 (a,c,e: 15.00KX, b,d,f: 5.00KX)

Düşük viskozite ve dolayısıyla oluşan jette meydana gelen yüksek yük yoğunluğu daha ince ve düzgün liflerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu durumun sebebi ise oluşan yük yoğunluğu nedeniyle jetin kararsız fırlama hareketi göstererek filamentlerin

gerginliğini arttırmasıdır [21]. Gözlenen sonuçlar değerlendirildiğinde, karışım çözeltideki keratin konsantrasyonunun, elde edilen nanolifli yüzeyin morfolojisini etkilediği anlaşılmaktadır.



**Şekil 3.12 :** %7 polimer konsantrasyonunda 50/50 Keratin/PEO oranına sahip nanolifli yapıların SEM görüntüleri (a,b,c: 5.00KX, 10.00KX, 15.00KX)

%7 polimer konsantrasyonunda 50/50 keratin/PEO oranına sahip nanolifli yapıların çapları, üretilen numuneler için SEM görüntülerinden alınan 50 farklı nanolifte ortalama olarak  $212\pm 20$  nm olarak ölçülmüştür.

### 3.3.4 Gaz adsorpsiyonu

#### 3.3.4.1 Yün kumaş

Yün kumaşa ait belirlenen sürelerde elde edilen formaldehit adsorpsiyon değerleri mg formaldehit/kg numune olarak Çizelge 3.3'te belirtilmiştir.

Yün kumaş numunenin adsorpsiyon kapasitesine bakıldığında 96 saatlik adsorpsiyon süresine kadar formaldehit adsorpsiyon oranının hızlı bir şekilde arttığı ve 120-216 saatlik adsorpsiyon test süresi aralığında ise formaldehit adsorpsiyon miktarlarının daha düşük artışlarla devam ettiği sonuçları elde edilmiştir.

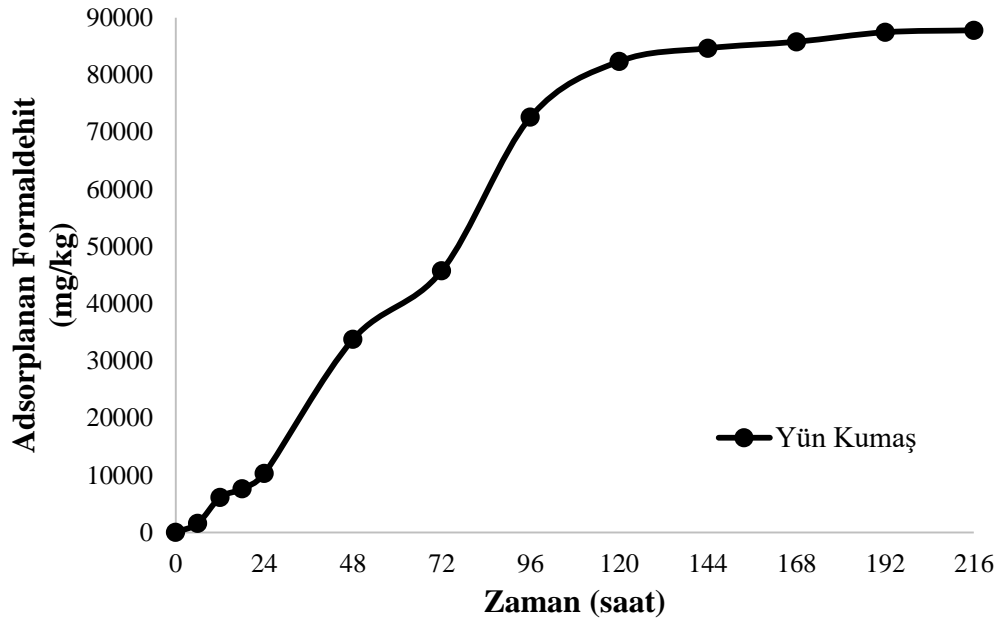
216 saatlik adsorpsiyon test süresinin sonunda yün kumaş numunenin maksimum formaldehit adsorpsiyon değeri  $87777,78$  mg/kg olarak elde edilmiştir.



**Çizelge 3.3 :** Yün kumaş için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri.

Numune	Süre (saat)	Adsorplanan formaldehit (mg/kg)
Yün kumaş	0	81,330
	6	1601,423
	12	6111,726
	18	7601,979
	24	10290,148
	48	33763,838
	72	45738,134
	96	72583,837
	120	82330,950
	144	84634,434
	168	85773,817
	192	87437,724
	216	87777,780

Şekil 3.13'te artan zamana karşılık adsorplanan formaldehit miktarının da artış gösterdiği ve 216 saatlik test süresinin sonunda artık adsorplanan miktarın belli bir seviyede kaldığı görülmektedir.



**Şekil 3.13 :** Yün kumaş için formaldehit adsorpsiyonu

#### 3.3.4.2 Keratin/PEO karışımı nanoyüzeyler

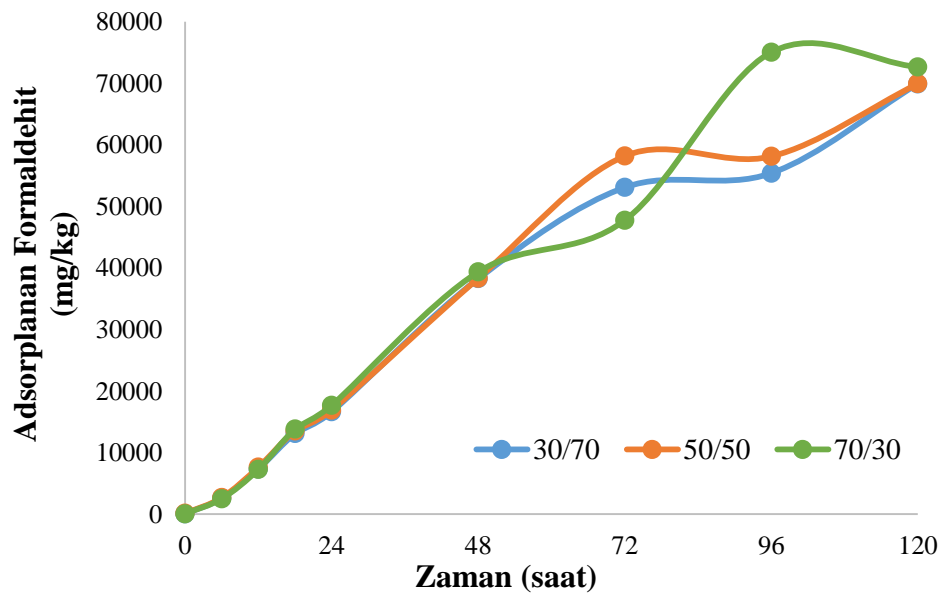
Çizelge 3.4'te %5 polimer konsantrasyonunda 30/70, 50/50, 70/30 keratin/PEO oranlarına sahip yün kumaş üzerine nanolif kaplı numunelerin 120 saate kadar

formaldehit adsorpsiyonunu mg formaldehit/kg numune olarak gösteren değerler verilmektedir.

Elde edilen adsorpsiyon değerlerine bakıldığında, genellikle nanolif karışımındaki keratin oranı arttıkça adsorplanan formaldehit miktarının da arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.14). 120 saat sonunda keratin/PEO oranları 30/70, 50/50 ve 70/30 olan kumaş üzerine nanolif kaplı numunelerin formaldehit adsorpsiyon değerleri sırasıyla 69928,841 mg/kg, 69936,781 mg/kg ve 72654,642 mg/kg olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 3.4** : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (%5 toplam polimer konsantrasyonu) numuneler için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri.

(Yün kumaş üzerine nanoyüzey)	Süre (saat)	Adsorplanan formaldehit (mg/kg)		
		(keratin/PEO) 30/70	(keratin/PEO) 50/50	(keratin/PEO) 70/30
Kütlece %5 toplam polimer	0	66,742	124,052	68,028
	6	2568,552	2676,793	2507,798
	12	7338,522	7626,831	7262,987
	18	13095,746	13519,611	13822,179
	24	16622,514	16918,981	17678,004
	48	38250,642	38315,240	39354,759
	72	53093,693	58185,407	47738,637
	96	55411,079	58138,574	75055,216
	120	69928,841	69936,781	72654,642



**Şekil 3.14** : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (kütlece %5 toplam polimer konsantrasyonuna sahip) numunelerin formaldehit adsorpsiyonu

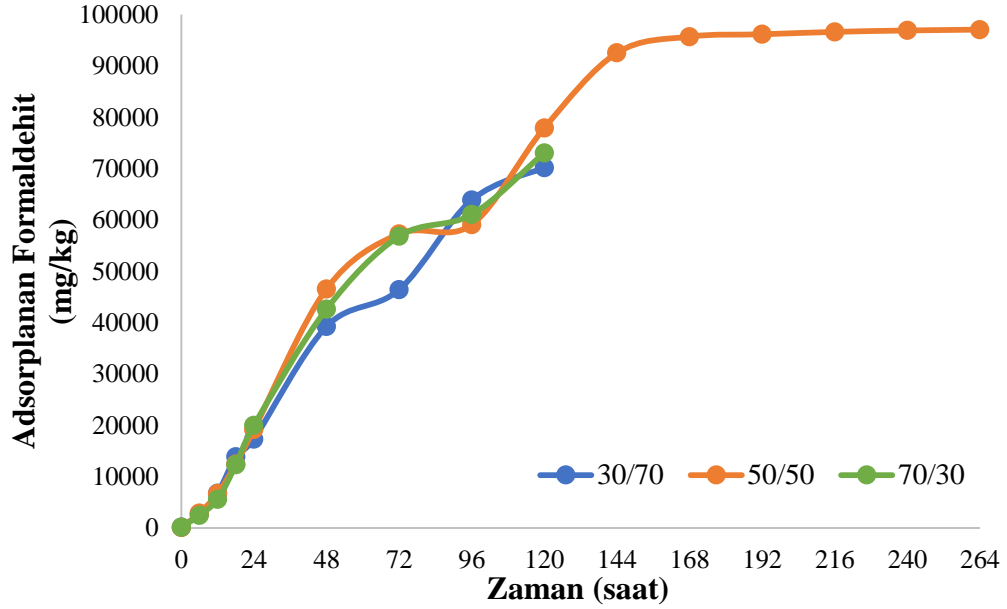
Çizelge 3.5'te %7 polimer konsantrasyonunda 30/70, 70/30 keratin/PEO oranlarına sahip numunelerin 120 saate kadar, 50/50 keratin/PEO oranına sahip numunenin ise 240 saate kadar formaldehit adsorpsiyonunu mg formaldehit/kg numune olarak gösteren değerler verilmektedir. 120 saat sonunda keratin/PEO oranları 30/70, 50/50 ve 70/30 olan kumaş üzerine nanolif kaplı numunelerin formaldehit adsorpsiyon değerleri sırasıyla 70159,846 mg/kg, 77936,061 mg/kg ve 73050,478 mg/kg olarak ölçülmüştür.

**Çizelge 3.5** : Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (%7 toplam polimer konsantrasyonu) numuneler için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri.

(Yün kumaş üzerine nanoyüzey)	Süre (saat)	Adsorplanan formaldehit (mg/kg)		
		(keratin/PEO) 30/70	(keratin/PEO) 50/50	(keratin/PEO) 70/30
	0	117,313	93,579	155,104
	6	2717,466	2893,797	2482,618
	12	6782,947	6705,983	5593,980
	18	13834,188	12436,849	12277,535
	24	17325,435	19166,036	19999,880
	48	39256,345	46568,893	42229,939
	72	46422,311	57296,784	56831,133
Kütlece %7 toplam polimer	96	63883,463	59097,525	62808,585
	120	70159,846	77936,061	73050,478
	144		92540,850	
	168		95713,411	
	192		96165,875	
	216		96637,290	
	240		96908,256	
	264		97078,891	

Elde edilen adsorpsiyon değerlerine bakıldığında genellikle nanolif karışımındaki keratin oranı arttıkça adsorplanan formaldehit miktarının da artması beklenirken keratin/PEO oranı 50/50 olan numunenin adsorpsiyon değerleri keratin/PEO oranı 70/30 olan numunenin adsorpsiyon değerlerine yakın ve hatta bazen daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum karışım çözeltideki artan keratin oranı ile viskozitenin düşmesi, dolayısıyla elektroçekim esnasında düzeden çözelti damlamalarının artması ve daha az nanolifin kumaş üzerine kaplanmasıyla ilişkilendirilmektedir. Kumaş

üzerine daha az nanolif kaplanması nedeniyle keratin/PEO oranı 70/30 olan numune için beklenen adsorpsiyon etkinliği elde edilememiştir. Elektroçekilebilirlik açısından değerlendirildiğinde %7 polimer konsantrasyonunda keratin/PEO oranı 50/50 olan numune optimum numune olarak belirlenip kumaş üzerine kaplaması yapılarak adsorpsiyon test çalışmalarına bu numune ile devam edilmiştir.

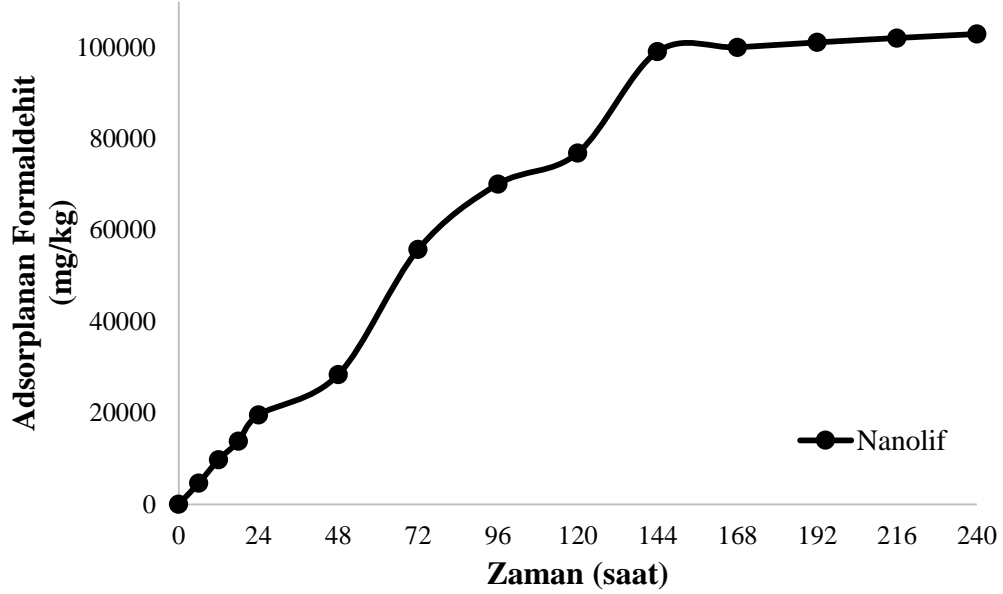


**Şekil 3.15 :** Yün kumaş üzerine nanolif kaplama (kütlece %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip) numunelerin formaldehit adsorpsiyonu

**Çizelge 3.6 :** %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif için test süreleri ve formaldehit adsorpsiyon değerleri.

Numune	Süre (saat)	Adsorplanan formaldehit (mg/kg)
	0	0,000
	6	4617,932
	12	9756,658
	18	13803,448
	24	19539,679
Kütlece %7 toplam polimer (Keratin/PEO oranı 50/50)	48	28375,521
	72	55769,569
konsantrasyonuna sahip nanolif	96	70061,392
	120	76880,543
	144	99072,926
	168	99998,865
	192	101070,092
	216	102031,444
	240	102902,148

Çizelge 3.6'da optimum olarak belirlenen numunenin sadece nanolif haline ait belirlenen sürelerde elde edilen formaldehit adsorpsiyon değerleri mg formaldehit/kg numune olarak verilmiştir.



**Şekil 3.16 :** Kütlece %7 toplam polimer (50/50 keratin/PEO oranı) konsantrasyonuna sahip nanolif için formaldehit adsorpsiyonu

Şekil 3.16'da artan zamana karşılık adsorplanan formaldehit miktarının da artış gösterdiği ve optimum numune olarak belirlenen kütlece %7 polimer konsantrasyonuna sahip keratin/PEO oranı 50/50 olan nanolif numunenin 144-240 saatlik test süresi aralığında adsorpladığı formaldehit miktarının belli bir seviyede kaldığı görülmektedir. 240 saat sonunda nanolif numunenin maksimum formaldehit adsorpsiyon değeri 102902,148 mg/kg olarak elde edilmiştir.

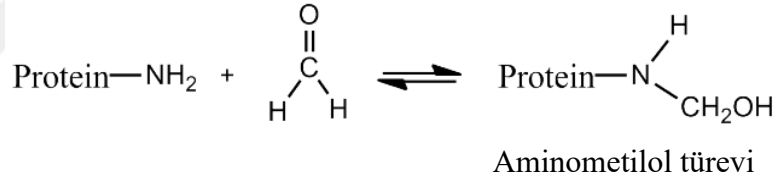
Numunelerin yün kumaş ile karşılaştırmasını yapabilmek için yün kumaşın da formaldehit adsorpsiyon ölçümleri 216 saate kadar çalışılmıştır. Yün kumaşın 168-216 saat aralığında adsorpsiyon değeri belli bir seviyede kalmış olup daha fazla artış göstermemiştir.

Elde edilen nanoyüzeylerin yün kumaş üzerine kaplama olarak üretilmesindeki amaç maske ve filtre uygulamalarında da kullanılabilecek mukavemetli yapılar oluşturabilmektir. Bu çalışmada keratin açısından zengin nanoliflerin adsorpsiyon performanslarının geleneksel yün kumaştan daha iyi olduğunu ve genellikle nanoyüzeylerin adsorpsiyon kapasitesinin keratin içeriğinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Şekil 3.13, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da görüldüğü gibi yün kumaş, yün

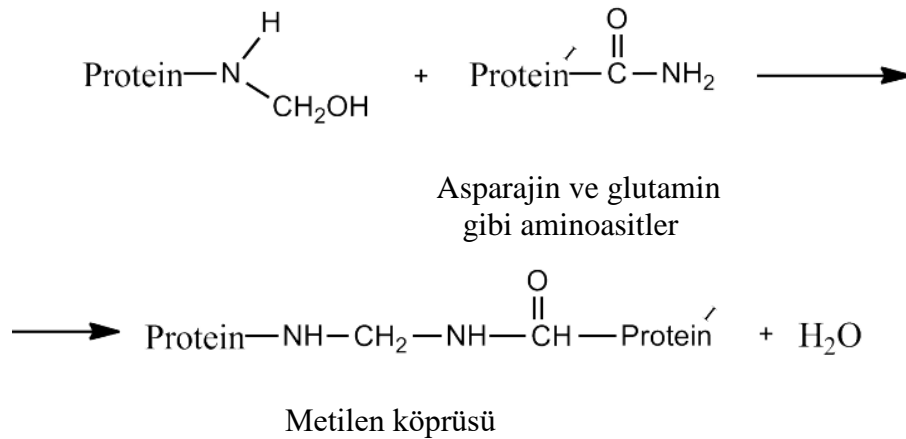
kumaş üzerine nanolif kaplama ve sadece nanolif yüzeylerin maksimum adsorpsiyon değerleri sırasıyla 87777,78 mg/kg, 97078,891 mg/kg ve 102902,148 mg/kg'dir. Adsorpsiyon sonuçlarından da görüldüğü gibi en iyi değer nanolif numunede elde edilmiş olup 102902,148 mg/kg'a kadar adsorpsiyon gerçekleştirebilmiştir. Ayrıca 112M309 nolu Tübitak projesinde ticari aktif karbon (Merck) ile yapılan formaldehit adsorpsiyon çalışmalarında aktif karbonun 5 saate kadar formaldehiti 3500mg/kg'lere kadar adsorbe edip sonra desorpsiyona başladığı sonucu elde edilmiştir. Bu çalışmada en iyi sonucu veren nanolifli yapının 240 saat sonuna kadar formaldehit adsorpsiyonuna devam edip aktif karbonun neredeyse 30 katına kadar adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Bu çalışma, nanolifli yapı üretilmesiyle yüzey alanının ve gözenekliliğin artması ile keratinin adsorpsiyon kapasitesinin artması hipotezi üzerine kurulmuştur. Nanolifli keratin yüzeyin diğer yüzeylere kıyasla adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ile bu hipotez kanıtlanmıştır ve çalışmada istenen sonuçlara ulaşılmıştır.

Reaksiyonun birinci adımı:



Reaksiyonun ikinci adımı (kondenzasyon):



**Şekil 3.17 :** Formaldehit ve proteinlerin reaksiyon şeması

%5 ve %7 polimer konsantrasyonuna sahip yün kumaş üzerine nanolif kaplı numunelerin, yün kumaşın ve optimum nanolif numune olarak belirlenen %7 polimer konsantrasyonu keratin/PEO oranı 50/50 olan numunenin formaldehit adsorpsiyon

ölçümlerine ait detaylı çizelgeler EK D’de verilmiştir. Adsorbe edilen formaldehit miktarının belli bir seviyede sabitlendiğini görene kadar denemeler yapılmıştır.

Formaldehitin yün lifi içerisindeki proteinlere yüksek reaktivitesi vardır: lizin ve arjininin gibi aminoasitlerin amino grupları ile glutamin ve asparajin gibi aminoasitlerin amido grupları ile reaksiyona girebilmektedir [60]. Reaksiyon şeması Şekil 3.17’te gösterilmiştir. İlk reaksiyon aşaması amino grupları ile formaldehiti içermekte ve dengesiz bir ürün olan “aminometilol türevi” oluşmaktadır. İkinci reaksiyon ise stabil bir metilen köprüsüne yol açmaktadır [7,60].

### 3.3.5 Adsorpsiyon kinetiği

Formaldehitin yün kumaş, yün kumaş üzerine nanolif kaplama ve nanolif numuneleri üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için, pseudo-first-order (yalancı birinci derece), pseudo-second-order (yalancı ikinci derece), intra-partikül difüzyon ve elovich adsorpsiyon kinetik modelleri incelenmiştir.

#### 3.3.5.1 Pseudo-first-order (yalancı birinci derece) kinetik modeli

Yalancı birinci derece kinetik modeli denklem 3.1 ile ifade edilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

$q_e$ : denge anında adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

$q_t$ : t (mg/kg) zamanda adsorbe edilen miktardır,

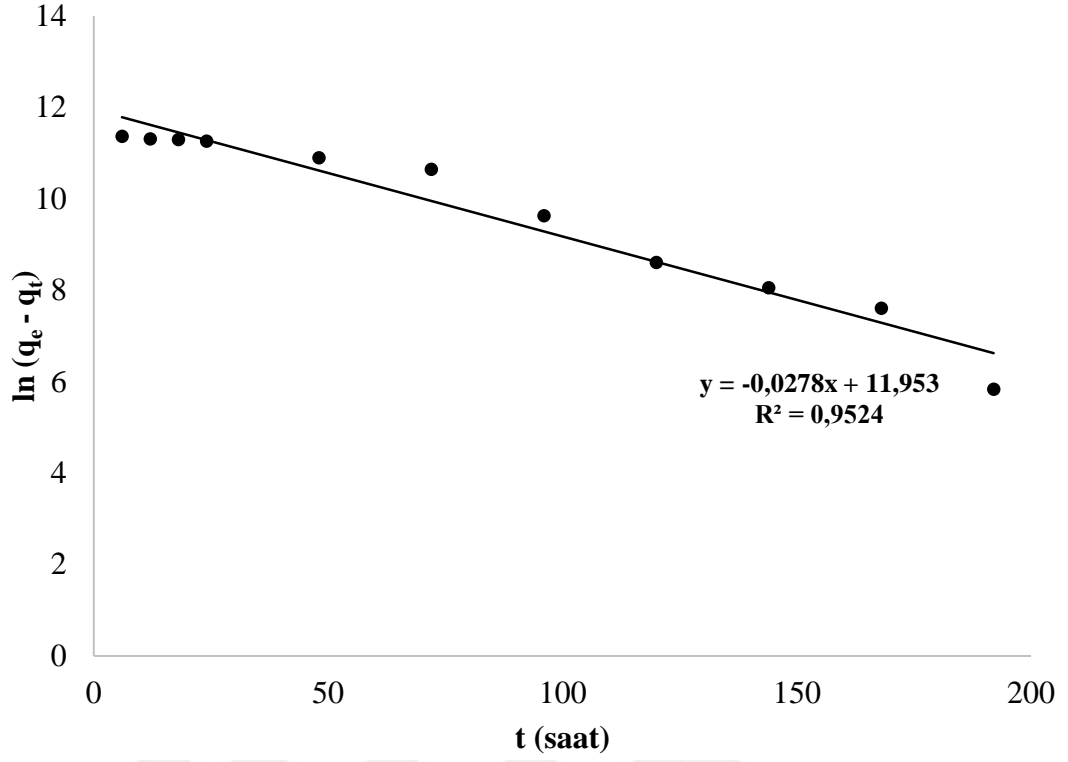
t: adsorpsiyon süresi (saat),

$k_1$ :Pseudo-first-order kinetik modeli (saat<sup>-1</sup>) adsorpsiyon hız sabitidir.

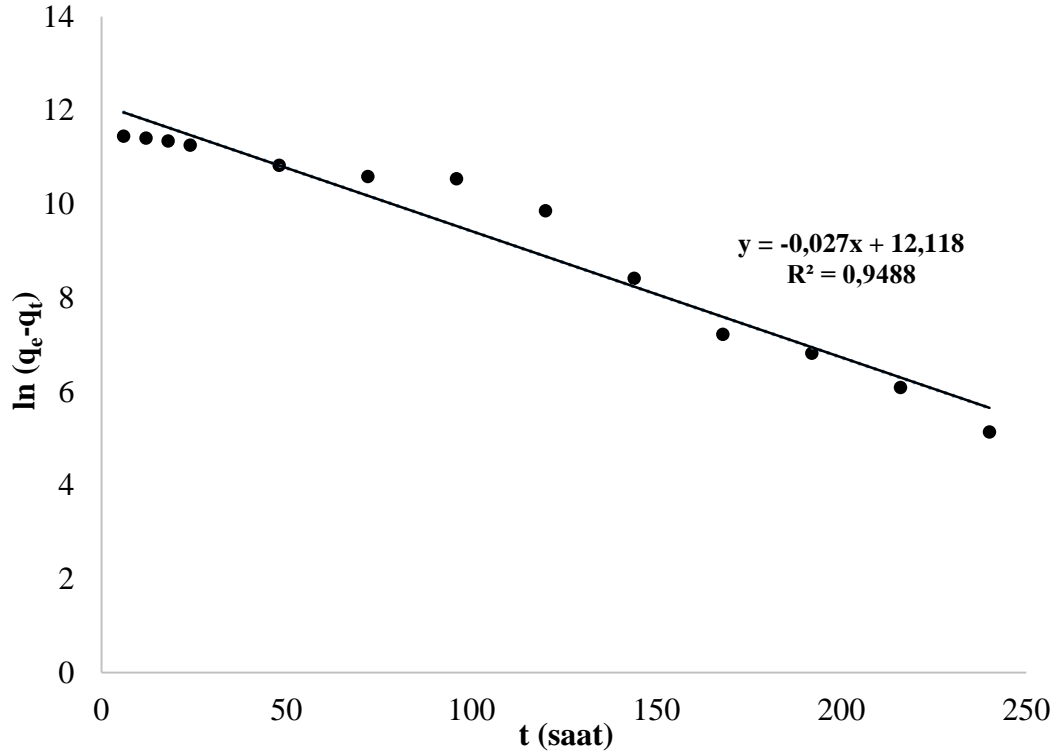
Pseudo-first-order kinetik modeli, sadece adsorpsiyon sürecinin çok hızlı gerçekleştiği bölgede iyi çalışmaktadır.

$\ln(q_e - q_t)$ ’ye karşı t grafiği çizildiğinde  $k_1$  eğimden ve  $q_e$  kesim noktasından bulunur. Numunelere ait yalancı birinci dereceden kinetik model için  $\ln(q_e - q_t)$ ’nin t’ye karşı çizilen grafikler Şekil 3.18, Şekil 3.19 ve Şekil 3.20’de verilmiştir [42,43].

Çizelge 3.7’de yer alan  $R^2$  (regrasyon katsayısı) değerleri yün kumaş üzerine nanolif kaplama, yün kumaş ve nanolif numuneleri için sırasıyla yaklaşık 0,94, 0,95 ve 0,94 olması nedeni ile yalancı birinci derece modelinin formaldehit adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için yeterli olmadığı belirlenmiştir.

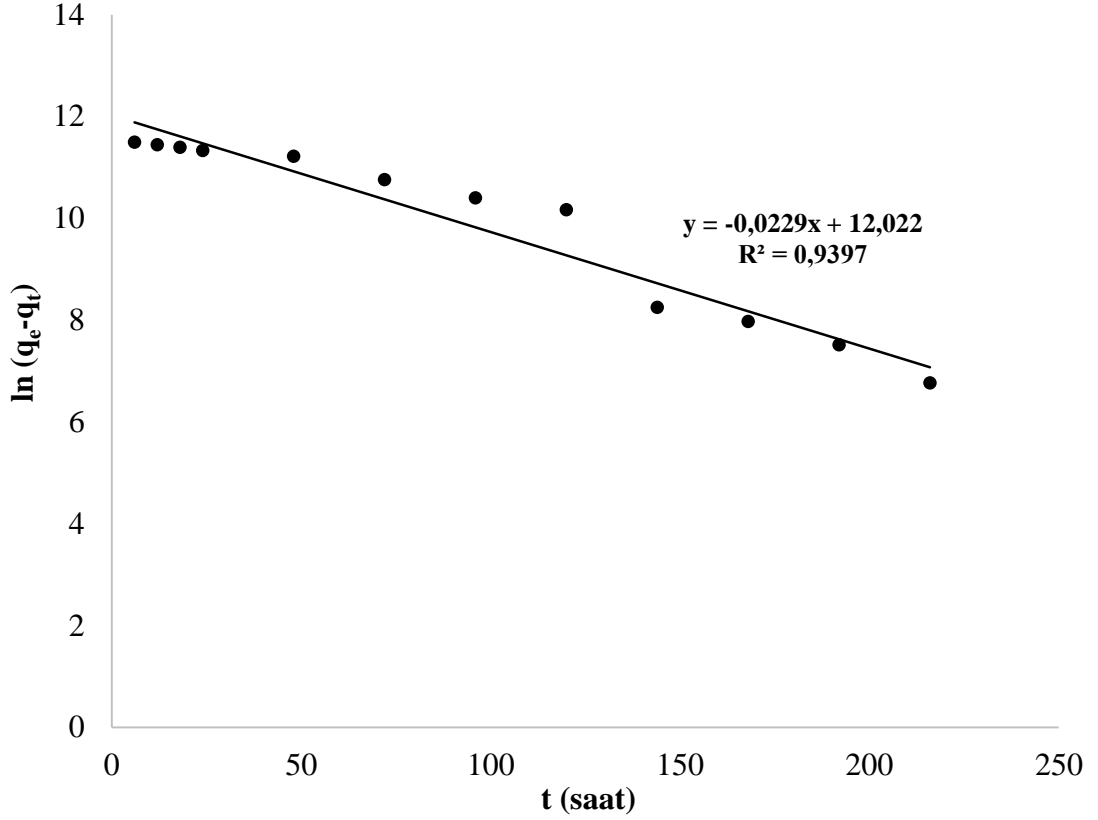


Şekil 3.18 : Yün kumaş için yalancı birinci derece kinetik modeli



Şekil 3.19 : Yün kumaş üzerine nanolip kaplama için yalancı birinci derece kinetik modeli





Şekil 3.20 : Nanolif için yalancı birinci derece kinetik modeli

### 3.3.5.2 Pseudo-second-order (yalancı ikinci derece) kinetik modeli

Yalancı ikinci derece kinetik modelin eşitliği denklem 3.2’de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

q<sub>e</sub>: denge anında adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

q<sub>t</sub>: t zamanda adsorbe edilen miktardır (mg/kg),

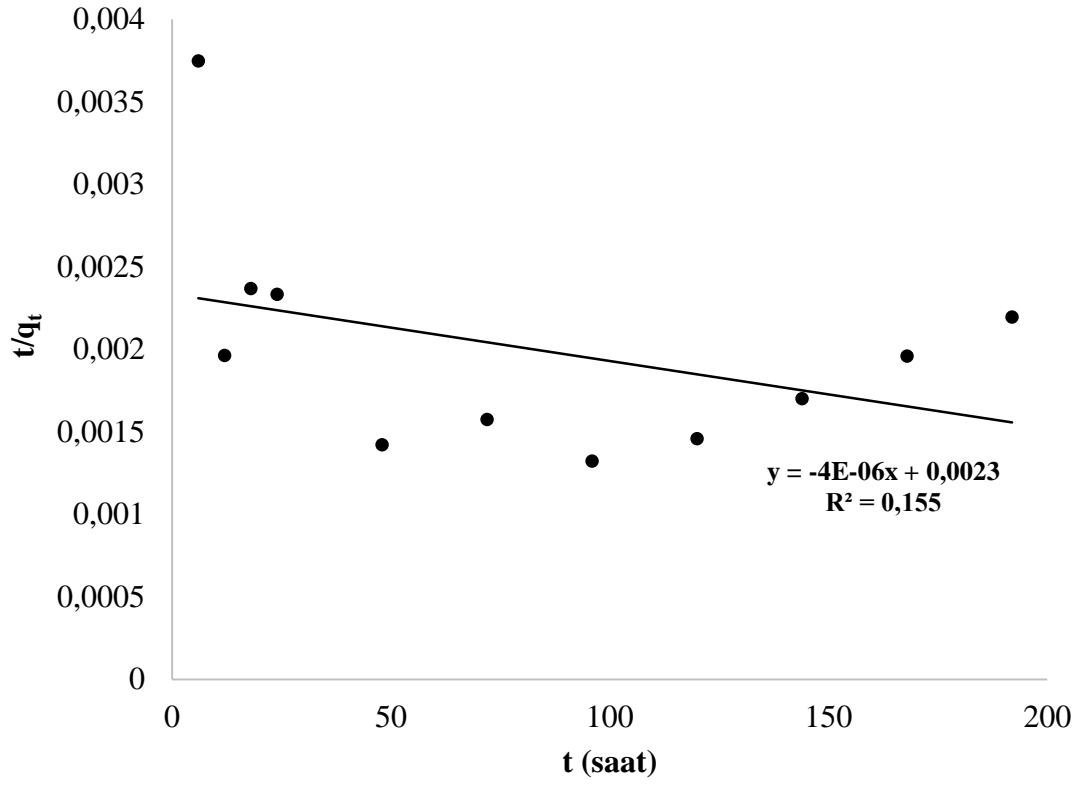
t: adsorpsiyon süresi (saat) ve

k<sub>2</sub>: Pseudo-second-order kinetik modeli ((kg / mg)/ saat) adsorpsiyon hız sabitidir.

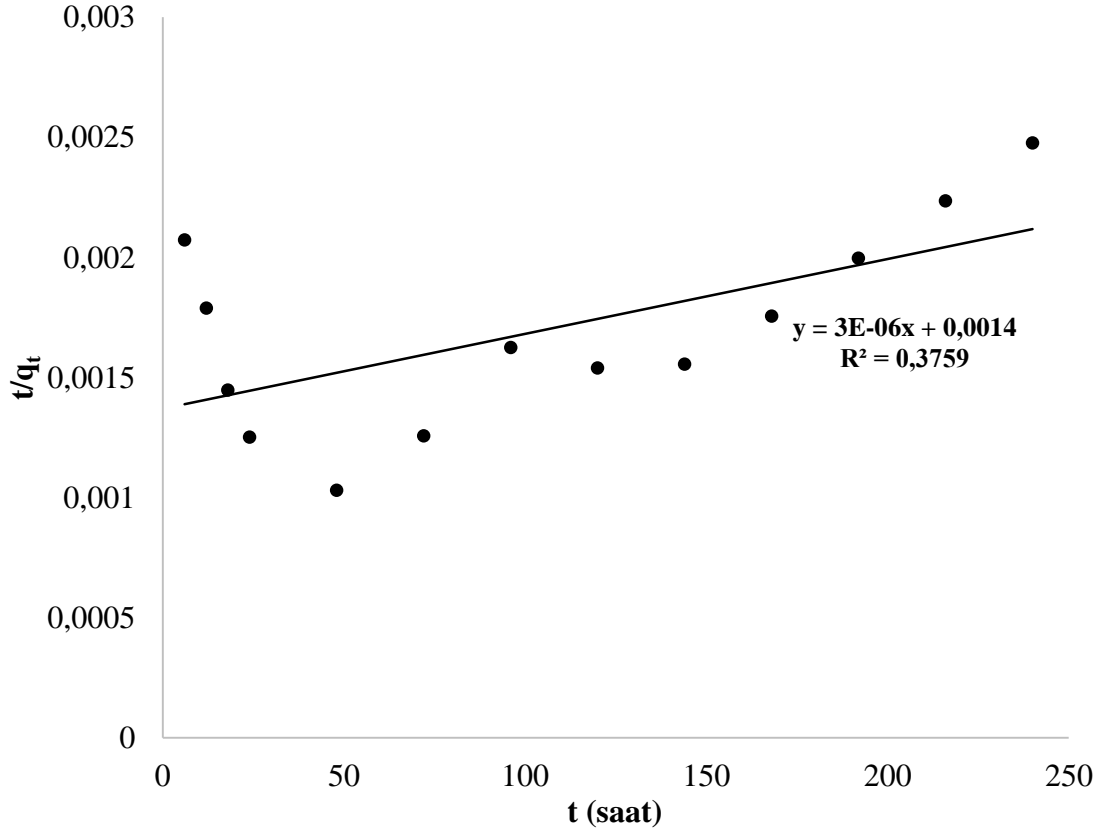
Hız sabiti k<sub>2</sub>, t/q<sub>t</sub>’ye karşı t grafiği çizildiğinde kesim noktasından hesaplanır.

Numunelere ait yalancı ikinci derece kinetik model için t/q<sub>t</sub>’nin t’ye karşı çizilen grafikler Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23’te verilmiştir.

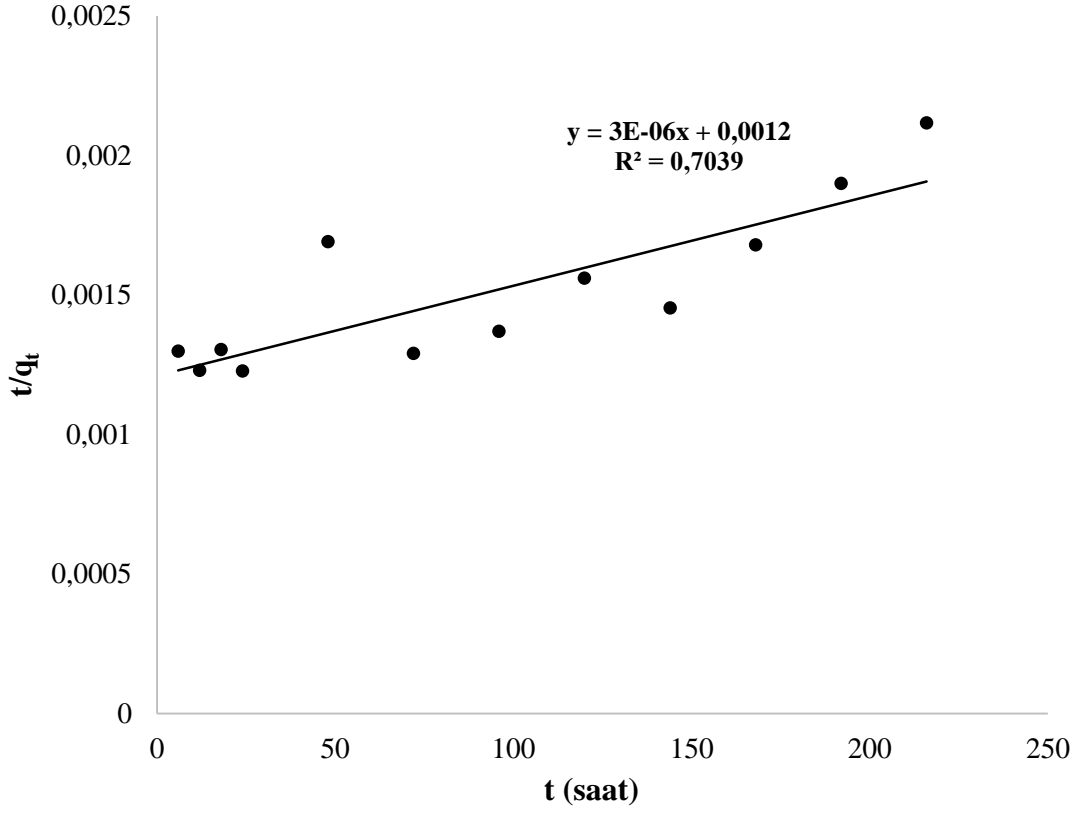
Çizelge 3.7’de yer alan R<sup>2</sup> (regresyon katsayısı) değerleri yün kumaş üzerine nanolif kaplama, yün kumaş ve nanolif numuneleri için sırasıyla yaklaşık 0,38, 0,16 ve 0,70 olması nedeni ile yalancı ikinci derece modelinin formaldehit adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için yeterli olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 3.21 : Yün kumaş için yalancı ikinci derece kinetik modeli



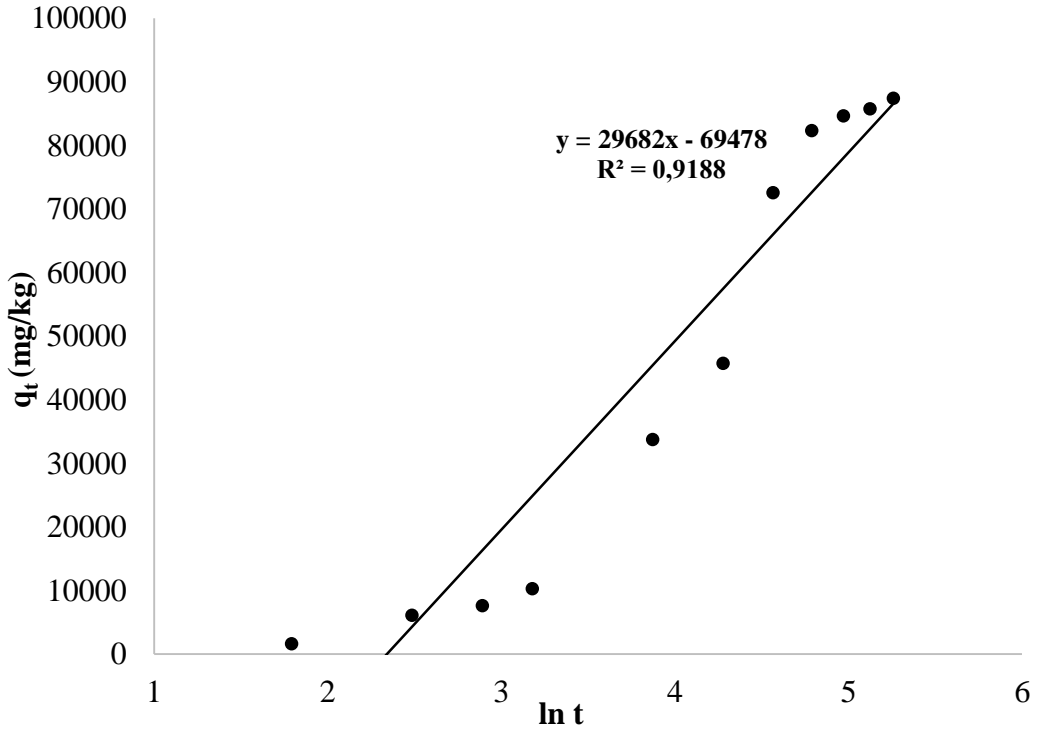
Şekil 3.22 : Yün kumaş+nanolif için yalancı ikinci derece kinetik modeli



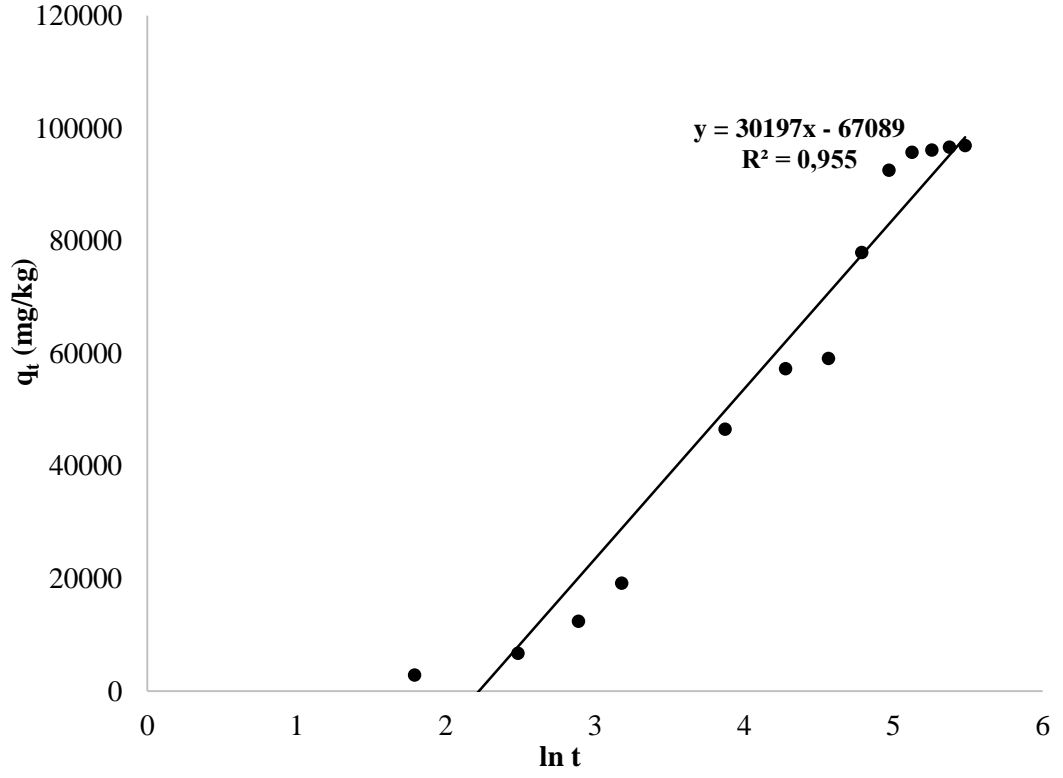
Şekil 3.23 : Nanolif için yalancı ikinci derece kinetik modeli

### 3.3.5.3 Elovich kinetik modeli

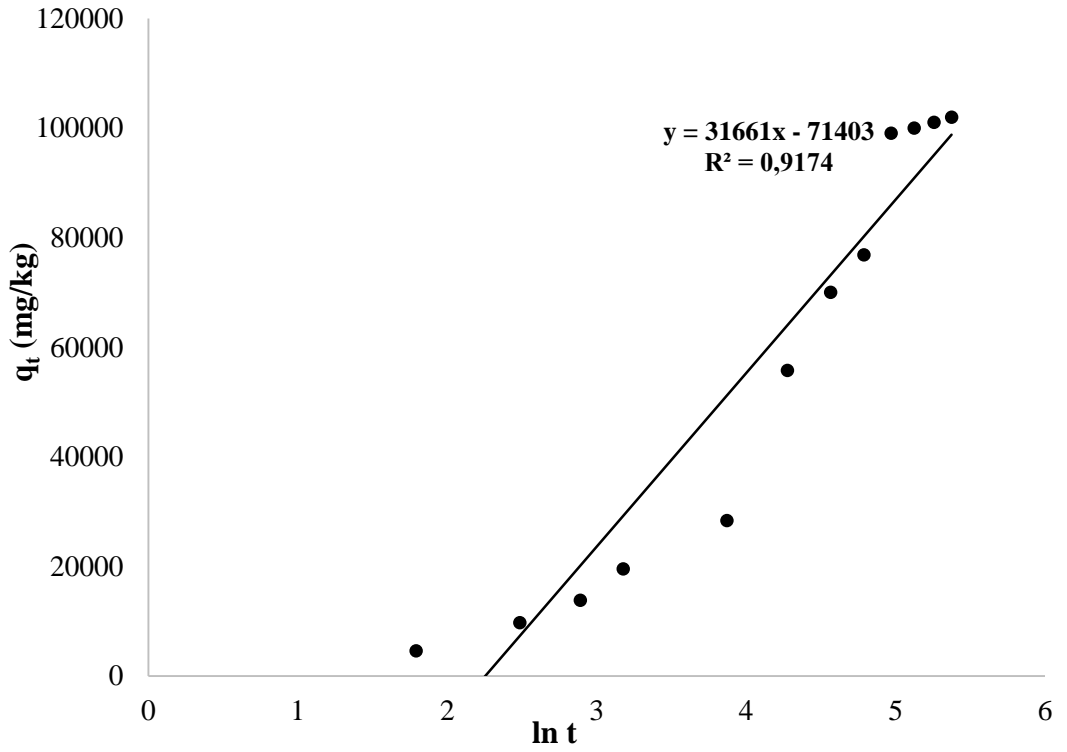
Elovich kinetik modelinin eşitliği denklem 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.24 : Yün kumaş için elovich kinetik model



Şekil 3.25 : Yün kumaş+nanolif için elovich kinetik model



Şekil 3.26 : Nanolif için elovich kinetik model

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha\beta_e) - \frac{1}{\beta_e} \ln t \quad (3.3)$$

$\alpha$ : Başlangıç adsorpsiyon oranı (mg/kg),

$\beta_e$ : Desorpsiyon sabiti (kg/mg),

$q_t$ 'ye karşılık  $\ln t$  grafiği çizilerek  $\beta_e$  ve  $\alpha$  değerleri eğim ve kesim noktasından bulunur.

Numunelere ait Elovich kinetik model için  $q_t$ 'ye karşılık  $\ln t$  grafikleri Şekil 3.24, Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmiştir.

Çizelge 3.7'de yer alan  $R^2$  (regrasyon katsayısı) değerleri yün kumaş üzerine nanolif kaplama, yün kumaş ve nanolif numuneleri için sırasıyla yaklaşık 0,96, 0,92 ve 0,92 olmasından dolayı elovich modelinin formaldehit adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için yeterli olmadığı belirlenmiştir.

### 3.3.5.4 İntra-partikül difüzyon kinetik modeli

İntra-partikül difüzyon kinetik modelinin eşitliği denklem 3.4'de verilmiştir.

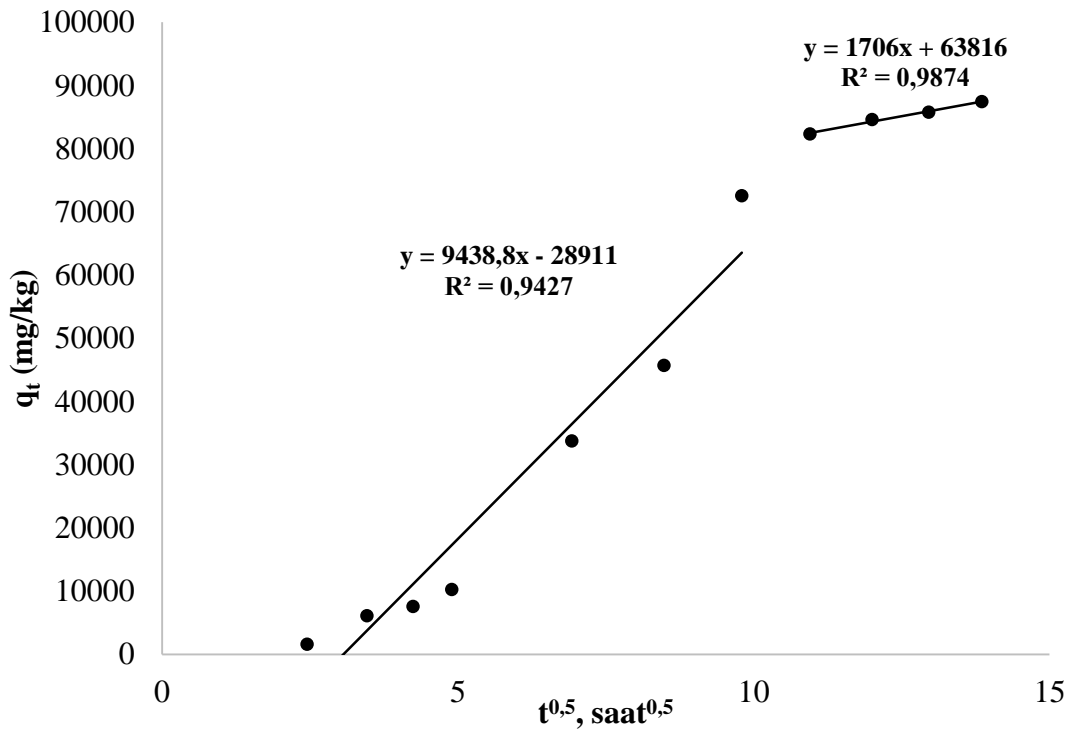
$$q_t = a + k_{int} t^{0.5} \quad (3.4)$$

$q_t$ : t zamanda adsorbe edilen miktar (mg/kg)

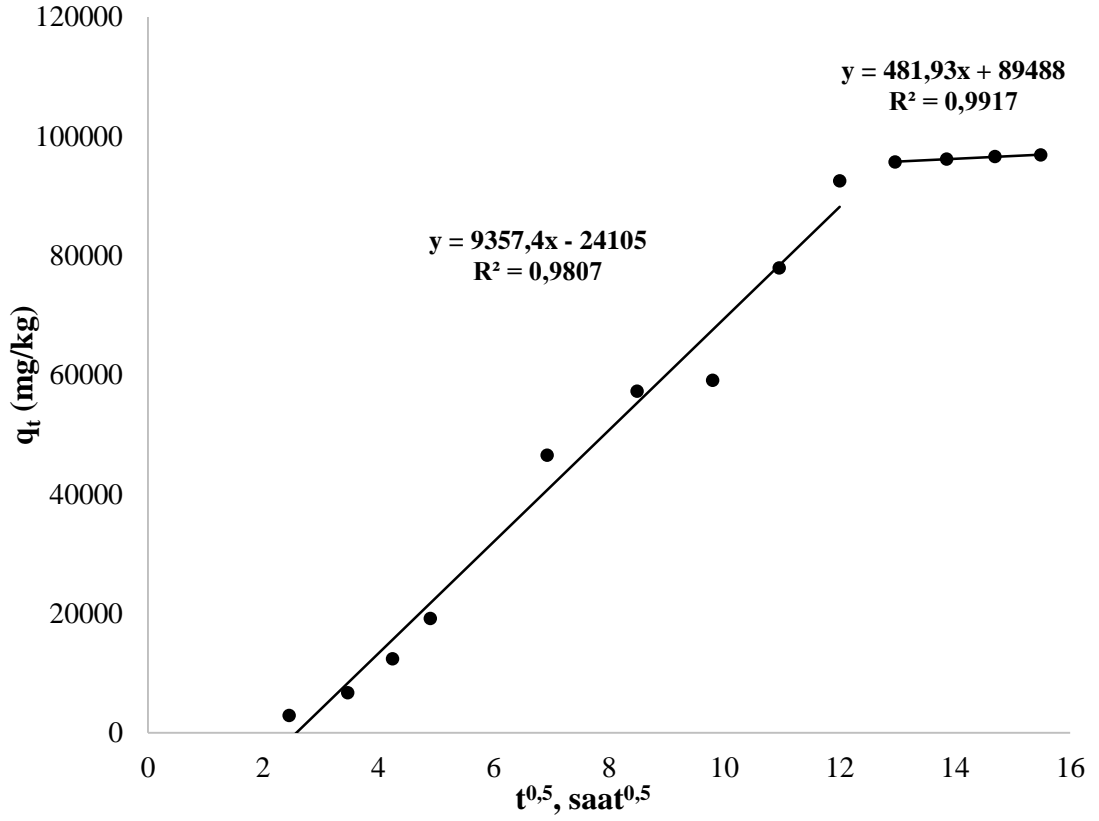
$k_{int}$ : intrapartikül difüzyonunun sabiti (mg/kg saat<sup>0,5</sup>)

t: adsorpsiyon süresi (saat),

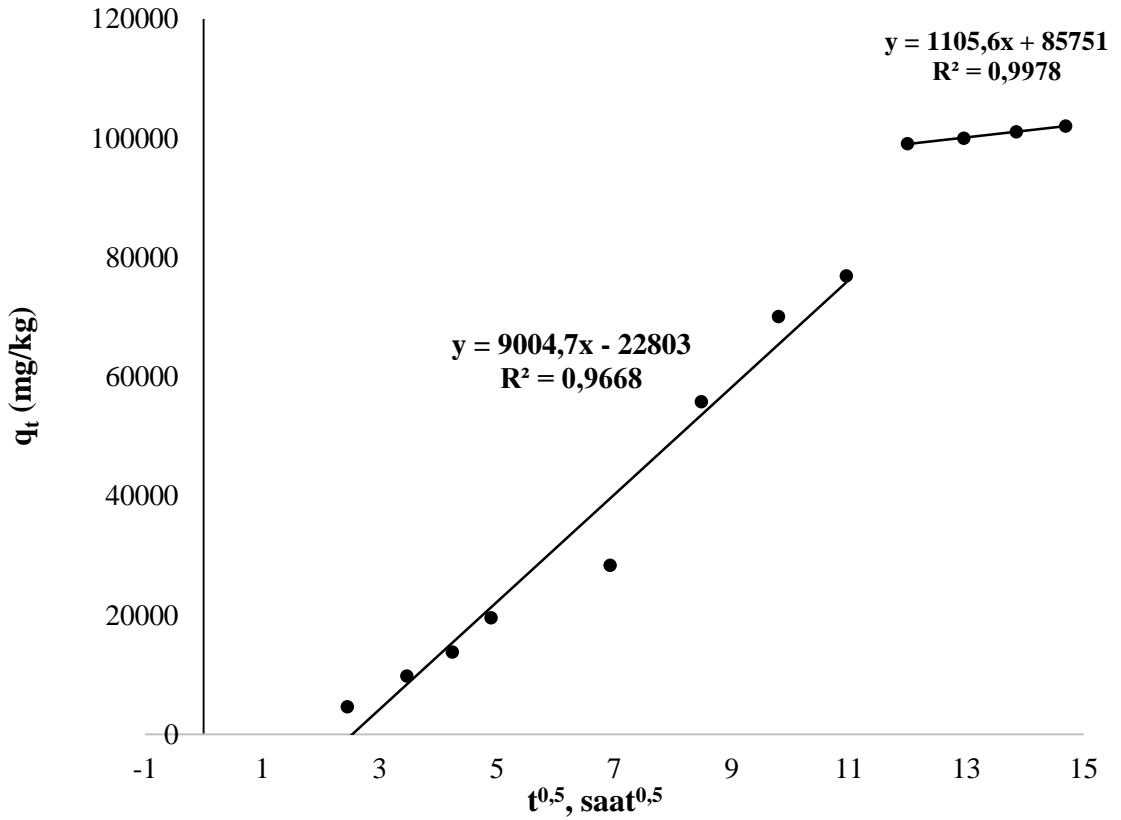
a: sınır tabaka kalınlığı hakkında fikir veren kesim noktasıdır.



Şekil 3.27 : Yün kumaş için intra-partikül difüzyon kinetik modeli



Şekil 3.28 : Yün kumaş+nanolif için intra-partikül difüzyon kinetik modeli



Şekil 3.29 : Nanolif için intra-partikül difüzyon kinetik modeli

Adsorpsiyon mekanizması intra-partikül difüzyon mekanizmasını izlediğinde denklem 3.4'e göre  $q_t$ 'nin  $t^{0.5}$ 'e karşı eğrisi, eğim hız sabiti  $k_{int}$  ve kesim noktası  $\alpha$  olan bir doğru vermelidir.

Çizelge 3.7'de yer alan  $R^2$  (regresyon katsayısı) değerleri yün kumaş (Şekil 3.27), yün kumaş üzerine nanolif kaplama (Şekil 3.28) ve nanolif (Şekil 3.29) numuneleri için sırasıyla yaklaşık 0,99, 0,99 ve 1'dir.  $R^2$  değerlerine göre adsorpsiyon mekanizmasının intra-partikül difüzyon modeline uygun olduğu belirlenmiştir [61].

Bu grafikler aynı zamanda numuneler yüzeyinde formaldehitin adsorpsiyonunun, dış yüzeydeki adsorpsiyonu ve iç kısımlardaki difüzyonu içeren çok (çoğu zaman iki veya daha çok) basamaklı bir proses olduğunu göstermektedir. Bu çizgilerden ilki yüzey adsorpsiyonunu ve ikincisi ise intra-partikül difüzyonu temsil eder [62].

Formaldehitin, numuneler üzerindeki adsorpsiyonu için gaz molekülleri önce adsorbentın dış yüzeyine difüze olur ve ardından sınır tabakayı geçerek iç gözeneklere taşınır. En son olarak da formaldehit molekülleri adsorplanan yüzeyde intrapartikül difüzyon ile tutunur. Yalancı birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model, difüzyon mekanizmasını açıklamakta yeterli olmadığı için intrapartikül difüzyon modeli kullanılmıştır [42].

Eşitlik 3.3'te yer alan intrapartikül difüzyon denklemine göre  $a=0$  ise, sadece intrapartikül difüzyon hız belirleyici basamaktır. Eğer  $a$  sıfırdan farklı ise intrapartikül difüzyon ve sınır tabaka difüzyonunun her ikisi birlikte hız belirleyici basamaktır [42].

Çizelge 3.7'de görüldüğü gibi  $a$  sıfırdan farklı olup tüm numuneler için intrapartikül difüzyon ve sınır tabaka difüzyonunun her ikisi birlikte hız belirleyici basamaktır. Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25'te görüldüğü gibi adsorpsiyon prosesi eğimleri birbirinden farklı olan iki lineer doğru sergilemektedir.

İnapartikül difüzyon grafiğindeki iki faz, adsorpsiyon sürecinin yüzey adsorpsiyonu ve intrapartikül difüzyon ile birlikte gerçekleştiğini göstermektedir. Grafiklerdeki birinci doğrusal kısım sınır tabaka etkisini gösterir iken ikinci kısım intra partikül veya gözenek difüzyonunun etkisini ifade etmektedir. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla intrapartikül difüzyon hız belirleme basamağında önemli bir rol oynamıştır [62,63].

Sonuç olarak adsorpsiyon mekanizmasının her üç numune için de numunelerin iç gözeneklerinde meydana gelen intra-partikül difüzyon mekanizması olduğu görülmüştür.

**Çizelge 3.7 :** Yün kumaş, yün kumaş üzerine nanolif kaplama ve nanolif için formaldehit adsorpsiyon kinetik parametreleri.

Numune	Pseudo first order		Pseudo second order		Elovich		İntra-partikül difüzyon			
	$k_1$ (1/saat)	$R^2$	$k_2$ (mg/kg.saat)	$R^2$	$\beta$ (mg/kg)	$\alpha$ (mg/kg saat)	$R^2$	a	$k_{int}$ (mg/kg saat <sup>0,5</sup> )	$R^2$
Kumaş	0,0278	0,9524	5,68689E-08	0,1550	-3,36905E-05	-308365,5822	0,9188	63816	1706	0,9874
Kumaş+ nanolif	0,027	0,9488	7,58E-08	0,3759	-3,31159E-05	-277001,3402	0,9550	89488	481,93	0,9917
Nanolif	0,0229	0,9397	7,86991E-08	0,7039	-3,15846E-05	-86063,5209	0,9174	85751	1105,60	0,9978



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yün lifinin ana bileşeni olan keratin sülfitoliz metoduna göre ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilmiş olan keratin kullanılarak nanoyüzeyler elektroçekim sistemiyle üretilmiş ve elde edilen nanoyüzeyler kirletici gaz olarak formaldehit kullanılarak gaz adsorpsiyon testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçların adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Gerçekleştirilen test ve analizler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Yün lifinden keratinin ekstraksiyonunda iki farklı metot uygulanmış ve her bir metot için üç farklı pH (pH 6,5; pH 7,5; pH 8,5) ortamında çalışılmıştır. Ekstraksiyon sonrasında edilen keratinin konsantrasyonu UV-VİS ile belirlenmiş ve dökme (*casting*) yöntemiyle elde edilen keratin filmlerin FTIR ve TGA karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda pH 6,5 ortamında Metot I, keratinin yün lifinden ekstraksiyonu için optimum yöntem olarak belirlenmiştir.
- Ekstrakte edilen keratin filmlerden nanoyüzey elde etme adımına geçildiğinde ise ağırlıkça %5 ve %7'lik sulu keratin çözeltileri hazırlanmıştır. Ekstrakte edilen keratinin mekanik özelliklerini, stabilitesini ve elektroçekilebilirliğini iyileştirmek amacıyla keratin ile birlikte farklı karışım polimerleri (PEO, Fibroin, PCL, Polimer 1, Polimer 2) ile çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre karışım polimerleri içerisinde keratin ile çalışma açısından en iyi uyumu gösteren polimer PEO olmuştur.
- Bu aşamadan sonra keratin esaslı nanolif numuneler kütlece %5 ve %7 toplam polimer konsantrasyonunda, üç farklı keratin/PEO oranında (30/70, 50/50, 70/30) üretilmiştir. Elektroçekim prosesi sonrasında elde edilen nanoliflerin alüminyum folyodan ayrılabilme özellikleri yeterli olmadığı için, öncelikle tüm nanolif yüzeyler yün kumaş üzerine kaplanarak üretim yapılmıştır. Elektroçekim çalışmaları sonucunda numuneler hem elektroçekilebilirlik ve yüzeyden ayrılabilme özellikleri hem de morfolojik özellikler açısından değerlendirildiğinde

optimum nanolif numunesi olarak %7 polimer konsantrasyonunda keratin/PEO oranı 50/50 olan numune optimum numune olarak belirlenip kumaş üzerine kaplaması yapılarak adsorpsiyon test çalışmalarına bu numune ile devam edilmiştir. Belirlenen optimum numune için kumaş yüzeyine kaplama ve % 100 nanolifli yüzeyler üretilmiştir. Kumaş üzerine nanolif kaplama yapılmasının nedeni, yapının mukavemetini artırarak maske ve filtre malzemesi olarak kullanımını kolaylaştırmaktır.

- Gaz adsorpsiyon çalışmalarında, yün kumaş, yün kumaş üzerine nanolif kaplama ve nanolif numuneler kirletici gaz olarak kullanılan formaldehite tabi tutulmuştur. Numuneler üzerindeki formaldehit miktarı su ile ekstraksiyon metoduna yönelik TS EN ISO 14184-1 standardı kullanılarak mg formaldehit/kg numune olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler ışığında keratin esaslı nanoyüzeylerin gaz adsorpsiyon kapasitesi yün kumaşinkinden daha fazla olduğu görülmektedir.
- Numunelerin belli bir zamana karşılık elde edilen formaldehit adsorpsiyon sonuçları üzerinde adsorpsiyon kinetiği çalışmaları da yapılmıştır. Formaldehitin adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, intrapartikül difüzyonu ve elovich modelleri kullanılarak incelenmiştir. Kinetik analizler sonucunda intrapartikül difüzyon modelinin uyumlu olduğu görülmüştür.
- Bu çalışma, nanolifli yapı üretilmesiyle yüzey alanının ve gözenekliliğin artması ile keratinin adsorpsiyon kapasitesinin artması hipotezi üzerine kurulmuştur. Nanolifli keratin yüzeyin diğer yüzeylere kıyasla adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması ile bu hipotez kanıtlanmıştır ve çalışmada istenen sonuçlara ulaşılmıştır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen optimize parametreler, atık yün liflerinden keratin ekstraksiyonu için literatürde ileride yapılacak olan araştırma çalışmalarına parametre ve yöntem seçme aşamasında katkıda bulunabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar keratin esaslı nanoyüzeylerin kapalı ortamlardaki kirletici gaz olarak formaldehiti adsorbe edebilen filtre malzemesi olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

Elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- Elde edilen keratin esaslı nanoyüzeylerin gaz adsorpsiyon çalışmaları farklı parametreler (pH, sıcaklık, konsantrasyon vb.) çalışılarak da gerçekleştirilebilir.

- Keratin esaslı nanoyüzeyleer üretilirken yapının stabilitesini artırabilmek için çapraz bağlayıcı katkı maddeleri denenebilir.
- Adsorbe edilen gazın desorpsiyon çalışmaları da yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Wilks, E. S. (2001) *Industrial polymers handbook: products, processes, applications* (Vol 2). Weinheim: Wiley-Vch.
- [2] Eichhorn, S., Hearle, J. W. S., Jaffe, M., Kikutani, T. (2009). *Handbook of Textile Fibre Structure: Volume 2: Natural, Regenerated, Inorganic and Specialist Fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- [3] **International Wool Textile Organisation (IWTO)**. Erişim: 30 Ekim 2018, <https://www.iwto.org/wool-production>
- [4] **Food and Agricultural Organisation (FAO)**. Erişim: 30 Ekim 2018. <http://www.fao.org/docrep/v9384e/v9384e04.htm>
- [5] Aluigi, A., Corbellini, A., Rombaldoni, F., Mazzuchetti, G. (2013). Wool-derived keratin nanofiber membranes for dynamic adsorption of heavy-metal ions from aqueous solutions. *Textile Research Journal*, 83(15), 1574-1586.
- [6] Zhang, H. & Liu, J. (2013). Electrospun poly (lactic-co-glycolic acid)/wool keratin fibrous composite scaffolds potential for bone tissue engineering applications. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 28(2), 141-153.
- [7] Tonin, C., Aluigi, A., Varesano, A., Vineis, C. (2010). Keratin-based nanofibres. In *Nanofibers*. Intech.
- [8] Aluigi, A., Varesano, A., Montarsolo, A., Vineis, C., Ferrero, F., Mazzuchetti, G., Tonin, C. (2007). Electrospinning of keratin/poly (ethylene oxide) blend nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(2), 863-870.
- [9] Zoccola, M., Aluigi, A., Patrucco, A., Vineis, C., Forlini, F., Locatelli P., Sacchi, M. C., Tonin, C. (2012). Microwave-assisted chemical-free hydrolysis of wool keratin. *Textile Research Journal*, 82(19), 2006-2018.
- [10] Aluigi, A., Zoccola, M., Vineis, C., Tonin, C., Ferrero, F., Canetti, M. (2007). Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 41(3), 266-273.
- [11] Li, S., & Yang, X. H. (2014). Fabrication and characterization of electrospun wool keratin/poly (vinyl alcohol) blend nanofibers. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1-7.
- [12] Katoh, K., Shibayama, M., Tanabe, T., Yamauchi, K. (2004). Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films. *Biomaterials*, 25(12), 2265-2272.
- [13] Puglia, D., Ceccolini, R., Fortunati, E., Armentano, I., Morena, F., Martino, S., Aluigi, A., Torre, L., Kenny, J. M. (2015). Effect of processing techniques on the 3d microstructure of poly (l-lactic acid) scaffolds reinforced with wool keratin from different sources. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(48), 42890-42904.

- [14] Dickerson, M.B., Sierra, A. A., Bedford, N. M., Lyon, W. J., Gruner, W. E., Mirau, P. A., Naik, R. R. (2013). Keratin-based antimicrobial textiles, films, and nanofibers. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(40), 5505-5514.
- [15] Liu, Y., Yin, R., Yu, W. (2010). Preparation and characterization of keratin-K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> whisker composite film. *African Journal of Biotechnology*, 9(20), 2284-2290.
- [16] Varesano, A., Aluigi, A., Vineis, C., Tonin, C. (2008). Study on the shear viscosity behavior of keratin/PEO blends for nanofibre electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(12), 1193-1201.
- [17] Tonin, C., Aluigi, A., Vineis, C., Varesano, A., Montarsolo, A., Ferrero, F. (2007). Thermal and structural characterization of poly (ethylene-oxide)/keratin blend films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(2), 601-608.
- [18] Posati, T., Sotgiu, G., Varchi, G., Ferroni, C., Zamboni, R., Corticelli, F., Puglia, D., Torre, L., Terenzi, A., Aluigi, A. (2016). Developing keratin sponges with tunable morphologies and controlled antioxidant properties induced by doping with polydopamine (PDA) nanoparticles. *Materials & Design*, 110, 475-484.
- [19] Selmin, F., Cilurzo, F., Aluigi, A., Franze, S., Minghetti, P. (2012). Regenerated keratin membrane to match the in vitro drug diffusion through human epidermis. *Results in Pharma Sciences*, 2, 72-78.
- [20] Aluigi, A., Corbellini, A., Rombaldoni, F., Zoccola, M., Canetti, M. (2013). Morphological and structural investigation of wool-derived keratin nanofibres crosslinked by thermal treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 57, 30-37.
- [21] Aluigi, A., Vineisa, C., Varesano, A., Mazzuchetti, G., Ferrero, F., Tonin, C. (2008). Structure and properties of keratin/PEO blend nanofibres. *European Polymer Journal*, 44(8), 2465-2475.
- [22] Rajabinejad, H., Zoccola, M., Patrucco, A., Montarsolo, A., Rovero, G., Tonin, C. (2017). Physicochemical properties of keratin extracted from wool by various methods. *Textile Research Journal*, 88(21), 2415-2424.
- [23] Aluigi, A., Tonetti, C., Vineis, C., Tonin, C., Mazzuchetti, G. (2011). Adsorption of copper (II) ions by keratin/PA6 blend nanofibres. *European Polymer Journal*, 47(9), 1756-1764.
- [24] Aluigi, A., Vineis, C., Tonin, C., Tonetti, C., Varesano, A., Mazzuchetti, G. (2009). Wool keratin-based nanofibres for active filtration of air and water. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3(3), 311-319.
- [25] Sawicka, K. M., & Gouma, P. (2006). Electrospun composite nanofibers for functional applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(6), 769-781.
- [26] Ding, B., Kim, J., Miyazaki, Y., Shiratori, S. (2004). Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH<sub>3</sub> detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 101(3), 373-380.
- [27] Li, D. & Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. *Advanced Materials*, 16(14), 1151-1170.

- [28] **Thavasi, V., Singh, G., Ramakrishna, S.** (2008). Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. *Energy & Environmental Science*, 1(2), 205-221.
- [29] **Balamurugan, R., Sundarrajan, S., Ramakrishna, S.** (2011). Recent trends in nanofibrous membranes and their suitability for air and water filtrations. *Membranes*, 1(3), 232-248.
- [30] **Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S.** (2003). A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
- [31] **Fang, J., Wang, X., Lin, T.** (2011). *Functional Applications of Electrospun Nanofibers*. London: InTech.
- [32] **Ma, Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S.**, (2005). Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, 265(1-2), 115-123.
- [33] **Gopal, R., Kaur, S., Ma, Z., Chan, C., Ramakrishna, S., Matsuura, T.** (2006). Electrospun nanofibrous filtration membrane. *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), 581-586.
- [34] **Baek, D. H., Ki, C. S., Um, I. C., Park, Y. H.** (2007). Metal ion adsorbability of electrospun wool keratose/silk fibroin blend nanofiber mats. *Fibers and Polymers*, 8(3), 271-277.
- [35] **Ki, C.S., Gang, E. H., Um, I. C., Park, Y. H.** (2007). Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption. *Journal of Membrane Science*, 302(1), 20-26.
- [36] **Zoccola, M., Aluigi, A., Vineis, C., Tonin, C., Ferrero, F., Piacentino, M.G.** (2008). Study on cast membranes and electrospun nanofibers made from keratin/fibroin blends. *Biomacromolecules*, 9(10), 2819-2825.
- [37] **Li, B., Huang, C., Yang, X.** (2017). Preparation and characterization of electrospun wool keratin/polyethylene oxide nanofibers for air filtration applications. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, 12(2), 293-301.
- [38] **Aluigi, A., Varesano, A., Vineis, C., Rio, A. D.** (2017). Electrospinning of immiscible systems: the wool keratin/polyamide-6 case study. *Materials & Design*, 127, 144-153.
- [39] **Kralik, M.** (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625-1638.
- [40] **Ofomaja, A. E.** (2010). Intraparticle diffusion process for lead (ii) biosorption onto mansonia wood sawdust. *Bioresource Technology*, 101(15), 5868-5876.
- [41] **Demir, E. & Yalçın, H.** (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- [42] **Yılmaz, E.**, (2015). *Synthesis of metal organic frameworks (mof) by using different solvents and usage in liquid phase adsorption and as catalyst* (Yüksek lisans tezi). Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [43] **Ali, R.M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., Malash, G. F.** (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332.

- [44] **World Health Organization (WHO)**. Erişim: 25 Kasım 2018, [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0009/128169/e94535.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf)
- [45] **Environmental Protection Agency (EPA)**. Erişim: 25 Kasım 2018, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/formaldehyde.pdf>
- [46] **Fortunati, E., Aluigi, A., Armentano, I., Morena, F., Emiliani, C., Martino, S., Santulli, C., Torre, L., Kenny, J. M., Puglia, D.** (2015). Keratins extracted from merino wool and brown alpaca fibres: thermal, mechanical and biological properties of plla based biocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 394-406.
- [47] **Aluigi, A., Sotgiu, G., Torreggiani, A., Guerrini, A., Orlandi, V. T., Corticelli, F., Varchi, G.** (2015). Methylene blue doped films of wool keratin with antimicrobial photodynamic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(31), 17416-17424.
- [48] **Cerkez, I., Sezer, A., Bhullar, S. K.** (2017). Fabrication and characterization of electrospun poly (ε-caprolactone) fibrous membrane with antibacterial functionality. *Royal Society Open Science*, 4(2), 160911.
- [49] **Esparza, Y., Ullah, A., Wu, J.**, (2018). Molecular mechanism and characterization of self-assembly of feather keratin gelation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107(Part A), 290-296.
- [50] **Sharma, S., Gupta, A., Chik, S. M. S., Kee, C. G., Mistry, B. M., Kim, D. H., Sharma, G.** (2017). Characterization of keratin microparticles from feather biomass with potent antioxidant and anticancer activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104(Part A), 189-196.
- [51] **Wang, K., Li, R., Ma, J. H., Jian, Y. K., Che, J. N.** (2016). Extracting keratin from wool by using L-cysteine. *Green Chemistry*, 18(2),476-481.
- [52] **Zhu, H., Li, R., Wu, X., Chen, K., Che, J.** (2017). Controllable fabrication and characterization of hydrophilic PCL/wool keratin nanonets by electronetting. *European Polymer Journal*, 86, 154-161.
- [53] **Xu, W., Ke, G., Wu, J., Wang, X.** (2006). Modification of wool fiber using steam explosion. *European Polymer Journal*, 42(9), 2168-2173.
- [54] **Monier, M., Nawar, N., Latif, D. A.** (2010). Preparation and characterization of chelating fibers based on natural wool for removal of Hg (II), Cu (II) and Co (II) metal ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3),118-125.
- [55] **Azza, M., Abdelfatah, B., Nahla, M., Mohamed, F., Maher, E.** (2013). Preparation of emulsion polymerization from styrene vinylpyrrolidone and studying their thermal stability and electrical conductivity. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 5(4), 4063-5.
- [56] **Vasudevan, P., Thomas, S., Biju, P. R., Sudarsanakumar, C., Unnikrishnan, N. V.** (2012). Synthesis and structural characterization of sol-gel derived titania/poly (vinyl pyrrolidone) nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 62(1), 41-46.
- [57] **Mondal, D., Mollick, M. R., Bhowmick, B., Maity, D., Bain, M. K., Rana, D., Mukhopadhyay, A., Dana, K., Chattopadhyay, D.** (2013). Effect of poly (vinyl pyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly (vinyl alcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(6), 579-587.

- [58] **Parveen, J. S. & Majeed, S. A.** (2013). Poly (ethylene oxide)/polyurethane based gel polymer electrolytes for lithium batteries. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4, 553-558.
- [59] **Liu, R., Li, L., Liu, S., Li, S., Zhu, X., Yi, M., Liao, X.,** (2018). Structure and properties of wool keratin/poly (vinyl alcohol) blended fiber. *Advances in Polymer Technology*, 00, 1-7.
- [60] **Huang, X., Wang, Y. J., Di, Y. H.** (2007). Experimental study of wool fiber on purification of indoor air. *Textile Research Journal*, 77(12), 946-950.
- [61] **Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S.** (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 1-8.
- [62] **Abak, H.,** (2008). *Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği* (Yüksek lisans tezi). Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [63] **Kumar, K.V. & Kumaran, A.** (2005). Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Biochemical Engineering Journal*, 27(1), 83-93.



## **EKLER**

**EK A:** Keratin filme ait FTIR spektrumları

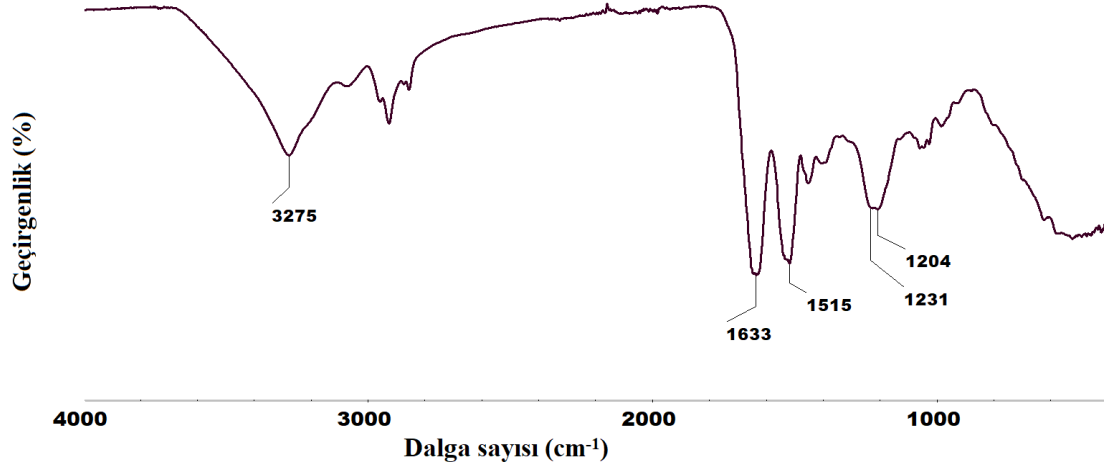
**EK B:** Keratin filme ait TGA termogramları

**EK C:** Keratin filme ait UV-VİS konsantrasyon ölçümleri

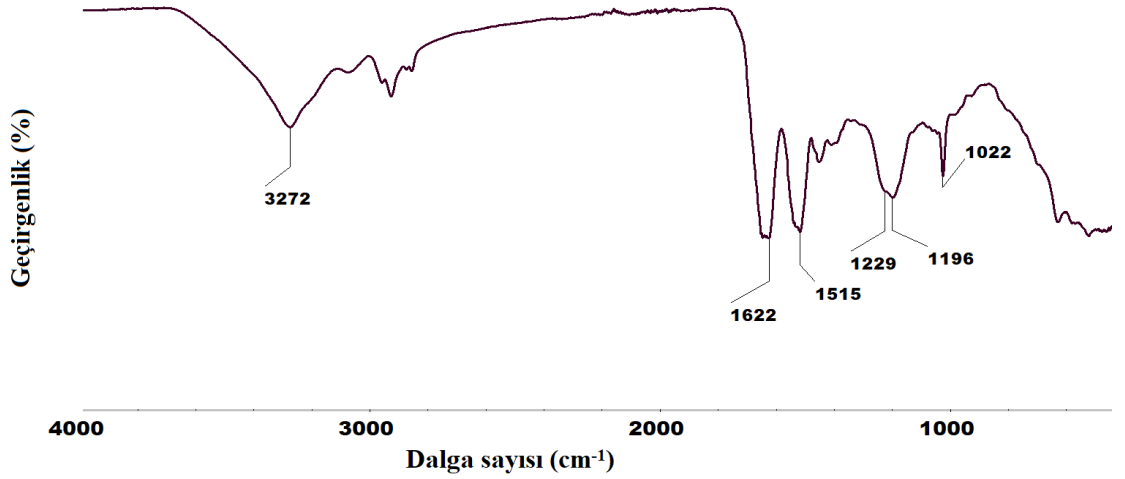
**EK D:** Numunenin formaldehit adsorpsiyon ölçümlerine ait detaylı çizelgeler



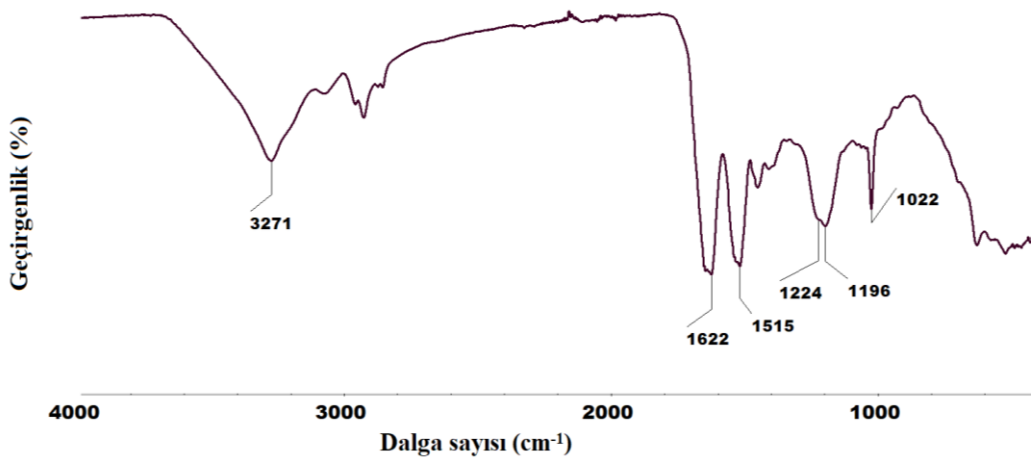
EK A



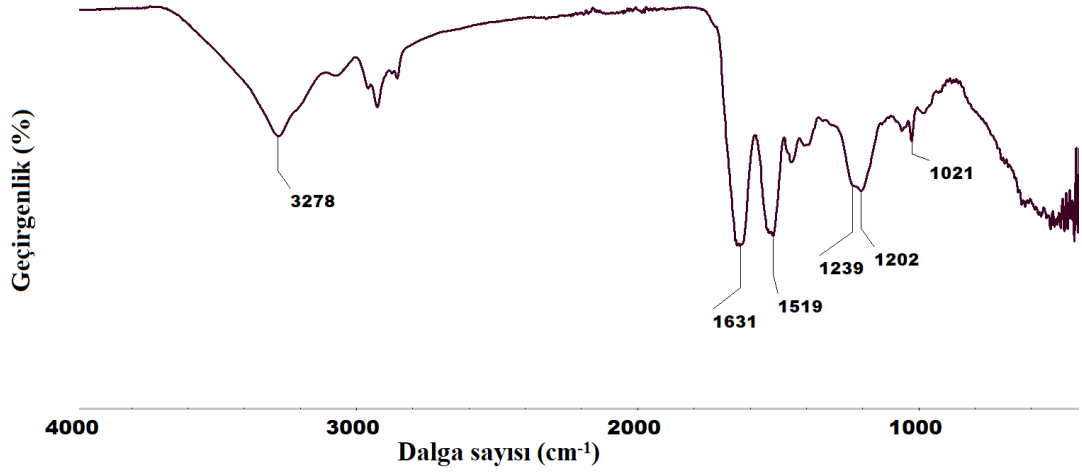
Şekil A.1 : Ekstrakte edilen keratin film 1'in FTIR spektrumu



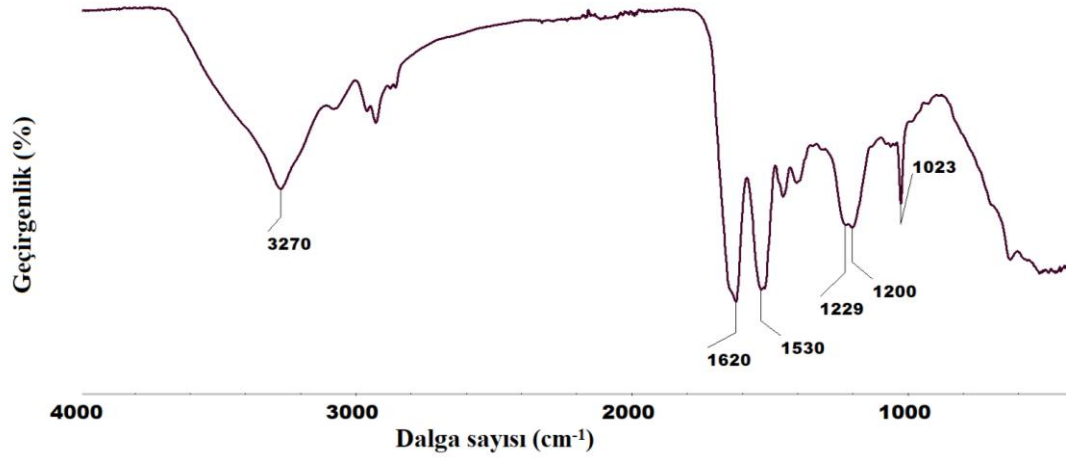
Şekil A.2 : Ekstrakte edilen keratin film 2'nin FTIR spektrumu



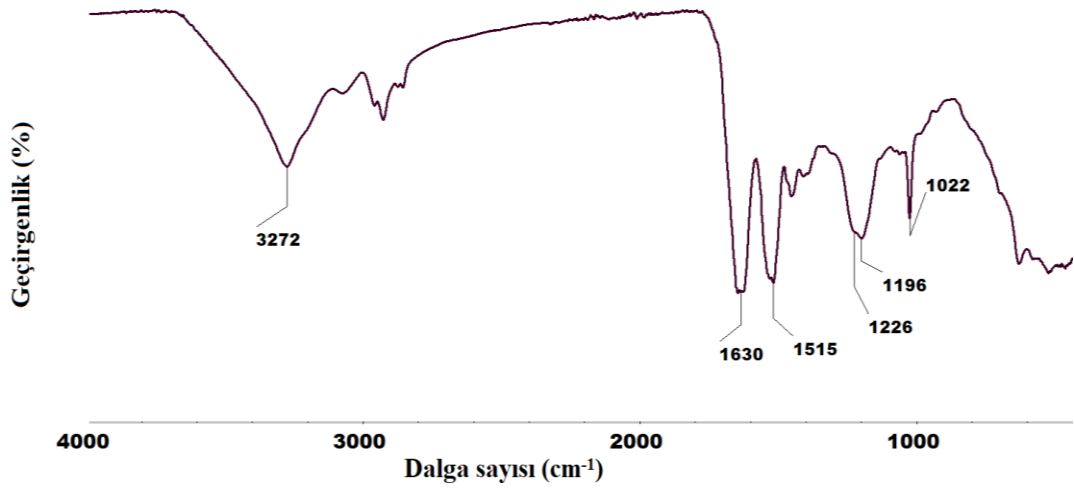
Şekil A.3 : Ekstrakte edilen keratin film 3'ün FTIR spektrumu



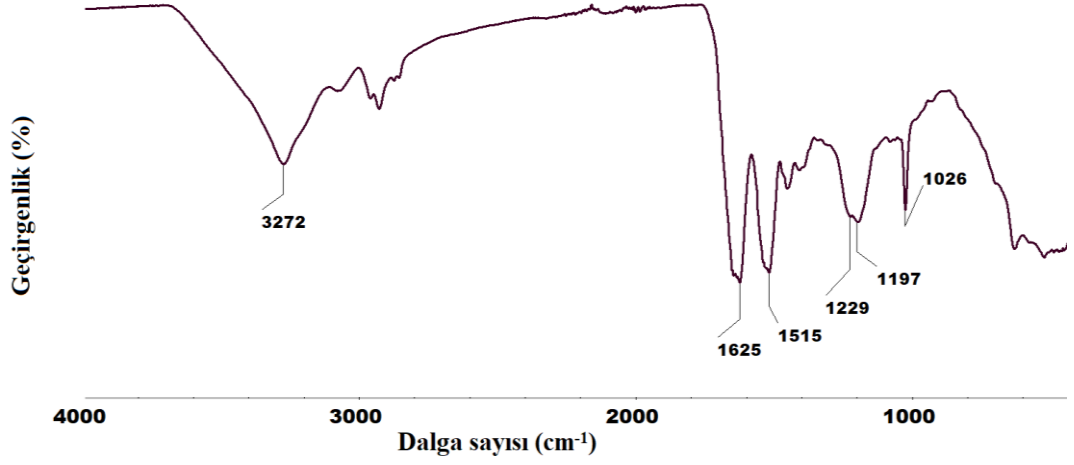
Şekil A.4 : Ekstrakte edilen keratin film 4'ün FTIR spektrumu



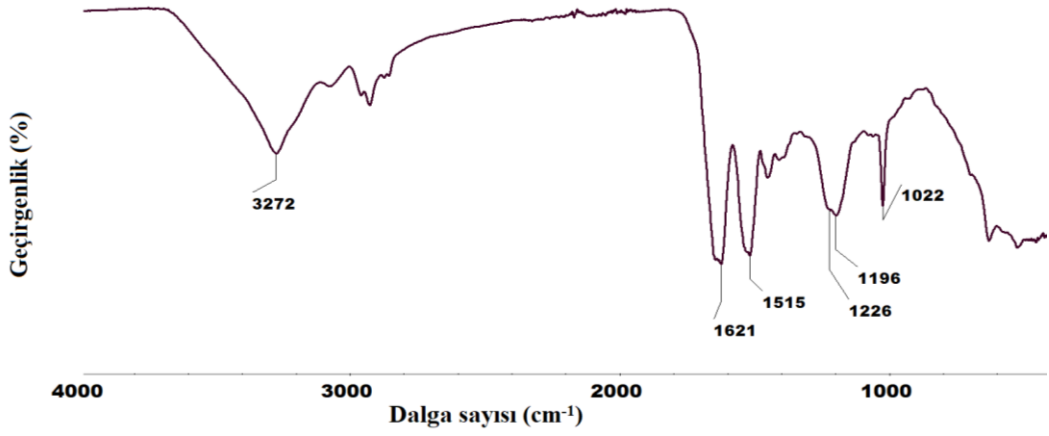
Şekil A.5 : Ekstrakte edilen keratin film 5'in FTIR spektrumu



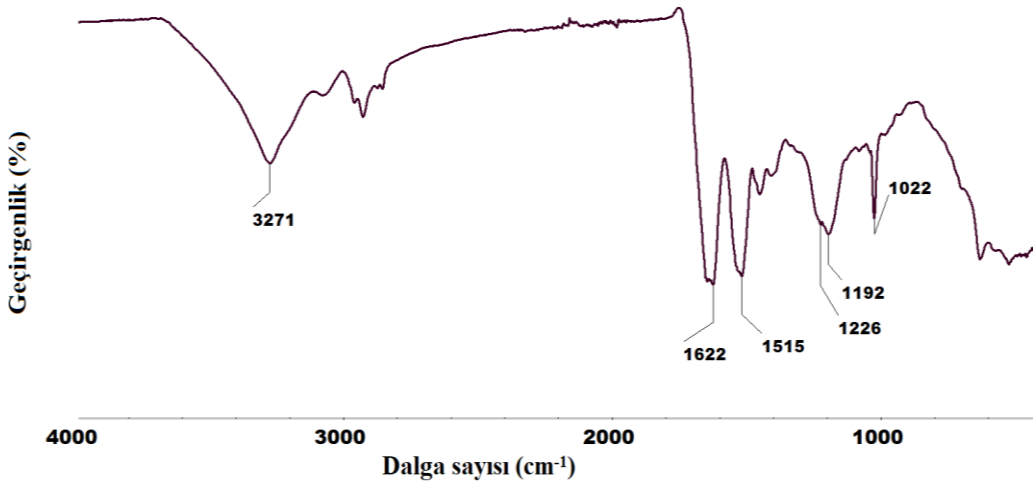
Şekil A.6 : Ekstrakte edilen keratin film 6'nın FTIR spektrumu



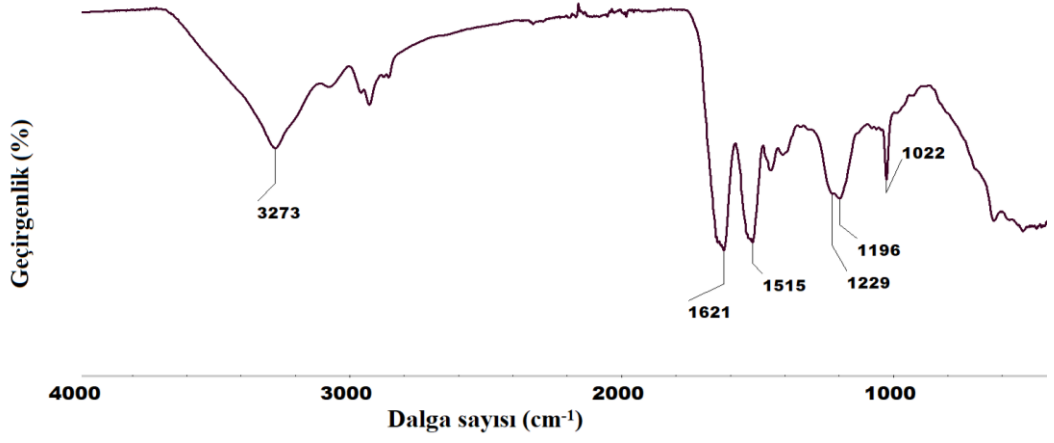
Şekil A.7 : Ekstrakte edilen keratin film 7'nin FTIR spektrumu



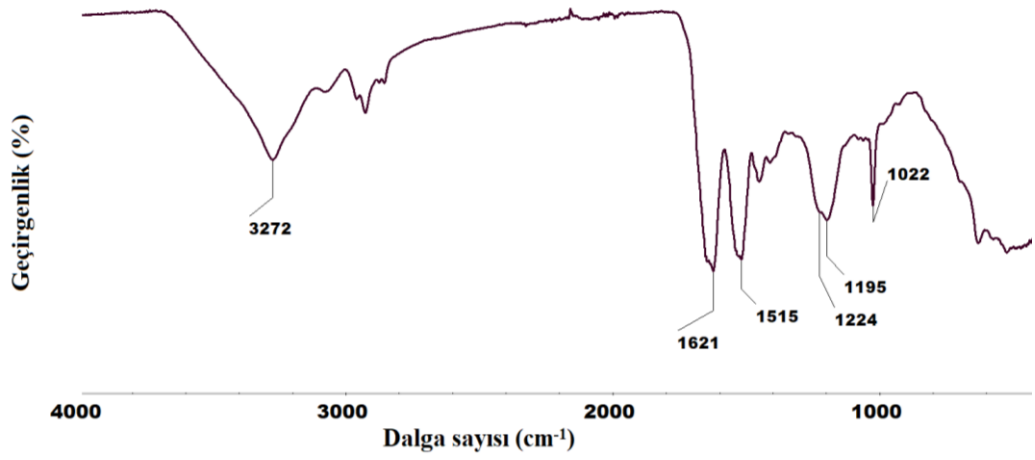
Şekil A.8 : Ekstrakte edilen keratin film 8'in FTIR spektrumu



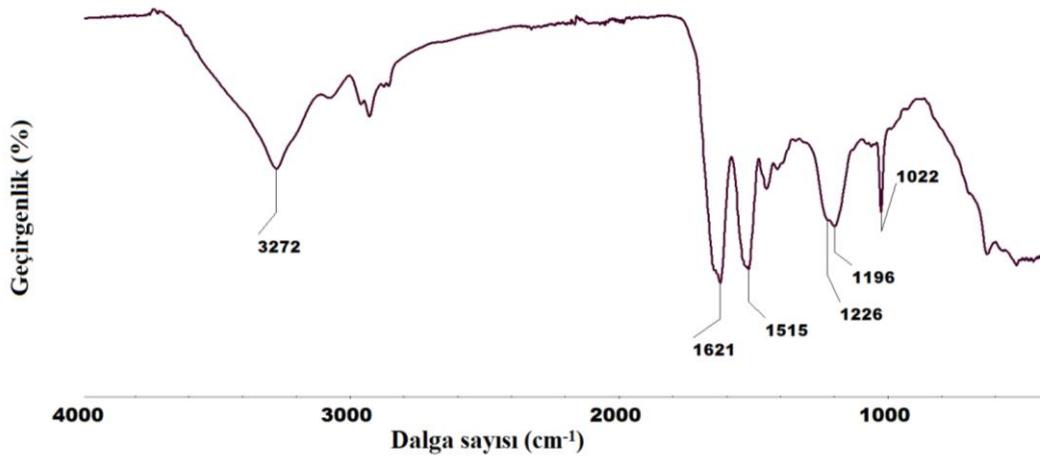
Şekil A.9 : Ekstrakte edilen keratin film 9'un FTIR spektrumu



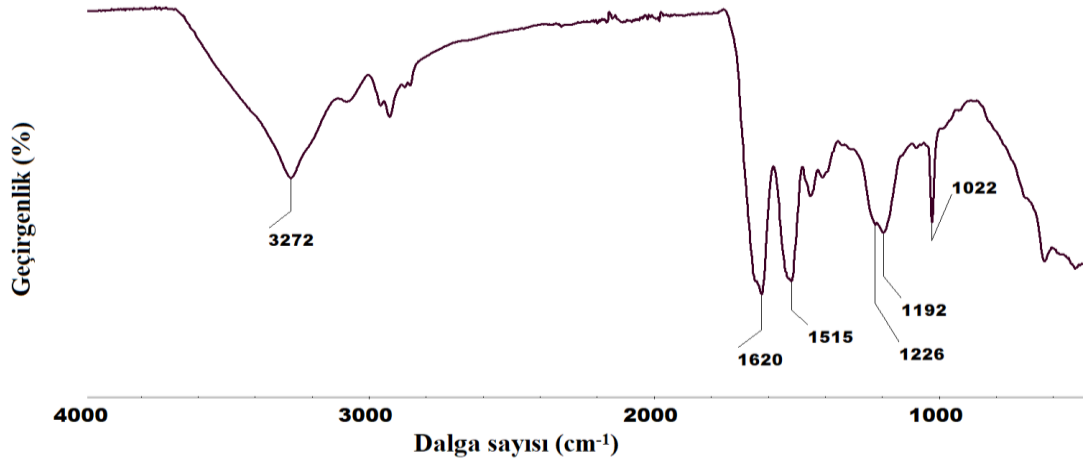
Şekil A.10 : Ekstrakte edilen keratin film 10'un FTIR spektrumu



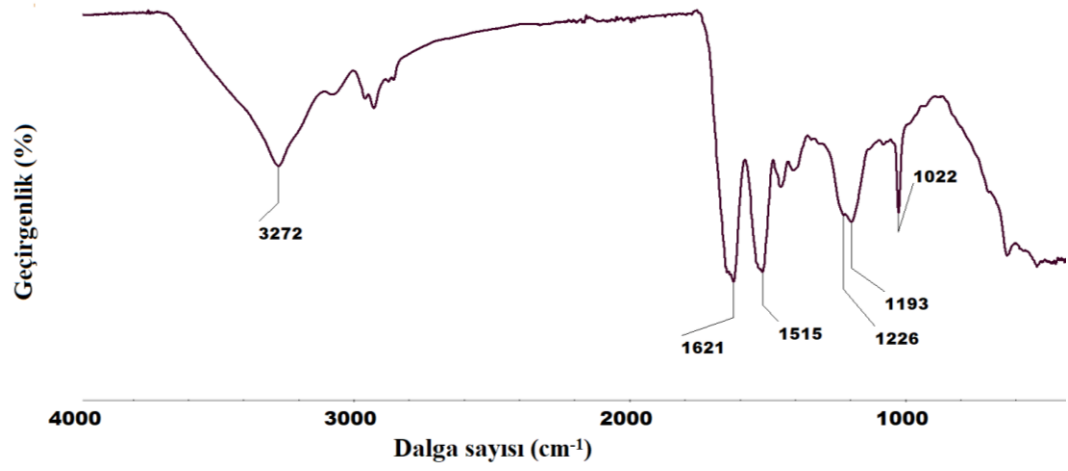
Şekil A.11 : Ekstrakte edilen keratin film 11'in FTIR spektrumu



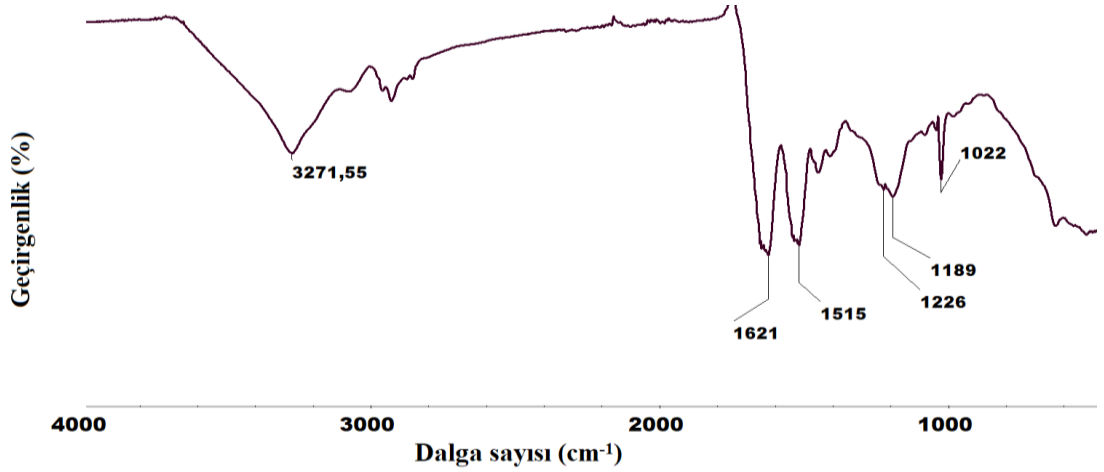
Şekil A.12 : Ekstrakte edilen keratin film 12'nin FTIR spektrumu



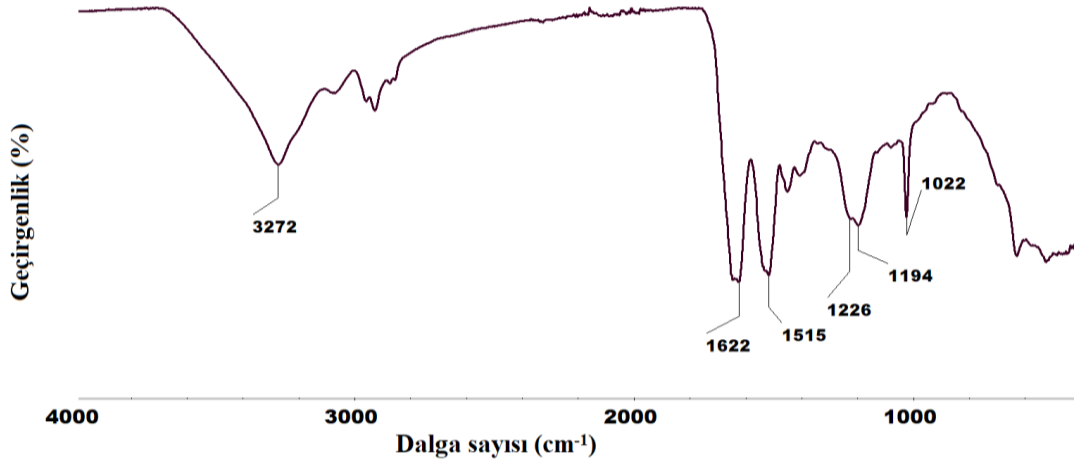
Şekil A.13 : Ekstrakte edilen keratin film 13'ün FTIR spektrumu



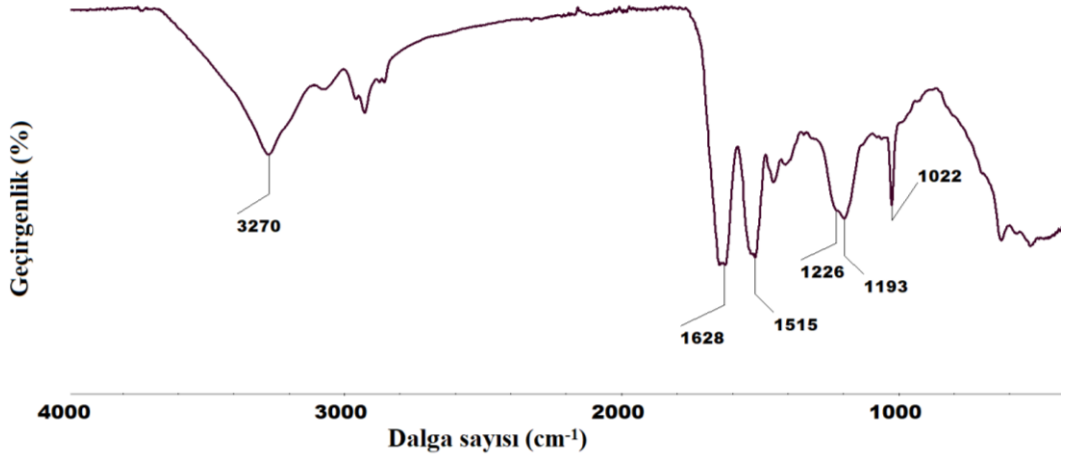
Şekil A.14 : Ekstrakte edilen keratin film 14'ün FTIR spektrumu



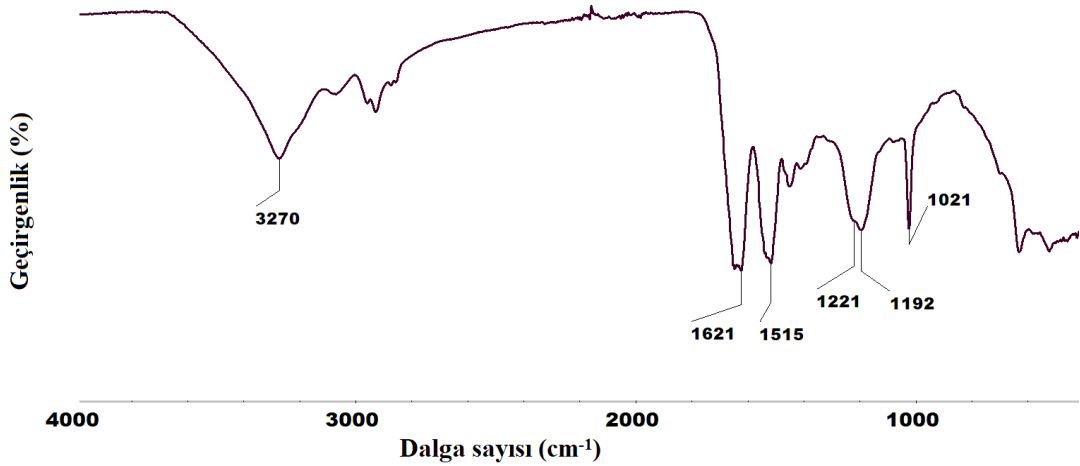
Şekil A.15 : Ekstrakte edilen keratin film 15'in FTIR spektrumu



Şekil A.16 : Ekstrakte edilen keratin film 16'nın FTIR spektrumu

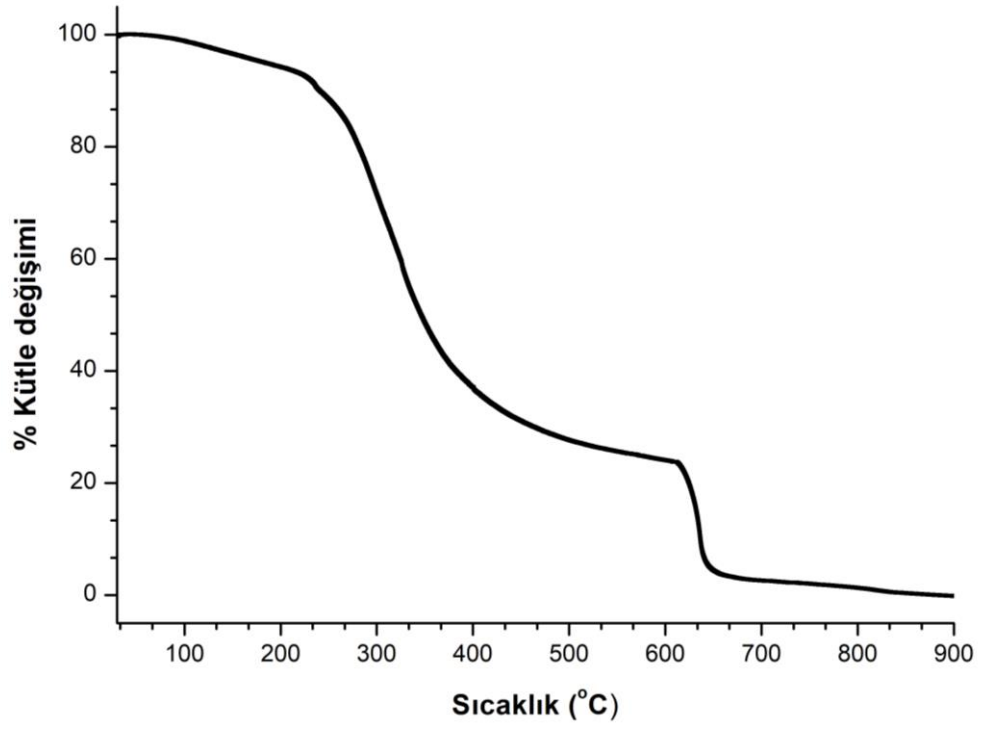


Şekil A.17 : Ekstrakte edilen keratin film 17'nin FTIR spektrumu

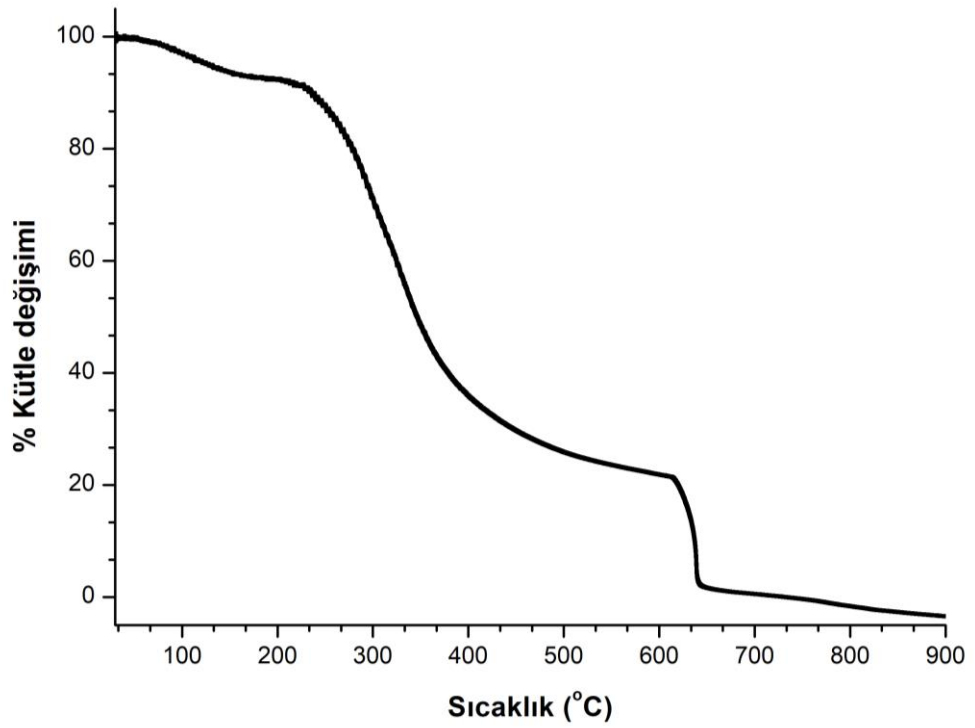


Şekil A.18 : Ekstrakte edilen keratin film 18'in FTIR spektrum

## EK B

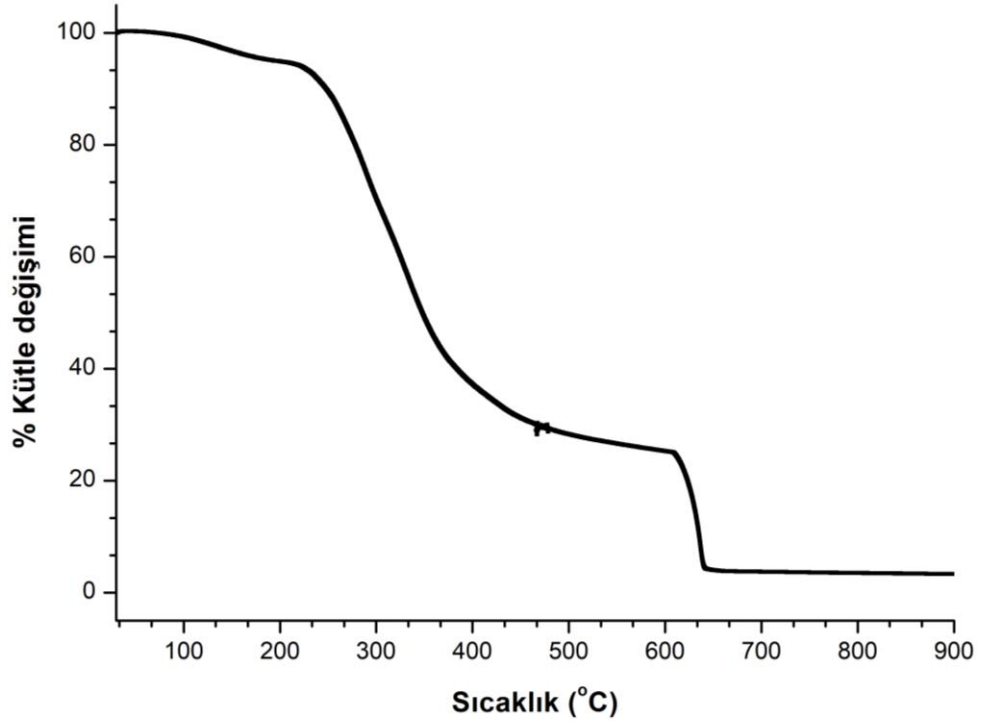


Şekil B.1 : Ekstrakte edilen keratin film 1'in TGA termogramı

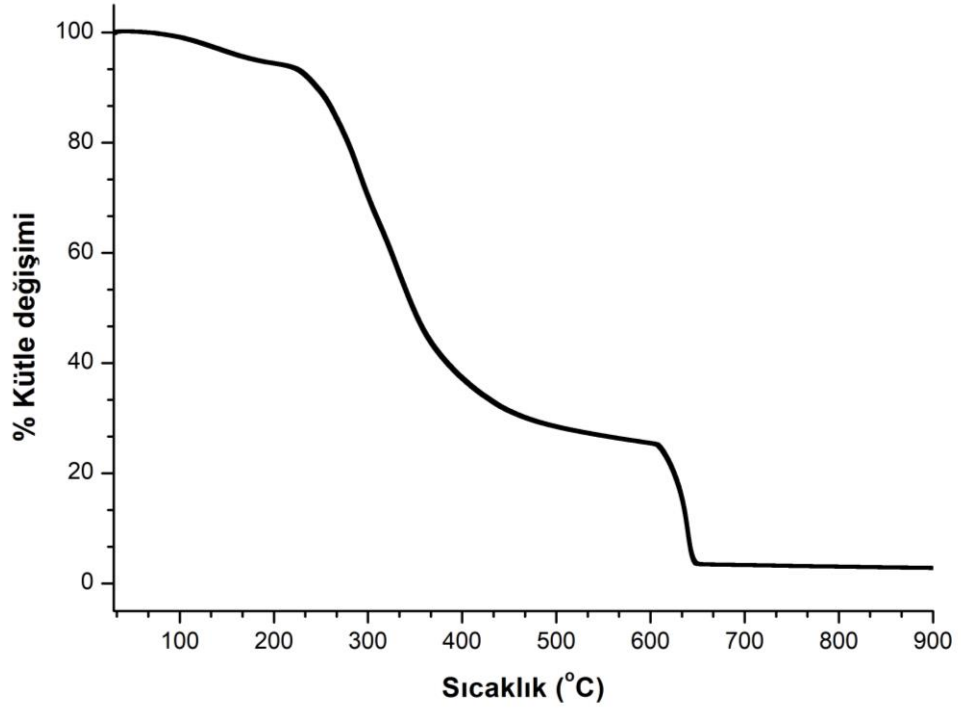


Şekil B.2 : Ekstrakte edilen keratin film 2'nin TGA termogramı

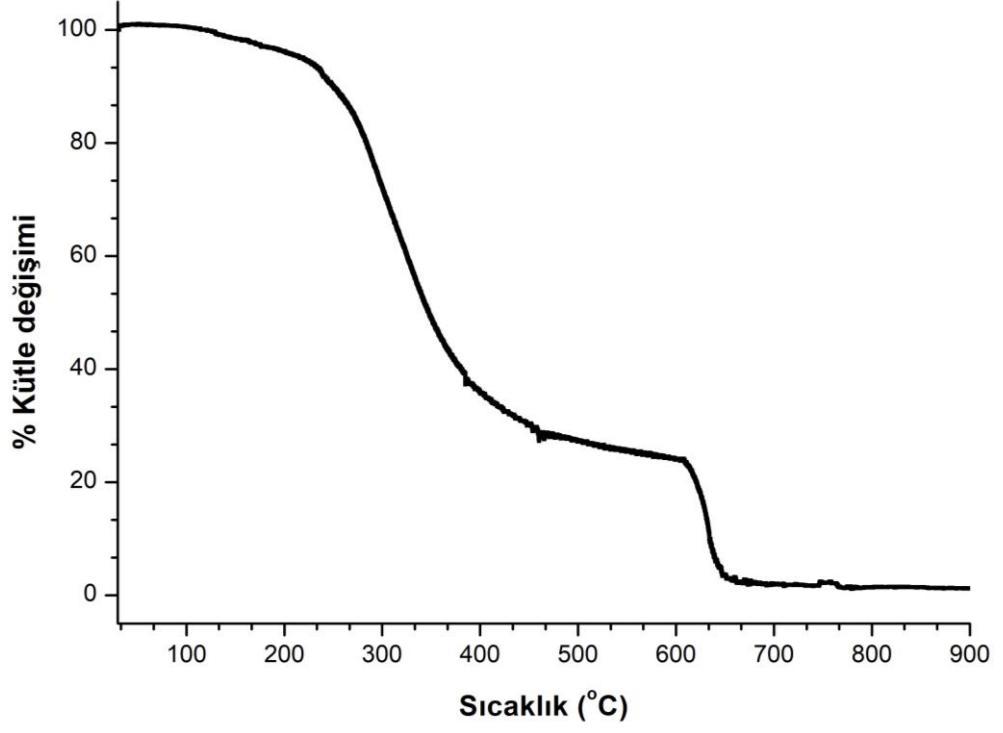




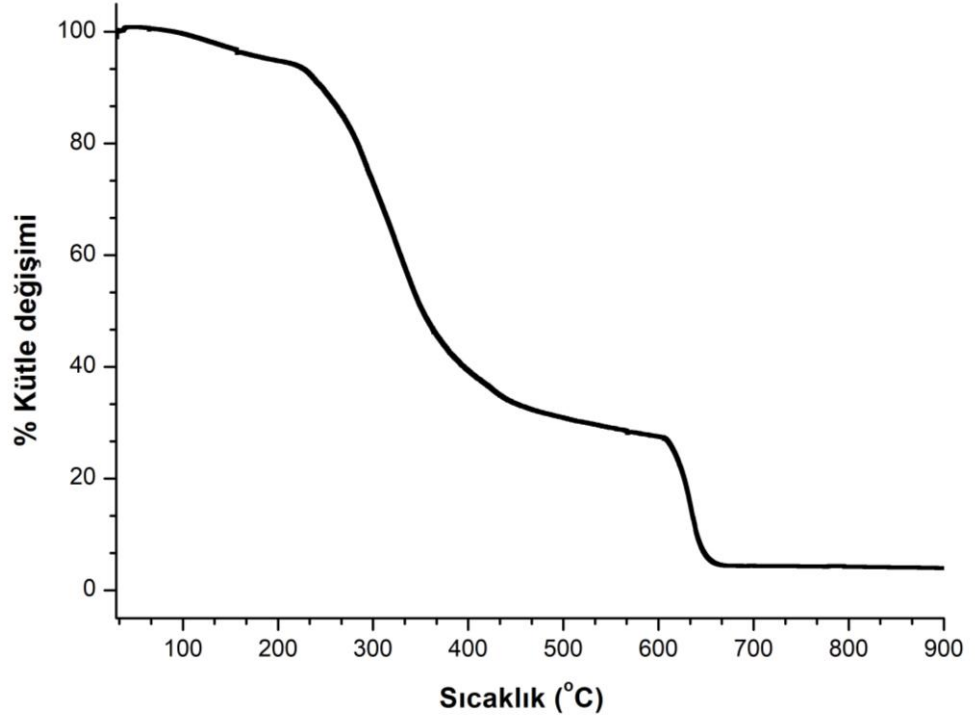
Şekil B.3 : Ekstrakte edilen keratin film 3'ün TGA termogramı



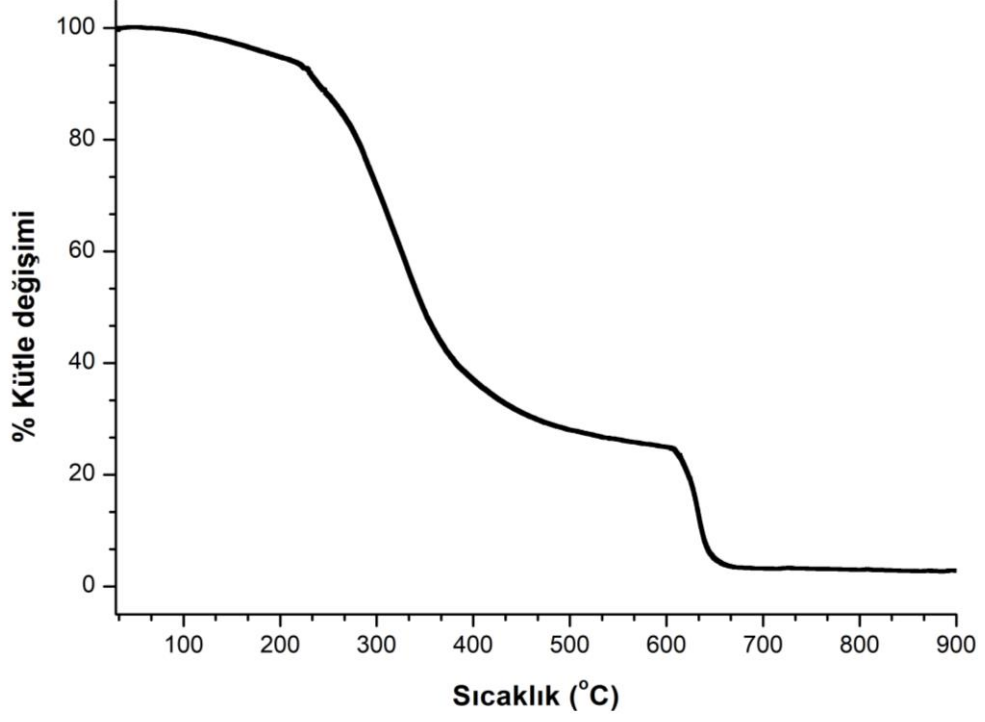
Şekil B.4 : Ekstrakte edilen keratin film 4'ün TGA termogramı



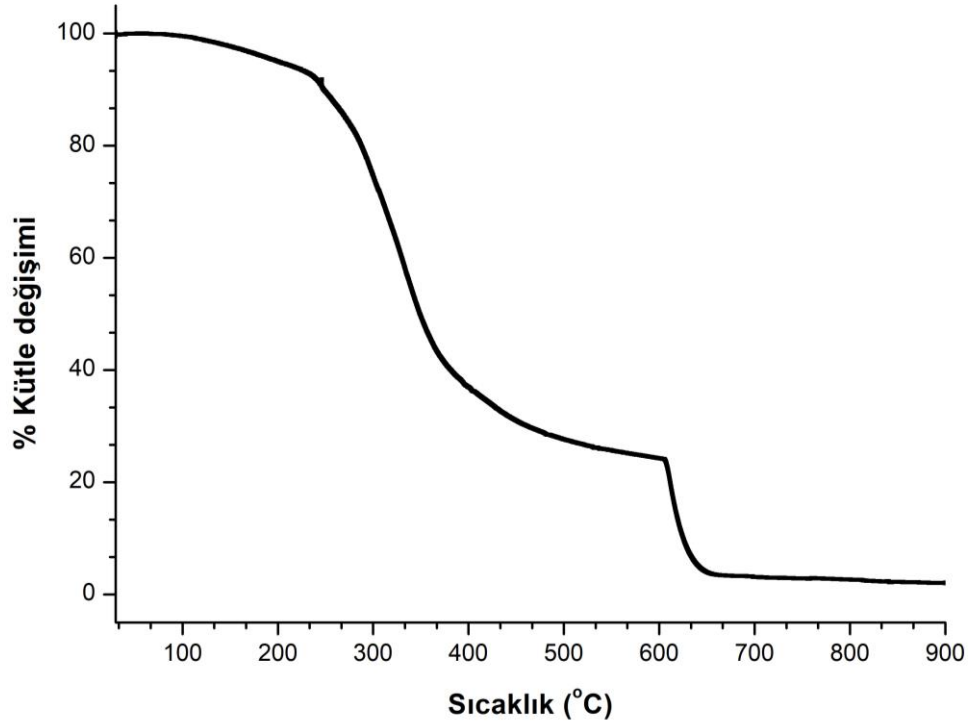
Şekil B.5 : Ekstrakte edilen keratin film 5'in TGA termogramı



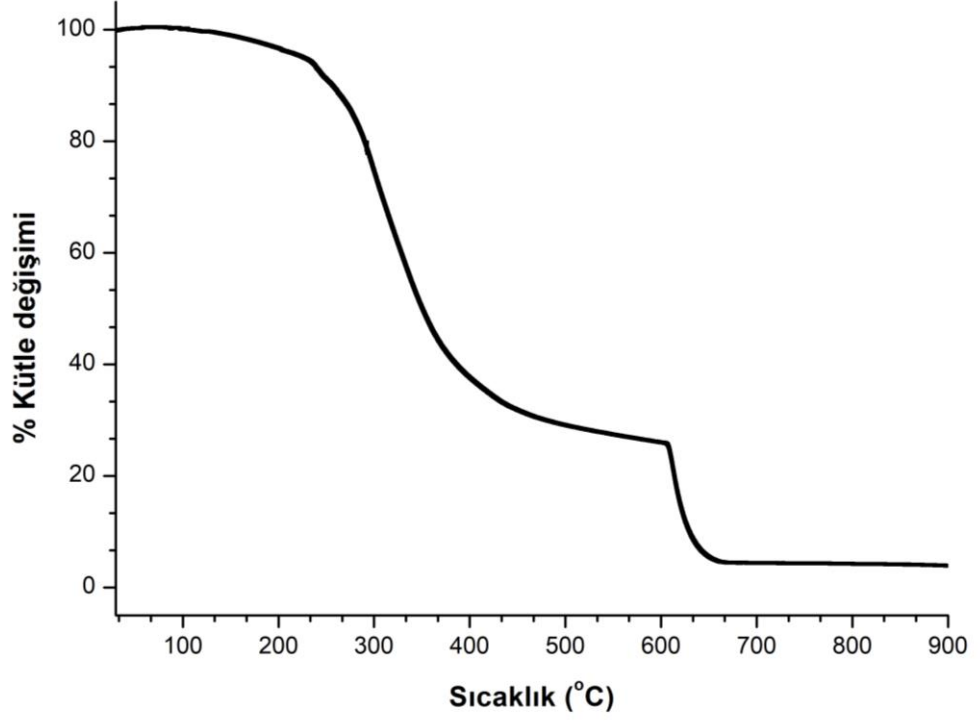
Şekil B.6 : Ekstrakte edilen keratin film 6'nın TGA termogramı



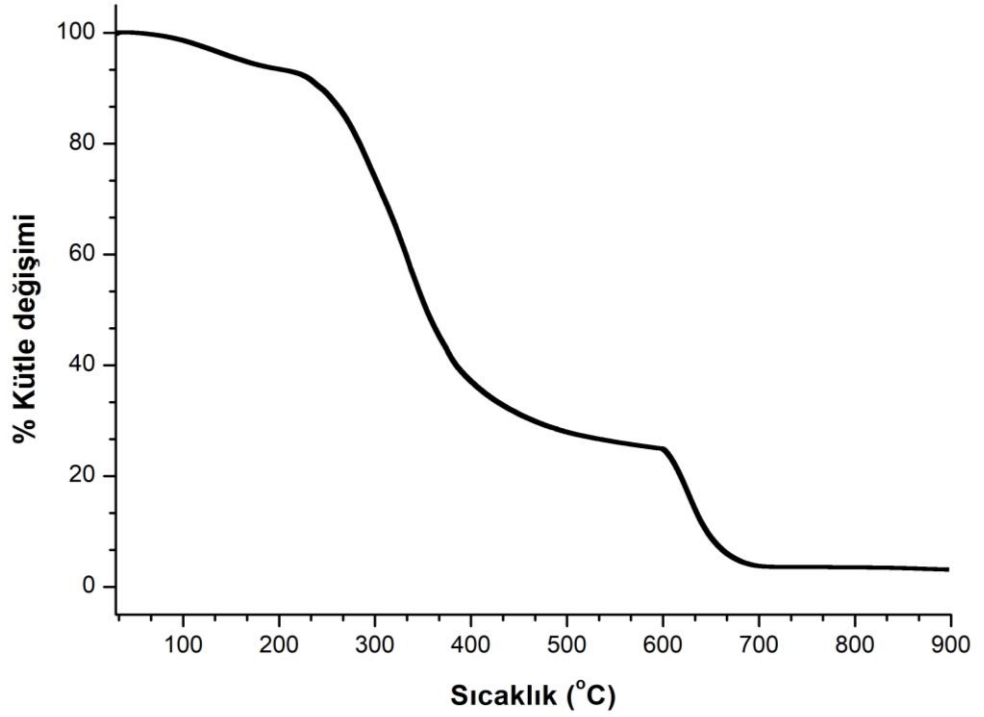
Şekil B.7 : Ekstrakte edilen keratin film 7'nin TGA termogramı



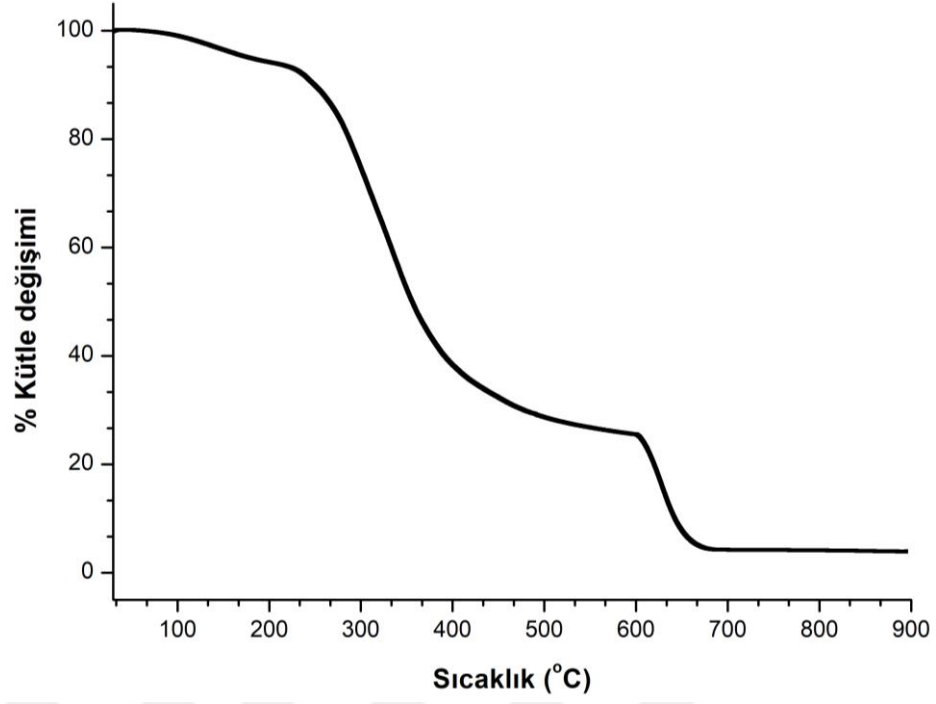
Şekil B.8 : Ekstrakte edilen keratin film 8'in TGA termogramı



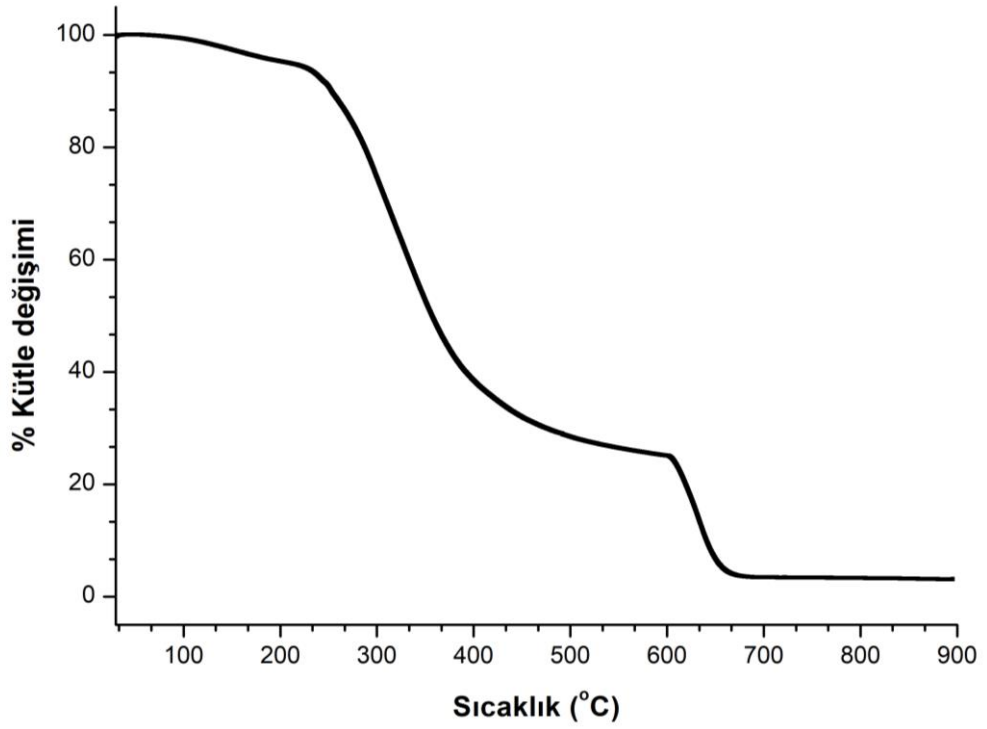
Şekil B.9 : Ekstrakte edilen keratin film 9'un TGA termogramı



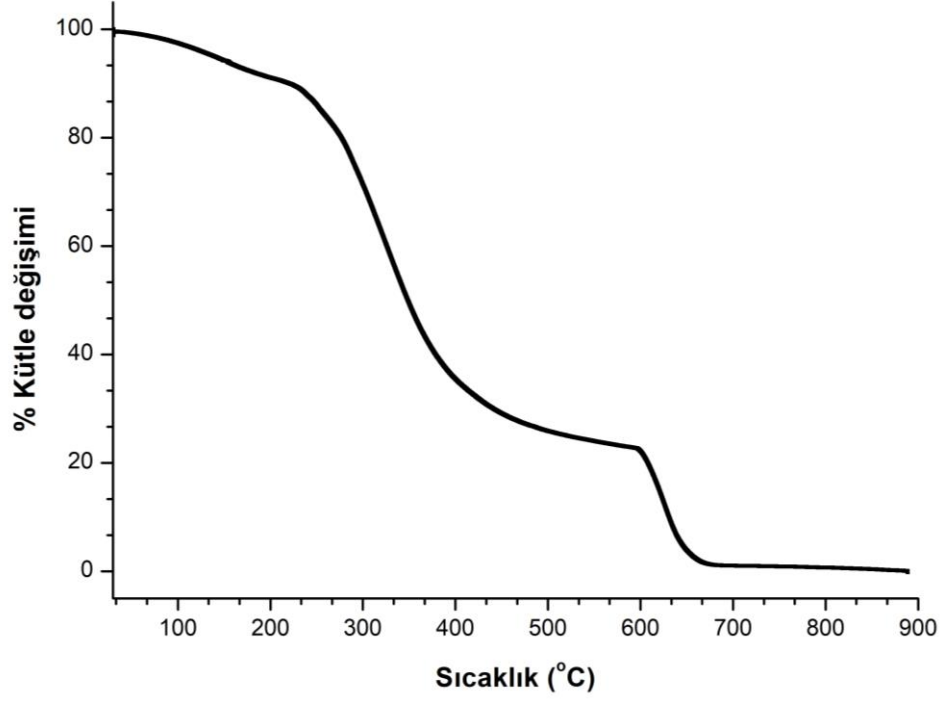
Şekil B.10 : Ekstrakte edilen keratin film 10'un TGA termogramı



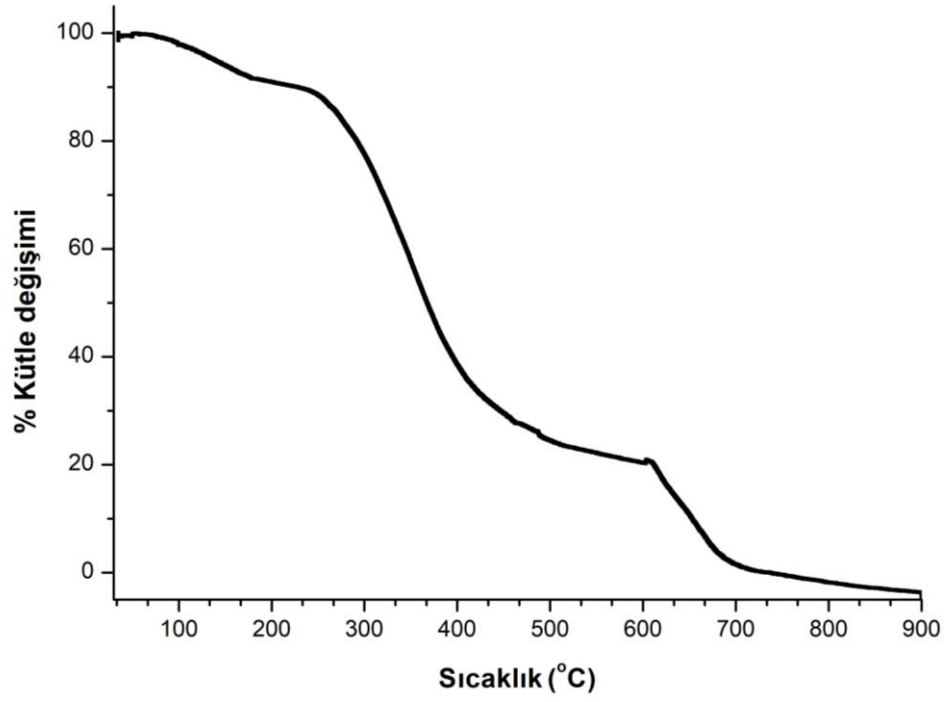
Şekil B.11 : Ekstrakte edilen keratin film 11'in TGA termogramı



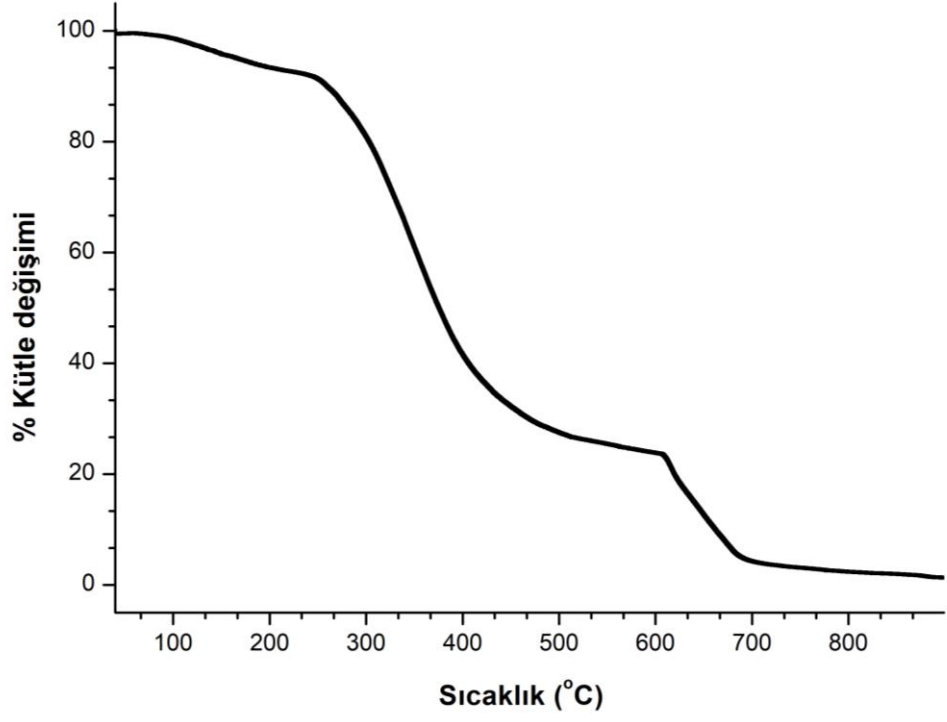
Şekil B.12 : Ekstrakte edilen keratin film 12'nin TGA termogramı



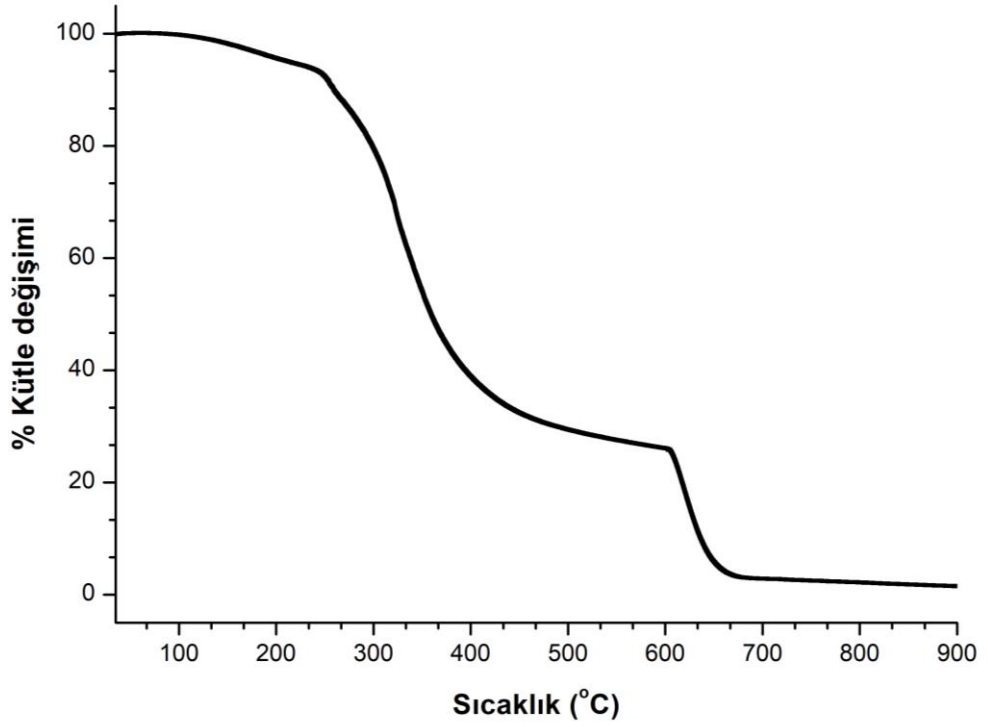
Şekil B.13 : Ekstrakte edilen keratin film 13'ün TGA termogramı



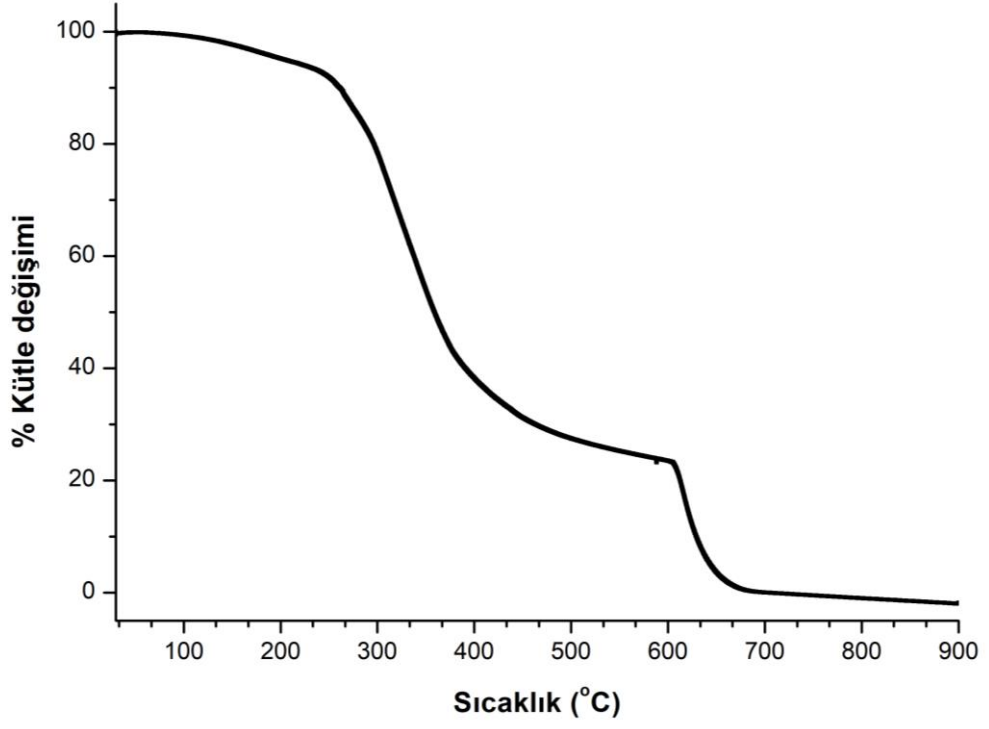
Şekil B.14 : Ekstrakte edilen keratin film 14'ün TGA termogramı



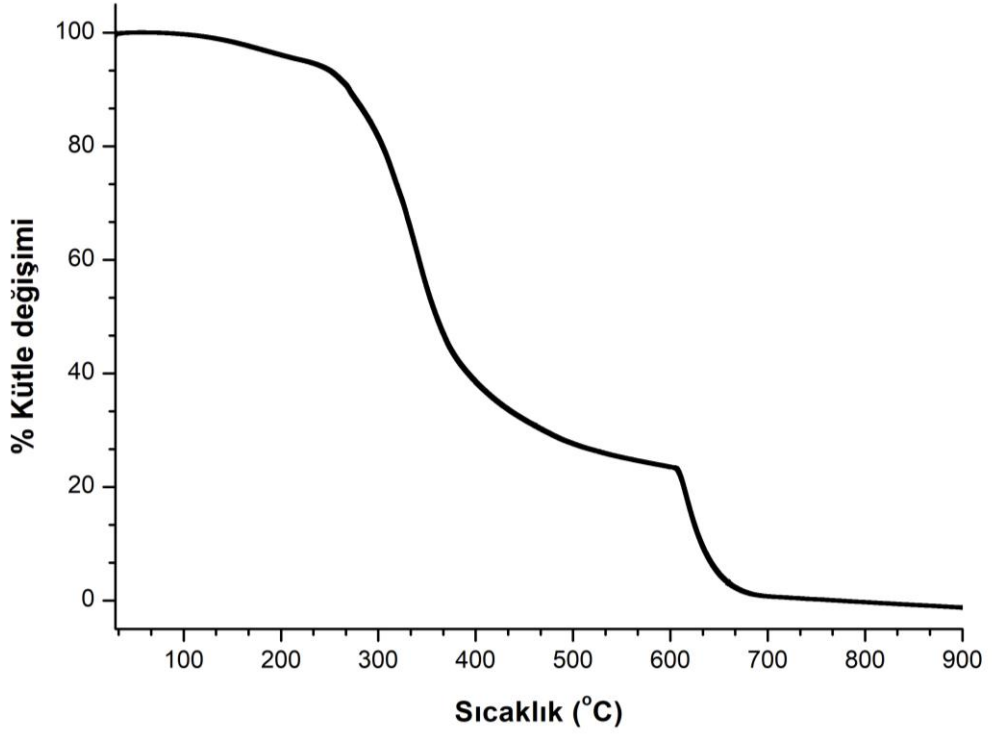
şekil B.15 : Ekstrakte edilen keratin film 15'in TGA termogramı



şekil B.16 : Ekstrakte edilen keratin film 16'nın TGA termogramı



şekil B.17 : Ekstrakte edilen keratin film 17'nin TGA termogramı



şekil B.18 : Ekstrakte edilen keratin film 18'in TGA termogramı



## EK C

**Çizelge C.1 :** Ekstrakte edilen keratin film 1'in UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,11	1,09	1,09
<b>1 kat seyreltme</b>	0,77	0,77	0,78

**Çizelge C.2 :** Ekstrakte edilen keratin film 2'nin UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,32	1,25	1,34
<b>1 kat seyreltme</b>	0,76	0,72	0,76

**Çizelge C.3 :** Ekstrakte edilen keratin film 3'ün UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,35	1,36	1,37
<b>1 kat seyreltme</b>	0,62	0,63	0,68

**Çizelge C.4 :** Ekstrakte edilen keratin film 4'ün UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,36	1,37	1,38
<b>1 kat seyreltme</b>	0,86	0,88	0,89

**Çizelge C.5 :** Ekstrakte edilen keratin film 5'in UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,18	1,15	1,13
<b>1 kat seyreltme</b>	0,67	0,67	0,67

**Çizelge C.6 :** Ekstrakte edilen keratin film 6'nın UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1	0,99	0,99
<b>1 kat seyreltme</b>	0,86	0,86	0,85

**Çizelge C.7 :** Ekstrakte edilen keratin film 7'nin UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,05	1,03	1,02
<b>1 kat seyreltme</b>	0,81	0,80	0,83

**Çizelge C.8 :** Ekstrakte edilen keratin film 8'in UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,06	1,06	1,07
<b>1 kat seyreltme</b>	0,84	0,85	0,84

**Çizelge C.9 :** Ekstrakte edilen keratin film 9'un UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,11	1,08	1,09
<b>1 kat seyreltme</b>	0,73	0,75	0,75

**Çizelge C.10 :** Ekstrakte edilen keratin film 10'un UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,21	1,20	1,19
<b>1 kat seyreltme</b>	0,86	0,86	0,87

**Çizelge C.11 :** Ekstrakte edilen keratin film 11'in UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,20	1,19	1,19
<b>1 kat seyreltme</b>	0,90	0,90	0,90

**Çizelge C.12 :** Ekstrakte edilen keratin film 12'nin UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,18	1,15	1,15
<b>1 kat seyreltme</b>	0,81	0,81	0,83

**Çizelge C.13 :** Ekstrakte edilen keratin film 13'ün UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,14	1,13	1,12
<b>1 kat seyreltme</b>	0,84	0,86	0,87

**Çizelge C.14 :** Ekstrakte edilen keratin film 14'ün UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,18	1,18	1,17
<b>1 kat seyreltme</b>	0,89	0,90	0,89

**Çizelge C.15 :** Ekstrakte edilen keratin film 15'in UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,19	1,19	1,19
<b>1 kat seyreltme</b>	0,87	0,89	0,89

**Çizelge C.16 :** Ekstrakte edilen keratin film 16'nın UV konsantrasyon ölçümü.

<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>			
<b>pH 6,5</b>	1,06	1,04	1,02
<b>1 kat seyreltme</b>	0,76	0,76	0,76

**Çizelge C.17 :** Ekstrakte edilen keratin film 17'nin UV konsantrasyon ölçümü.

	<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>		
<b>pH 6,5</b>	1,03	1,03	1,09
<b>1 kat seyreltme</b>	0,81	0,81	0,78

**Çizelge C.18 :** Ekstrakte edilen keratin film 18'in UV konsantrasyon ölçümü.

	<b>Keratin konsantrasyonu (mg/ml)</b>		
<b>pH 6,5</b>	1,08	1,06	1,08
<b>1 kat seyreltme</b>	0,78	0,77	0,78

**EK D****Çizelge D.1** : Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 30/70) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	<b>Süre (saat)</b>	<b>Test no</b>	<b>Formaldehit F(mg/kg)</b>	<b>Ortalama F(mg/kg)±SS</b>
<b>(Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif kaplama)  Keratin/PEO 30/70</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	65,574	66,734±1,652
		<b>2</b>	67,909	
	<b>6</b>	<b>1</b>	2605,500	2568,552±52,194
		<b>2</b>	2531,600	
	<b>12</b>	<b>1</b>	7190,400	7338,522±209,458
		<b>2</b>	7486,600	
	<b>18</b>	<b>1</b>	13131,300	13095,746±50,299
		<b>2</b>	13060,200	
	<b>24</b>	<b>1</b>	16492,500	16622,514±183,937
		<b>2</b>	16752,600	
	<b>48</b>	<b>1</b>	38471,500	38250,642±312,343
		<b>2</b>	38029,800	
	<b>72</b>	<b>1</b>	53042,300	53093,693±72,641
		<b>2</b>	53145,100	
	<b>96</b>	<b>1</b>	55428,600	55411,079±24,738
		<b>2</b>	55393,600	
	<b>120</b>	<b>1</b>	69816,600	69928,841±158,672
		<b>2</b>	70041,000	

**Çizelge D.2** : Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 50/50) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	<b>Süre (saat)</b>	<b>Test no</b>	<b>Formaldehit F(mg/kg)</b>	<b>Ortalama F(mg/kg)±SS</b>
<b>(Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif kaplama)  Keratin/PEO 50/50</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	127,005	124,052±4,177
		<b>2</b>	121,099	
	<b>6</b>	<b>1</b>	2710,414	2676,793±47,547
		<b>2</b>	2643,172	
	<b>12</b>	<b>1</b>	7445,443	7626,831±256,522
		<b>2</b>	7808,219	
	<b>18</b>	<b>1</b>	13689,100	13519,611±239,687
		<b>2</b>	13350,130	
	<b>24</b>	<b>1</b>	16835,440	16918,981±118,140
		<b>2</b>	17002,520	
	<b>48</b>	<b>1</b>	38071,690	38315,24±344,427
		<b>2</b>	38558,790	
	<b>72</b>	<b>1</b>	58469,260	58185,407±401,428
		<b>2</b>	57901,550	
	<b>96</b>	<b>1</b>	58595,990	58138,574±646,882
		<b>2</b>	57681,160	
	<b>120</b>	<b>1</b>	69800,570	69936,781±192,632
		<b>2</b>	70072,990	

**Çizelge D.3** : Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 70/30) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	Süre (saat)	Test no	Formaldehit F(mg/kg)	Ortalama F(mg/kg)±SS
<b>(Yün kumaş üzerine ağırlıkça %5 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif kaplama)  Keratin/PEO 70/30</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	65,744	68,028±3,230
		<b>2</b>	70,313	
	<b>6</b>	<b>1</b>	2334,630	2507,798±244,896
		<b>2</b>	2680,965	
	<b>12</b>	<b>1</b>	7358,739	7262,987±135,413
		<b>2</b>	7167,235	
	<b>18</b>	<b>1</b>	13681,590	13822,179±198,820
		<b>2</b>	13962,770	
	<b>24</b>	<b>1</b>	17524,340	17678,004±217,315
		<b>2</b>	17831,670	
	<b>48</b>	<b>1</b>	39661,900	39354,759±434,361
		<b>2</b>	39047,620	
	<b>72</b>	<b>1</b>	47493,400	47738,637±346,813
		<b>2</b>	47983,870	
	<b>96</b>	<b>1</b>	75436,050	75055,216±538,576
		<b>2</b>	74674,380	
	<b>120</b>	<b>1</b>	73071,320	72654,642±589,278
		<b>2</b>	72237,960	

**Çizelge D.4** : Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 30/70) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	Süre (saat)	Test no	Formaldehit F(mg/kg)	Ortalama F(mg/kg)±SS
<b>(Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif kaplama) Keratin/PEO 30/70</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	115,578	117,313±2,453
		<b>2</b>	119,048	
	<b>6</b>	<b>1</b>	2691,790	2717,466±36,311
		<b>2</b>	2743,142	
	<b>12</b>	<b>1</b>	6875,754	6782,947±131,248
		<b>2</b>	6690,141	
	<b>18</b>	<b>1</b>	13824,290	13834,188±13,998
		<b>2</b>	13844,090	
	<b>24</b>	<b>1</b>	17532,470	17325,435±292,788
		<b>2</b>	17118,400	
	<b>48</b>	<b>1</b>	39811,070	39256,345±784,495
		<b>2</b>	38701,620	
	<b>72</b>	<b>1</b>	46081,080	46422,311±482,572
		<b>2</b>	46763,540	
	<b>96</b>	<b>1</b>	64156,210	63883,463±385,718
		<b>2</b>	63610,720	
	<b>120</b>	<b>1</b>	69808,740	70159,846±496,534
		<b>2</b>	70510,950	

**Çizelge D.5** : Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 50/50) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	Süre (saat)	Test no	Formaldehit F(mg/kg)	Ortalama F(mg/kg)±SS
<b>(Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif kaplama) Keratin/PEO 50/50</b>	<b>0</b>	1	91,413	93,579±3,063
		2	95,745	
	<b>6</b>	1	2953,586	2893,797±84,555
		2	2834,008	
	<b>12</b>	1	6762,029	6705,983±79,261
		2	6649,937	
	<b>18</b>	1	12295,080	12436,849±200,489
		2	12578,620	
	<b>24</b>	1	19216,180	19166,036±70,917
		2	19115,890	
	<b>48</b>	1	46143,250	46568,893±601,949
		2	46994,540	
	<b>72</b>	1	57318,740	57296,784±31,052
		2	57274,830	
	<b>96</b>	1	58806,400	59097,525±411,707
		2	59388,650	
	<b>120</b>	1	78337,870	77936,061±568,251
		2	77534,250	
	<b>144</b>	1	93055,560	92540,85±727,904
		2	92026,140	
	<b>168</b>	1	95652,170	95713,411±86,602
		2	95774,650	
	<b>192</b>	1	96030,730	96165,875±191,124
		2	96301,020	
<b>216</b>	1	96250,000	96637,290±547,710	
	2	97024,580		
<b>240</b>	1	95663,270	96908,256±770,733	
	2	96753,250		
<b>264</b>	1	97014,930	97078,891±90,461	
	2	97142,860		



**Çizelge D.6** : Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 70/30) sahip nanolif kaplama numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	Süre (saat)	Test no	Formaldehit F(mg/kg)	Ortalama F(mg/kg)±SS
<b>(Yün kumaş üzerine ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif kaplama) Keratin/PEO 70/30</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	154,381	155,104±1,022
		<b>2</b>	155,827	
	<b>6</b>	<b>1</b>	2311,436	2482,618±242,088
		<b>2</b>	2653,800	
	<b>12</b>	<b>1</b>	5595,855	5593,98±2,651
		<b>2</b>	5592,105	
	<b>18</b>	<b>1</b>	12274,370	12277,535±4,478
		<b>2</b>	12280,700	
	<b>24</b>	<b>1</b>	20098,040	19999,88±138,819
		<b>2</b>	19901,720	
	<b>48</b>	<b>1</b>	42505,850	42229,939±390,204
		<b>2</b>	41954,020	
	<b>72</b>	<b>1</b>	56449,550	56831,133±539,636
		<b>2</b>	57212,710	
	<b>96</b>	<b>1</b>	62688,820	62808,585±169,371
		<b>2</b>	62928,350	
	<b>120</b>	<b>1</b>	73349,630	73050,478±423,069
		<b>2</b>	72751,320	

**Çizelge D.7 : Yün kumaş numuneye ait adsorpsiyon verileri.**

	Süre (saat)	Test no	Formaldehit F(mg/kg)	Ortalama F(mg/kg)±SS
Yün kumaş	0	1	81,081	81,330±35,204
		2	81,579	
	6	1	1660,735	1601,423±83,880
		2	1542,112	
	12	1	5973,451	6111,726±195,549
		2	6250,000	
	18	1	7555,556	7601,979±65,652
		2	7648,402	
	24	1	11740,890	10290,148±212,873
		2	11439,840	
	48	1	33333,330	33763,838±608,825
		2	34194,340	
	72	1	46191,050	45738,134±640,523
		2	45285,220	
	96	1	72135,420	72583,837±634,163
		2	73032,260	
	120	1	82383,420	82330,95±74,203
		2	82278,480	
	144	1	84682,440	84634,454±67,864
		2	84586,470	
	168	1	85250,000	85773,817±740,789
		2	86297,630	
	192	1	87391,300	87337,724±75,774
		2	87284,140	
216	1	87797,857	87777,78±64,547	
	2	87757,703		

**Çizelge D.8 :** Ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna (Keratin/PEO 50/50) sahip nanolif numuneye ait adsorpsiyon verileri.

	Süre (saat)	Test no	Formaldehit F(mg/kg)	Ortalama F(mg/kg)±SS
<b>(Ağırlıkça %7 toplam polimer konsantrasyonuna sahip nanolif yüzey) Keratin/PEO 50/50</b>	<b>0</b>	1	0,000	0±0
		2	0,000	
	<b>6</b>	1	4858,300	4617,932±339,931
		2	4377,565	
	<b>12</b>	1	10313,320	9756,658±787,233
		2	9200,000	
	<b>18</b>	1	14230,270	13803,448±603,620
		2	13376,620	
	<b>24</b>	1	19843,340	19539,679±429,444
		2	19236,020	
	<b>48</b>	1	28783,780	28375,521±577,371
		2	27967,260	
	<b>72</b>	1	56338,030	55769,569±803,923
		2	55201,110	
	<b>96</b>	1	70000,000	70061,392±86,821
		2	70122,780	
	<b>120</b>	1	77142,860	76880,543±370,968
		2	76618,230	
	<b>144</b>	1	98684,210	99072,926±549,727
		2	99461,640	
	<b>168</b>	1	100136,400	99998,865±194,541
		2	99861,300	
	<b>192</b>	1	101331,600	101070,092±369,769
		2	100808,600	
<b>216</b>	1	101413,900	102031,444±873,365	
	2	102649,000		
<b>240</b>	1	102356,000	102902,148±772,341	
	2	103448,300		

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 21.10.1987, Trabzon  
**E-posta** : dyggazioglu@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
- **Lisans (Yandal)** : 2011, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2014, Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

#### Görevler:

- **2012-... (Araştırma Görevlisi)**: Bursa Teknik Üniversitesi/ Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi/Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

#### Ödüller:

- TEV Yüksek Lisans Bursu (2011-2013)
- YÖK Yüksek Lisans Tez Dönemi Araştırma Bursu (Haziran-Eylül 2012)

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

#### Makaleler:

- Ruzgar, D. G., Kurtoglu, S. A., Bhullar S. K. (2018). A study on extraction and characterization of keratin films and nanofibers from waste wool fiber. *Journal of Natural Fibers*, DOI: 10.1080/15440478.2018.1500335.

#### Sözlü Sunumlar:

- Ruzgar, D. G., Kurtoglu, S. A. (2018). Nanofibrous keratin surfaces for air filtration. Uluslararası katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Eskişehir-Türkiye (Sözlü sunum).
- Ruzgar, D. G., Kurtoglu, S. A., Bhullar S. K. (2017). Extraction and characterization of biocompatible and biodegradable wool keratin based films. 3rd International Congress on Healthcare and Medical Textiles, İzmir-Turkey, (Sözlü Sunum).

- Ruzgar, D. G., Kurtoglu, S. A., Bhullar S. K. (2017). Electrospinning of wool keratin/poly(ethylene oxide) blend nanofibers for air filtration applications. 13th. Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANO TR-13), Antalya-Turkey (Sözlü Sunum).
- Ruzgar, D. G., Altun, S., Bhullar S. K. (2016). Extraction and Production of Keratin Based Nano Surfaces. 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANO TR-12), Gebze-Turkey, (Sözlü Sunum).
- Ruzgar, D. G., Altun, S., Bhullar S. K. (2016). Protein based polymeric nanofibrous membranes for improving indoor air quality. 6th International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications (e-COST), Krakow-Poland (Sözlü Sunum).

#### **Proje:**

- **Araştırmacı:** Ekstrakte edilmiş keratin esaslı yüzeylerin elektroçekim yöntemiyle elde edilmesi, karakterizasyonu ve gaz sorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (BAP projesi), Doktora Tez Projesi, (2017-Devam Ediyor) (ULUSAL).
- **Araştırmacı:** Keratin esaslı nano-yüzeylerin gaz sorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (BAP projesi), Araştırma Projesi, (2017-Devam Ediyor) (ULUSAL).

#### **DiĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:**

##### **Makaleler:**

- Bhullar, S. K., Ruzgar, D. G., Samandari, S. S., Sadighi, M., Ahadian S., Ramalingam M. (2018). Impact of nanophase hydroxyapatite-based biomaterials on tissue engineering. *Journal of Bionanoscience*, 12, 469–477, DOI: 10.1166/jbns.2018.1566.
- Ruzgar, D. G., Altun, S. (2016). Tekstil malzemeleri ile kapalı alan hava kalitesinin iyileştirilmesi. *Tekstil ve Mühendis*, 23 (104), 288-296, DOI: 0.7216/1300759920162310406.
- Anand, S. C., Govarthanam, K. K., Gazioglu, D. (2013). A study of the modelling and characterisation of compression garments for hypertrophic scarring after burns Part 1: modelling of compression garments. *Journal of the Textile Institute*, 104 (7), 661-667, DOI: 10.1080/00405000.2012.753697.
- Anand, S. C., Govarthanam, K. K., Gazioglu, D. (2012). A study of the modelling and characterisation of compression garments for hypertrophic scarring after burns Part 2: characterisation of compression garments. *Journal of the Textile Institute*, 104 (7), 668-674, DOI: 10.1080/00405000.2012.739336.

##### **Sözlü Sunumlar:**

- Ruzgar, D. G., Kurtoglu, S. A. (2017). Production and characterization of composite polypropylene yarns for NO<sub>2</sub> gas adsorption application. XIVth International Izmir Textile Apparel Symposium (IITAS 2017), İzmir-Turkey, (Poster bildiri).
- Bhullar, S. K., Ruzgar, D. G. (2017). Smart auxetic wound care scaffolds. 3rd. International Congress on Healthcare and Medical Textiles, İzmir-Turkey, (Sözlü Sunum).

- Bhullar, S. K., Ruzgar, D. G., Basyigit, Z. O. (2017). Development of silver nanoparticles-based bactericidal nonwoven composites. 13th. Nanoscience and Nanotechnology Conference, Antalya-Turkey, (Sözlü Sunum).
- Ruzgar, D. G., Kurtoglu, S. A., Kara, A., Alan, A. (2017). TiO<sub>2</sub> catalyzed photocatalytic degradation of air pollutants. 16th International The Recent Progress Symposium on Textile Technology and Chemistry, Bursa-Turkey, (Sözlü Sunum).
- Bhullar, S. K., Ruzgar, D. G. (2017). A comparative study for absorption capacity of smart auxetic versus conventional polyurethanes (PU) foam. 2. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumunda, Bursa-Turkey, (Sözlü Sunum).
- Gazioglu, D., Altun, S., Milnes, J., Geng, J. (2013). Improving indoor air quality with textile materials. International Conference on Environmental Science and Technology, Ürgüp-Türkiye, (Sözlü Sunum).

**Proje:**

- **Bursiyer:** 1001 Program kodlu, 214M377 nolu Tübitak Projesi, “Nanolifli ilaç taşıma sistemlerine sahip yenilikçi bir oksetik kan damarı stenti geliştirilmesi”, 01/05/2015-01/05/2017.