

CUCURBİTA PEPO VE *CUCUMİS SATİVUS* BİTKİLERİNDEN ELDE EDİLEN
SALGILARDAN POLİMER DESTEĞİ İLE ELEKTROSPİN TEKNİĞİ KULLANILARAK
NANOFİBERLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMA ALANLARININ
ARAŞTIRILMASI

Ümran ZEREN

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Ağustos - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Ümran ZEREN tarafından hazırlanan “*Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinden elde edilen salgılardan polimer desteği ile elektrospin tekniği kullanılarak nanofiberlerin elde edilmesi ve uygulama alanlarının araştırılması” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

12/08/2020

Prof. Dr.Şahmurat ARIK
Enstitü Müdürü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA
Anabilim Dalı Başkanı, Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Danışman, Kimya Anabilim Dalı

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN
Kimya Bölümü, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Bülent ZEYBEK
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %10 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Ümran ZEREN

***CUCURBITA PEPO* VE *CUCUMIS SATIVUS* BİTKİLERİNDEN ELDE EDİLEN
SALGILARDAN POLİMER DESTEĞİ İLE ELEKTROSPİN TEKNİĞİ
KULLANILARAK NANOFİBERLERİN ELDE EDİLMESİ VE UYGULAMA
ALANLARININ ARAŞTIRILMASI**

Ümran ZEREN

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2020

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

ÖZET

Son yıllarda fonksiyonu artırılmış elektrospin nanofiberleri oldukça fazla dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, elektrospinleme yoluyla sentezlenen nanofiberlerin karakterizasyonu ve ardından uygulamalarda kullanılabilirliklerinin araştırılmıştır. İlk olarak, *Cucurbita pepo* (Cp) ve *Cucumis sativus* (Cs) bitkileri kullanılarak müsilajları elde edilmiştir. Elde edilen müsilajlar, dolgu malzemesi olarak seçilmiş Polivinilalkol (PVA) polimeriyle çözelti haline getirilmiştir. Bitki müsilajı ve PVA içeren çözeltiler, elektrospin yöntemi ile uygun parametreler belirlenip nanofiber üretimi yapılmıştır. Sentezlenen nanofiberlerin SEM, FT-IR gibi teknikler kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Ardından PVA, PVA/Cp ve PVA/Cs nanofiberleri kendi içinde çapraz bağlamak amacıyla glüteraldehit (GA) kullanılmıştır. Çapraz bağlanmış nanofiberleri ile Cu (II) ağır metal giderim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve temkin izotermlerine göre değerlendirilmiştir. Langmuir izoterminin daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. Biyosorpsiyon kinetikleri, Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak açıklanmıştır. 25°C, 35°C, ve 45°C sıcaklıklarda 10-150 dakikalık deneylerle yapılmış uygun Cu (II) biyosorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyosorpsiyon, *Cucurbita pepo*, *Cucumis sativus*, Elektrospin, Metal Giderimi, Nanofiber.

**OBTAINING OF NANOFIBERS USING POLYMER SUPPORT AND
ELECTROSPINNING FROM MUCILAGES OBTAINED FROM CUCURBITA PEPO
AND CUCUMIS SATIVUS AND INVESTIGATION OF APPLICATION AREAS**

Ümran ZEREN

Chemistry, M.S. Thesis, 2020

Thesis Supervisor: Assoc. Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

SUMMARY

Electrospin nanofibers, whose function has been increased in recent years, have attracted a lot of attention. In this study, the characterization of nanofibers synthesized by electrospinning and their use in applications were investigated. First, mucilage was obtained using *Cucurbita pepo* (Cp) and *Cucumis sativus* plants (Cs). The resulting mucilage was solutionized with the Polyvinylalcohol (PVA) polymer selected as filling material. Suitable solutions were determined by electrospin method, solutions containing plant mucilage and PVA, and nanofiber was produced. Characterization of the synthesized nanofibers was made using techniques such as SEM, FT-IR. Then, gluteraldehyde (GA) was used to crosslink PVA, PVA/Cp and PVA/Cs naofibers. Cross-linked nanofibers Cu (II) heavy metal removal experiments were carried out. Experimental data obtained were evaluated according to Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and temkin isotherms. It is concluded that Langmuir isotherm is more compatible. Biosorption kinetics are described using Lagergren pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models. Suitable Cu (II) biosorption capacities have been achieved by experiments of 10-150 minutes at 25 °C, 35 °C, and 45 °C temperatures.

Keywords: Biosorption, *Cucurbita pepo*, *Cucumis sativus*, Electrospinning, Removal, Nanofiber.

TEŞEKKÜR

Lisans ve lisansüstü çalışmalarım boyunca her konuda gösterdiği büyük ilgi ve destek için, hem akademik olarak hem de hayata yaklaşımıyla örnek aldığım ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum, sevgili danışman hocam Doç. Dr. Orhan Murat Kalfa'ya çok teşekkür ederim,

Lisans ve lisansüstü çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan çok değerli hocam Doç. Dr. Bülent ZEYBEK'e, tezim ile ilgili çalışmalarım sırasında benden bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Muharrem AKÇAN'a ve Dumlupınar Üniversitesi Kimya Bölümünün değerli hocalarına teşekkür ederim.

“Biyokompozit esaslı yeni nesil nanofiberlerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması” başlıklı 2018-27 numaralı bilimsel araştırma projesi ile bu çalışmayı destekleyen, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimde görev yaptığım, Prof. Dr. Necmettin Erbakan Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi Okul Müdürü Mustafa ÖZÜNLÜ başta olmak üzere, Kimya Teknolojisi Alan öğretmenlerine, okul idaresi ve öğretmenlerine anlayış ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Dostluklarıyla her zaman yanımda olan Halil AKTAŞ ve Özlem BEŞLİOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım, tez sürecim ve sosyal hayatımda her konuda yanımda olan, değerli fikirlerini benden esirgemeyen çok değerli ablam, hocam Öğr. Gör. Dr. Merve DAĞCI TEKİN' e sonsuz teşekkür ederim.

Bilgisi ve önerileriyle yanımda olan elinden gelen her türlü yardımı benden esirgemeyen değerli laboratuvar arkadaşım Kübra TURAN'a, destek ve yardımlarıyla hep yanımda hissettiğim değerli hocam Erhan BAŞAR'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım ve sosyal hayatımda hep yanımda olan değerli arkadaşlarım Nagehan TÜRKER, Melis ALTUNDAL, Eda AĞAÇ'a ve kuzenlerim Musa LAFÇI, Seda BOZKURT ve Mehmet BOZKURT'a teşekkür ederim.

Her koşulda yanımda olan, bu günlere gelmemi sağlayan, en büyük destekçilerim, hayattaki en büyük şansım canım ailem, annem Kevser ZEREN'e, babam Ali ZEREN'e, ablam Reyhan LAFÇI'ya, eniştem Hasan LAFÇI ve mucizelerim Kevser Suden ve Minire Sultan'a gösterdikleri sonsuz sevgileri, sabır ve anlayışları için en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nanoteknoloji	3
2.2. Nanofiber	4
2.3. Elektrosin Tekniği	5
2.3.1. Elektrosin tekniği tarihsel gelişimi	5
2.3.2. Elektrosin işlemi	5
2.3.3. Elektrosin yntemini etkileyen faktrler	6
2.3.4. Elektrosin ile rretilen nanofiberlerin uygulamaları	10
2.4. Giderim Yntemleri	11
2.4.1. Kimyasal rrtkrtirme	12
2.4.2. İyon değişimi	12
2.4.3. Membran filtrasyonu	12
2.4.4. Adsorpsiyon	13
2.4.5. Biyosorpsiyon	13
2.5. Bakır (Cu)	23
2.6. <i>Cucurbita pepo</i>	24
2.7. <i>Cucumis sativus</i>	24
2.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	25
3. LİTERATÜR ÖZETİ	27
4. DENEYSEL KISIM	29
4.1. Cihazlar	29
4.1.1. Elektrosin cihazı	29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi	29
4.1.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)	29
4.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	29
4.1.5. pH metre	29
4.1.6. Etüv	29
4.1.7. Analitik terazi	29
4.1.8. Ultra saf su cihazı	30
4.1.9. Su banyosu	30
4.1.10. Liyafilizatör	30
4.2. Reaktifler, Çözeltiler, Polimer Çözeltileri ve Kimyasal Maddeler	30
4.2.1. Bakır stok çözeltisi, 1000 µg/mL	30
4.2.2. PVA çözeltileri	30
4.2.3. Gluteraldehit (GA)	30
4.3. Nanofiber Üretiminde Kullanılacak Olan Müsilajların Elde Edilmesi ve Çözeltilerin Hazırlanması	31
4.3.1. <i>Cucurbita pepo</i> ve <i>Cucumis sativus</i> bitkilerinden müsilaj elde edilmesi	31
4.3.2. %6 (m/V)'lık <i>Cucurbita pepo</i> /PVA ve <i>Cucumis sativus</i> /PVA çözeltileri	32
4.3.3. %12,5 (m/V)'luk <i>Cucurbita pepo</i> /PVA ve <i>Cucumis sativus</i> /PVA çözeltileri	32
4.3.4. %25 (m/V)'lik <i>Cucurbita pepo</i> /PVA ve <i>Cucumis sativus</i> /PVA çözeltileri	32
4.4. Nanofiberlerin Üretilmesi	32
4.5. Nanofiberlerin Çapraz Bağlanması	33
4.6. Batch Tekniği ile Genel Giderim Yöntemi ve Deneylerin Yapılışı	34
5. SONUÇLAR	35
5.1. Üretilen Nanofiberlerin Karakterizasyonu	35
5.1.1. <i>Cucurbita pepo</i> -PVA nanofiberlerinin SEM analizi	35
5.1.2. <i>Cucumis sativus</i> -PVA nanofiberlerinin SEM analizi	38
5.1.3. <i>Cucurbita pepo</i> -PVA ve <i>Cucumis sativus</i> -PVA nanofiberlerinin FT-IR spektrumları	41
5.1.4. Bakır için SEM-EDX analiz değerleri	42
5.2. Cu (II) İyonlarının Giderim Şartlarının Belirlenmesi	44
5.2.1. pH'nın biyosorpsiyon verimine etkisi	44
5.2.2. Nanofiber miktarının biyosorpsiyon verimine etkisi	45
5.2.3. Biyosorpsiyon kinetiği	46
5.2.4. Temas süresinin biyosorpsiyon verimine etkisi	55
5.2.5. Biyosorpsiyon kapasitesi ve izotermi	57
5.2.6. Biyosorpsiyon termodinamiği	67
5.2.7. Biyosorpsiyon Kapasitesi	70

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6. SONUÇ	72
KAYNAKLAR DİZİNİ	75
ÖZGEÇMİŞ	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektrospın düzeneği.....	6
2.2. Nanofiber uygulama alanları.....	11
2.3. <i>Cucurbita pepo</i>	24
5.1. PVA(%10)/Cp2 (%6) nanofiberlerin SEM görüntüleri.	35
5.2. PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberlerin SEM görüntüleri.	36
5.3. PVA(%10)/Cp2 (%25) nanofiberlerin SEM görüntüleri.	37
5.4. PVA(%10)/Cs2 (%6) nanofiberlerin SEM görüntüleri.	38
5.5. PVA(%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberlerin SEM görüntüleri.	39
5.6. PVA(%10)/Cs2 (%25) nanofiberlerin SEM görüntüleri.	40
5.7. a) <i>Cucurbita pepo</i> b) PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberi FT-IR spekturumları.	41
5.8. a) <i>Cucumis sativus</i> b) PVA(%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberi FT-IR spekturumları.	42
5.9. PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberinin ve Cu (II) ağır metal iyonlarının morfolojisi.	42
5.10. PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberinin EDX spekturumu.	43
5.11. PVA (%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberinin ve Cu (II) ağır metal iyonlarının morfolojisi.	43
5.12. PVA (%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberinin EDX spekturumu.	43
5.13. PVA nanofiberinin Cu (II) metali için pH'nın biyosorpsiyon verimine etkisi.	44
5.14. PVA nanofiber miktarının Cu (II) metali biyosorpsiyonu verimine etkisi.	45
5.15. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci- dereceden kinetik modeli grafiği.	46
5.16. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci-dereceden kinetik modeli grafiği.	47
5.17. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci-dereceden kinetik modeli grafiği.	47
5.18. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli grafiği.	49
5.19. PVA(%10)-Cp2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı- ikinci dereceden kinetik modeli grafiği.	49
5.20. PVA(%10)-Cs2(%12,5)-nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı- ikinci dereceden kinetik modeli grafiği.	50
5.21. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli grafiği.	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.22. PVA(%10)-Cp2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli grafiği.	52
5.23. PVA(%10)-Cs2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli grafiği.	52
5.24. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafiği.	54
5.25. PVA(%10)-Cp2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafiği.	54
5.26. PVA(%10)-Cs2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafiği.	55
5.27. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için temas süresi.	56
5.28. PVA(%10)-Cp2 (%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için temas süresi.	56
5.29. PVA(%10)-Cs2 (%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için temas süresi.	57
5.30. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.	58
5.31. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Langmuir izotermi.	58
5.32. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.	59
5.33. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.	60
5.34. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.	61
5.35. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.	61
5.36. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için D-R izotermi.	63
5.37. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu(II) iyonları biyosorpsiyonu için D-R izotermi.	63
5.38. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu(II) iyonları biyosorpsiyonu için D-R izotermi.	64

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.39. PVA(% 10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Tempkin izotermi. ..	65
5.40. PVA (% 10)-Cp2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Tempkin izotermi.	66
5.41. PVA (% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Tempkin izotermi.....	66
5.42. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnKd grafîği.....	68
5.43. PVA(% 10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnKd grafîği.....	68
5.44. PVA(% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnKd grafîği.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bakır elementi için belirlenmiş bazı standartlar.....	23
4.1. Nanofiber üretim parametreleri.	33
4.2. Bakır için faas da kullanılan ölçüm parametreleri.	34
5.1. Üretilen PVA/Cp2 nanofiberlerinin yarıçapları.	37
5.2. Üretilen PVA/Cs2 nanofiberlerinin yarıçapları.	40
5.3. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için Langergren-birinci-dereceden kinetik modelinden hesaplanan parametreler.	48
5.4. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinden hesaplanan parametreler.	50
5.5. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Elovich kinetik modelinden hesaplanan parametreler.	53
5.6. PVA (% 10), PVA (% 10)-Cp2(%2,5) ve PVA (% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için Langmuir izoterminden hesaplanan parametreler.	59
5.7. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Freundlich izoterminden hesaplanan parametreler	62
5.8. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için D-R izoterminden hesaplanan parametreler.	64
5.9. PVA (% 10), PVA (% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için Tempkin izoterminden hesaplanan parametreler.	67
5.10. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için termodinamik parametreler.	69
6.1. PVA (% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri üretiminde belirlenen optimum şartlar.	73
6.2. PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberlerinin Cu (II) iyonunun biyosorpsiyonunda belirlenen optimum şartlar.	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
b	Langmiur sabiti
Ce	Denge derişimi
N	Ölçüm sayısı
t	İstatistiksel parametre
Q _o	Adsorpsiyon kapasitesi
R	Geri kazanma verimi
min	Dakika
h	Saat
°C	Derece celcius
µL	Mikrolitre
µg	Mikrogram
V	Volt

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GA	Gluteraldehit
PVA	Polivinil alkol
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Son yıllarda, yeni nesil ileri teknoloji malzemelerinin ortaya çıkması, nanomalzemeleri çalışan grupların sayısını oldukça arttırmıştır. Nanomalzemeler kimya, elektronik, sensörler, biyoteknoloji, tıp vb. gibi birçok alanda yer almaktadır. Nanofiber ise, genellikle çapları 1µm'den daha küçük nanomalzemeler olarak tanımlanmaktadır. Nanofiberler, küçük çaplı, gözenekli, hafif ama dayanıklı bir yapısı olduğundan geniş uygulama alanlarına sahiptir. Nanofiberler, çizme yöntemi, kendiliğinden tutunma, beş farklı aşamada gerçekleşen faz ayırma yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), eriyik püskürtme, nano-kalıp, lazer buharlaştırma ve elektrospinning yöntemi gibi çeşitli yöntemlerle üretilir (Sharma vd., 2015). Elektrospin yöntemi, istenilen çaplarda fiberler sentezlemek için en basit ve en ekonomik yöntemdir. Ucuz güvenilir ve kontrol edilebilir bir yöntem olmakla birlikte birçok polimer malzemesi (çözücü ve çözünen) kullanılabilir. Elektrospin yöntemi ile elde edilen fiberlerin fiziksel özellikleri kontrol edilebilir ve farklı uygulama alanlarında kullanılabilir (Khadka vd., 2012).

Elektrospin yöntemi, güç kaynağı, yüksek gerilimli besleme ünitesi ve topraklanmış toplayıcı yüzeyden oluşur (Alghoraibi ve Alomari, 2018). Elektrospin yönteminde toplayıcı plaka ve iğne ucunda elektrotlar bağlıdır. Bu sayede uygulanan voltaj bu sayede iğne ucundan çıkan polimer çözeltisini toplayıcı plakada fiber haline getirir. Uygulanan voltaj, iğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe, akış hızı, çözeltinin viskozitesi, derişimi, polimerin çeşidi, ortamın sıcaklığı ve basıncı gibi parametreler üretilen fiberin kalitesini belirleyen faktörlerdir (Wasim vd., 2019).

Dünyada artan nüfus, hızlı tüketime itmektedir. Elbette beraberinde çevre kirliliği de getirmektedir. Bununla birlikte hızlı gelişen teknoloji, sanayileşmeyi de çevre kirliliğini de etkilemektedir. Su ve toprak kirliliği hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerin karşılaştığı en önemli sorunları temsil ettiğinden, çevredeki metaller insanlığa tehdit oluşturan çevresel kirleticilerdir. Genel olarak, farklı kaynaklardan kaynaklanan metal toksisitesi, ekolojik, beslenme ve çevresel açıdan önemi artan bir sorundur (Nagajyoti vd., 2010; Jaishankar vd., 2014). Gıdaların kimyasal ve ağır metaller gibi gerekli olmayan elementlerle kirlenmesi, insan ve hayvanların vücudu üzerinde çeşitli birçok hastalığa davetiye çıkarmaktadır (D'Souza ve Peretiatko, 2002). Metal zehirlenmesi sonucu, çocuklarda zihinsel yetersizlik, yetişkinlerde bunama, merkezi sinir sisteminde bozukluk, böbrek ve karaciğer hastalıkları, uykusuzluk, depresyon ve görme bozukluğu sayılabilir (Flora vd., 2008; Jan vd., 2011).

Atık su arıtımının temel amacı suda var olan kirliliğin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirmektir. Bunun için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin bazıları yüksek maliyetli bazıları ise uygulamada zorluklar içermektedir. Atık su arıtımında düşük maliyetli ve kullanım kolaylığı sağlayan yöntemlerin geliştirilmesi önemlidir. Pahalı yöntemlerin kullanılması yerine, biyolojik sistemlerin kullanılması ekonomik ve kolaydır. Bu sebeple daha araştırma konularına daha çok önem verilmiştir. Toksik metal iyonlarının giderilmesinde bakteri, mantar ve alglerin biyokütelleri kullanıldığı gibi hücre duvarının fonksiyonel grupları ile lipidler, proteinler ve polisakkaritlerde kullanılmaktadır (Kumar vd., 2008:202-203).

Son yıllarda çevresel tarım atıklarının, badem kabuğu, fındık kabuğu, ağaç kabukları, ceviz kabuğu, portakal kabuğu, mısır koçanı gibi kolay bulunan ve yapılarında hidroksil, karbonil, karboksil gibi metal tutucu uçları olan alternatif biyoküteller üzerine çalışılmaktadır (Aygün vd., 2003: 189-190).

Bu çalışmada ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinden sentezlenen nanofiberler biyokütle olarak kullanılmıştır. Kesikli sistemden elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak kinetik ve izoterm verileri belirlenmiştir. Ayrıca *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinden sentezlenen nanofiberlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, maddeyi atom veya molekül boyutunda yaptığı değişikliklerle yeni kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikler kazandırmayı hedefleyen ve hızla gelişen bir bilim dalıdır. Nano boyuttaki maddeler, bilinen özelliklerinden farklı olarak yeni ve değişik fonksiyonel özellikler gösterdiklerinden dolayı farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Nanoteknoloji, biyoloji, optik, tıp ve eczacılık, gıda, elektronik, kimya, tekstil, kozmetik, uzay ve uçak sanayisi gibi birçok alanda nanokapsüller, nanotüpler, nanorobotlar ve nanofiberler gibi malzemelerin sentezlenmesine yol açmıştır (Zeytuncu, 2014).

Nanomalzemeler üzerine yapılan çalışmalar yeni değildir. İnsanlık tarihi boyunca nanoteknolojinin gelişimi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu süreç ilk olarak, ‘nanometre’ kavramını açıklamakla başlamıştır. 1925 yılında Nobel Kimya ödülünü alan Richard Adolf Zsigmondy, keşfettiği mikroskop ile ilk defa çok küçük parçacıkların boyutunu ölçmüş ve ‘nanometre’ kavramı önerilmiştir. 1959 yılında ise modern nanoteknolojinin öncüsü kabul edilen Richard Feynman ‘Aşağıda Daha Çok Yer Var’ başlıklı konferansı vermiştir. Feynman bu konferansta, atom ve moleküllerin incelenebilir olduğunu öne sürmüş ancak bunu yapabilmek için yeni teknolojik gelişmelere ve yeni cihazlara bağlı olduğunu belirtmiştir (El-Sammy, 2008). Feynman’dan sonra 1974 yılında Japon bilimci Norio Taniguchi hazırladığı makalede ‘nanoteknoloji’ tanımını ilk kullanan kişi olmuştur. Taniguchi, nanoteknolojiyi ‘malzemelerin atom-atom ya da molekül-molekül olarak incelenmesi’ olarak tanımlamıştır (Keiper, 2003; Hulla, Sahu ve Hayes, 2015). Nanoteknolojinin önemli isimlerinden Eric Drexler, 1980’lerde cihazların nano boyutta üretilebilmesi konusunda farklı çalışmalar yapmıştır. Drexler’in 1986 yılında “Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve hesaplama” ve “Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri” isimli nanoteknoloji bilimini ileri taşıyacak iki kitabı yayınlamıştır (Keiper, 2003; Hulla, Sahu ve Hayes, 2015).

Nanoteknolojinin gelişim sürecine bakıldığında, yeni cihazların keşfedilmesiyle önemli ilerlemeler olduğu saptanmıştır. Örneğin, 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobu (scanning tunneling microscope)’nun, bulunması, maddelerin atomik seviyede görüntülenip incelenmesi ve işlenmesine olanak sağlamıştır (Kulinowski, 2004). 1986’da G. Binnig, C. F. Quate ve C. Gerber tarafından atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope)’nun geliştirilmesiyle bu süreç devam etmiştir (Köseoğlu, 2014). 1991 yılında ise karbon nanotüpleri sentezlemeyi başaran Sumio Iijima’da nanoteknolojiye önemli katkılar sağlamayı başarmıştır.

Nanotüpler, iletken, hafif, dayanıklı ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ile ön plana çıkmaktadır. Bu özellikler nanotüplere çeşitli uygulama alanlarında kullanım imkanı kazandırmıştır (Hall, 2013).

2000’li yıllarda ise nanoteknolojinin önemi anlaşılmış ve gelişimi hız kazanmıştır. Ülkeler bu gelişim için çeşitli atılımlar yapmaya başlamıştır. Bunlardan ilki 20 Ocak 2000 tarihinde Amerika Birleşik Devlet’lerinde Ulusal Nanoteknoloji Girişimi’nin (National Nanotechnology Initiative (NNI)) kurulmasıdır. Bu atılım birçok ülkeye örnek olmuş ve aynı zamanda farklı disiplinlerden araştırmacıların ilgisi nanoteknolojiye yönelmeye başlamıştır. Günümüzde ise nanoteknoloji popülerliğini sürdürmekte ve çeşitli endüstriyel sektörlerde kullanılmaktadır.

2.2. Nanofiber

Nanoteknoloji, nano yapıdaki malzemelerin eşsiz özellikler gösterdiğini kanıtlamıştır. Nanofiberler, gözenekli, hafif ama dayanıklı yapısı, küçük çapları, yüksek yüzey/kütle oranları gibi önemli fizikokimyasal özelliklere sahiptir (Frenot ve Chronakis, 2003). Bunların yanında yüzey işlevselliğinde esneklik ve malzemenin diğer formlarıyla karşılaştırıldığında, nanofiberlerin üstün mekanik performansı vardır. Nanofiberlerin sahip olduğu bu özellikler, onlara çok geniş bir uygulama alanı sunmaktadır. 100 nm ya da daha küçük çaptaki fiberler nanofiber olarak adlandırılmaktayken, bazı kaynaklarca 1 mikrometre altında boyuta sahip olan maddeler için de aynı tanıımı kullanmaktadır (Huang vd., 2003).

Nanofiberler çeşitli yöntemlerle üretilebilir. Bunlar; çizme yöntemi, kendiliğinden tutunma, beş farklı aşamada gerçekleşen faz ayırma yöntemi, kimyasal buhar biriktirme yöntemi(CVD), eriyik püskürtme, nano-kalıp, lazer buharlaştırma ve elektrospingibi yöntemler ile üretilebilmektedir (Ramakrishna vd., 2005). Polimerik nanofiberlerin elde edilmesinde kullanılan en etkili ve en ekonomik yöntem elektrospin yöntemidir (Huang vd., 2003; Bhardwaj vd., 2010). Elektrospin yöntemi, ucuz güvenilir ve kontrol edilebilir bir yöntemdir. Birçok polimer malzemesi (çözücü ve çözünen) kullanılabilir. Bu yöntem ile elde edilecek fiberlerin fiziksel özellikleri kontrol edilebilir ve farklı uygulama alanlarında kullanılabilir (Khadka vd., 2012). Elektrospin yönteminde, bir iğne ucuna ve toplayıcı plakaya elektrotlar bağlıdır. Uygulanan voltaj ile iğne ucundan çıkan polimer çözeltisi, çözücünün iki elektrot arasında buharlaşmasıyla karşı toplayıcı plakada fiber hale gelir. Çok çeşitli parametrelerle uygulama alanına göre farklı nanofiberler elde edilebilir (Kalaoglu vd., 2015).

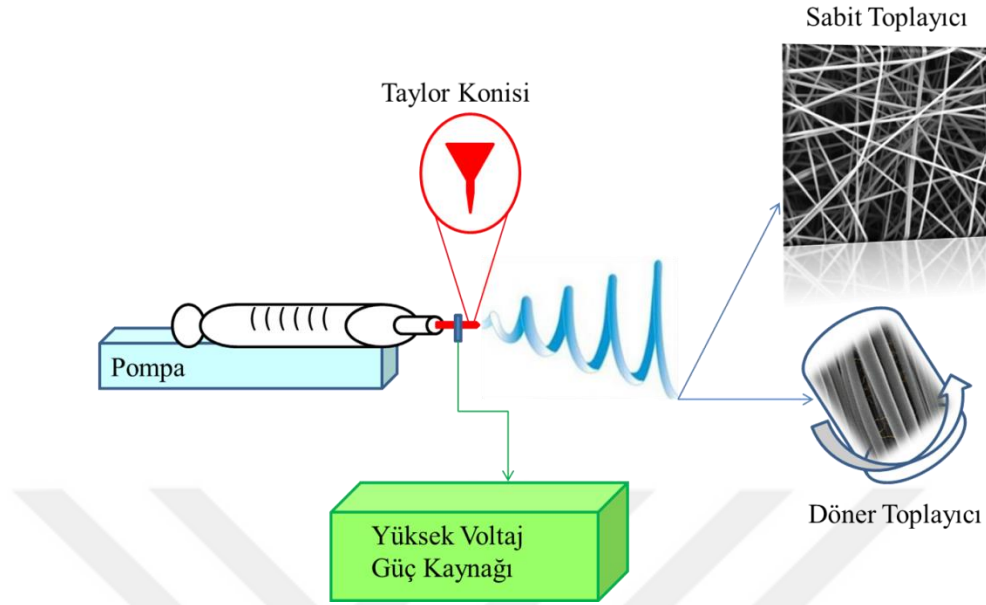
2.3. Elektrospın Tekniği

2.3.1. Elektrospın tekniği tarihsel gelişimi

Elektrospın, polimer çözeltileri gibi çeşitli malzemelerden mikrofiber veya nanofiber elde edilmesi için kullanılan basit ve çok yönlü bir yöntemdir (Park vd., 2007). Hem çap küçüklüğü hem de yüksek dayanıklılık derecesine sahip fiber elde edildiği için popüler bir yöntemdir. İlk denemeler, 1628'de, İngiliz fizikçi William Gilbert tarafından küçük bir su damlasının elektrik alanda, konik bir şekil almasını gözlemledikten sonra başlamıştır (Gilbert, vd., 1956). Gilbert ve diğer bilim insanları J. F. Cooly'ye ilk patentin verildiği 1900 lü yıllara kadar birçok deneme yapmaya devam ettiler (Cooly, 1900). 1914 yılında John Zeleny metal kılcal damarların sonunda sıvı damlacıklarının davranışı üzerine çalışmalar yapmış ve bu çalışmalarda elektrostatik kuvvetler altındaki akışkanların davranışını matematiksel olarak modelleme girişiminde bulunmuştur (Zeleny, 1914). Elektrospın, 1934 yılında Antonin Formhals tarafından icat edilmiştir. Formhals, 100 nm den onlarca mikrometreye kadar çeşitli büyüklüklerde lif üretebilen ilk elektrospinning aparatının yapım patentini almıştır. Bu buluş nanofiberlerden oluşturulan tekstil ipliğini ticarileştirmek açısından önemli rol oynamıştır. Taylor, 1964-1969 yılları arasında, sıvı damlacıklarının bir elektrik alanın etkisi altında oluşturduğu koninin şeklini matematiksel olarak modellemesini tespit etmiştir (Taylor, 1696). Bu damlacık “Taylor konisi ” olarak adlandırılmaktadır (Melcher ve Taylor, 1696). Bilim dünyasında, elektrospın çalışmaları her geçen yıl artarak devam etmiştir. 2004 yılına geldiğinde Çek Cumhuriyeti, endüstriyel elektrospın teknolojisini geliştirmek için iğnesiz bir elektrospın cihazı geliştirmiştir (Chaloupek, vd., 2009). Scifinder literatür istatistiklerine göre, Temmuz 2017'den itibaren, “elektrospın” kelimesini içeren patentler de dahil olmak üzere 35000 makale ve 349 rapor yayımlandığı tahmin edilmektedir. Elektrospın teknolojisinin tarihsel gelişimine bakıldığında bilim dünyasında giderek artan popüleriteye sahip olduğu söylenebilir.

2.3.2. Elektrospın işlemi

Elektrospın işlemi, biyolojik olarak bozunabilir polimerlerden nanofiberlerin kolayca sentezlenmesi için basit bir tekniktir. Elektrospın cihazı, yüksek voltajlı bir güç kaynağı, bir şırınga ve şırınga pompası ve metal toplayıcıdan oluşmuştur (Rutledge ve Fridrikh, 2007).



Şekil 2.1. Elektrosin düzeneği.

Elektrosin cihazı, topraklanmış metal toplayıcı ve iğne arasına yüksek elektrik potansiyeli uygulanır. Başlangıçta, yüzey gerilimi nedeniyle polimer çözeltili iğnenin ucunda kalır. Ancak elektriksel potansiyel arttıķa, iğne ucunda taylor konisi olarak bilinen konik bir Şekil meydana gelir. Taylor konisinin ucundan polimer çözeltili çıkar ve hızlı bir Şekilde metal toplayıcıya gider. Polimer çözeltili toplayıcıya ulaşmadan önce elektriksel kuvvetle bükülmeye uğrar ve rastgele Őekillendirilmiş nanofiberler toplayıcıya ulaşmış olur (Rutledge ve Fridrikh, 2007). Üretilen fiberler, boyutları farklı olan sabit metal toplayıcıda toplanabildiği gibi daha düzenli, hizalanmış nanofiberler döner toplayıcı kullanılarak da üretilebilir. Nnanofiberlerin çapını ve yapısını hassas bir Şekilde ayarlamak için farklı parametreler kullanılmaktadır (Rames Kumar P. vd. 2012).

2.3.3. Elektrosin yöntemini etkileyen faktörler

Elektrosin cihazının işlem parametrelerini ayarlamak üretilen nanofiberin stabilizasyonu için önemlidir. Bu nedenle elektrosin cihazı için uygun görülmüş parametreler 3 başlık altında toplanmıştır.

1. İşlem parametreleri
2. Çözeltili parametreleri
3. Deney ortamının parametreleri

Çözelti özellikleri, çözeltinin viskozite ve çözünürlük gibi kimyasal özellikleridir. İşlem parametreleri ise fiber morfolojisini etkileyen çevresel faktörlerdir. Toplayıcının tipi, uygulanan gerilim vb. etkenler fiziksel ve mekanik etkenler arasında yer almaktadır (Jian vd. 2008).

İşlem parametreleri

Uygulanan voltajın etkisi: Uygun fiberler elde etmek için voltaj seviyesi, şırınga iğnesindeki polimer çözeltisinin yüzey gerilimini kırmak ve kaliteli fiber oluşturmak amacıyla önemlidir. Voltaj seviyesi, ortaya çıkan polimer jetinin hızını ve iğne ucu ile toplayıcı arasındaki elektrik alanını belirler. Elektrik alanın dengeye getirmek için gereken gerilim, kritik gerilim olarak bilinir. Bu noktada damlanın konik şekline Taylor konisi denir (Taylor, G. 1969). Uygulanan voltaj, çözeltinin gerektirdiği voltajdan daha düşükse, polimer jeti hızlanamaz ve fiberlerin toplayıcıya ulaşmama riski vardır. Diğer bir yandan uygulanan voltaj yüksekse, iğne ucundan çıkan polimer jetinin daha hızlı olmasına sebep olur. Polimer jetinin hızlı olması ise daha küçük ve daha az kararlı Taylor konisine ve oluşan fiberlerde boncukların oluşmasına neden olur (Deitzel vd. 2001). Bu sonuçlara bakıldığında, voltajın fiber kalitesini etkilediğini, ancak düzgün fiberler elde edilmesinin tek belirleyicisi voltaj değildir. İğne ucu arasındaki mesafe, polimer çözeltisinin derişimi gibi parametrelerin uyum içinde olması gereklidir (Yördem vd., 2008).

İğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafenin ve iğne çapının etkisi: Toplayıcı ile iğne ucundaki mesafenin fiber çapını ve morfolojisini etkileyebileceği kanıtlanmıştır (Ki vd., 2005). İğne ucu ve toplayıcı arasındaki mesafe kısa ise, iğne ucundan çıkacak polimer jeti katılaşmaya fırsat bulamaz ve bu durumda fiber oluşumu gözlenmez. Eğer mesafe çok uzun olursa, oluşan fiberlerde boncuklu yapı gözlemlenir. Yuan ve arkadaşları iğne ucu mesafesinin çok uzun olmamakla birlikte uzun mesafelerde daha ince fiberler elde edildiğini tespit etmişlerdir (Yuan vd. 2004). Nanofiberlerin istenen çap ve şekilde olması için toplayıcı ve iğne ucu arasındaki mesafenin optimum seviyede olması gerekmektedir.

İğne çapının küçük olması, oluşacak fiberlerin çapının küçük olmasına yol açar. Ayrıca elde edilen fiberlerde boncuk oluşumunu azaltır (Haider vd., 2015).

Akış hızının etkisi: Elde edilecek fiberin kalitesi için akış hızı tek başına yeterli değildir ancak önemli bir faktördür. Akış hızı çok düşük olursa, çözelti iğne ucunda katılaşabilir ya da yüzeyde yeterli miktarda çözelti bulunmamasından dolayı Taylor konisi oluşmayabilir. Akış hızını kritik değerin üzerine çıkarmak ise fiberlerde çap büyüklüğüne sebep olur. Aynı zamanda akış hızını arttırmak, iğne ucundan çıkan polimer çözeltisinin toplayıcı arasındaki

mesafede tam kurumamasından dolayı fiberlerde boncuk oluşumuna sebep olur (Megelski vd., 2002). Akış hızının sık sık artması ya da azalması çözeltinin jet oluşumunu etkileyeceğinden dengede tutulması önemli bir faktördür (Megelski vd., 2002).

Toplayıcı tipinin etkisi: Elektrospin cihazının önemli bir kısmı toplayıcı tipidir. Döner silindir, döner plaka, düz bir levha, çeşitli geometrik şekillerde teller gibi toplayıcılar kullanılmaktadır (Fong vd., 2002). Toplayıcının tipi nanofiberin nasıl toplanacağını belirlemektedir. Ayrıca en önemlisi kullanılacak toplayıcıların iletken olmasıdır. İletken kumaş, iletken kağıt ya da çoğunlukla alüminyum folyo kaplanarak toplayıcıya iletkenlik özelliği kazandırılmaktadır (Sundaray vd., 2004). Hareketli toplayıcıların dönme hızı da nanofiberin yapısını etkilemektedir.

Çözelti parametreleri

Polimer derişiminin etkisi: Polimer çözeltisinin derişimi fiber oluşumu için oldukça önemlidir. Fiber oluşumu için polimer derişiminin dört önemli noktası vardır. Bunlar:

Polimer derişimi çok düşük olduğunda, çözelti viskozitesinin oldukça düşük olması ve yüzey geriliminin yüksek olmasından dolayı fiberler nano boyutta değil mikro boyutunda oluşacaktır (Deitzel vd., 2001).

Polimer derişimi yeteri kadar arttırılmadığında oluşacak fiberlerde boncuk oluşumu gözlenir (Eda vd., 2007; Lee vd., 2003).

Polimer derişimi uygun olduğunda, viskozitede de nanofiber oluşumu için uygun olacağından düzgün nanofiberler elde edilir (Eda vd., 2007; Lee vd., 2003).

Polimer derişimi çok yüksek olduğunda, viskozite oldukça yüksek olduğundan fiberlerde boncuk oluşumu gözlenir (Yang vd., 2004).

Çözelti derişimi arttıkça genelde fiberlerin çapları artmıştır. Bu bilgilere dayanarak polimer derişimiyle çözeltinin viskozitesinin de ayarlanabileceği sonucuna ulaşabiliriz.

Çözelti iletkenliğinin etkisi: Çözeltinin iletkenliği tam olarak polimer tipi, tuz ve çözücü cinsi ile belirlenir. Doğal polimerler genellikle polielektrolit yapıdadırlar. Burada ki iyonlar elektrik alanının altında daha yüksek gerilime maruz kalır. Bu da zayıf fiber oluşumuna neden olur (Zong vd. 2002). Bunun dışında çözeltinin elektriksel iletkenliğini, KH_2PO_4 ve NaCl gibi iyonik tuzlar çözeltinin içerisine eklenerek ayarlanabilir. İyonik tuzlar ile çözelti iletkenliği arttırıp, daha küçük çaplı nanofiberler oluşturulabilir (Huang vd., 2006).

Polimer molekül ağırlığının etkisi: Polimerin molekül ağırlığı, viskozitesi, yüzey gerilimi, iletkenlik gibi fiberlerin morfolojisi için oldukça önemlidir. Polimer malzeme aynı olsa bile molekül ağırlık değiştiğinde elde edilecek fiberin yapısında değiştiği görülmektedir. Çözelti derişimi sabit tutulduğunda, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerden daha büyük çaplı fiberler oluşurken, düşük ağırlığa sahip polimerlerden ise küçük çaplı fiberler oluşur (Kulkarni vd. 2010; Koshi vd. 2004).

Çözücü uçuculuğunun etkisi: Boncuksuz ve pürüzsüz nanofiber üretmek için çözücünün seçimi oldukça önemlidir. Çözücü seçiminde iki önemli faktör vardır; bunlardan birincisi, seçilen polimerin çözücü içerisinde tam çözünebiliyor olmasıdır. Önemli diğer faktör ise çözücünün kaynama noktasıdır. Kaynama noktası, çözücünün uçuculuğu hakkında bilgi verir. Kaynama noktasının düşük olması işlemi durdurabilecek hızlı buharlaşması sebebiyle şırınga ucunda kuruma meydana gelebilir. Kaynama noktası yükseldiğinde ise çözücünün buharlaşması uzun süreceğinden, nanofiber oluşumu sırasında toplayıcı üzerinde birikerek boncuk yapıların oluşmasına sebep olur. Bu sebepler fiberin kalitesini etkileyeceği için polimerin çözeltide iyi çözünmesi ve kaynama noktasının orta seviyede olması önemlidir (Haider vd., 2015).

Viskozitenin etkisi: Çözelti viskozitesi, üretilen nanofiberlerin boyutsal özelliklerini değiştirmek için kullanılacak en önemli parametredir. Viskozite düşük olduğunda, çözücü moleküllerinin yüzey gerilimi etkisiyle pıhtılaştığı görülür. Bu pıhtılaşma fiberler de boncuk oluşumu ile sonuçlanır (Zhang vd., 2010). Boncuk oluşumu ise fiberler dayanıklılığını azalttığı için istenmeyen durumdur. Polimer çözeltilerinin viskozitesi, çözücü içinde ki polimer derişiminin değiştirilmesiyle değişir. Genellikle polimer çözeltilerinin %6'nın üzerinde olduğu çözeltilerde uygun viskozite yakalanabildiği düşünülmekte ve bu çözeltilerden daha kaliteli fiberlerle sonuçlandırıldığı görülmüştür (Rames Kumar P. vd., 2012). Sonuç olarak çözeltilerin uygun viskoziteye sahip olması, sürekli ve düzgün çaplı fiberlerin elde edilmesi açısından önemlidir.

Yüzey geriliminin etkisi: Elektrospin de bir diğer önemli etken yüzey gerilimidir. 2004'te Yang ve Mang'ın yaptığı farklı yüzey alanına sahip çözücülerin fiber oluşumu üzerinde ki etkisini araştırmışlardır (Yang vd., 2004). Çözeltinin derişimi sabit kaldığında yüzey gerilimi azaltılarak fiberlerin boncuklu yapısı giderilerek daha düzgün, pürüzsüz fiberler elde edilebilir.

Çözücünün dielektrik etkisi: Dielektrik sabiti, polimere ve çözücünün tipine bağlı olarak değişir. Dielektrik sabiti yüksek olursa, birim başına daha fazla elektrik toplanmasını sağlar. Dielektrik sabitini arttırmak için, katkı maddeleri ya da farklı çözücüler kullanılabilir. Böylece daha kaliteli nanofiberleri elde edilebilir (Kulkarni vd., 2010). Ancak elbette istenilen

oranlarda nanofiber elde etmek için, dielektrik sabiti tek başına yeterli değildir. Fiber oluşumunu etkileyen tüm parametrelerin birbirleri arasında uyum olması gerektiği düşünülmektedir.

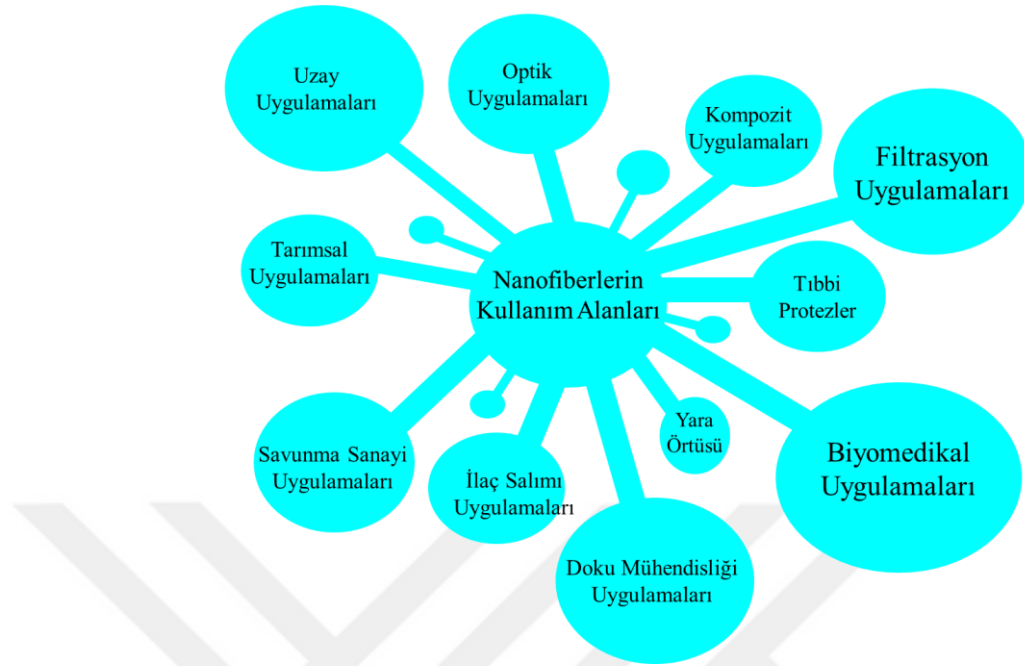
Deney ortamının parametreleri

Sıcaklığın etkisi: Sıcaklık ve nem, çözücünün polimer çözelti içerisindeki buharlaşma süresini etkiler. Ortam sıcaklığının artmasıyla çözücünün buharlaşma süresini etkilediği görülmüştür. Vrieze ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada artan sıcaklığın çözeltinin viskozitesini düşürdüğü ve bununla birlikte daha ince lifler üretildiği sonucuna ulaşılmıştır (Vrieze vd., 2004). Wang ve arkadaşları ise yüksek sıcaklıklarda çalışılacaksa, taylor konisinin oluşumunda sorun yaşamamak için daha büyük bir voltajın olması gerektiğini gözlemlemişlerdir (Wang vd., 2010).

Bağıl nemin etkisi: Ortamdaki nemi, polimer jetini etkileyebilir. İşlem çok nemli bir ortamda gerçekleştiğinde, nem fiber yüzeyinde yoğunlaşabilir (Ramakrishna vd., 2005). Ortamda bulunan nemin artması, sulu çözeltiler için katılma süresinin artması hem de oluşacak nanofiberlerde büyük çaplara neden olduğundan istemeyen durumdur. Nem arttıkça lif yüzeyinde oluşan gözeneklerde artacaktır (Bhardwaj vd., 2010). Nemsiz bir ortam da deney yapılacak ise çözücünün buharlaşma hızının yüksek olması gerekmektedir (Ramakrishna vd., 2005).

2.3.4. Elektrospın ile üretilen nanofiberlerin uygulamaları

Elektrospın yöntemi, çeşitli polimerlerden malzeme üretimini sağlar. Bu yöntemle üretilen nanofiberlerin kullanım alanı geniştir. Fiberlerdeki yüzey alanı genişliği, hafifliği, fiziksel özelliklerin kontrol edilebilirliği elektrospın yöntemine avantaj sağlamaktadır. Şekil 2.2’de Elektrospın yöntemi ile elde edilen nanofiberlerin kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 2.2. Nanofiber uygulama alanları (Kalaoglu vd., 2015).

Su dünya ekonomisinin en önemli rolüne sahiptir. Dünya yüzeyinin çoğunluğunu yaklaşık %71'i su ile kaplıdır, ancak su kaynaklarının sadece %3'ünü tatlı su oluşturur. İnsanların tüketimi için uygun tatlı suların %70'i tarıma gitmektedir (Baroni vd., 2007). Dünya'nın her yerinde eşit oranlarda bulunmayan su, birçok yerde kıtlığa sebep olmakta yani sosyal ve ekonomik yönden etkilemektedir. Sanayileşme, göllerin ve nehirlerin fazla miktarda toksik maddeye maruz kalmasının en büyük sebebidir. Ağır metaller ise diğer toksik maddeler ile karşılaştırıldığında en yüksek etkiye sahiptir ve giderek daha tehlikeli bir hal almaktadır (Vieira vd., 2000). Birçok endüstri doğrudan ya da dolaylı olarak atıklarını su kaynaklarına boşaltmaktadır. Krom (Cr), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn), bakır (Cu), arsenik (As), kurşun (Pb), kobalt (Co), kadmiyum (Cd), cıva (Hg) gibi ağır metaller, biyolojik olarak parçalanabilir olmadığı için, canlı organizmalarda birikebilir. ppb boyutlarda olsa mevcut olsa bile sağlığı olumsuz yönde etkileyerek çeşitli hastalıklara sebep olabilir (Monachese vd., 2012). Bu nedenle ağır metallerin giderimi için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

2.4. Giderim Yöntemleri

Krom (Cr), nikel (Ni), kurşun (Pb), çinko (Zn), bakır (Cu), arsenik (As), kobalt (Co), kadmiyum (Cd), cıva (Hg) gibi ağır metaller, tatlı su rezervlerini etkileyen başlıca kirleticilerdir. Son yıllarda atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan yöntemler; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değişimi,

adsorpsiyon/biyosorpsiyon gibi yöntemler kullanılmaktadır (Joshi, 2017; Lakherwal, 2014; Fu ve Wang, 2011).

2.4.1. Kimyasal çöktürme

Anorganik atıklardan ağır metal giderimi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Kimyasal reaktiflerin eklenmesi ve kolayca ayrılabilen sülfürlerin, karbonatların, fosfatların yani çözünmeyen katıların sudan ayrılması işlemine dayanır.

2.4.2. İyon değişimi

Bu işlemde atık sulardaki metaller ile yer değiştirecek katyon görevini tarım atıkları gibi doğal maddeler üstlenir. Ancak bu yöntemin bazı metallerin gideriminde yüksek verim alınamaması dezavantajı görülür.

2.4.3. Membran filtrasyonu

Bu işlemde amaç yarı geçirgen bir membran ile sıvıda var olan sadece ağır metal iyonlarını değil, asılı katı ve organik bileşenleri ayırmaktır. Membran filtrasyonu tek aşamalı değildir. Ultrafiltrasyon (UF), mikrofiltrasyon (MF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz şeklinde membran filtrasyonu sınıflandırabiliriz.

Ultrafiltrasyon (UF), ağır metallerin uzaklaştırılması için, gözenek çapı 5-20 nm arasında olan düşük basınçla çalışan bir membran yöntemidir. Bu yöntemde ise kirlenme ve derişimde polerizasyon dezavantajdır. Çünkü membrandan geçiş hızının büyük oranda düşmesine sebep olur.

Mikrofiltrasyon (MF), temel olarak ultrafiltrasyon ile aynı prensipli çalışır. Bu iki işlem arasındaki fark, membranın gözenek çapı farkıdır. Mikrofiltrasyonda kullanılan membranların gözenek genişliği 0.1-3 μm 'dir.

Ters osmoz, bazı endüstrilerde ağır metallerin uzaklaştırılması için, 0.1 gözenek çapına sahip membranlar kullanılarak osmotik basınç ile ayrılmasıdır. Atık suyun bulunduğu hücreye sahip olduğu osmotik basınçtan daha kuvvetli basınç uygulandığında, ağır metaller ve organik yapı molekülleri, bu suyun diğer taraftaki hücreye geçişi sırasında zar tarafından tutulur. Bu yöntemin yüksek akış hızı, değerli metallerin geri kazanımı ve suyun tekrar kullanılması gibi avantajları vardır. Bu sebeple en çok tercih edilen yöntemlerdendir.

Nanofiltrasyon (NF), buradaki membran teknolojisi ters osmoz ile aynı özelliklere sahiptir. 0.1 nm den küçük çözünmüş moleküller ters osmozla ayrılırken, çapı 1 nm ye kadar olan molekülleri nanofiltrasyon ile ayırmak mümkündür.

Elektrodiyaliz (EF), yarı geçirgen zarlar kullanılarak, elektrik akımı ile iyonların başka bir çözeltiliye aktarılmasıdır. Elektrodiyaliz diğer membran yöntemlerinden farklı olarak partikülleri elektrik yüklerine göre ayırır. Nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmoz yöntemlerinde partikül boyutlarına göre ayrılmaktadır.

Membran filtrasyon yöntemlerinde, ağır metallerin giderimi oldukça yüksek verimle sonuçlanır. Ancak bu yöntemlerde maliyet yüksektir. Bununla birlikte, membranın kirlenmesi, tıkanması akış hızını yavaşlatır. Bu sebeplerden dolayı kullanım alanları sınırlıdır.

2.4.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, ağır metal gideriminde oldukça sık kullanılan yöntemdir. Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözünmüş maddelerin yüzey gerilimin azaltmak nedeniyle katı bir yüzey üzerine fiziksel veya kimyasal kuvvetler ile tutunması işlemidir. Adsorpsiyonda adsorbe edilen madde *adsorbat* ya da *adsorplanan madde*, adsorbe edici katı materyal ise *adsorplayıcı* ya da *adsorban* olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon işleminin süreci, adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin etkileşimine ve oluşturulan sistemin özelliğine bağlı olarak değişir (Alyüz ve Veli, 2005). Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılan en etkili madde aktif karbondur. Ancak üretim maliyeti oldukça yüksek olduğundan birçok araştırmacı farklı maddeler bulmaya yönelmiştir.

2.4.5. Biyosorpsiyon

Atık suların arıtılması, ağır metallerin giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin çoğu yüksek maliyetlidir. Biyosorpsiyon, güvenilir, ekonomik ve verimliliği yüksek bir yöntemdir. Biyosorpsiyon tepkimeleri tersine çevrilebilir olduğundan metal iyonunun kolay desorpsiyonu mümkündür. Yani seçilen biyokütle tekrar kullanılabilir (Abbas vd., 2014). Sulu ortamdan metal iyonlarının biyolojik maddelerle (tarımsal atıklar, bakteri, küf mantarı, maya ya da canlı organizmalar vb.) uzaklaştırılması *biyosorpsiyon* olarak tanımlanır. Biyosorpsiyondaki biyolojik materyallere *biyosorban* ya da *biyokütle* denir (Mrvčić vd., 2012). Biyokütle maddesinin biyokütle yüzeyi üzerindeki aktif merkezlerde biyosorpsiyonu; kompleks oluşumu, yüzey çökmesi ve iyon değişimi gibi mekanizmalarla gerçekleşir (Fomina vd., 2014).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2.1)$$

q_e : Biyosorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

C_i : Başlangıçtaki çözelti derişimi (mg dm^{-3})

C_e : Denge durumunda çözeltinin derişimi (mg dm^{-3})

V : Çözelti hacmi (dm^3)

m : Biyokütle miktarı (g)

Verilen eşitlikte bir yüzey üstünde biyosorplanan maddenin miktarını bulabiliriz. Ayrıca metal iyonlarının giderim yüzdelerini bulmak için;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2.2)$$

formülü kullanılır.

Son yıllarda metal giderim için, demir cürufu (Kumar vd., 2015; Feng vd., 2004), uçucu kül (Alinnor 2006; Gupta vd., 2003), atık demir parçaları (Genç-Fuhrman vd., 2007) gibi adsorbanlar kullanıldığı gibi fındık kabuğu, portakal kabuğu, pirinç kabuğu, ceviz kabuğu, aktif karbon gibi biyolojik kökenli adsorbanlarda kullanılmıştır (Cechinel vd., 2014; Bishnoi vd., 2004; Ajmal vd., 2000).

Biyosorpsiyon üzerinde etkili olabilecek birçok faktör vardır. Bu faktörlerin bazıları biyokütle, metal türü ve çevresel koşullardır. Biyosorpsiyon işlemini etkileyen ana faktörler şunlardır;

Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık metal iyonlarının kinetik enerjisini etkiler (Hlihor vd., 2014). Biyosorpsiyon üzerinde negatif ya da pozitif etkisi olabilir. Sıcaklıktaki bir artış veya azalma biyosorbanın kapasitesinde değişikliğe neden olabilir. Örneğin yüksek sıcaklık biyosorbanın yapısını bozabilir ve metal tutunmasını azaltabilir (Ahalya vd., 2003; Goyal vd., 2003). Bu sebeple metal iyonlarının maksimum bağlanması için optimum sıcaklık seçilmelidir.

Başlangıç derişimi: Çözelti derişimindeki artışla, biyokütleyle bağlanabilen metal iyonlarının sayısı artar, böylece biyosorpsiyon kapasitesi de artar. Biyosorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşana kadar devam eder. Biyosorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaştıktan sonra çözelti derişiminden etkilenmez (Kumari ve Abraham, 2007).

Biyokütlenin tanecik boyutu ve biyokütlenin miktarı: Biyokütlenin geniş yüzey alanı ve gözenek hacmi biyosorbe edilmiş madde miktarını artırır. Biyokütlenin parçacık boyutu azaldıkça, yüzey alanı artar. Yüzey alanının artması ise metal iyonlarının ve biyokütlenin etkileşiminin artmasına neden olur ve biyosorpsiyon kapasitesini artırır. Biyokütle kapasitesini arttıran diğer bir etken ise, biyokütle miktarıdır. Biyokütle miktarı arttıkça aynı oranda biyosorpsiyon kapasitesi de artmaktadır (Vigneswaran, 2009).

pH değeri: Çözeltin pH değeri önemli bir faktördür. Çünkü metalin kimyasal özelliğini, çözünürlüğünü ve biyosorbanın toplam yükünü etkiler (Hlihor vd., 2014). Düşük pH'da yani asidik ortamda hidronyum iyonları biyosorbanın aktif gruplarına ilgilidir ve bu sebeple bağlanma yerleri için proton ve metal iyonları arasında bir yarış vardır (Feng vd., 2011). Daha yüksek pH'da ise metal çökelmeye ve hidroksitler oluşturmaya başlayabilir. Yani sonuç olarak biyosorpsiyon sürecini engelleyebilir (Joo vd., 2010).

Karıştırma hızı: Karıştırma hızı arttıkça metal iyonları ve biyokütle daha kolay etkileşime girer. Biyokütle ve metal iyonlarının arasındaki etkileşimin artması biyosorpsiyonun kapasitesini artırır (Chu ve Chen, 2002).

Biyosorpsiyon kinetiği

Biyosorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, biyosorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmemiz için önemlidir. Biyokütle ile biyosorbe edilen madde arasındaki mekanizma 4 ana basamakta gerçekleşir. Bu basamaklardan en yavaş olanı biyosorpsiyon oranını belirleyen basamak olarak kabul edilir (Keskinan vd., 2003; Dede, 2018). Bu basamaklar şöyle sıralanabilir:

Film difüzyonu: Biyosorplanan maddenin çözelti fazından, biyokütleyi kaplayan film tabakasına doğru difüze olma işlemidir. Biyosorpsiyon işleminde hareketlilik olduğundan bu basamak genellikle ihmal edilir.

Sınır tabakası difüzyonu: Biyosorplanan maddenin film tabakasından geçerek biyokütlenin gözeneklerine difüzyonudur.

Partikül içi difüzyon: Biyokütlenin gözenek boşluklarında difüzyon ve/veya yüzey difüzyonun gerçekleştiği basamaktır.

Biyosorpsiyon: Biyosorplanan maddenin, biyokütle yüzeyi üzerinde tutunmasıdır.

Eğer biyokütlenin olduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş olan basamaktır. Bu basamak en yavaş ilerleyen olduğundan biyosorpsiyonun hızını belirleyen basamaktır. Bu

sebepten akışkan hareket ettirildiğinde, yüzey tabakasının kalınlığı azalır ve biyosorpsiyon hızı artar. Biyosorpsiyon basamağının ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve film difüzyon basamağında ise iyi bir karıştırma yapıldığı düşünülürse, biyosorpsiyon hızını belirleyen basamaklar sınır tabakası difüzyonu ve partikül içi difüzyon basamakları olacaktır (Basibuyuk ve Forster, 2003).

Biyosorpsiyon hız basamağını belirlemek için genelde farklı kinetik modeller kullanılmaktadır. Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, elovich kinetik model ve parçacık içi difüzyon kinetiği modeli en yaygın kullanılan modellerdir.

Biyosorpsiyon kinetiği modelleri

Lagergren yalancı birinci dereceden kinetik model (Pseudo-first order kinetik model)

Lagergren, sıvı-katı sistemin biyosorpsiyonunu katı maddenin kapasitesine göre açıklamak için bu modeli önermiştir. Lagergren denklemi, sıvı faz sorpsiyonu reaksiyon kinetiği, en sık kullanılan hız denklemdir (Lagergren, 1898). Lagergren eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

Burada;

q_e : Denge anında biyosorplanan maksimum madde miktarı (mg g^{-1}),

t : süre (min)

q_t : Herhangi t anında biyosorplanan madde miktarını (mg g^{-1}),

k_1 : Lagergren birinci dereceden hız sabitini (min^{-1}) ifade eder.

Bu denklemden yararlanarak, t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizildiğinde, eğim $-k_1$ ve ordinatı kesim noktası $\ln q_e$ olan bir doğru elde edilir. Bu model, birçok durumda, toplam adsorplama süresi için geçerli değildir. Genellikle ilk 20-30 dakikalık biyosorpsiyonlar için uygundur.

Yalancı-ikinci dereceden kinetik model

Lagergren birinci dereceden kinetik modeli, bazen biyosorpsiyon süresinin kinetiğini açıklamaya uymaz. Bunun için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli bizim için önemlidir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli şu şekilde ifade edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.4)$$

Burada;

q_t ve q_e : t zamanındaki ve denge anındaki tutulmuş adsorban miktarı (mg/g),

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti (g/mg.min) ifade eder.

t değerleri karşı t/q_t değerlerine grafiğe geçirildiğinde, bu doğrunun eğimi $\frac{1}{q_e}$ 'ye eşittir. Ordinat kesim noktasının $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ 'ye eşit olduğunu bulabildiğimiz gibi, ordinat kesim noktasından da k_2 değeri bulunabilir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli, denge temas süresinin tamamı için uygulanabilir (Cheung vd., 2001).

Elovich kinetik modeli

Elovich denklemi, heterojen sistemler için sıklıkla kullanılan bir kinetik modeldir (Elovich,1957).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.5)$$

Burada;

α : Biyosorpsiyon başlangıç hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

β : Desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}).

Bu eşitliğe göre; $\ln t$ 'ye karşı q_t değerlerinin grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/\beta$ 'yi verir. Doğrunun ordinatı kesim noktası ise $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ 'yi verir.

Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli

Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli, Weber ve Morris tarafından önerilmiş bir modeldir. Weber ve Morris bu yöntemde parçacık içi difüzyon hızı, $t^{1/2}$ 'nin bir fonksiyonu olarak değişmektedir (Weber ve Morris, 1963). Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modeller ve Elovich kinetik modeli bu modeller, biyosorpsiyon difüzyonu hakkında tam bilgi vermezler.

Bu sebeple yapılan çalışmalar sonucu elde edilen kinetik veriler partikül içi difüzyon kinetiği modeli kullanılarak incelenebilir. Bu eşitliğe göre;

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} + C \quad (2.6)$$

Burada:

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})

$t^{1/2}$: Yarılanma zamanı ($\text{min}^{1/2}$)

C: Biyosorplanan maddeden kaynaklanan tabaka kalınlığı (mg g^{-1})

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

$t^{1/2}$ karşı q_t değerleri grafiğe geçirildiğinde sıfır noktasından geçen bir doğru elde ediliyorsa bu parçacık içi difüzyon modelinin hız-belirleyen basamak olduğunu gösterir (Weber ve Morris, 1963).

Bisorpsiyon kapasitesi ve izotermi

Langmuir izotermi

1932 yılında Nobel ödülü alan, yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla tanınan Langmuir'in 1916 yılında geliştirdiği bir izotermidir. Langmuir izotermi, biyokütlenin yüzeyinin homojen olduğunu ve biyokütle üzerine metal iyonlarının tek tabakalı olarak tutunduğunu açıklar. Biyosorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması kabul edilerek izoterm denklemini üretilebilir (Langmuir, 1918). Lagmuir izotermi için bazı varsayımları özetlersek:

Katı yüzey homojendir, yüzeyin bütün noktalarının biyosorpsiyon aktivitesi aynıdır.

Biyosorplanmış moleküllerin arasında herhangi bir etkileşim yoktur. Biyosorplanmış madde miktarının, birim yüzey başına biyosorpsiyon oranı üzerinde etkisi yoktur.

Tüm biyosorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir. Biyosorbe yapılar birbirleriyle aynıdır.

Biyosorpsiyon tek bir tabakada meydana gelir ve maksimum biyosorpsiyon biyokütle yüzeyine bağlı moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki biyosorpsiyonudur.

Biyosorpsiyon hızı, adsorbanın adsorban yüzeyindeki miktarı ile adsorbanın kaplanmış yüzeyi arasındaki orantılıdır.

Desorpsiyon hızı, sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır

Langmuir izotermi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.7)$$

Burada:

K_L : Lagmuir izoterm sabiti ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$)

q_m : Dengedeki maksimum biyosorplanan madde (mg g^{-1})

C_e : Dengedeki metal iyonu derişimi (mg dm^{-3})

q_e : Dengede adsorbanın gramı başına adsorbe ettiği metal miktarı (mg g^{-1})

Eğer C_e/q_e değerleri C_e 'ye karşı çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_e$ 'yi verir. Ortinatı kesim noktası ise $q_m K_L$ 'i verecektir (Özcan vd., 2005; Bhattacharyya ve Sharma, 2004). Ayırma faktörü (R_L) Lagmuir izoterminin bir diğer önemli terimidir. Ayırma faktörü, bize biyosorpsiyon izoterminin türü hakkında bilgi verir. Ayırma faktörü aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.8)$$

Burada C_0 biyosorplanan maddenin en yüksek başlangıç derişimidir.

R_L değerlere göre, $R_L = 0$ ise biyosorpsiyon geri döndüremez, $R_L = 1$ olduğunda biyosorpsiyon doğrusal, $R_L > 1$ olduğunda biyosorpsiyonun uygun olmadığını, $0 < R_L < 1$ olduğunda ise biyosorpsiyonun uygun olduğunu ifade etmektedir (Sheng, 2014).

Freundlich izotermi

Freundlich izotermi için ilk denklem 1907 yılında Freundlich ve Kuster tarafından yayınlandı (Abbas vd., 2014). Biyosorpsiyon ısısına göre değişen heterojen yüzeyde çok katmanlı biyosorpsiyon için kullanılan bir modeldir. Biyosorpsiyon çok tabakalı olduğu için doygunluğa ulaşmak çok mümkün değildir. Bu nedenle maksimum biyosorpsiyon kapasitesinden de söz edilememektedir (Tafakori vd., 2017).

Freundlich izoterm eşitliği;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Burada:

q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mg g^{-1})

C_e : Adsorplanan maddenin denge derişimi (mg L^{-1})

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti.

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabittir.

Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin ve Radushkevich, mikro gözenekli katılarda kritik sıcaklıktaki buharın biyosorpsiyonu için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem homojen yüzeylerde kullanılmak yerine heterojen yüzeylerdeki potansiyel değişim teorisine dayanır (Dubinin, 1947).

Dubinin ve Radushkevich izoterm modeli düşük derişimler için uygundur ve her türlü yüzeyi tanımlamak için kullanılabilir (Keçeli, 2006).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (2.10)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.11)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (2.12)$$

Burada:

β : Adsorbanın 1 molü başına adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E , kJ mol^{-1}) ile ilgili bir sabit ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

E : Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi olan “E” her bir mol adsorplananın yüzeye transferiyle değişen serbest enerjidir (kJ mol^{-1})

ε : Polanyi potansiyeli

q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mg g^{-1})

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e : Denge derişimi (mol dm^{-3}),

R : Gaz sabiti, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T: Sıcaklık (K)

ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden β , ordinatı kesim noktasından ise q_m hesaplanabilir. β adsorpsiyondaki kimyasal iyon değişimi veya fiziksel adsorpsiyon mekanizmalarından hangilerinin etkili olduğu hakkında bilgi verir. β değerlerinden yola çıkarak E değerini hesapladığımızda, E değerinin büyüklüğü $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında ise kimyasal-iyon değişimi, 8 kJ mol^{-1} 'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon mekanizması söz konusudur (Gündüz ve Bayrak, 2017).

Tempkin izotermi

Tempkin izotermi, bütün moleküllerin adsorpsiyon ısıdaki azalışın, doğrusal bir düzlemde olduğunu varsayar. Bu da bağlanma enerjisinin homojen olduğunu gösterir (Tempkin ve Pyzhev, 1940).

Tempkin izotermi;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.13)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (2.14)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.15)$$

Burada:

K_T : İzoterm bağlanma sabiti (L g^{-1})

q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mg g^{-1})

B: Adsorpsiyon ısı sabiti.

b: Tempkin sabiti (J mol^{-1})

R: Gaz sabiti ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T: Sıcaklık (K)

Yukarıdaki eşitlik yardımıyla, $\ln C_e$ 'ye karşı q_e doğrusal grafik çizilip, K_T ve B sabitleri bulunması sağlanmıştır.

Biyosorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, biyosorpsiyon işleminde sıcaklığa bağlı değişimin incelenmesidir. Farklı sıcaklıklarda, biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden ilerleyip ilerlemediğini belirlemek için termodinamik parametreler kullanılır. Biyosorpsiyonda, biyosorplanan madde birikim ile düzenli hale geçtiğinden entropi azalmaktadır. Biyosorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için termodinamik eşitliğine göre biyosorpsiyonun ekzotermik olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.16)$$

Burada;

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol⁻¹)

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ mol⁻¹)

ΔS° : Standart entropi değişimi (kJ mol⁻¹ K⁻¹)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : gaz sabiti (J mol⁻¹ K⁻¹).

Belirli bir sıcaklıkta yapılan biyosorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (2.17)$$

K_d : Biyosorpsiyon denge sabiti

q_e : Biyosorbanın birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg g⁻¹)

c_e : Biyosorpsiyon sonrası çözültide kalan madde derişimi (mg dm⁻³).

K_d değerini aşağıdaki denkleme yerleştirilerek biyosorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (2.18)$$

Bu eşitlikten yola çıkılarak, 2.19'da Van't Hoff eşitliği elde edilebilir.

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19 kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$,₁ ve ordinat kesim noktası da $\frac{\Delta S^\circ}{R}$,₁ verecektir.

2.5. Bakır (Cu)

Doğada 200'den fazla minerali bulunan ve endüstride büyük yer kaplayan bakır, Mısırlılar tarafından üretilmiştir. Atom numarası 29 ve atom ağırlığı 63,546'dır. Bakır elementi, ısı ve elektriği yüksek, korozyona karşı dirençli, kolay şekillendirilebilen bir yapıya sahiptir. Endüstriyel alanda; telefon direkleri, çubuk, boru, izole teller ve döküm ürünleri olarak kullanılmasının yanında, metal kaplama, madencilik işlemleri, nükleer enerji gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Bakır aynı zamanda insanlarda ve hayvanlarda metabolik süreçler için kullanılan temel bir elementtir (Bhattacharya vd., 2016). Ancak suyu kirleten ağır metaller arasında yer almaktadır (Kumar vd., 2015).

Cu (II) organlarda parçalanamaz, birikerek canlı organizmaların sağlığını tehdit etme eğilimindedir (Mosayebi ve Azizian, 2016). İçme suyunda Cu (II) bulunması ve bu yolla canlı vücutlarına girmesi sonucunda canlı vücutlarının gelişmesinin engellenmesi, karaciğer ve göz hasarları gibi çeşitli hastalıklara sebep olabilir (Ghaedi, vd., 2015). Bilim insanları bakır iyonlarının atık sulardan temizlenmesi için, fındık kabukları, kil ve kauçuk gibi çeşitli adsorban maddeleri kullanmışlardır (Kongsuwan, vd., 2009).

Çevre ve Şehircilik Bakanlığının düzenlediği Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde bakır elementi için belirlenmiş bazı standartlar Çizelge 2.1'de verilmiştir (Çevre Bakanlığı, Su Kirliliği Yönetmeliği).

Çizelge 2.1. Bakır elementi için belirlenmiş bazı standartlar.

Kullanılan Sektör	Bakır Miktarı (mg/L)
Maden Sanayi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	3,0-5,0
Deniz Suyunun Genel Kalite Kriterleri	0,01
Kimya Sanayi (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	0,5-1,0
Metal Sanayi (Metal Hazırlama ve İşleme)	1,0-3,0
Metal Sanayi (Galvanizleme, Dağlama İşlemi, İletken Plaka İmalatı, Akü İmalatı, Stabilizatör İmalatı, Batarya ve Pil İmalatı, Metal Cilalama ve Vernikleme, Laklama/Boyama, Demir Dışı Metal Üretimi)	2,0
Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları	3.0

2.6. *Cucurbita pepo*

Cucurbitaceae familyasına ait *Cucurbita pepo*, dünyada ve ülkemizde tarımsal amaçlı, ticari ve süs bitkisi olarak yetiştirilmektedir. Meyvesi silindriktir. Etlı kısım ise beyazımsı renktedir. Tohumları oval, kabukları sert ve beyaz renklidir. Sıcak ve ılıman iklimlerde yetişen *Cucurbita pepo*nun ülkemizde yetiştiriciliği ve tüketimi oldukça yaygındır.



Şekil 2.3. *Cucurbita pepo*.

Cucurbita bitkisi; yağ, protein, karbohidrat ve vitamin açısından zengindir. İçeriğinde yağ miktarının oldukça yüksek olması sebebiyle sadece gıda da değil, ilaç ve kozmetik sanayilerinde de ham madde olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bazı hastalıkların tedavisinde kullanılır. Polisakkaritler açısından zengindir, yüksek miktarda amino asit, yağ asitleri, karotenoidler, mineraller ve E vitamini içerir. *Cucurbita pepo* tohumu ayrıca protein kaynağı olarak bilinir. Ayrıca Cucurbita çekirdeği içerisinde; karbohidrat (140 g/kg), lif (108 g/kg), protein (298 g/kg) ve yağ (456 g/kg) oranlarında bulunur (Dash ve Ghosh, 2017; Paksoy ve Aydın, 2004; Baltacıoğlu ve Ülker, 2017; Badr vd., 2011). Yağı alındıktan sonra açığa çıkan küşne hayvan yemi olarak kullanılır.

2.7. *Cucumis sativus*

Tüm dünyada besin olarak tüketilen salatalık Hindistan meşeli bir meyvedir. *Cucumis sativus* aynı kabak, kavun gibi Cucurbitaceae familyasına aittir. Antioksidan ve antidiyabetik aktiviteye sahiptir (Tuama vd., 2019). Önemli oranda antioksidan içerir. Yapısında yüksek miktarda su bulundurduğundan diyet malzemesi olarak günlük hayatta sıkça kullanılır.

Kozmetik doğal katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. *Cucumis sativus* özleri yüz temizleme sıvılarında, göz serumlarında göz şişmesi giderici olarak ve el ve yüz kremlerinde kullanılır (Stratil vd., 2006).



Şekil 2.4. *Cucumis sativus*.

Cucumis sativus, B1, B2, B3, B5 ve B6 vitaminlerini içerir. Folik asit, demir, çinko, kalsiyum, magnezyum, potasyum gibi bir çok minerali de içerisinde bol miktarda bulundurur (Saad vd., 2018).

2.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, element atomlarının elektromanyetik ışınlarının gaz halinde yüksek sıcaklıkta emilmesi prensibine dayanmaktadır. Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analiz etmek için, önce nötr olmalı sonra da atomik buhar olmalıdır. Ardından bir kaynaktan elektromanyetik ışın ile etkileşime girmelidir. Atomik absorpsiyon spektroskopisine dayanan cihaz, atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) olarak bilinir (Sparks vd., 2020).

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydediciden oluşmaktadır (Ghasemi vd., 2020).

Işın kaynağı, numunedeki analizi yapılacak atomun absorplayıcı dalga boyundaki ışınları yayar. AAS'de en sık kullanılan ışın kaynağı, oyuk katot lambası (OKL) dir. Elektrotsuz boşalım lambaları (EBL), buhar boşalım lambaları, yüksek ışımalı lambalar ve sürekli ışın kaynakları, AAS'de kullanılan diğer ışın kaynakları arasındadır (Welz vd., 2005)

Atomlaştırıcılar, alevli atomlaştırıcılar ve alevsiz atomlaştırıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. AAS'nin en önemli bileşenidir. Analizi yapılacak atomun temel düzeydeki buharını oluşturmak atomlaştırıcının görevidir. Alevli atomlaştırıcılarda, yanıcı ve yakıcı gazların yakılmasıyla atomlaştırma işlemi yapılır (Kalfa, 2009).

Monokromatörler; atomlaştırıcıdan sonra gelen analizi yapılacak element hattının diğerlerinden ayrılmasında kullanılır (Kalfa, 2009).

Dedektör; ışın kaynağından gelen ışının yoğunluğunu ölçmek için kullanılır. Işığı elektrik sinyallerine dönüştürürler. AAS'de, ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürmek için fotoçoğaltıcılar kullanılır.

AAS, içme suları, kaynak suları, nehir, göl, deniz ve fabrika sularında çevre sağlığı ve kalite kontrolü için eser element analizi için analizi için en sık kullanılan spektroskopik yöntemdir. Bu sulardaki Ca ve Mg iyonları analizini hava-asetilen alevi ile yapabilir. AAS, gıda, demir-çelik, cam, seramik, çimento gibi endüstrinin çeşitli alanlarında kalite kontrol amacıyla oldukça sık kullanılan spektroskopi yöntemidir (Dalcı, 2014).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Ummah ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Polivinil alkol (PVA) polimerinden elde ettikleri nanofiberleri gluteraldehit (GA) buharı ve çözeltisi kullanarak çapraz bağlamışlardır. Çapraz bağlanmış halde olan ve suda çözünmez özelliği kazanan PVA nanofiberleri, Cu (II) ve Pb (II) ağır metallerinin gideriminde kullanmışlardır. Çapraz bağlı nanofiberlerin suda çözünmediğini, uygulama alanlarının olabileceği sonucuna varmışlardır (Ullah vd., 2020).

Wang ve arkadaşları, bu çalışmada nişasta çözeltisinden elektrospin tekniği ile nanofiberlerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Gluteraldehit solüsyonu buhar fazında çapraz bağlanmasıyla suya dayanıklı sağlam fiberler elde edilmesi amaçlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları yapılmış, gluteraldehit solüsyonu aralıcılığıyla çapraz bağlanmış nanofiberlerin daha sağlam olduğu gözlenmiştir (Wang vd., 2015).

Hou ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, mikro ve nano gözenekli fiberler elde etmek amaçlı etil selüloz (EC) ve polivinil pirolidon (PVP), etanol ve sudan oluşan çözücü ile santrifüjlenerek elde edilmiştir. EC/PVP fiberleri, elektrospin yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin SEM-TEM görüntüleri alındıktan sonra karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma karakterizasyon işlemi yapılmıştır (Hou vd., 2017).

Sarhan ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, bal/kitosan nanofiberleri farklı parametrelerle üretilmiş, gluteraldehit ile çapraz bağlanmıştır. Üretilen nanofiberlerin biyoyoumluluk ve antimikrobiyal etkileri incelenmiştir. Etkili yara sargısı potansiyelinin olduğu tespit edilmiştir (Sarhan vd., 2015).

Park ve arkadaşları, elektrospin yöntemi ile insan saçı tabanlı nanofiberler üretmişlerdir. Üretilen nanofiberlerin karakterizasyonunu FT-IR, SEM, XRD, TGA kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Nanofiberlerin, çeşitli ağırlıktaki glioksal fraksiyonları ile çapraz bağlandıktan sonra morfoloji, mekanik kuvvet, kristallilik ve kimyasal yapı gibi fizikokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Antibakteriyel aktivite gösterdiği gözlenmiştir (Park vd., 2015).

Zhong ve arkadaşları, gıda endüstrisinde kullanım potansiyellerini araştırmak için peynir altı suyu ve farklı derişimlerde polietilen oksit çözeltilerini karıştırarak 100nm -400nm çap aralığında nanofiber elde etmişlerdir (Zhong vd., 2018).

Al-Senani ve arkadaşları, yabancı otlarının (at kuyruğu otu ve dalak otu) nanoparçacıkları ile ağır metal giderimi üzerinde çalışmıştır. Kadmiyum ve kobalt adsorpsiyonu üzerinde çalışan bu grup, bitkilerin parçacık boyutu, başlangıç derişimi, temas süresi, pH ve

sıcaklık gibi parametrelerini incelemişlerdir. Kadmiyum ve kobalt elementlerinin adsorpsiyonunun langmuir izoterm modeliyle uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda yabancı otların ağır metal gideriminde adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varmışlardır (Al-Senani vd., 2018).

Chen ve arkadaşları, poliakrilonitril (PAN) polimeriyle elektrospin yönteminden nanofiberleri elde etmişlerdir. PAN nanofiberlerine, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla dallanmış polietilenimin (PEI) aşılamlıdır. Kapasitesi artırılmış nanofiberleri, Cu (II) ağır metali giderim çalışmalarından kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, Cu (II)'yi atık sulardan verimli bir şekilde uzaklaştırmak için iyi bir yol olduğu sonucuna varmışlardır (Chen vd., 2019).

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Cihazlar

4.1.1. Elektrospin cihazı

Nanofiber üretim çalışmalarında NanoWEB (Mersin, Türkiye) marka (electrospin 350 model) elektrospin cihazı kullanılmıştır.

4.1.2. Atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu tezde, bakır tayinleri için Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PerkinElmer marka PinAAcle 900T model Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır.

4.1.3. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Elde edilen nanofiberlerin yapılarını aydınlatmak amacıyla FT-IR görüntüleri alınmıştır. FT-IR görüntüleri, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan BRUKER OPTICS VERTEX 70 cihazı ile ATR aparatı kullanılarak alınmıştır.

4.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen tüm nanofiberlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Bu SEM görüntüleri Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezi (DPÜ İLTEM)'nde FEI marka Nova NanoSEM 650 model SEM cihazı ile alınmıştır.

4.1.5. pH metre

Yapılan deneylerde pH'ı ayarlamak için, METTLER TOLEDO marka FE20/EL20 model dijital pH metre kullanılmıştır.

4.1.6. Etüv

Nanofiberlerin çapraz bağlanması çalışmalarında, BINDER marka etüv kullanılmıştır.

4.1.7. Analitik terazi

Kullanılacak kimyasalların tartımları SHIMADZU marka ATX224 model analitik terazide yapılmıştır.

4.1.8. Ultra saf su cihazı

Deneysel çalışmalarda Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan Merck Millipore marka Elix Essential 10 model saf su cihazı kullanılmıştır. Suyun direnci ise 18,3 MΩ.cm' dir.

4.1.9. Su banyosu

Metal giderim çalışmasında farklı sıcaklıklarda (25-35-45 °C) çalışabilmek amacıyla su banyosu kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan su banyosu WiseBath modeldir.

4.1.10. Liyofilizatör

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümünde bulunan Telstar marka, LYOQUEST model (İspanya) cihazı kullanılmıştır.

4.2. Reaktifler, Çözeltiler, Polimer Çözeltileri ve Kimyasal Maddeler

4.2.1. Bakır stok çözeltisi, 1000 µg/mL

Deneysel çalışmalarda, bakır stok çözeltisi bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck) tuzundan 0,3805 g (100 mL) tartılarak hazırlanmıştır. 0,1-6 µg/mL'lik standart çözeltiler bu çözeltinin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Ayrıca kapasite çalışmaları için hazırlanan çözeltilerde,1000 µg/mL'lik stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak ara stok çözelti, ara stok çözeltiden de uygun derişimlerde alınarak diğer çözeltiler hazırlanmıştır.

4.2.2. PVA çözeltileri

Molekül ağırlığı 88,000 g/mol olan polivinil alkolden (Across) hazırlanmıştır. Hazırlanacak derişime uygun miktarda tartılan PVA çözeltisi ultrasonik banyo içerisinde 85°C'da 3 saat ve sonrasında 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarda %5, 8, 10, 12 ve 15'lik PVA çözeltileri kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti oda sıcaklığında saklanmıştır.

4.2.3. Gluteraldehit (GA)

Nanofiberlerin çapraz bağlanması amacıyla %25'lik gluteraldehit (Across) kullanılmıştır.

4.3. Nanofiber Üretiminde Kullanılacak Olan Müsilajların Elde Edilmesi ve Çözeltilerin Hazırlanması

4.3.1. *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinden müsilağ elde edilmesi

Cucurbita pepo (Cp) ve *Cucumis sativus* (Cs) bitkileri kabukları ile birlikte tekerlek şeklinde doğranmış (Cp1/Cs1) bitkilerinin her birinden 200 g tartılmıştır. Tartılan bitkiler ayrı ayrı kapalı cam şişeye alınıp üzerlerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Bu şekilde oda sıcaklığında karanlık ortamda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiş, ardından elde edilen müsilağlar +4 °C'da saklanmıştır.

Cucurbita pepo (Cp) ve *Cucumis sativus* (Cs) bitkileri kabukları soyulmuş tekerlek şeklinde (Cp2/Cs2) doğranmıştır. Bitkiler ayrı ayrı 200 g tartılmış, kapalı cam şişeye alınıp üzerlerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Bu şekilde oda sıcaklığında karanlık ortamda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiş, ardından elde edilen müsilağlar +4 °C'da saklanmıştır.

Cucurbita pepo (Cp) ve *Cucumis sativus* (Cs) bitkileri kabukları soyulmuş ve rendelenmiş şekilde (Cp3/Cs3) 200 g tartılmış kapalı cam şişeye alınıp üzerlerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Bu şekilde oda sıcaklığında karanlık ortamda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiş, ardından elde edilen müsilağlar +4 °C'da saklanmıştır.

Cucurbita pepo (Cp) ve *Cucumis sativus* (Cs) bitkileri kabukları kabuklarıyla birlikte rendelenmiş şekilde (Cp4/Cs4) 200 g tartılmış, kapalı cam şişeye alınıp üzerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Bu şekilde oda sıcaklığında karanlık ortamda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiş, ardından elde edilen müsilağlar +4 °C'da saklanmıştır.

Cucurbita pepo (Cp) ve *Cucumis sativus* (Cs) bitkilerinin soyulan kabukları (Cp5/Cs5) 200 g tartılıp kapalı cam şişeye alınmıştır. Üzerlerine 100 mL saf su ilave edilmiştir. Bu şekilde oda sıcaklığında karanlık ortamda 24 saat boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiş, ardından elde edilen müsilağlar +4 °C'da saklanmıştır.

Elde edilen bu müsilağlar Cp1-5 ve Cs1-5 karşılaştırılmıştır. Fiber çekimi için en uygun viskoziteye sahip müsilağlar Cp2 ve Cs2 olarak belirlenmiştir.

4.3.2. %6 (m/V)'lık *Cucurbita pepo*/PVA ve *Cucumis sativus*/PVA çözeltileri

1,562 g *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkileri tartılmıştır. Tartılan bitkiler ayrı ayrı 25 mL'lik balon joje içerisine alınmış ve üzeri %10'luk PVA çözeltisi ile tamamlanmıştır. 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda (sıcaklık kullanmadan) karıştırılmıştır. Bu sürenin üzerine çıkıldığında karamelizasyon gerçekleştiği için sürenin aşılmasına özen gösterilmiştir. Elde edilen çözelti nanofiber üretimi parametreleri belirlemek amacıyla çalışmalara başlanmıştır. Uygun parametreler belirlenip nanofiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanofiber üretimi için kullanılmadığı sürelerde buzdolabında saklanmıştır.

4.3.3. %12,5 (m/V)'luk *Cucurbita pepo*/PVA ve *Cucumis sativus*/PVA çözeltileri

3,125 g *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkileri tartılmıştır. Tartılan bitkiler 25 mL'lik balon joje içerisine alınmış ve üzeri %10'luk PVA çözeltisi ile tamamlanmıştır. 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda (sıcaklık kullanmadan) karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti nanofiber üretimi parametreleri belirlemek amacıyla çalışmalara başlanmıştır. Nanofiber üretimi için kullanılmadığı sürelerde buzdolabında saklanmıştır.

4.3.4. %25 (m/V)'lık *Cucurbita pepo*/PVA ve *Cucumis sativus*/PVA çözeltileri

6,250 g *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkileri tartılmıştır. Tartılan bitkiler 25 mL'lik balon joje içerisine alınmış ve üzeri %10'luk PVA çözeltisi ile tamamlanmıştır. 5 dakika boyunca ultrasonik banyoda (sıcaklık kullanmadan) karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti nanofiber üretimi parametreleri belirlemek amacıyla çalışmalara başlanmıştır. Nanofiber üretimi için kullanılmadığı sürelerde buzdolabında saklanmıştır.

4.4. Nanofiberlerin Üretilmesi

Hazırlanan çözeltilerden Çizelge 4.1'de verilen oranlarda alınıp, bir behere eklenmiştir. Nanofiber üretmek için hazırlanan çözelti enjektör içerisine doldurulmuştur. Şırınga elektrospin cihazının pompa düzeneğine yerleştirilmiştir. İğne ucu ile alüminyum folyoyla kaplanmış toplayıcı levha arasındaki mesafe ayarlanmıştır. Güç kaynağından gelen kablolar iğne ucuna tutturulup ve yüksek voltaj uygulanmıştır. İğne ucundan çıkan çözelti uygulanan voltajın etkisiyle oluşan jetler toplayıcı levha üzerinde toplanırlar. Bu işlem oluşturulan nanofiberlerin folyo üzerinde yeterince birikmesi sonucunda tamamlanır.

Saf Cp2 ve Cs2, düşük viskoziteleri nedeniyle nanofiber üretimi için kullanılamamıştır. Bu nedenle, nanofiber üretimi için yardımcı bir malzeme olarak optimum olarak kabul edilen %10'luk PVA çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışmalarının ilk başında öncelikle polimer derişimi belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda en uygun derişime sahip çözelti; optimum olarak %10'luk PVA çözeltisi belirlenmiştir. Bu veriyle yola çıkılarak Cp2 ve Cs2 biyomateryallerini %10'luk PVA çözeltisi ile 10 mL çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile elektrospin cihazında nanofiber çekilmesi amaçlanmış ve uygun parametreler araştırılmıştır. Ancak biyomateryalin sahip olduğu viskozitenin, kompozitin viskozitesini düşürmesi sebebiyle, nanofiber için uygun koşullar sağlanamadığından üretim gerçekleştirilememiştir. Karşılaşılan aksaklığın giderilmesi amacıyla ilk olarak polimer derişimi %12'lik PVA çözeltisi ile aynı işlem tekrarlanmıştır fakat yine üretim gerçekleşmemiştir. Polimerin derişimi yükseltilmesiyle bir sonuç elde edilemediğinden biyomateryalin kurutulması yöntemine gidilmiştir. Cp2 ve Cs2 müsilaçları, liyofilizatör cihazında 48 saat süre ile kurutulup 1,85 g sarı renkli kristal yapıllı katı madde elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Nanofiber üretim parametreleri.

Deney No	Nanofiber	Elektrik Potansiyeli (kV)	Sıcaklık (°C)	İğne Ucu-Toplayıcı Arası Mesafe (cm)	Çözelti Akış Hızı (mL/h)	Nem (%RH)
1	Cp2(%6)-PVA(%10)	30	25	15	0,5	60
2	Cp2(%12,5)-PVA(%10)	30	21	15	0,2	51
3	Cp2(%25)-PVA(%10)	30	20-22	15	0,2	59-60
4	Cs2(%6)	26	25	15	1,0	55-57
5	Cs2(%12,5)-PVA(%10)	26	22-24	15	1,0	57
6	Cs2(%25)-PVA(%10)	26	24-25	15	1,0	56-58

4.5. Nanofiberlerin Çapraz Bağlanması

Elektrospin yöntemi kullanılarak PVA, *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus*'dan üretilen nanofiberlerin yapılarında bulunan hidroksil grupları sebebiyle nanofiberlerin suya dayanımı oldukça azdır. Bu sebeple giderimde kullanmak amacıyla suya dayanım özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı üretilen nanofiberlere çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Literatür araştırmaları sonucunda, PVA, *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* için uygun olan çapraz bağlayıcı glutraldehit olarak belirlenmiştir. İlk olarak 40 mL GA doldurulmuş petri kabını desikatör içerisine yerleştirdikten sonra PVA, *Cucurbita pepo* ve

Cucumis sativus maddelerinden üretilen nanofiberleri ayrı ayrı gluteraldehit buharına maruz bırakılmıştır.

4.6. Batch Tekniği ile Genel Giderim Yöntemi ve Deneilerin Yapılışı

Batch tekniği (Kesikli sistem): adsorban, analiti içeren çözeltiye eklenir ve belirli bir süre birlikte çalkalanır. Çalkalama, mekanik ve ultrasonik olarak yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra adsorban çözeltiden süzme veya dekantasyon ile çözeltiden ayrılır (Abdolmohammad-Zadeh vd., 2012: 478). Analit iyonları uygun bir enstrümantal yöntem ile tayin edilebilir.

Giderim çalışmaları için kesikli (batch) sistem kullanılmıştır. Bu amaçla, belirli derişimlere sahip metal iyonu içeren 25 mL'lik örnek çözeltilerinin pH değeri deneysel olarak belirlenen en uygun değere ayarlandıktan sonra uygun miktarda nanofiber içeren beherlere ilave edilmiştir. Çözeltiler belirlenen süreyle 180 rpm su banyosu içerisinde 25-35-45 °C sıcaklıklarında çalkalanmıştır. Çözeltiler süzölmüştür. Her birine uygun bir seyreltme işlemleri yapıldıktan sonra bakır iyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

Çizelge 4.2. Bakır için faas da kullanılan ölçüm parametreleri.

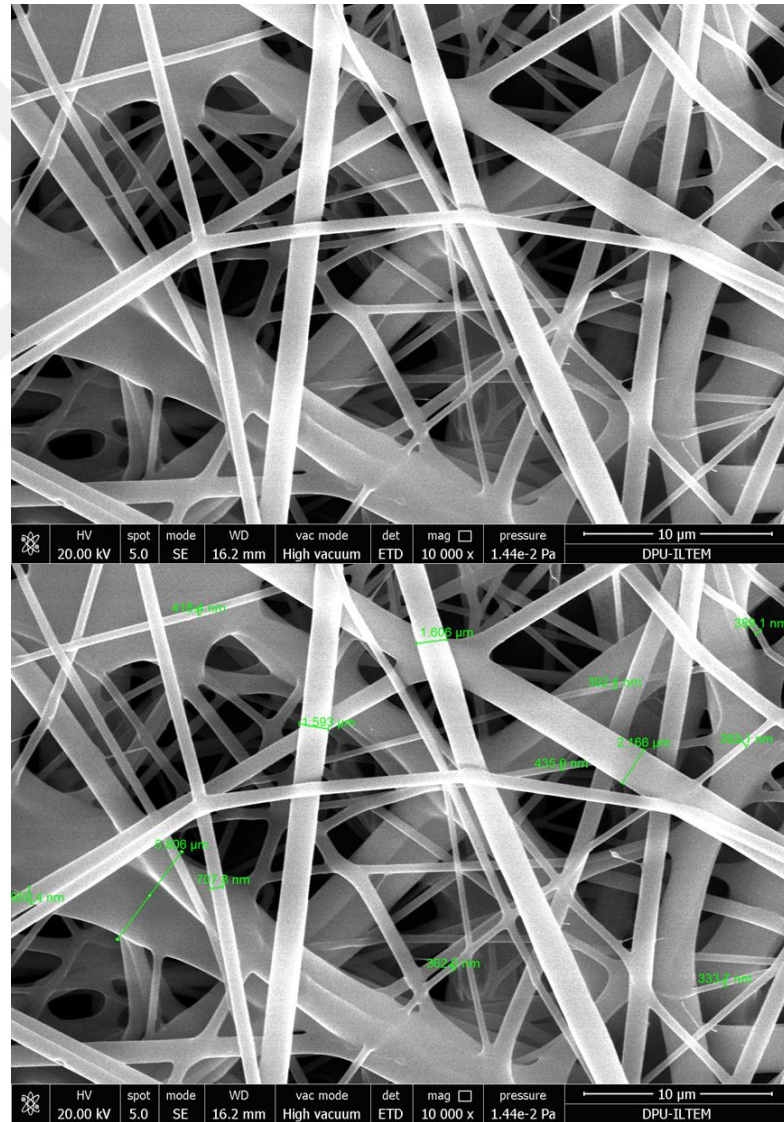
Element	Cu
Çalışan dalga boyu (nm)	324,75
Alev türü	Asetilen
Uygulanan akım şiddeti (mA)	12-13 mA
Zemin düzeltmeleri	Döteryum lambası
Yarık aralığı	0,8

5. SONUÇLAR

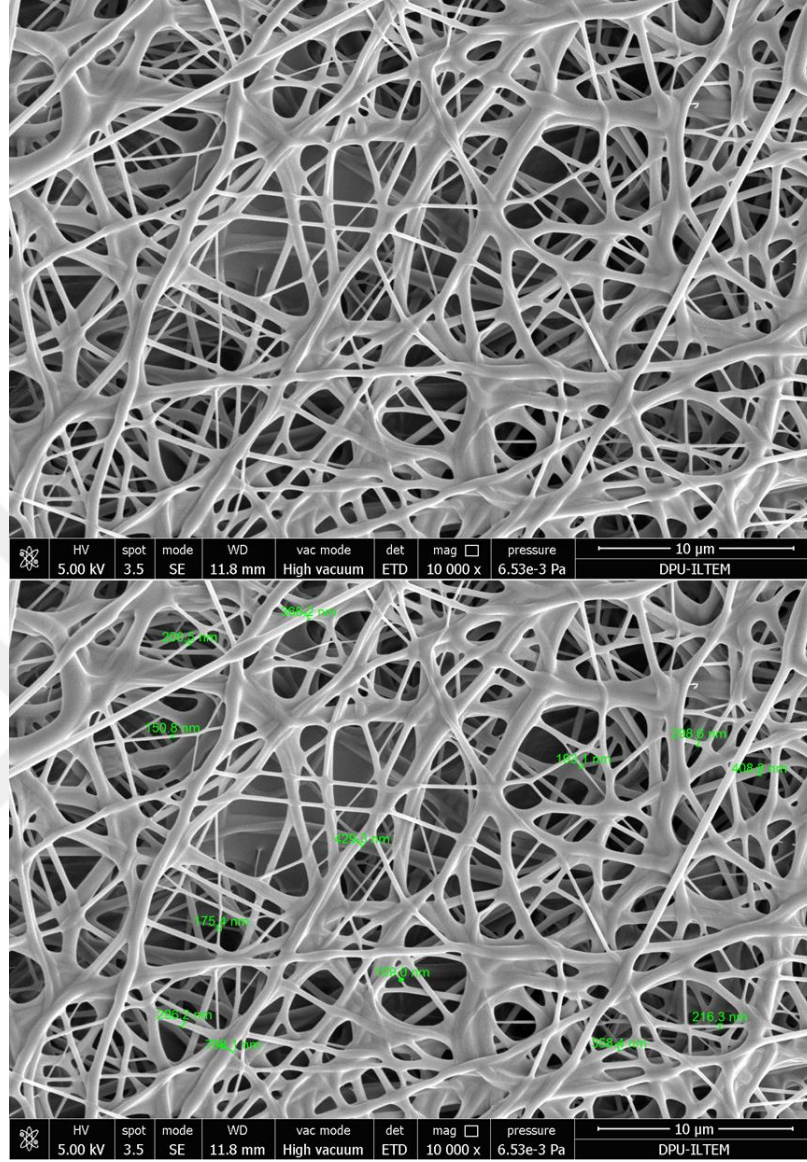
5.1. Üretilen Nanofiberlerin Karakterizasyonu

Elektrospın yöntemi kullanılarak PVA, Cucurbita pepo ve Cucumis sativus'dan üretilen nanofiberlerin çaplarını belirlemek ve uygun nanofiberlerin seçilmesi amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Analiz işleminden önce numuneler vakum altında Au-Pd alışımla kaplanmıştır.

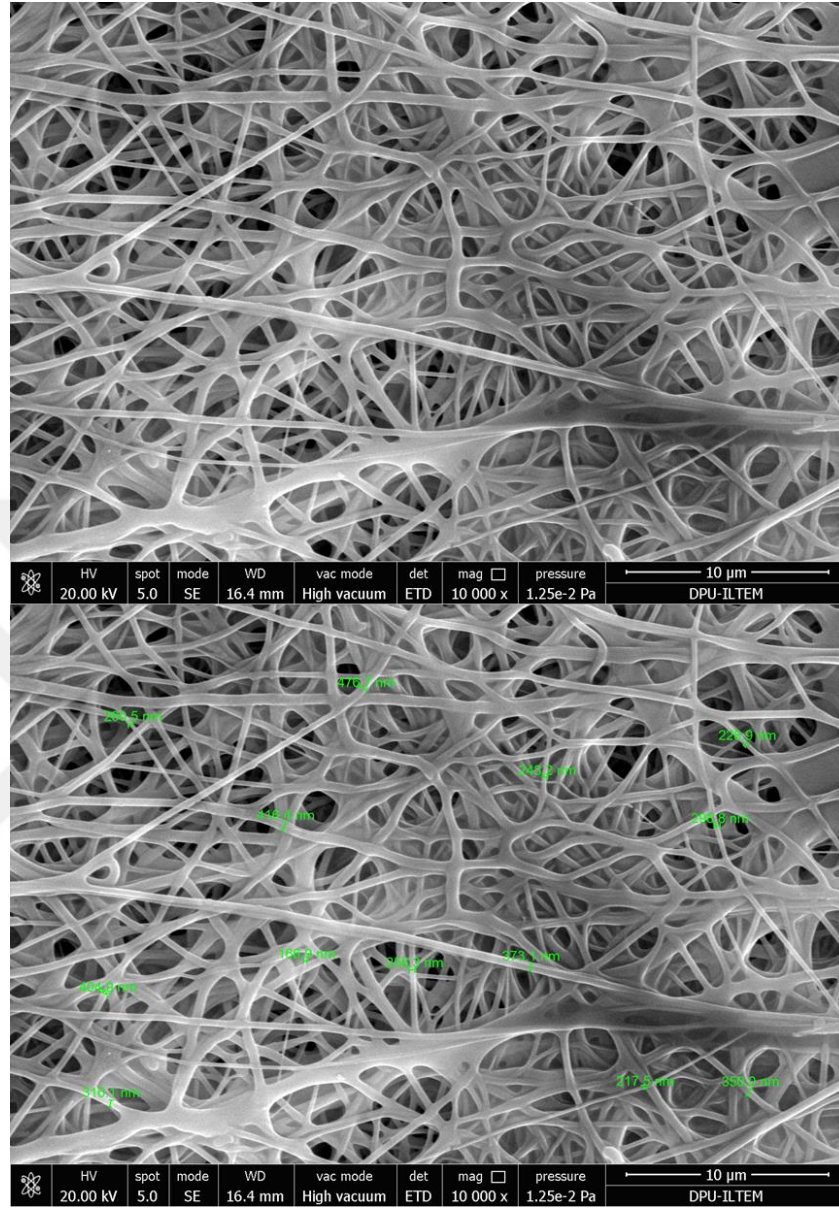
5.1.1. *Cucurbita pepo*-PVA nanofiberlerinin SEM analizi



Şekil 5.1. PVA(%10)/Cp2 (%6) nanofiberlerin SEM görüntüleri.



Şekil 5.2. PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberlerin SEM görüntüleri.



Şekil 5.3. PVA(% 10)/Cp2 (% 25) nanofiberlerin SEM görüntüleri.

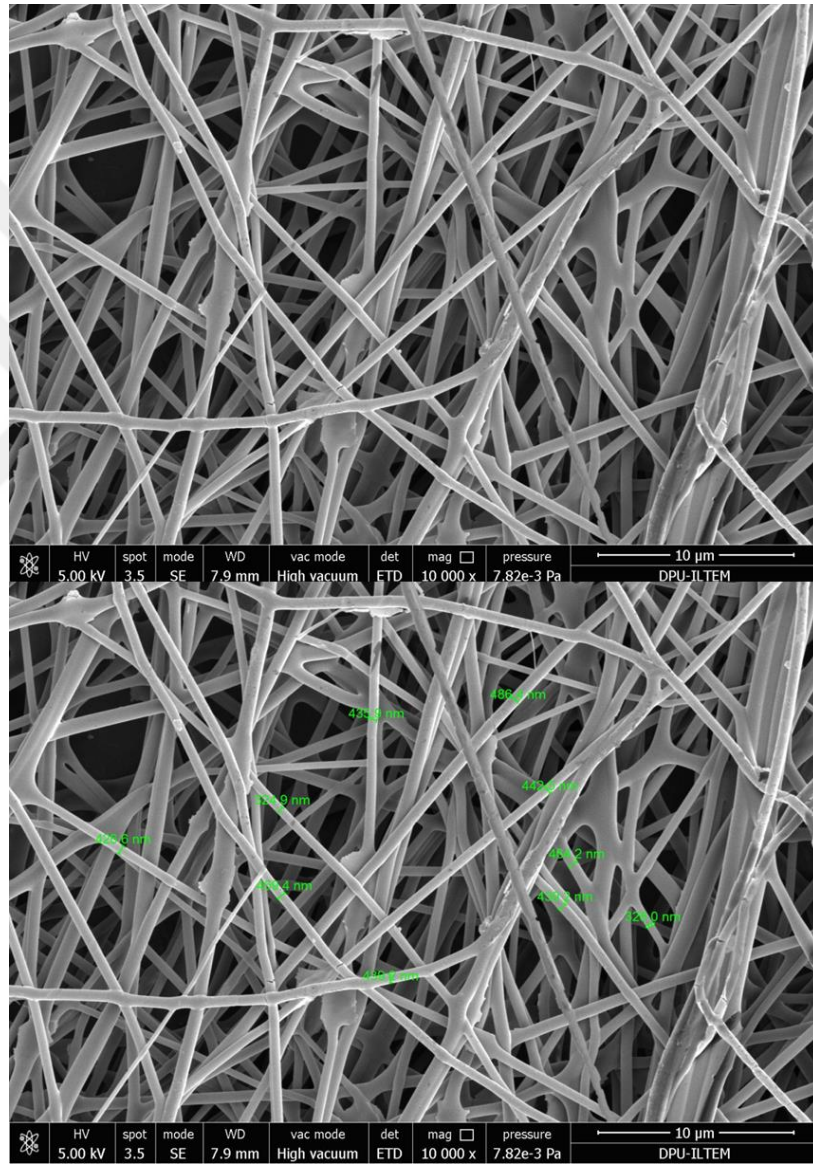
Çizelge 5.1. Üretilen PVA/Cp2 nanofiberlerinin yarıçapları.

Nanofiberler	Min. Nanofiber Çapı (nm)	Max. Nanofiber Çapı(nm)
Cp2 (%6)	333,7	5606
Cp2 (%12,5)	109	428,3
Cp2 (%25)	217,5	476,7

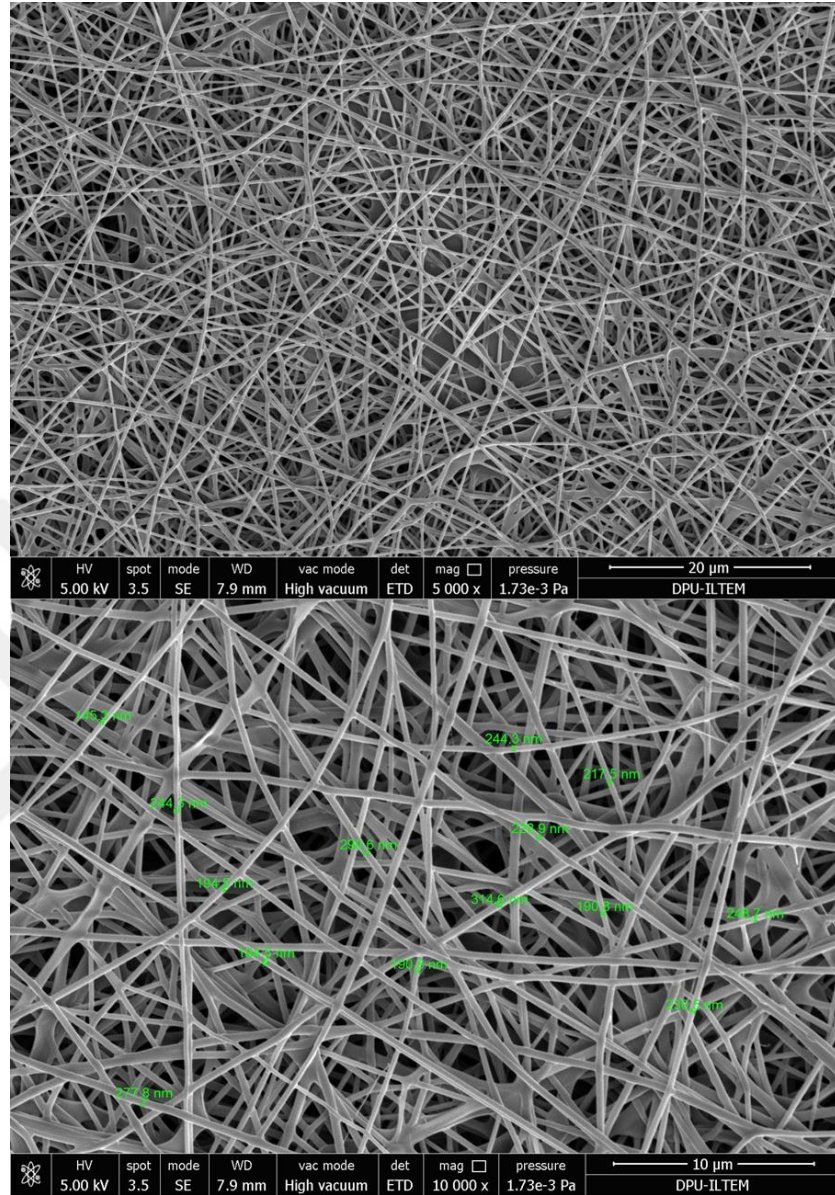
*N=13

Cucurbita pepo-PVA çözeltisinden elde edilen nanofiberlerin çap aralığı Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, en uygun çapların ve uygun viskoziteye sahip olduğu düşünülen en düzgün fiber yapısına sahip Cp2 (%12,5) çözeltisidir. Çalışmanın bir sonraki aşaması olan giderim deneyleri Cp2 (%12,5) nanofiberi ile yapılmıştır.

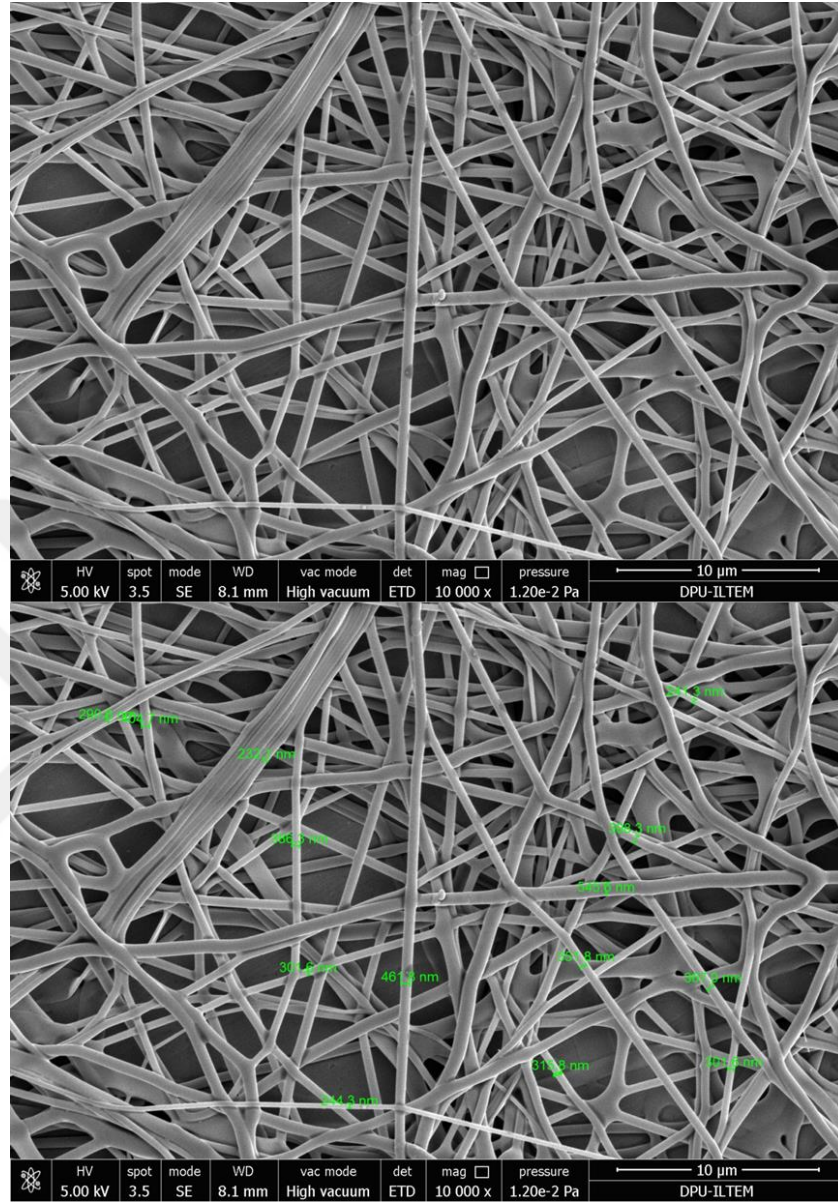
5.1.2. *Cucumis sativus*-PVA nanofiberlerinin SEM analizi



Şekil 5.4. PVA(%10)/Cs2 (%6) nanofiberlerin SEM görüntüleri.



Şekil 5.5. PVA(%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberlerin SEM görüntüleri.



Şekil 5.6. PVA(%10)/Cs2 (%25) nanofiberlerin SEM görüntüleri.

Çizelge 5.2. Üretilen PVA/Cs2 nanofiberlerinin yarıçapları.

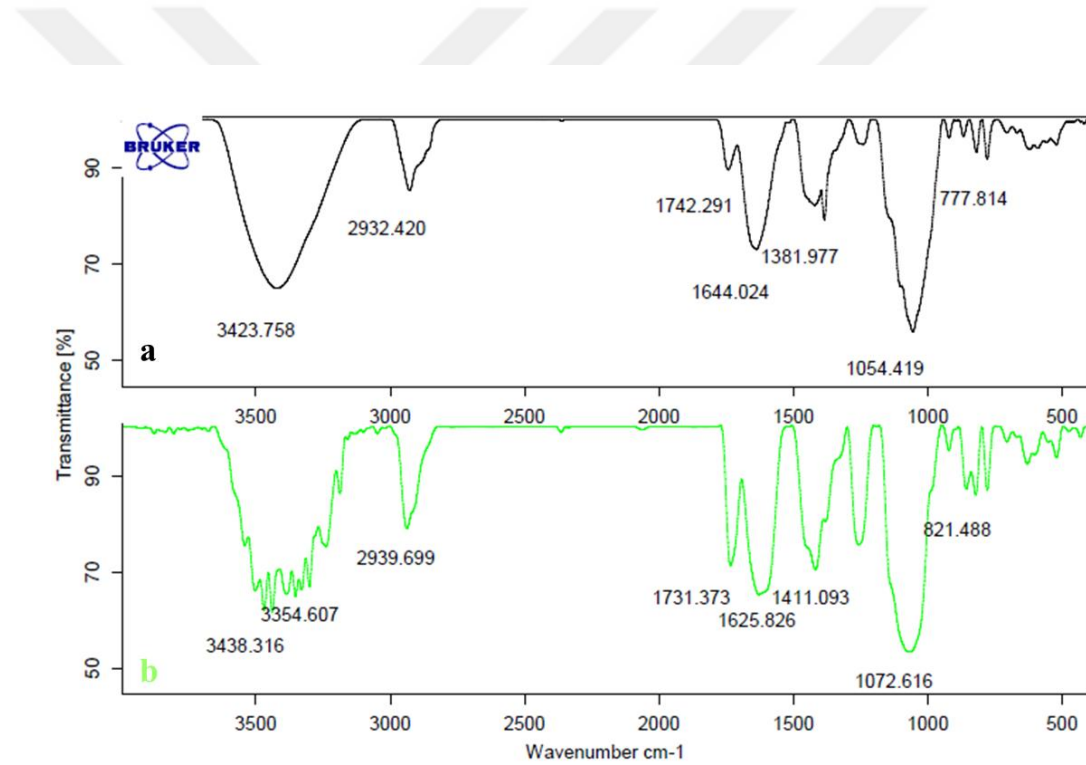
Nanofiber	Min. Nanofiber Çapı (nm)	Max. Nanofiber çapı (nm)
Cs2 (%6)	324,9	486,4
Cs2 (%12,5)	143	248,7
Cs2 (%25)	244,3	545,6

* Cs2 (%6) nanofiberi için N=10, Cs2 (%12,5) nanofiberi için N=14, Cs2 (%13) nanofiberi için N=13

Cucumis sativus-PVA çözeltisinden elde edilen nanofiberlerin çapları çizelge 8.2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en uygun çapların ve uygun viskoziteye sahip olduğu düşünülen Cs2(%12,5) çözeltisidir. Çalışmanın bir sonraki aşaması olan giderim deneyleri Cs(%12,5) nanofiberi ile yapılmıştır.

5.1.3. *Cucurbita pepo* -PVA ve *Cucumis sativus*-PVA nanofiberlerinin FT-IR spektrumları

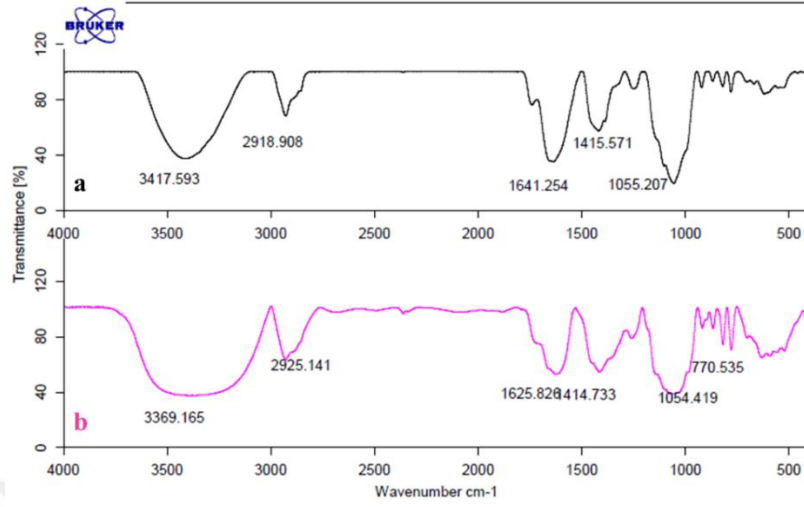
Üretilen nanofiberlerin yapılarını aydınlatmak amacıyla FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 5.7'de *Cucurbita pepo* bitkisinin ve PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberinin IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.7. a) *Cucurbita pepo* b) PVA(% 10)/Cp2 (% 12,5) nanofiberi FT-IR spektrumları.

FT-IR spektrumları KBr peletleri kullanılarak 400 ve 4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. (a) spektrumundaki 3423 cm^{-1} deki ve (b) spektrumundaki 3438 cm^{-1} de bulunan geniş bant hidroksil (-OH) grubuna aittir. Spektrumlarda gözlemlenen 1411-1644 cm^{-1} aralığında, aromatik halkaya ait (C=C) gerilim bantlarına karşılık gelir.

Şekil 5.8'de *Cucumis sativus* bitkisinin ve PVA(%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberinin IR spektrumları verilmiştir.

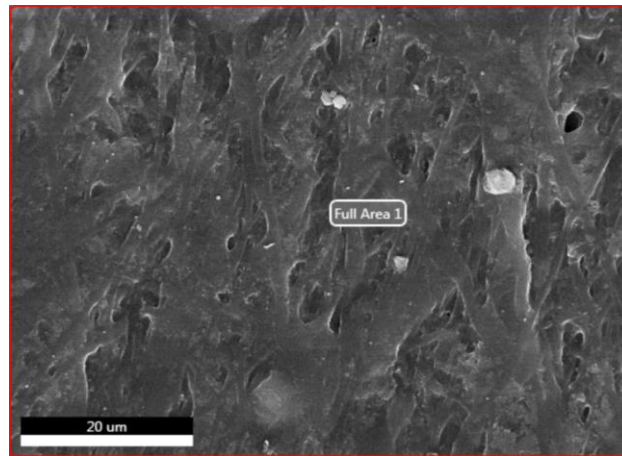


Şekil 5.8. a) *Cucumis sativus* b) PVA(%10)/Cs2 (% 12,5) nanofiberi FT-IR spektrumları.

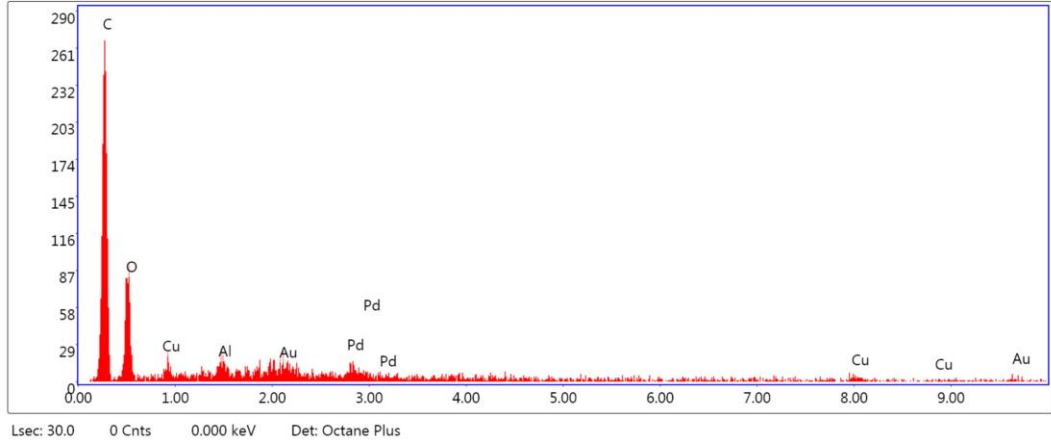
Spektrumlarda gözlemlenen 3369-3417 cm^{-1} dalga boyu geniş bant hidroksil (-OH) grubuna aittir. (a) spektrumunda 2918 cm^{-1} piki ve (b) spektrumunda 2925 cm^{-1} piki C-H grubuna ait frekanslardır. (a) spektrumunda 1641 cm^{-1} piki ve (b) spektrumunda 1625 cm^{-1} piki aromatik halkaya ait (C=C) gerilim bantlarına karşılık gelir.

5.1.4. Bakır için SEM-EDX analiz değerleri

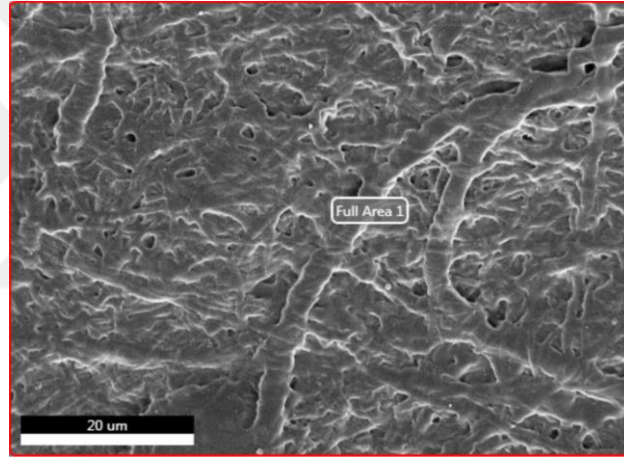
Elektrospün ile üretilen Cp2 ve Cs2 nanofiberleri üzerine bakırın biyosorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğinin kontrolü için SEM-EDX analizi de yapılmıştır. Sonuçlar şekil 5.9-12'de verilmiştir.



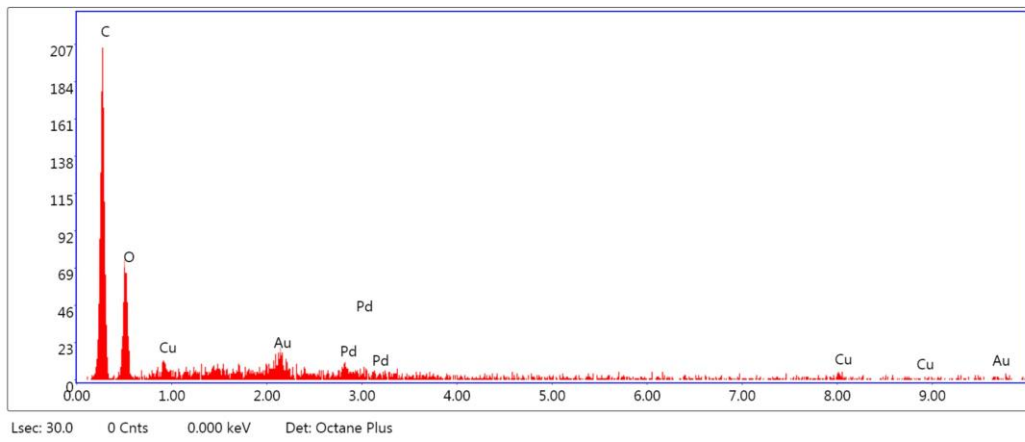
Şekil 5.9. PVA(%10)/Cp2 (% 12,5) nanofiberinin ve Cu (II) ağır metal iyonlarının morfolojisi.



Şekil 5.10. PVA(%10)/Cp2 (%12,5) nanofiberinin EDX spektrumu.



Şekil 5.11. PVA (%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberinin ve Cu (II) ağır metal iyonlarının morfolojisi.



Şekil 5.12. PVA (%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberinin EDX spektrumu.

Cp(%12,5) ve Cs(%12,5) biyokütlelerin Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu sonrası incelendiğinde EDX spektrumlarındaki Cu(II) iyonlarına ait piklerin varlığı, Cu (II) iyonunun biyosorpsiyonunu desteklemektedir.

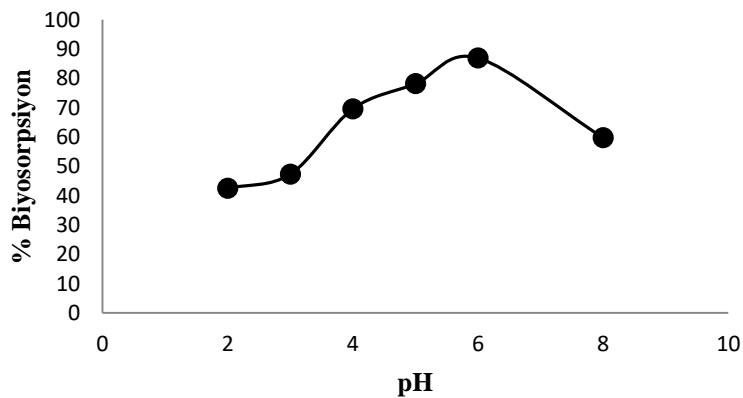
5.2. Cu (II) İyonlarının Giderim Şartlarının Belirlenmesi

Üretilen ve çapraz bağlanan Cp(%12,5) ve Cs(%12,5) nanofiberleri biyosorban veya adsorban olarak Cu (II) eser elementinin giderim koşulları belirlenmiştir. Cu (II) elementinin giderim çalışmaları Batch Tekniği ile Genel Giderim Yöntemi bölümünde anlatıldığı gibi yapılmıştır.

5.2.1. pH'nın biyosorpsiyon verimine etkisi

Biyosorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH'sıdır. Çözeltideki bazik ve asidik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler. Bu nedenle yapılacak deney çalışmalarında ilk olarak en uygun pH belirlenmiştir.

Bakır metalinin giderimi için ortam pH'sının biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisi pH 2, 4, 6 ve 8 değerleri incelenmiştir. Bu amaçla içerisinde $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu (II) iyonu 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. İçinde 5 mg çapraz bağlanmış PVA(%10) nanofiberi bulunan bir erlen içerisindeki çözeltiler eklenmiş istenilen pH'lara HCl veya NaOH'ın seyreltik çözeltileri ile ayarlanmıştır. 25°C sıcaklığa ayarlanmış su banyosu içerisinde 180 rpm hız ile 60 dakika boyunca çalkalanmıştır. İşlem sonunda süzme işlemi yapılmış ve süzüntü içerisindeki metal derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. % biyosorpsiyon değerlerinin pH ile değişimlerini gösteren grafik Şekil 5.13'de verilmiştir.

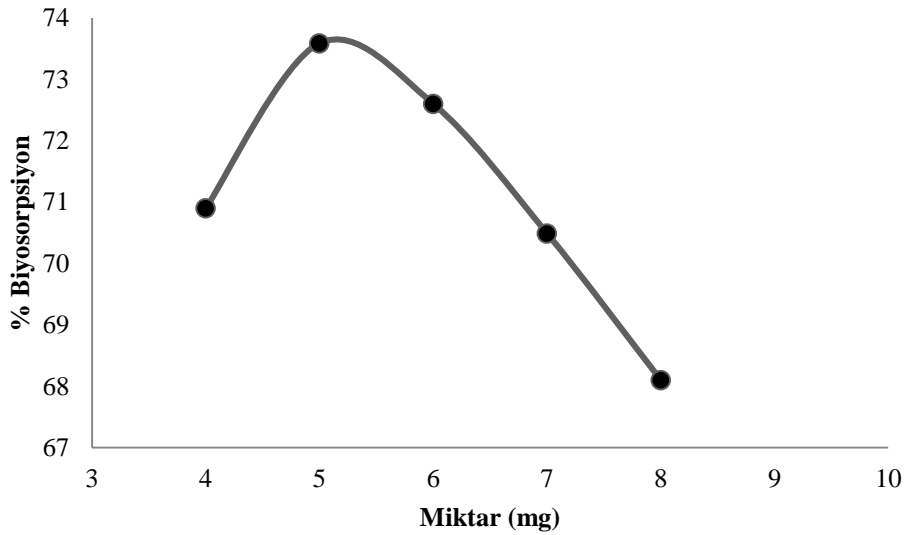


Şekil 5.13. PVA nanofiberinin Cu (II) metali için pH'nın biyosorpsiyon verimine etkisi.

Deney sonuçları incelendiğinde, pH 2’de çok düşük değerde tutunma gözlemlenmiştir. Düşük pH değerlerinde yüzey yükü pozitif olmaktadır. Ortamdaki H⁺ iyonları metalden daha fazla olduğundan yüzeye bağlanmak için yarışmaya girmektedirler. Düşük pH’larda bu yarışı kazanan H⁺ iyonları olmuştur. Bu sebepten dolayı biyosorpsiyon düşük değerlerde kalmıştır. pH arttıkça yüzey yükünün pozitifliği azaldığından pH 6’ya kadar bakır tutunma optimum değere ulaşmıştır. Çalışmada en yüksek tutunma veriminin elde edildiği değer olan pH 6 optimum olarak seçilmiştir. Bundan sonraki yapılan tüm deneyler pH 6’da gerçekleştirilmiştir.

5.2.2. Nanofiber miktarının biyosorpsiyon verimine etkisi

Bakır metalinin giderimi için nanofiber miktarının biyosorpsiyon verimi üzerindeki etkisi için 5 mg, 6mg, 7 mg ve 10 mg miktarlarında çalışılmıştır. Bu amaçla belirlenen miktarlarda çapraz bağlanmış PVA(%10) nanofiberleri erlenlere alınmış ve içerisine 10 µg mL⁻¹ Cu (II) iyonu 25 mL’lik çözelti eklenmiştir. İçerisindeki çözeltiler pH 6’ya HCl veya NaOH’in seyreltik çözeltileri ile ayarlanmıştır. 25°C sıcaklığa ayarlanmış su banyosu içerisinde 180 rpm’de 60 dakika boyunca çalkalanmıştır. İşlem sonunda süzme işlemi yapılmış ve süzöntü içerisindeki metal derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. % biyosorpsiyon değerlerinin nanofiber miktarı ile değişimlerini gösteren grafik Şekil 5.14’de verilmiştir.



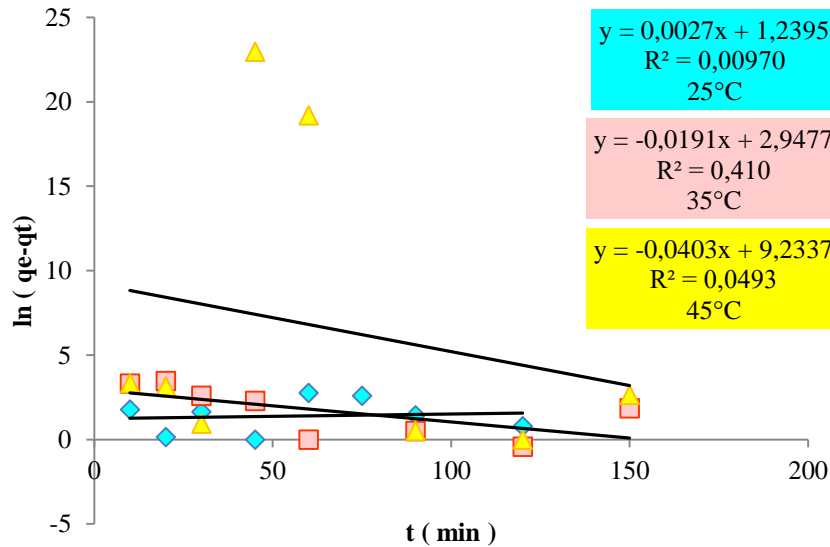
Şekil 5.14. PVA nanofiber miktarının Cu (II) metali biyosorpsiyonu verimine etkisi.

Şekil 5.14’de görüldüğü gibi nanofiber miktarı arttıkça biyosorpsiyon veriminin düştüğü gözlenmiş ve en iyi verimin 5 mg da olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar çapraz bağlanmış 5 mg PVA(%10) nanofiberleri ile devam etmiştir.

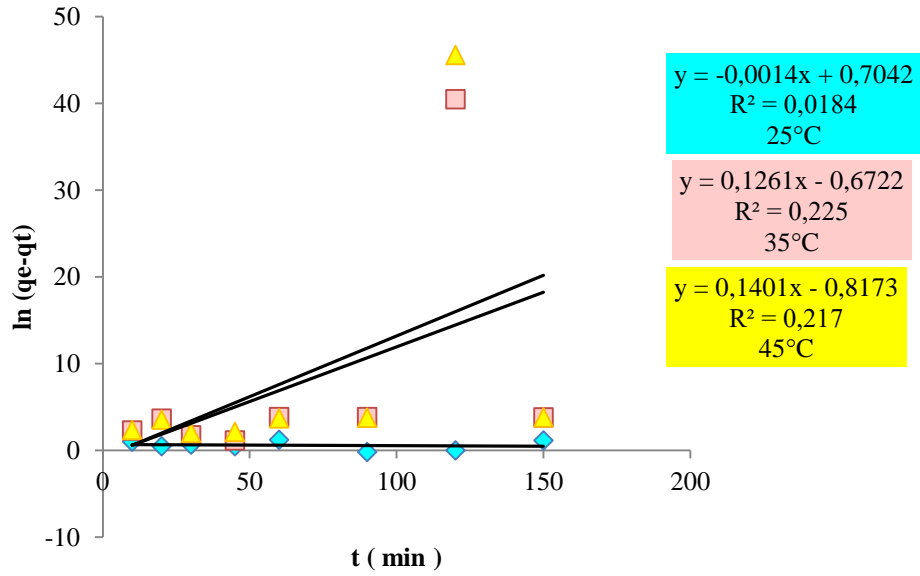
5.2.3. Biyosorpsiyon kinetiği

Çalışmanın bu aşamasında bakır metalinin gideriminde temas süresi için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için ilk olarak $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu (II) iyonu ile 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 5 mg PVA(%10) nanofiberleri bulunan erlen serisinin içerisine ilave edilmiş ve pH'ları 6'ya ayarlanmıştır. pH ayarlaması, HCl veya NaOH'ın seyreltik çözeltileri ile yapılmıştır. Hazırlanan erlenler ayrı ayrı 25-35-45°C sıcaklıklara ayarlanmış su banyosu içerisinde 180 rpm hız ile ve 10'dan 150 dakikaya kadar değişen süreler boyunca çalkalanmıştır. İşlem sonunda süzme işlemi yapılmış ve süzöntü içerisindeki metal derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.

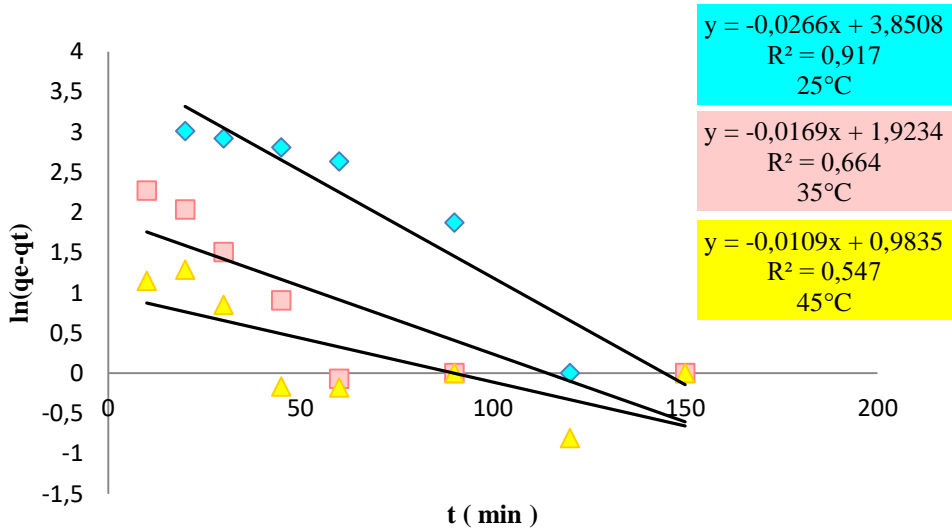
Biyosorpsiyon prosesinin mekanizmasını incelemek amacıyla farklı kinetik modeller kullanılabilir. Şekil 5.15'te PVA(%10) nanofiberi üzerine, Şekil 5.16'te PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine ve Şekil 5.17'te PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci-dereceden kinetik model grafiği verilmiştir. Çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak k_1 , q_d değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.15. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci-dereceden kinetik modeli grafiği.



Şekil 5.16. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci-dereceden kinetik modeli grafiği.



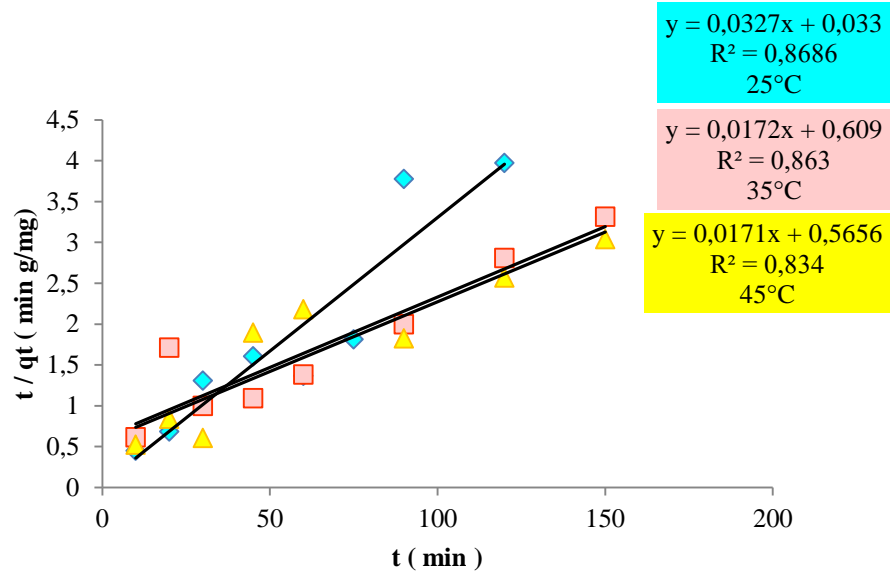
Şekil 5.17. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langergren-birinci-dereceden kinetik modeli grafiği.

Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'in eğim ve kesim noktalarından yararlanarak Eşitlik 2.3'e göre Langergren-birinci-dereceden kinetik modeli için parametreler hesaplanmıştır. Bunlar Çizelge 5.3'te ayrıntılı şekilde verilmiştir.

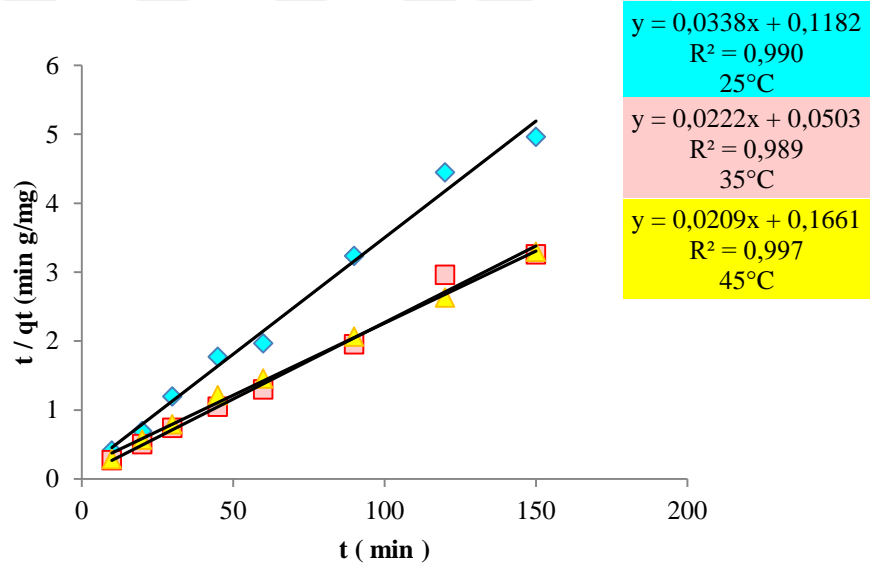
Çizelge 5.3. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Lagergren-birinci-dereceden kinetik modelinden hesaplanan parametreler.

Nanofiber	T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	Teorik q_e (mg g ⁻¹)	Deneyisel q_e (mg g ⁻¹)	R ²
PVA(% 10)	25	-0,0027	3,458	28,0250	0,010
	35	0,0191	19,062	43,385	0,410
	45	0,0403	10236,340	46,712	0,049
PVA(% 10)-Cp2 (% 12,5)	25	0,00140	2,0222	26,980	0,018
	35	-0,126	0,511	46,000	0,225
	45	-0,140	0,442	45,500	0,217
PVA(% 10)-Cs2 (% 12,5)	25	0,0266	47,031	45,4	0,917
	35	0,0169	6,844	50	0,664
	45	0,0109	2,674	49,71	0,547

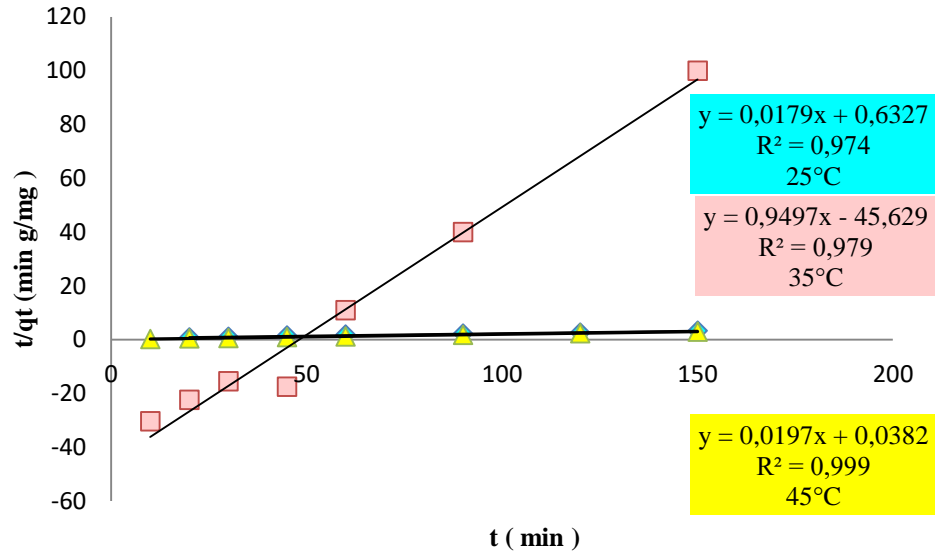
Her üç nanofiberin Lagergren -birinci-dereceden kinetik model için korelasyon katsayısı (R²) 1'e yakın olması gerekmektedir. Ancak çizelge 5.3'e bakıldığında R² değerlerinin düşük olduğu gözlenmiştir. PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberinin 25 °C'de yüksek olduğu tespit edilse bile sıcaklık arttıkça korelasyon sayısının düştüğü görülmüştür. Lagergren'in birinci dereceden kinetik modeline uymadığı ve bu modelin hız belirleyici olmadığı söylenebilmektedir. Bu durumda biyosorpsiyon süresinin kinetiğini incelemek amacıyla yalancı-ikinci dereceden kinetik modeller kullanılabilir. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için yalancı-ikinci dereceden kinetik modelleri Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'da verilmiş verilmiştir.



Şekil 5.18. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli grafiği.



Şekil 5.19. PVA(%10)-Cp2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli grafiği.



Şekil 5.20. PVA(%10)-Cs2(% 12,5)-nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden kinetik modeli grafiği.

Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'nin eğim ve kesim noktalarından yararlanarak Eşitlik 2.4'e göre yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için k_2 ve teorik q_e parametreleri hesaplanmıştır. Bunlar Çizelge 5.4'de ayrıntılı şekilde verilmiştir.

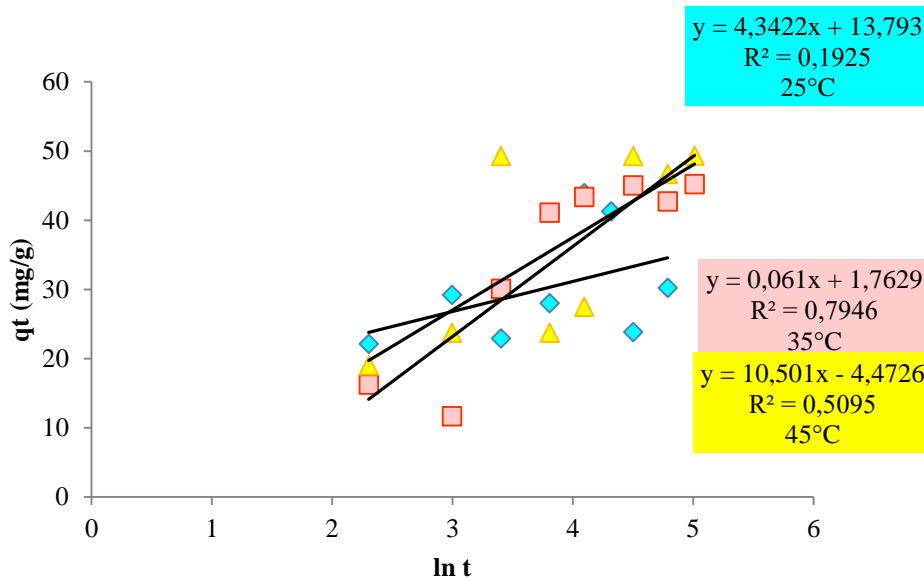
Çizelge 5.4. PVA(%10), PVA(%10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(%10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelinden hesaplanan parametreler.

Nanofiber	T (°C)	k_2 (min ⁻¹)	Teorik q_e (mg g ⁻¹)	DeneySEL q_e (mg g ⁻¹)	R ²
PVA(%10)	25	0,0319	30,581	28,025	0,869
	35	0,000490	58,140	43,385	0,863
	45	0,000520	58,479	46,712	0,834
PVA(%10)- Cp2(% 12,5)	25	0,00967	29,589	26,980	0,990
	35	0,00978	45,0450	46,000	0,997
	45	0,00262	47,847	45,500	0,989
PVA(%10)- Cs2(% 12,5)	25	0,000506	55,866	45,4	0,974
	35	0,0198	1,053	50	0,997
	45	0,0102	50,761	49,71	0,999

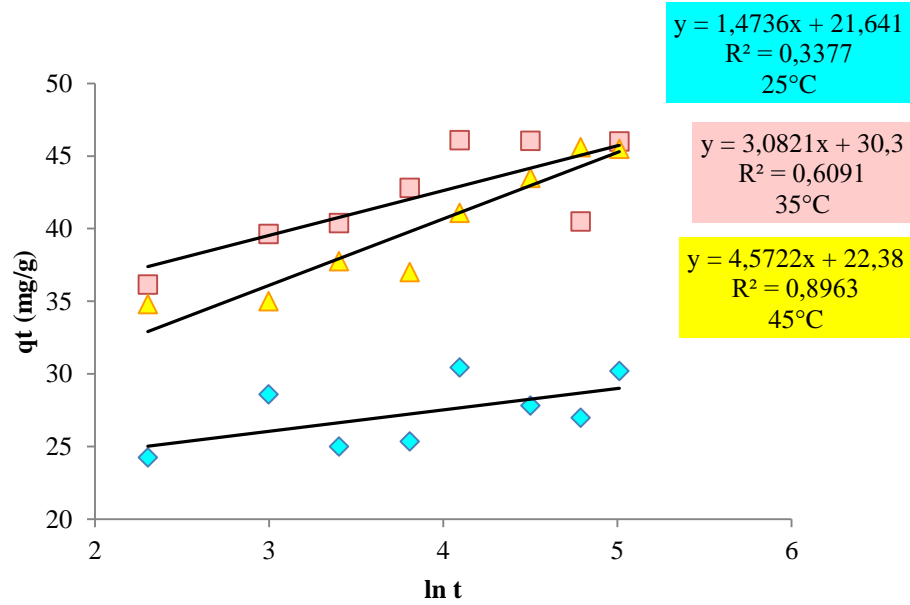
Çizelge 5.3 ve 5.4 incelendiğinde, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen R² değerleri, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen R² değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle PVA(%10)-Cp2 (%12,5) ve PVA(%10)-Cs2 (%12,5) nanofiberi için çok daha iyi bir grafik ve R² değerleri elde edilmiştir. Kinetik verileri en uygun

tanımlayan model yalancı-ikinci dereceden kinetik modeldir. Hesaplanan hız sabitleri (k_2) karşılaştırıldığında; PVA(%10) nanofiberi ile yapılan deneylerde en yüksek k_2 değeri 25°C’de elde edilirken, PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi için 35°C’da elde edilmiştir. Buna göre PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi için bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda Cu (II) iyonları biyosorpsiyonunun etkili olmadığı söylenebilir. Ayrıca bütün sıcaklıklarda ve teorik q_e değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_e değerleri benzerlik göstermesi, PVA(%10) nanofiberi, PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu göstermektedir.

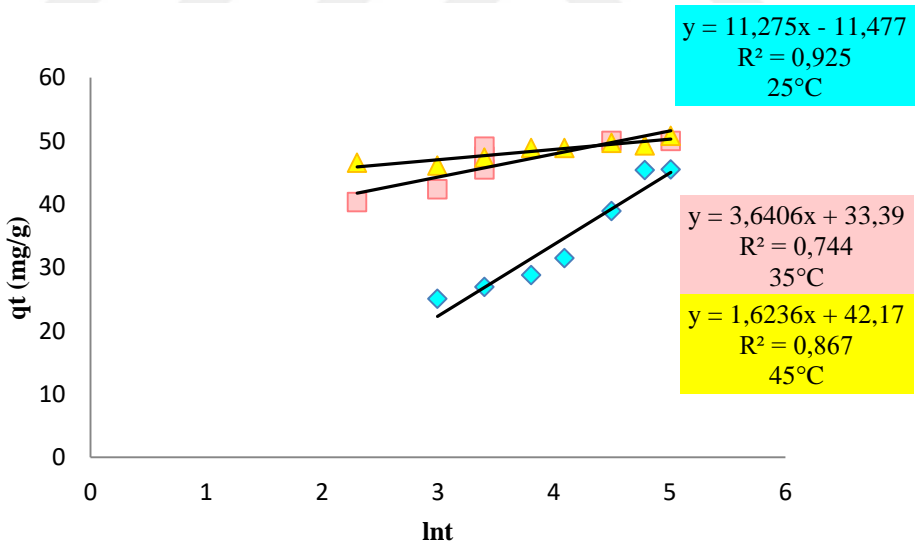
Elovich denklemi genellikle heterojen sistemler için kullanılan bir kinetik modeldir. Şekil 5.21’de PVA(%10), Şekil 5.22’de PVA(%10)-Cp(%12,5) ve Şekil 5.23’de PVA(%10)-Cs(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik model grafikleri verilmiştir. Çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak α , β değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.21. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli grafiği.



Şekil 5.22. PVA(%10)-Cp2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli grafiği.



Şekil 5.23. PVA(%10)-Cs2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli grafiği.

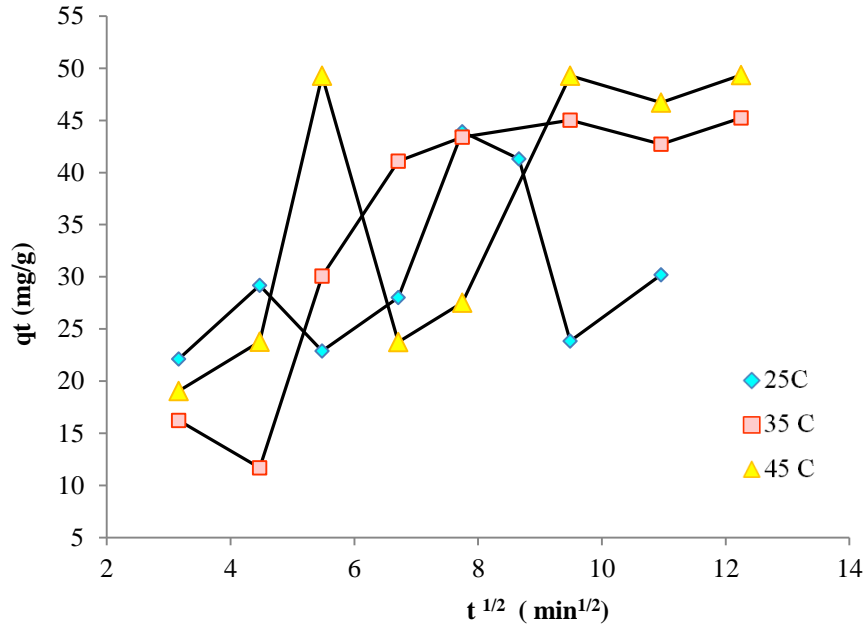
Şekil 5.21, Şekil 5.22 ve Şekil 5.23 'nin eğim ve kesim noktalarından yararlanarak Eşitlik 2.5'e göre Elovich kinetik modeli için parametreler hesaplanmıştır. Bunlar Çizelge 5.5'te ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Çizelge 5.5. PVA(%10), PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için Elovich kinetik modelinden hesaplanan parametreler.

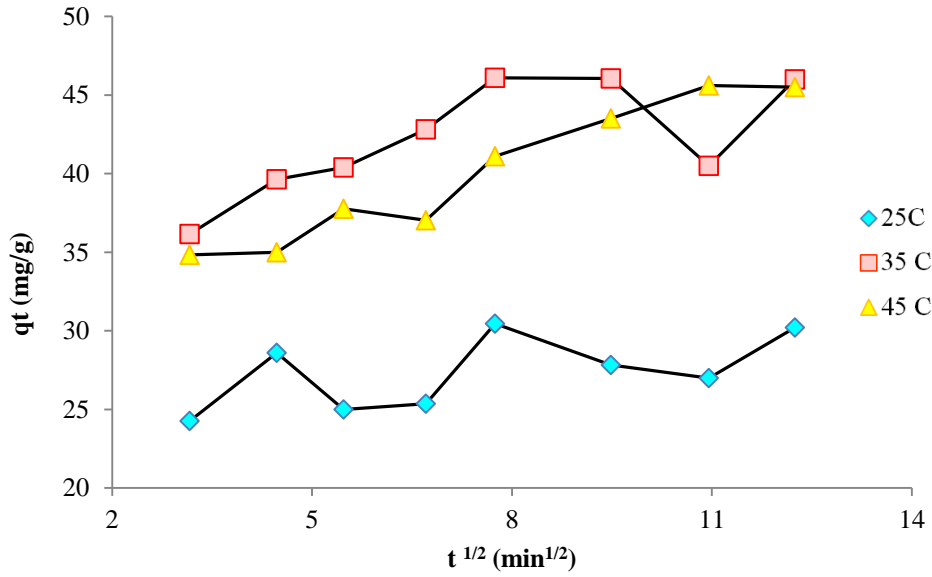
Nanofiber	T (°C)	β	A	R ²
PVA(%10)	25	0,230	4,416	0,192
	35	16,393	666,552	0,794
	45	0,0952	10,270	0,509
PVA(%10)- Cp2(%12,5)	25	0,679	1,521	0,338
	35	0,324	3,116	0,609
	45	0,219	4,617	0,896
PVA(%10)- Cs2(%12,5)	25	0,0887	11,362	0,925
	35	0,275	3,670	0,744
	45	0,616	1,647	0,867

Elovich kinetik modeli heterojen biyosorbanların kimyasal biyosorpsiyonunu açıklamak için kullanılmaktadır. Ancak tek başına kesin biyosorpsiyon mekanizması belirtmez. Bu çalışmada ise Elovich kinetik modeller için elde edilen korelasyon katsayısı değerlerinin düşük olması sebebiyle biyosorpsiyon kinetiğinin Elovich kinetik modeline uygun olmadığı söylenebilir.

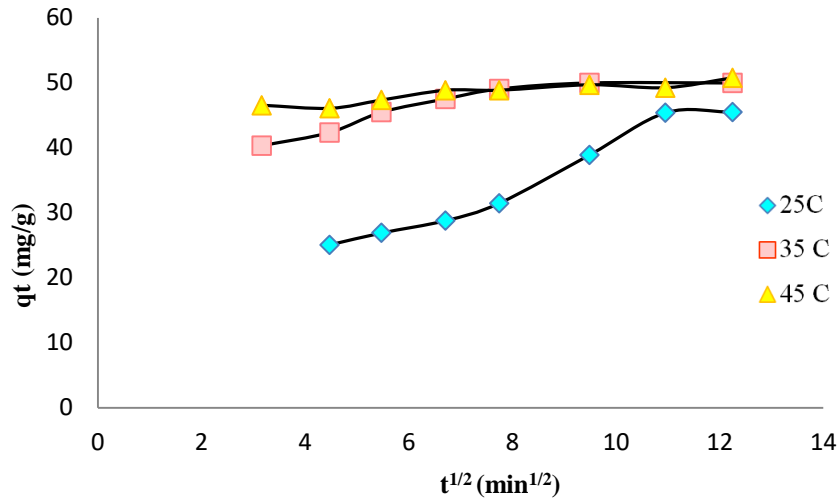
Lagergren-birinci-dereceden kinetik model ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modellerde biyosorpsiyon difüzyon mekanizması tam olarak açıklanamaz. Ancak partikül içi difüzyon modelinde açıklanabilir. Şekil 5.24'de PVA(%10) nanofiberinin, Şekil 5.25'te PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberinin ve Şekil 5.26'te PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberinin Cu (II) iyonlarının biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.24. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafiği.



Şekil 5.25. PVA(%10)-Cp2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafiği.

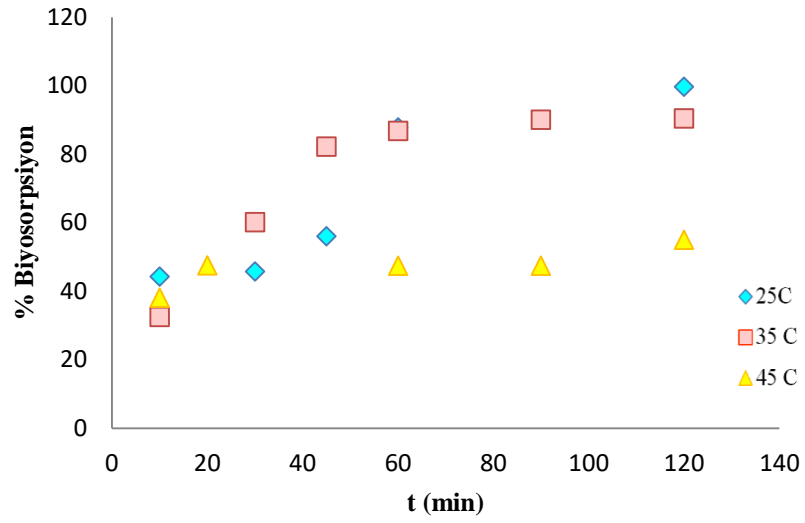


Şekil 5.26. PVA(%10)-Cs2(%12,5) -nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli grafiği.

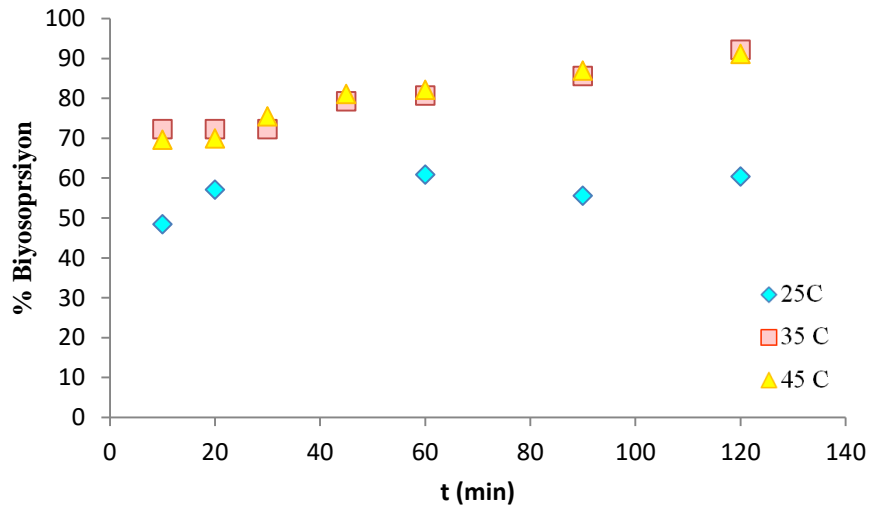
Bu modele göre partikül içi difüzyon modeli geçerli ise, $t^{1/2}$ 'ye karşı qt grafiğinden elde edilen doğrunun lineer olması gerekmektedir. Elde edilen doğrular orjinden geçiyorsa biyosorpsiyon difüzyon mekanizmasının partikül içi difüzyon modeli ile açıklanabileceğini gösterir. Grafiklere bakıldığında kesim noktasının orjinden geçmemesi hızı belirleyen basamağın partikül içi difüzyon modelinin olmadığını göstermektedir.

5.2.4. Temas süresinin biyosorpsiyon verimine etkisi

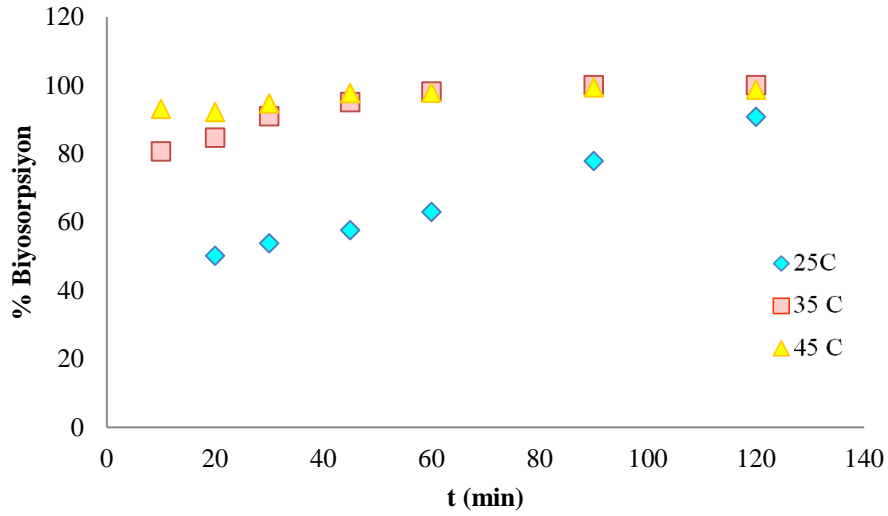
Çalışmanın bu aşamasında bakır metalinin gideriminde temas süresi için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için ilk olarak $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu (II) iyonu ile 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 5 mg PVA(%10) nanofiberleri bulunan erlen serisinin içerisine ilave edilmiş ve pH'ları 6'ya ayarlanmıştır. pH ayarlaması, HCl veya NaOH'ın seyreltik çözeltileri ile yapılmıştır. Hazırlanan erlenler ayrı ayrı 25-35-45°C sıcaklıklara ayarlanmış su banyosu içerisinde 180 rpm hız ile ve 10'dan 150 dakikaya kadar değişen süreler boyunca çalkalanmıştır. İşlem sonunda süzme işlemi yapılmış ve süzüntü içerisindeki metal derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.



Şekil 5.27. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için temas süresi.



Şekil 5.28. PVA(%10)-Cp2 (%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için temas süresi.

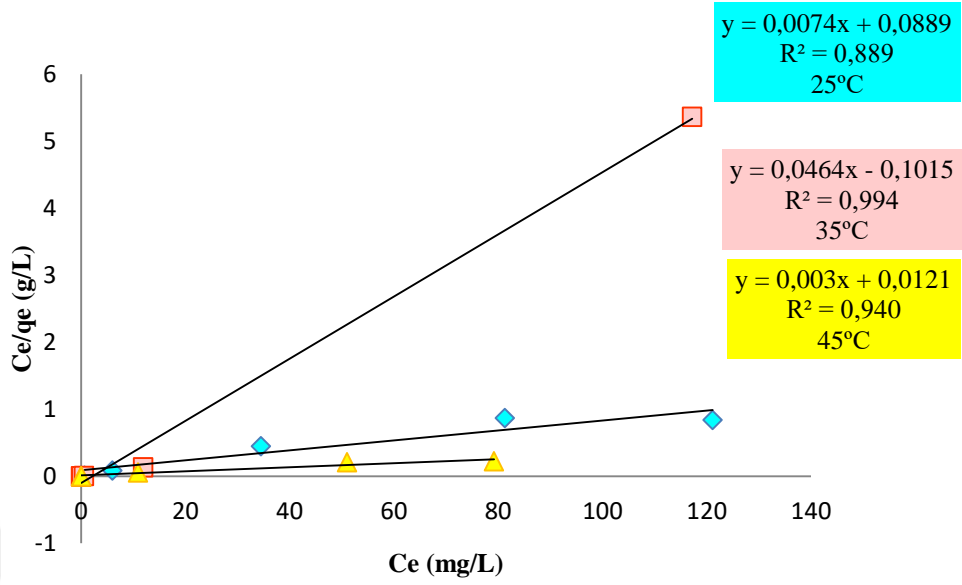


Şekil 5.29. PVA(%10)-Cs2 (%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için temas süresi.

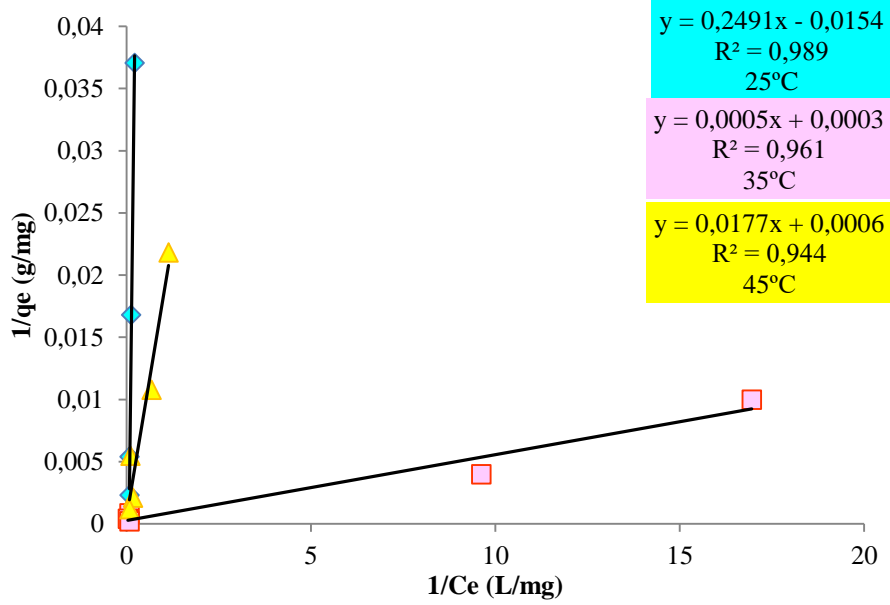
Grafikler incelendiğinde 10-150 min aralığında çalışılan temas süresinin tüm nanofibelerde, en yüksek tutunma veriminin elde edildiği değer olan 120. dakikada optimum olarak seçilmiştir. Bundan sonraki yapılan tüm deneyler 120 dakikalık deneylerle gerçekleştirilmiştir.

5.2.5. Biyosorpsiyon kapasitesi ve izotermi

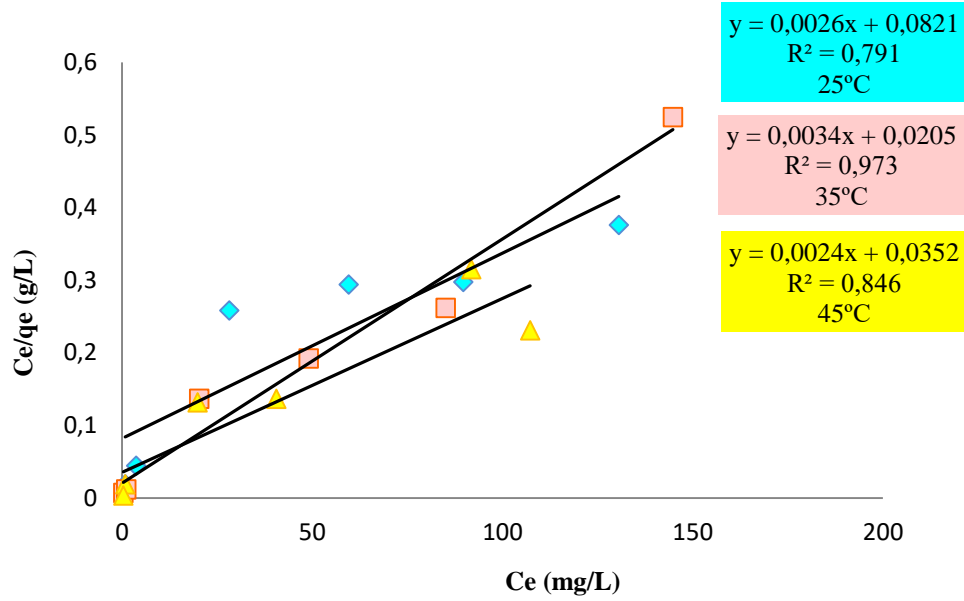
Yüzeğe bağlı bir maddenin miktarının sabit bir sıcaklıkta gaz fazı veya çözeltideki bileşimi ile korelasyonunu gösteren denkleme biyosorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 1993). En yaygın kullanılan biyosorpsiyon izoterminden, biyosorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti gibi değerler Langmuir, Freundlich, Tempkin biyosorpsiyon ve Dubinin-Radushkevich (D-R) gibi izoterm modelleri ile hesaplanmıştır. Biyosorpsiyon için en basit teorik model Langmuir modelidir. Şekil 5.30'da PVA(%10), Şekil 5.31'de PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve Şekil 5.32'de PVA(%10)-Cs(%12,5) nanofiberleri üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Langmuir izoterm grafikleri verilmiştir. Çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak q_m , b sabit değerleri ve ilaveten Langmuir biyosorpsiyon izotermine uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi hesaplanmıştır.



Şekil 5.30. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Langmuir izoterminin grafiği.



Şekil 5.31. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Langmuir izoterminin grafiği.



Şekil 5.32. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi.

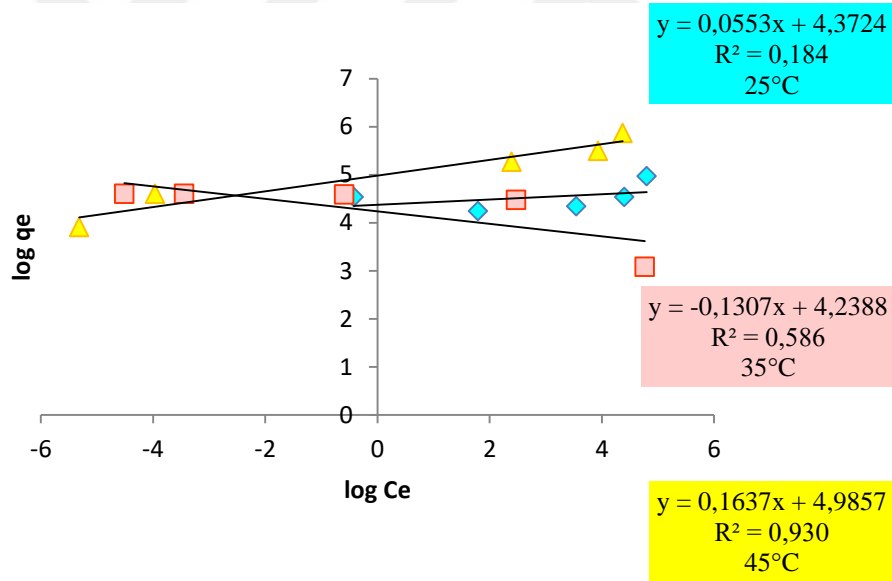
Şekil 5.30, Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'in eğim ve kesim noktalarından yararlanarak Eşitlik 2.7'e göre Langmuir izotermi için parametreler hesaplanmıştır. Bunlar Çizelge 5.6'da ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Çizelge 5.6. PVA (%10), PVA (%10)-Cp2(%2,5) ve PVA (%10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için Langmuir izoterminden hesaplanan parametreler.

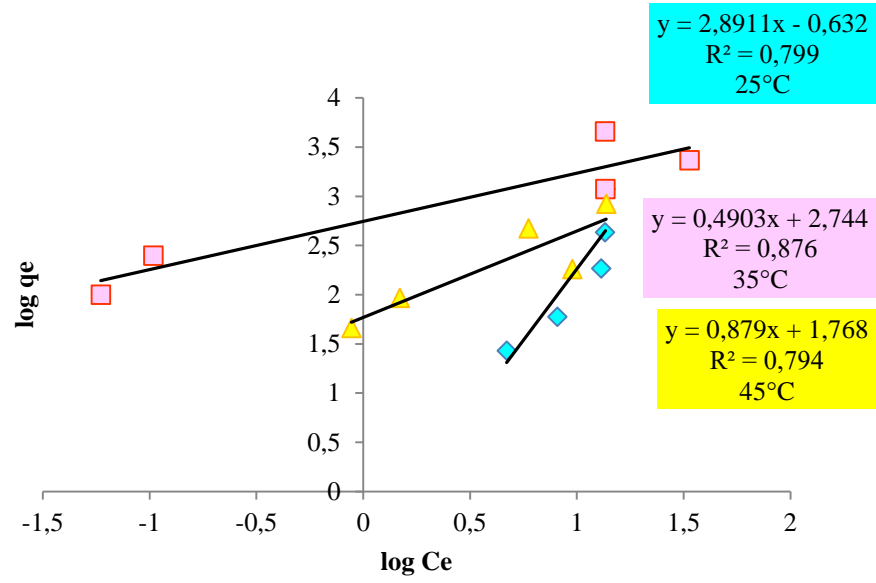
Nanofiber	T (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R^2
PVA(%10)	25	11,249	12,0135	0,00826- 0,00055	0,889
	35	9,852	2,187	0,0437-0,00304	0,994
	45	8,264	40,333	0,00247- 0,00017	0,940
PVA(%10) -Cp2 (%12,5)	25	-64,935	-0,0618	2,619-0,0334	0,989
	35	3333,333	0,6	0,143-0,00332	0,961
	45	1666,667	0,0340	0,747-0,0557	0,944
PVA(%10) -Cs2 (%12,5)	25	12,180	31,580	0,00316- 0,000160	0,791
	35	48,780	6,029	0,0163-0,00083	0,973
	45	28,409	14,667	0,00677- 0,00034	0,846

Ce/qe'ye karşılık Ce grafikleri çizilerek biyokütlelerin Langmuir izotermi çizilmiştir. Bu sonuçlara göre qm'nin büyük olması, biyokütlenin biyosorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. Çizelge 5.6 incelendiğinde, PVA(%10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(%10)-Cs2(% 12,5) nanofiberinin PVA(%10) nanofiberine oranla biyosorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. R_L değeri 0-1 aralığında olduğunda biyosorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu gösterir.

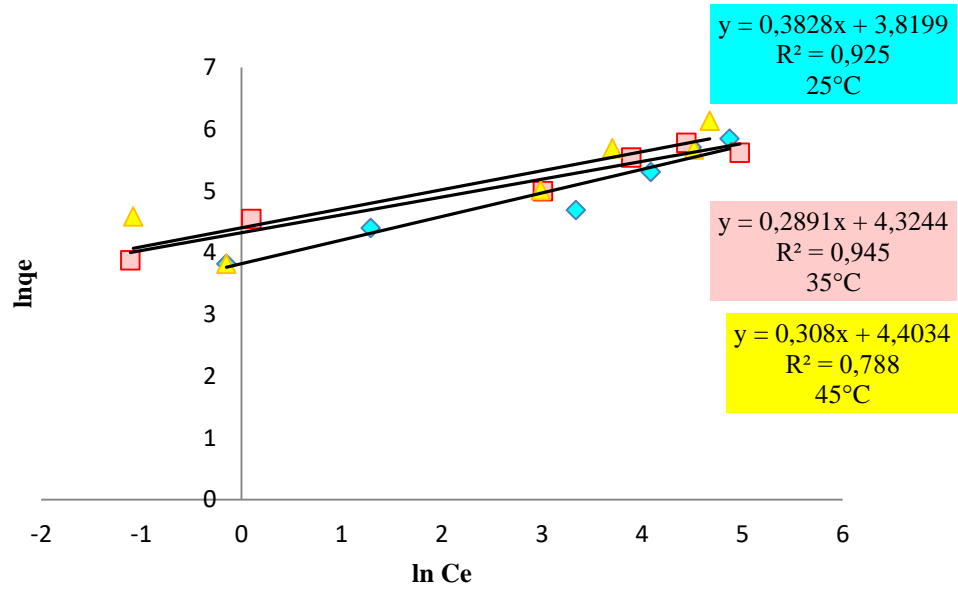
Freundlich izotermi, metal iyon çözeltilisindeki biyosorplanan madde derişiminde ki artış ile çözeltideki biyosorplanan maddenin de arttığını varsayma prensibine dayanmaktadır (Özkaya, 2012). Şekil 5.33'de PVA(%10) ve Şekil 5.34'da PVA(%10)-Cp2(% 12,5) ve Şekil 5.35'de PVA(%10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Freundlich izoterm grafikleri verilmiştir. Çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak K_F , n sabit değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.33. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.



Şekil 5.34. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.



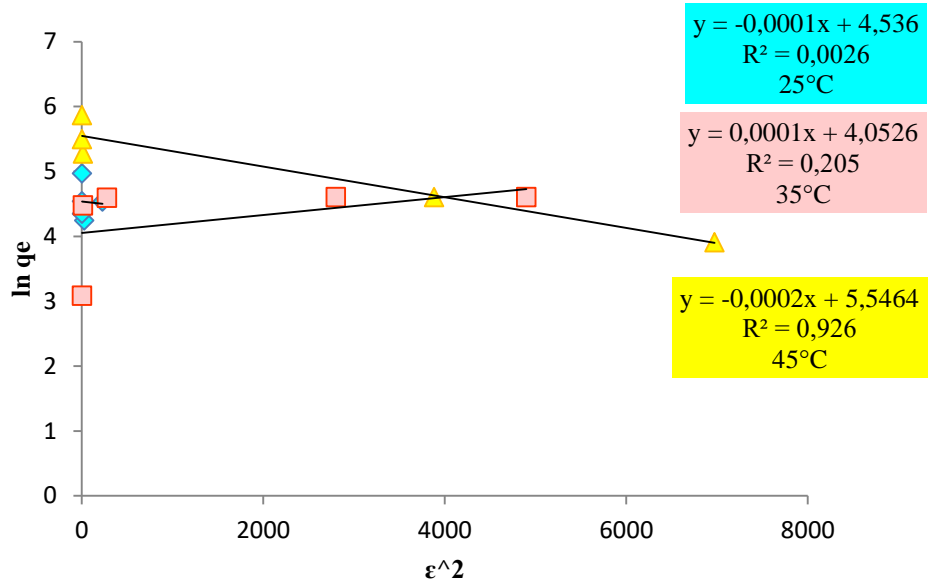
Şekil 5.35. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 5.7. PVA(% 10), PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Freundlich izoterminden hesaplanan parametreler

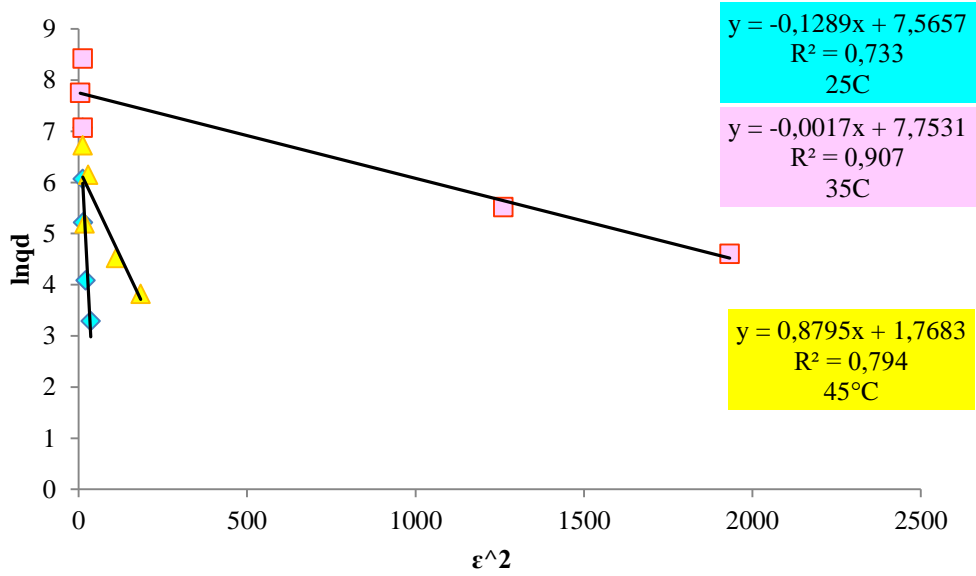
Nanofiber	T (°C)	n	1/n	K _F	R ²
PVA(% 10)	25	18,0832	0,0553	0,640	0,184
	35	7,651	0,134	0,627	0,586
	45	6,109	0,164	0,697	0,931
PVA(% 10)- Cp2 (% 12,5)	25	0,346	2,89	0,199	0,799
	35	2,039	0,49	0,438	0,876
	45	1,137	0,879	0,274	0,794
PVA(% 10)- Cs2 (% 12,5)	25	2,612	0,383	0,582	0,925
	35	3,459	0,289	0,635	0,945
	45	3,247	0,308	0,643	0,788

Freundlich izotermi heterojen sistemleri açıklamak için kullanılabilir. Freundlich denklemindeki sabit "n", yüzeyin heterojenliği gösterir. 1/n değeri, 0 ile 1 arasında değerler alır ve sıfıra yaklaştıkça yüzey heterojenliğinin arttığı bilinmektedir (Doğan ve Alkan, 2003). K_F ve n değerlerinin büyük olması, biyokütlenin biyosorpsiyon işlemine eğilimli ve biyosorplama kapasitesinin de büyük olduğunu göstergesidir. n'nin değeri 1-10 aralığında olmalıdır. (n>1), biyosorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. n=1 ise biyosorpsiyon doğrusaldır. n<1 ise biyosorpsiyonun kimyasal olduğunu, n>1 ise biyosorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterir (Kumar vd., 2020). Buna göre Çizelge 5.7 incelendiğinde PVA(% 10) nanofiberinin 25 °C'de n değerinin 10'un üzerine çıkmış olması 25 °C biyosorpsiyon işlemine uygun olmadığı sonucuna varılabilir. Ancak PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberlerinin tüm sıcaklıklarda n değerinin 0-10 aralığında kalması ve R² değerlerinin 1' e yakın olması Freundlich izotermine uyumlu olduğu yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine işaret eder.

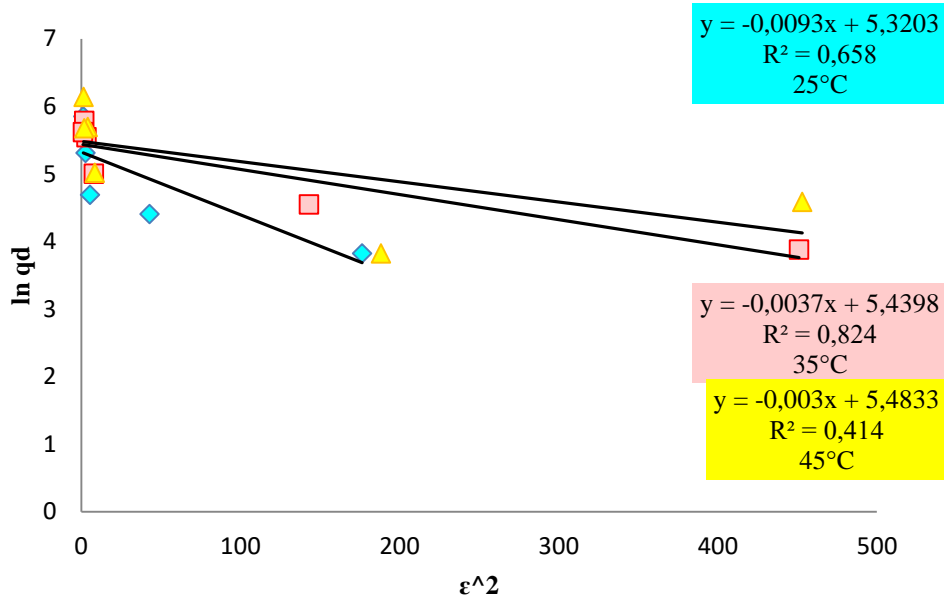
Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, gözenekli yüzeylerde gerçekleşen biyosorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Şekil 5.36'de PVA(%10) nanofiberi üzerine, Şekil 5.37'te PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) nanofiberi üzerine ve Şekil 5.38'te PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait D-R izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 5.36. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için D-R izotermi.



Şekil 5.37. PVA(%10)-Cp2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu(II) iyonları biyosorpsiyonu için D-R izotermi.



Şekil 5.38. PVA(%10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu(II) iyonları biyosorpsiyonu için D-R izoterminin.

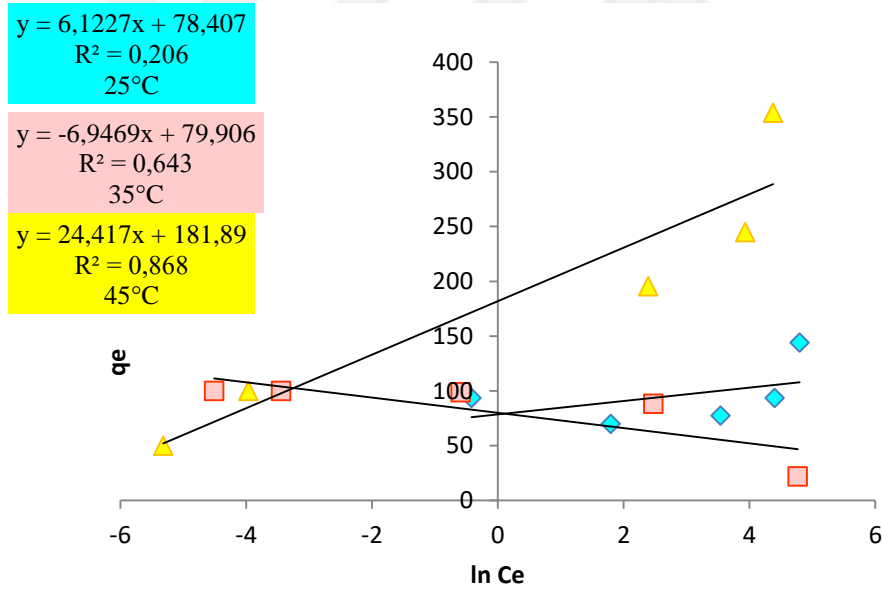
Şekil 5.36, Şekil 5.37 ve Şekil 5.38'ün eğim ve kesim noktalarından yararlanarak Eşitlik 2.10-12'e göre D-R izoterminin için parametreler hesaplanmıştır. Bunlar Çizelge 5.8'de ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Çizelge 5.8. PVA(%10), PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için D-R izoterminin hesaplanan parametreleri.

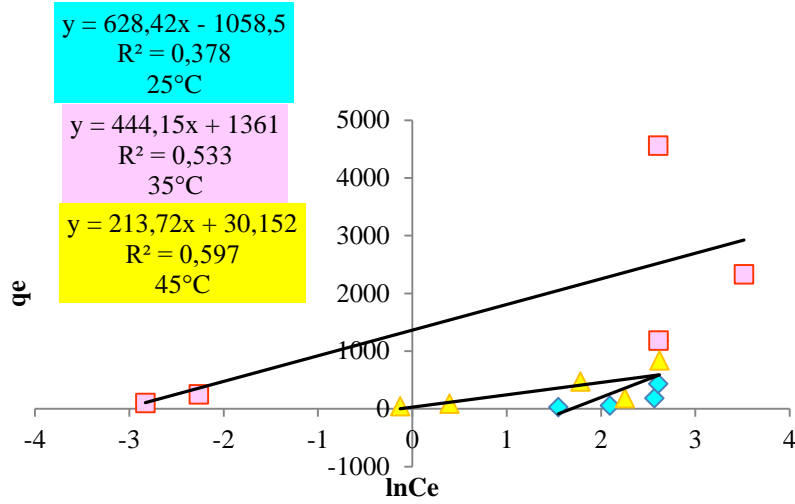
Nanofiber	T (°C)	q_m (mol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²
PVA(%10)	25	4,536	0,0001	70,710	0,0026
	35	4,0526	0,0001	70,710	0,205
	45	5,546	0,0002	50	0,926
PVA(%10)- Cp2 (% 12,5)	25	7,566	0,129	1,970	0,733
	35	7,753	0,00170	17,150	0,907
	45	6,270	0,0139	5,998	0,794
PVA(%10)- Cs2 (%12,5)	25	5,320	0,0093	7,330	0,658
	35	5,440	0,0037	11,625	0,824
	45	5,483	0,003	12,9	0,414

D-R izoterm modeli biyosorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Grafikten hesaplanan E değerinin 8 kJ/mol' den küçük olması biyosorpsiyonun fiziksel olduğunu gösterir. 8-16 kJ/mol arasında olması kimyasal iyon değişimi olduğunu gösterir (Mahramanlioglu vd., 2002). Eğer E değeri 16 kJ/mol'den büyük ise biyosorpsiyonun kimyasal olduğunu gösterir (Tahir ve Rauf, 2006). PVA(%10) nanofiberinin tüm sıcaklıklarda ve PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberlerinin 35°C'de E değerleri kimyasal ilerlediğini gösterir.

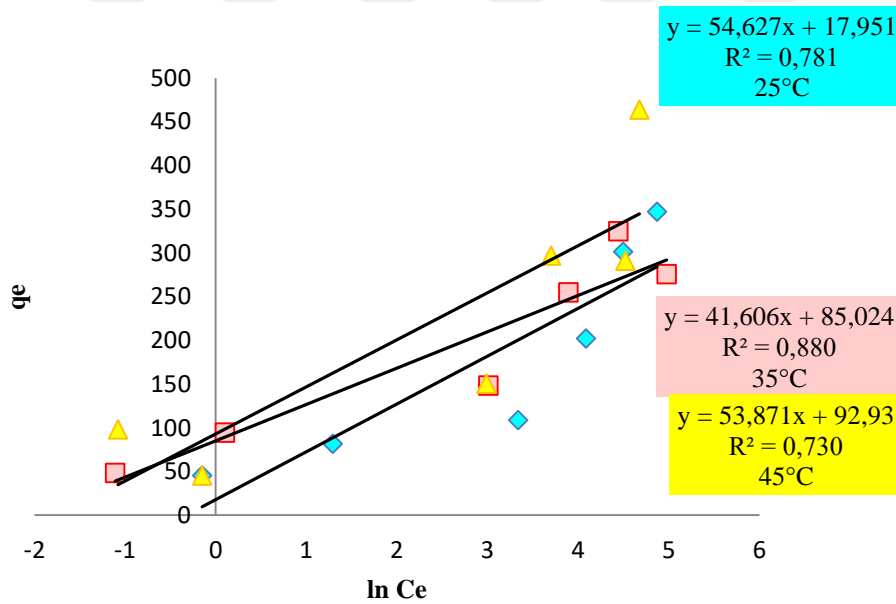
Tempkin izotermi, Freundlich eşitliğindeki gibi biyosorpsiyon enerjisindeki düşüşün üstel değil, doğrusal olduğu varsayılarak türetilmiştir (Aharoni vd., 1991). Şekil 5.39'de PVA(%10) nanofiberi üzerine, Şekil 5.40'te PVA(%10)-Cp2(% 12,5) nanofiberi üzerine ve Şekil 5.41'te PVA(%10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonuna ait Tempkin izoterm grafikleri verilmiştir. Çizilen grafiklerin eğim ve kesim noktaları kullanılarak A, B ve bT sabit değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.39. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Tempkin izotermi.



Şekil 5.40. PVA (%10)-Cp2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Temkin izotermi.



Şekil 5.41. PVA (%10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu için Temkin izotermi.

Şekil 5.39, Şekil 5.40 ve Şekil 5.41'nin eğim ve kesim noktalarından yararlanarak Eşitlik 2.13-15'e göre Temkin izotermi için parametreler hesaplanmıştır. Bunlar Çizelge 5.9'da ayrıntılı şekilde verilmiştir.

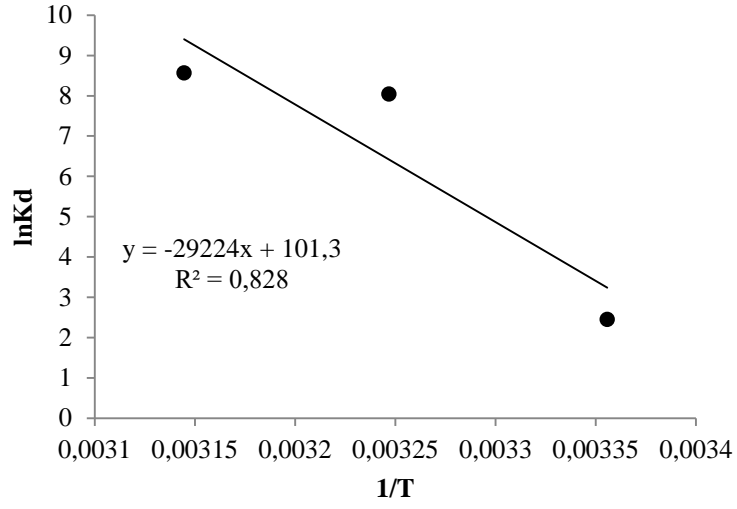
Çizelge 5.9. PVA (% 10), PVA (% 10)-Cp2(% 12,5) ve PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberleri için Tempkin izoterminden hesaplanan parametreler.

Nanofiber	T (°C)	A (L mg ⁻¹)	b _T (j mol ⁻¹)	B	R ²
PVA(% 10)	25	12,806	404,634	6,123	0,206
	35	11,287	368,607	6,947	0,643
	45	0,431	14,5354	24,417	0,868
PVA(% 10)- Cp2(% 12,5)	25	5,389	3,943	628,420	0,378
	35	21,420	4805,240	444,150	0,533
	45	1,152	565044	213,720	0,597
PVA(% 10)- Cs2(% 12,5)	25	1,389	45,354	54,627	0,781
	35	7,718	61,547	41,606	0,880
	45	5,613	49,0775	53,871	0,730

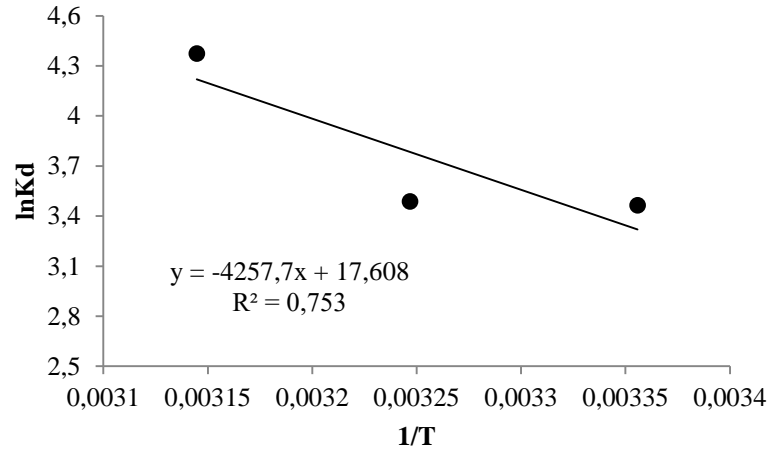
Çizelge 5.9 incelendiğinde PVA(% 10) ve PVA(% 10)-Cp2(% 12,5) nanofiberlerinin sıcaklık arttıkça korelasyon değerinin arttığı gözlenmiştir. PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberinin ise en yüksek korelasyon değerinin 35°C’da gözlenmiştir. A değeri 0,431-21,420 aralığında bulunmuştur. Korelasyon değerinin yüksek sıcaklıklarda daha yüksek olması, biyosorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha etkili olduğunu düşündürmektedir.

5.2.6. Biyosorpsiyon termodinamiği

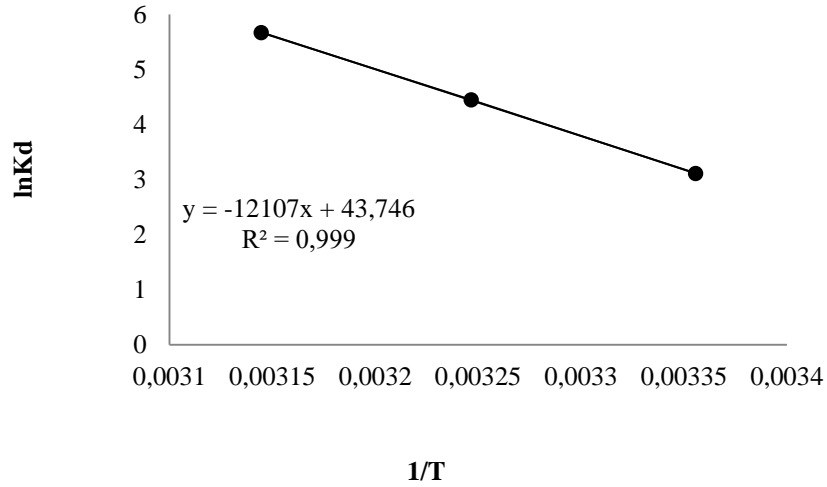
Üretilen nanofiberler üzerine Cu(II) biyosorpsiyonunun termodinamik özelliklerinin tespitinde 20 mg L⁻¹ başlangıç Cu(II) derişiminde farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Şekil 5.42’de PVA(%10) nanofiberi üzerine, Şekil 5.43’da PVA(% 10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine, ve Şekil 5.44’da PVA(% 10)-Cs2(% 12,5) nanofiberi üzerine Cu(II) iyonları biyosorpsiyonuna ait 1/T’ye karşı lnK_d grafikleri verilmiştir. Eşitlik 4.15 kullanılarak; lnK_d değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van’t Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH ’ı ve ordinatı kesim noktasından ΔS , Eşitlik 2.19 kullanılarak da; ΔG hesaplanmıştır.



Şekil 5.42. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnKd grafiği.



Şekil 5.43. PVA(%10)-Cp2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnKd grafiği.



Şekil 5.44. PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberi üzerine Cu(II)'nin biyosorpsiyonu için 1/T'ye karşı lnKd grafiği.

PVA(%10), PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için termodinamik parametreleri olan Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 8.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.10. PVA(%10), PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri için termodinamik parametreler.

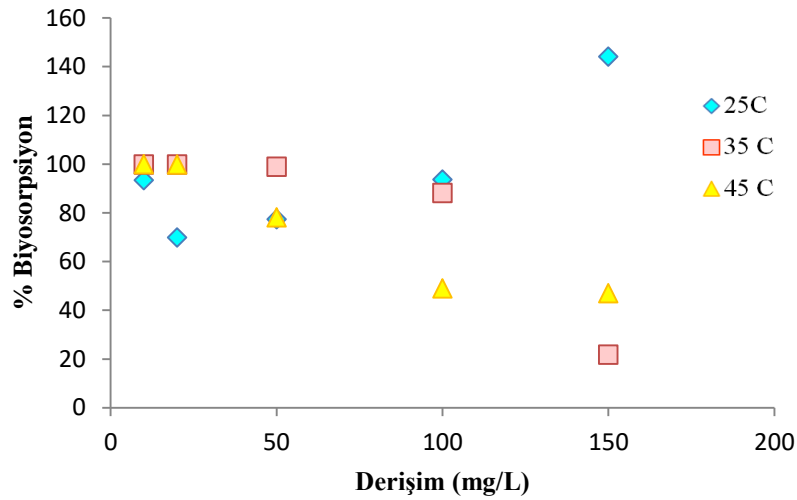
Nanofiber	T (°C)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
PVA(%10)	25	-6,075	242,97	0,842	0,828
	35	-20,601			
	45	-22,649			
PVA(%10)-Cp2 (%12,5)	25	-8,580	35,398	0,146	0,753
	35	-8,930			
	45	-11,560			
PVA(%10)-Cs2 (%12,5)	25	-7,710	100,657	0,364	0,999
	35	-11,390			
	45	-14,980			

Çizelge 5.10'da görüldüğü gibi ΔH ve ΔS değerleri pozitif, ΔG değerleri ise negatif bulunmuştur. ΔG değerleri'nin negatif olması biyosorpsiyon olayının kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir. Her üç nanofiber için de sıcaklık arttıkça ΔG değerinin negatifliği artmaktadır. Bu da biyosorpsiyon olayının kendiliğinden olma olasılığının arttığını göstermektedir. Yine her

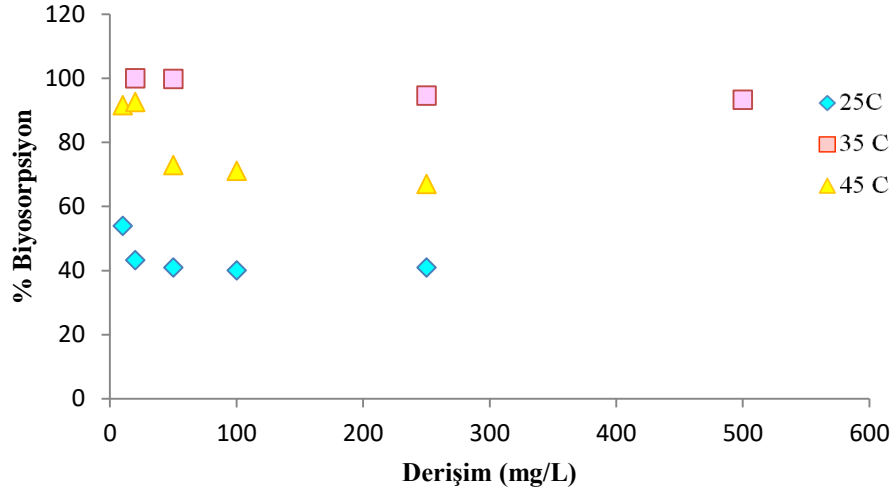
üç nanofiberin de ΔS değerlerinin pozitif bulunması, biyosorpsiyon sonrası sistemin toplam düzensizliğinin arttığını ve sulu çözeltilerde metallerin su moleküllerine bağlı bulunduğunu ifade eder.

5.2.7. Biyosorpsiyon Kapasitesi

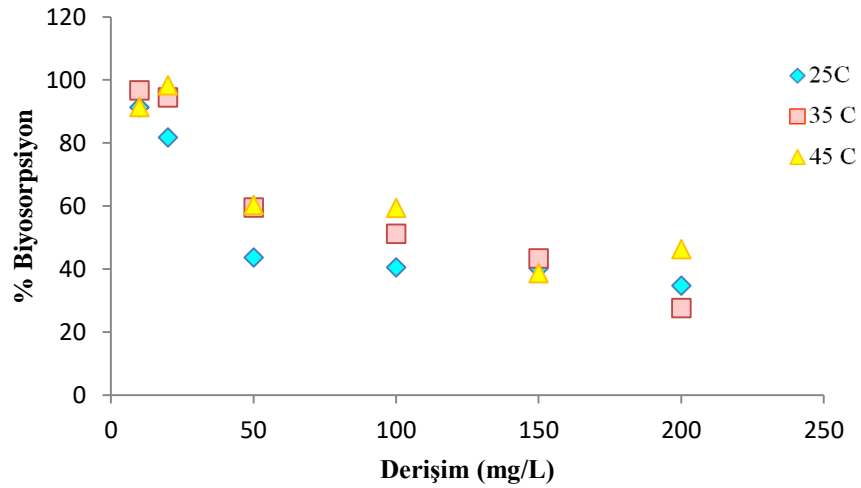
Çalışmanın bu aşamasında nanofiberlerin bakır metalinin gideriminde biyosorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Bunun için ilk olarak $10\text{-}500 \mu\text{g mL}^{-1}$ Cu (II) iyonu ile 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler 5 mg PVA(%10) nanofiberleri bulunan erlen serisinin içerisine ilave edilmiş ve pH'ları 6'ya ayarlanmıştır. pH ayarlaması, HCl veya NaOH'ın seyreltik çözeltileri ile yapılmıştır. Hazırlanan erlenler ayrı ayrı 25-35-45°C sıcaklıklara ayarlanmış su banyosu içerisinde 180 rpm hız ile 120 dakika çalkalanmıştır. İşlem sonunda süzme işlemi yapılmış ve süzöntü içerisindeki metal derişimi FAAS ile tayin edilmiştir.



Şekil 5.45. PVA(%10) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyonu kapasitesi.



Şekil 5.46. PVA(%10)-Cp2 (%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyon kapasitesi.



Şekil 5.47. PVA(%10)-Cs2 (%12,5) nanofiberi üzerine Cu (II) iyonları biyosorpsiyon kapasitesi.

Çalışmada 10, 20, 50, 100, 150, 200 ve 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 'de çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen grafikler incelendiğinde en yüksek biyosorpsiyon kapasitesinin düşük derişimlerde olduğu, çözelti derişimleri arttıkça kapasitenin düştüğünü gözlenmiştir.

6. SONUÇ

Çevre kirliliğine en çok gelişen sanayi sebep olmaktadır. Bu alanda en büyük zararı ise su kaynaklarına vermektedir. Atık suların arıtımı yapılsa bile, yüksek verim elde edilememektedir. Kaldı ki bu yöntemlerin çok azı ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkilidir. Ağır metaller, diğer toksik maddelerle karşılaştırıldığında tehlikeli seviyelere ulaşmaktadır ve insanların sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ağır metallerin giderimi için çeşitli yöntemler vardır. Biyosorpsiyon, doğal bir kaynak olduğundan ucuzdur, metal gideriminde hızlı ve verimli bir yöntemdir. Bu sebeple çalışmamızda, ağır metallerin giderimi için biyosorpsiyon yöntemi seçilmiştir. Biyosorpsiyon yönteminde biyokütle olarak, biyolojik malzemelerden elektrospin yöntemi ile elde edilen nanofiberler kullanılmıştır. Nanofiberler, gluteraldehit buharı ile çapraz bağlama işlemi tamamlandıktan sonra adsorban özütleme tekniği ile Cu(II) metalinin giderimi gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda çeşitli bitki, sebze ve meyve özleri kullanılarak elektrospinyöntemi ile nanofiber eldesi çoğalmıştır. Çalışmada *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinin tercih edilmesinin en önemli sebebi ülkemizde yetişiyor olmasıdır. Bu sebeple bitkiler, hem ucuz hem de kolay temin edilmektedir. *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinin yapısı bakımından elde edilecek müsilağların elektrospin yönteminde kullanılması uygundur.

Cucurbita pepo ve *Cucumis sativus* bitkilerinden elde edilen müsilağlar farklı derişimlerle PVA çözeltilisine karıştırılıp, uygun parametrelerle küçük çaplı, düzgün yapılı fiberler elde edilmiştir. *Cucurbita pepo* bitkisinden elde edilen nanofiberlerin çapları, 109nm-5606 µm olarak tespit edilmiştir. Ancak nanofiberlerin çaplarının oldukça düşük olmasını istediğinden, 109nm-428,3nm çap aralığında olan Cp2(%12,5) müsilağından elde edilen nanofiber tercih edilmiştir. *Cucumis sativus* bitkisinden elde edilen nanofiberlerin çapları, 143nm-545,6nm aralığındadır. *Cucumis sativus* bitkisinden elde edilen nanofiberlerin çapları, *Cucurbita pepo* bitkisinden elde edilen nanofiberlere oranla daha küçük çaplıdır. *Cucumis sativus* bitkisinde ise en iyi şartlar, 143nm-248,7nm çap aralığına sahip Cs2(%12,5) müsilağından elde edilen nanofiberdir. Her iki bitkinin en uygun şartlarına bakıldığında çözeltilinin içerisindeki bitki derişiminin büyük rol aldığı sonucunu çıkarabiliriz. Çözelti viskozitesi değıştikçe, yukarda da belirtildiği gibi nanofiberlerin kalitesinde de değışim gözlenmiştir. Elde ettiğimiz bu veriler, biyosorpsiyon işleminde kullanılacak nanofiberlerin belirlenmesine yardımcı olmuştur. Biyosorpsiyon işleminde kullanılacak PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberlerin gluteraldehit buharında çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Üretilen ve çapraz bağlanan PVA(%10)-Cp(%12,5) ve PVA(%10)-Cs(%12,5) nanofiberleri adsorban olarak Cu (II) eser elementinin giderim koşulları Batch Tekniği ile Genel Giderim Yöntemi bölümünde anlatıldığı gibi yapılmıştır. Cu (II) elementinin giderim çalışmaları için nanofiberler, hazırlanan çözeltiler içinde farklı sürelerde 180 rpm su banyosu içerisinde 25-35-45°C sıcaklıklarında çalkalanmış ve ardından çözeltiler süzülmüştür. Her birine uygun bir seyreltme işlemi yapıldıktan sonra bakır iyonları FAAS ile tayin edilmiştir.

Çalışmada elde edilen başarılı sonuçlar;

1. Yapılan deney ve analizler *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinin PVA polimeriyle modifikasyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu çalışma bize doğadan elde edilen, çevreye duyarlı, insan yaşamını kolaylaştıran malzemelerle nanofiber üretiminin mümkün olacağını göstermiştir.

Çizelge 6.1. PVA (%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberleri üretiminde belirlenen optimum şartlar.

Nanofiber	Elektrik Potansiyeli (kV)	Sıcaklık (°C)	İğne Ucu-Toplayıcı Arası Mesafe (cm)	Çözelti Akış Hızı (mL/h)	Nem (%RH)
Cp2(%25)-PVA(%10)	30	20-22	15	0,2	59-60
Cs2(%12,5)-PVA(%10)	26	22-24	15	1,0	57

Optimum şartlarda üretilen PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberlerinin fiber yarıçaparı nano malzeme sınıfına uygundur.

2. Üretilen nanofiberler bitki temelli olduğundan, kozmetik uygulamaları, ilaç uygulamaları, antimikrobiyal uygulamalar, tekstil uygulamaları, tarımsal uygulamalar, aktif madde salınımı, filtrasyon ve ambalaj uygulamaları başta sayılmak üzere birçok sanayi ve endüstri alanına hizmet edecektir. Sonraki çalışmalarımız için ilham kaynağı olmuştur.
3. Biyosorpsiyon sonrası biyokütleler incelendiğinde EDX spektrumlarındaki Cu(II) iyonlarına ait piklerin varlığı, Cu (II) iyonunun biyosorpsiyonunu desteklemektedir.
4. PVA(%10)-Cp(%12,5) ve PVA(%10)-Cs(%12,5) nanofiberleri üzerinde Cu (II) biyosorpsiyonu kesikli sistemde, pH, sıcaklık ve süreye bağlı olarak incelenmiştir. Farklı deneysel şartlarda 10-150 dakikalık biyosorpsiyon süre sonunda Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyon verileri ve kapasitelerine ulaşılmıştır. Maksimum biyosorpsiyon miktarına 120 dakikalık deneylerle pH=6'da ulaşılmıştır. Biyosorpsiyon

kinetikleri, Lagergren yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak açıklanmıştır. Deney sonuçlarına bakıldığında, tüm sıcaklıklar için, her iki biyokütlenin de yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

5. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermine göre değerlendirilmiştir. PVA(%10)-Cp (%12,5) ve PVA(%10)-Cs (%12,5) nanofiberleri üzerinde Cu (II) biyosorpsiyonun Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.2. PVA(%10)-Cp2(%12,5) ve PVA(%10)-Cs2(%12,5) nanofiberlerinin Cu (II) iyonunun biyosorpsiyonunda belirlenen optimum şartlar.

pH	6
Süre (min)	120
Derişim ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	10
Miktar (mg)	5
Biyosorpsiyon kinetikleri	Yalancı ikinci dereceden kinetik model
Biyosorpsiyon kapasitesi	Langmuir izotermi

Sonuç olarak, nanofiber üretimi için kullanılan *Cucurbita pepo* ve *Cucumis sativus* bitkilerinden müsilaj elde etmek hem kolay hem de ülkemizde yetiştiriciliği olduğundan ekonomiktir. Dolgu malzemesi olarak kullanılan PVA polimeri ile modifikasyonu kolay ve sorunsuz gerçekleşmektedir. Elde edilen PVA(%10)/Cp2 (%12,5) ve PVA(%10)/Cs2 (%12,5) nanofiberlerinin, yarıçaplarının küçük ve düzgün yapılı olması bir avantajdır. Ayrıca bu nanofiberlerin metal giderim çalışmalarında ilk kez kullanılmış olması çalışmanın özgün olduğunu göstermektedir

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abbas, S. H., Ismail, I. M., Mostafa, T. M. ve Sulaymon, A. H. (2014). Biosorption of heavy metals: a review. *Journal of Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.
- Abdolmohammad-Zadeh, H. ve Kohansal, S. (2012). Determination of mesalamine by spectrofluorometry in human serum after solid-phase extraction with Ni-Al layered double hydroxide as a nanosorbent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(3), 473-481.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V. ve Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ*, 7(4), 71-79.
- Aharoni, C. ve Sparks, D. L., (1991). Kinetics of soil chemical reactions-a theoretical treatment. In: Sparks, D.L., Suarez, D.L. (Eds.), *Rates of Soil Chemical Processes. Soil Science Society of America, Madison, WI*, 1-18.
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., Ahmad, R. ve Ahmad, J. (2000). Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 79(1-2), 117-131.
- Alghoraibi, I. ve Alomari, S. (2018). *Different Methods For Nanofiber Design and Fabrication. Handbook of Nanofibers*, 1-46.
- Alinnor, I. J. (2007). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel*, 86(5-6), 853-857.
- Al-Senani, G. M. ve Al-Fawzan, F. F. (2018). Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(3), 187-194.
- Alyüz, B. ve Veli, S. (2005). Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment. *Sigma*, 3.
- Anton, F. (1934) *Process and Apparatus For Preparing Artificial Threads*. 1934, Google Patents.
- Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., ve Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2-3), 189-195.
- Badr, S. E., Shaaban, M., Elkholy, Y. M., Helal, M. H., Hamza, A. S., Masoud, M. S. ve El Safty, M. M. (2011). Chemical composition and biological activity of ripe pumpkin fruits (*Cucurbita pepo L.*) cultivated in Egyptian habitats. *Natural Product Research*, 25(16), 1524-1539.
- Baltacıoğlu, C. ve Ülker, N. (2017). *Tam Kabak (Cucurbita pepo L.) Tozunun Bisküvinin Kalite Kriterleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Baroni, L., Cenci, L., Tettamanti, M. ve Berati, M. (2007). Evaluating the environmental impact of various dietary patterns combined with different food production systems. *European Journal of Clinical Nutrition*, 61(2), 279-286.

Basibuyuk, M. ve Forster, C. F. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.

Bhardwaj, N. ve Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325-347.

Bhattacharyya, K. G. ve Sharma, A. (2004). Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *Journal of Environmental Management*, 71(3), 217-229.

Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N. ve Gupta, A. (2004). Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology*, 91(3), 305-307.

Cechinel, M. A. P. ve de Souza, A. A. U. (2014). Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production*, 65, 342-349.

Chaloupek J., Jirsak O., Kotek V., et al. *Method of Nanofibres Production from a Polymer Solution Using*.

Cheung, C. W., McKAY, G. ve Porter, J. F. (2001). The Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Bone Char Sorption. In *Environmental Monitoring and Biodiagnostics of Hazardous Contaminants* (pp. 11-26). Springer, Dordrecht.

Chu, H. C. ve Chen, K. M. (2002). Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass. *Process Biochemistry*, 37(10), 1129-1134.

Cooley, J. (1900). Improved methods of and apparatus for electrically separating the relatively volatile liquid component from the component of relatively fixed substances of composite fluids. Patent GB, 1900. 6385

Cooney, D. O. (1998). Adsorption design for wastewater treatment. CRC press.

Çevre Bakanlığı Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği.

D'Souza, C., ve Peretiatko, R. (2002). The nexus between industrialization and environment. *Environmental Management and Health*.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135-224.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dalcı, B.K., (2014) Ağır metal iyonlarının alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için katılaştırılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyon tekniği ile önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Dash, P., ve Ghosh, G. (2017). Proteolytic and antioxidant activity of protein fractions of seeds of Cucurbita moschata. *Food bioscience*, 18, 1-8.

De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P. ve De Clerck, K. (2009). The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of materials science*, 44(5), 1357-1362.

Dede, Ö. T. (2018). Atık sulardan metallerin gideriminde fındık kabuğunun adsorbent olarak kullanılması: Adsorpsiyon mekanizması ve kinetik modelleme. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 232-242.

Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A. ve Tan, N. B. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42(1), 261-272.

Doğan, M. ve Alkan, M. (2003). Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267(1), 32-41.

Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. 55, 327-329.

Eda, G. ve Shivkumar, S. (2007). Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1), 475-487.

Electrostatic Spinning and a Device for Carrying Out the Method: U.S. Patent 7,585,437. 2009-9-8.

Elovich, S. J. (1957). The nature of the chemisorption of carbon monoxide on manganese dioxide. In *Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity* (pp. 252-259). Butterworths Scientific Publications London.

El-Samny, M. F. (2008). Nanoarchitecture Nanotechnology and architecture. Master's Thesis, University of Alexandria, Egypt, 31-72.

Fang, J., Niu, H., Lin, T. ve Wang, X. (2008). Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 53(15), 2265.

Feng, D., Van Deventer, J. S. J. ve Aldrich, C. (2004). Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. *Separation and Purification Technology*, 40(1), 61-67.

Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y. ve Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 49-54.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Flora, S. J. S., Mittal, M. ve Mehta, A. (2008). Heavy metal induced oxidative stress and its possible reversal by chelation therapy. *Indian Journal of Medical Research*, 128(4), 501.

Fomina, M. ve Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14.

Fong, H., Liu, W.D., Wang, C. S. ve Vaia, R. A. (2002). Generation of electrospun fibers of nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite. *Polymer*, 43: 775–80.

Frenot, A. ve Chronakis, I., (2003). Polymer nanofibers assembled by electrospinning, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 64-75.

Fu, F. ve Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

Genç-Fuhrman, H., Wu, P., Zhou, Y. ve Ledin, A. (2008). Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent. *Desalination*, 226(1-3), 357-370.

Ghasemi, A., Jamali, M. R. ve Es' hagi, Z. (2020). Ultrasound Assisted Ferrofluid Dispersive Liquid Phase Microextraction Coupled with Flame Atomic Absorption Spectroscopy for the Determination of Cobalt in Environmental Samples. *Analytical Letters*, 1-16.

Gilbert, W. and P. Short, (1956). On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth. Ser. Sci. Classicists (Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1956).

Goyal, N., Jain, S. C. ve Banerjee, U. C. (2003). Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 311-319.

Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M. ve Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Research*, 37(16), 4038-4044.

Gündüz, F. ve Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.

Haider, A., Haider, S., Kang, I. K. (2015). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry*, 1878-5352. Doi: 10.1016/j.arabjc.2015.11.015

Hall, S. (2013). *Nano Gelecek: Nanoteknolojinin Yarını*, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, s. 56.

Hlihor, R. M., Bulgariu, L., Sobariu, D. L., Diaconu, M., Tavares, T. ve Gavrilescu, M. (2014). Recent advances in biosorption of heavy metals: support tools for biosorption equilibrium, kinetics and mechanism. *Revue Roumaine de Chimie*, 59(6-7), 527-538.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hou, T., Li, X., Lu, Y. ve Yang, B. (2017). Highly porous fibers prepared by centrifugal spinning. *Materials and Design*, 114, 303-311.
- Huang, C., Chen, S., Lai, C., Reneker, D. H., Qiu, H., Ye, Y. ve Hou, H. (2006). Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology*, 17(6), 1558.
- Huang, Z.-M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223-2253.
- Jaishankar, M., Mathew, B. B., Shah, M. S. ve Gowda, K. R. S. (2014). Biosorption of few heavy metal ions using agricultural wastes. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 2(1), 1-6.
- Jan, A. T., Ali, A. ve Haq, Q. M. R. (2011). Glutathione as an antioxidant in inorganic mercury induced nephrotoxicity. *Journal of Postgraduate Medicine*, 57(1), 72.
- Joo, J. H., Hassan, S. H. ve Oh, S. E. (2010). Comparative study of biosorption of Zn²⁺ by *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64(8), 734-741.
- Joshi, N. C. (2017). Heavy metals, conventional methods for heavy metal removal, biosorption and the development of low cost adsorbent. *European Journal of Pharmacy and Medical Research*, 4, 388-393.
- Kalaoglu-Altan, O. I., Sanyal, R. ve Sanyal, A. (2015). Reactive and 'clickable' electrospun polymeric nanofibers. *Polymer Chemistry*, 6(18), 3372-3381.
- Kalfa, O.M., (2009), Nano boyutta adsorban madde ile eser elementlerin zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Keçeli, G. (2006). Removal of strontium ions by a crosslinked copolymer containing methacrylic acid functional groups. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 268(2), 211-219.
- Keiper, A. (2003). The Nanotechnology Revolution. *A journal of Technology and Society*, 1(2), 17-34.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Yuceer, A., Basibuyuk, M. F. C. F. ve Forster, C. F. (2003). Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*). *Process Biochemistry*, 39(2), 179-183.
- Khadka, D. B. ve Haynie, D. T. (2012). Protein-and peptide-based electrospun nanofibers in medical biomaterials. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(8), 1242-1262.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ki, C. S., Baek, D. H., Gang, K. D., Lee, K. H., Um, I. C. ve Park, Y. H. (2005). Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. *Polymer*, 46(14), 5094-5102.
- Koshi, A., Yim. K. ve Shiykumar, S. (2004). Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Materials Letters*, 58(2004), 3-4, ISSN 0167-577X.
- Köseoğlu, R. ve Köksal, F. (2014). *Nanobilim ve Nanoteknoloji*. Nobel Akademik Yayıncılık.
- Kulinowski, K. (2006). Nanotechnology: From ‘Wow’ to ‘Yuck’? Geoffrey Hunt ve Michael D. Mehta (Ed.) Nanotechnology: Risk, Ethics and Law içinde. Londra: Earthscan. ss. 13-24.
- Kulkarni, A., Bambole, V. A. ve Mahanwar, P. A. (2010). Electrospinning of polymers, their modeling and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(5), 427-441.
- Kumar, A. S. K., Jiang, S. J. ve Tseng, W. L. (2015). Effective adsorption of chromium (VI)/Cr (III) from aqueous solution using ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotubes as a super sorbent. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(13), 7044-7057.
- Kumar, R., Bishnoi, N. R. ve Bishnoi, K. (2008). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, 135(3), 202-208.
- Kumar, S., Shahnaz, T., Selvaraju, N. ve Rajaraman, P. V. (2020). Kinetic and thermodynamic studies on biosorption of Cr (VI) on raw and chemically modified Datura stramonium fruit. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(4), 1-24.
- Kumari, K. ve Abraham, T. E. (2007). Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast. *Bioresource Technology*, 98(9), 1704-1710.
- Lageregen, S. (1898). Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Lakherwal, D. (2014). Adsorption of heavy metals: a review. *International journal of environmental research and development*, 4(1), 41-48.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lee, K. H., Kim, H. Y., Bang, H. J., Jung, Y. H. ve Lee, S. G. (2003). The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer*, 44(14), 4029-4034.
- Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I. ve Bicer, I. O. (2002). Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of fluorine chemistry*, 115(1), 41-47.
- Martin, A., Bustamante, P. ve Chun, A. (1993). *Physical pharmacy*. Lea ve Febiger.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B. ve Rabolt, J. F. (2002). Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 35(22), 8456-8466.
- Melcher, J. ve Taylor, G. (1969). Electrohydrodynamics: a review of the role of interfacial shear stresses. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1(1): p. 111-146
- Monachese, M., Burton, J. P. ve Reid, G. (2012). Bioremediation and tolerance of humans to heavy metals through microbial processes: a potential role for probiotics?. *Appl. Environ. Microbiol.*, 78(18), 6397-6404.
- Mrvčić, J., Stanzer, D., Šolić, E. ve Stehlik-Tomas, V. (2012). Interaction of lactic acid bacteria with metal ions: opportunities for improving food safety and quality. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 28(9), 2771-2782.
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., ve Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*, 8(3), 199-216.
- Özcan, A. S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2005). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1-3), 73-81.
- Özkaya, N. (2012). Bakır (II) İyonlarının Akdeniz’de Üreyen Kahverengi Alglerden Padina Pavonia ve Dictyota Dichotoma’ya Biyosorpsiyonuna Çevresel Koşulların ve Alglerin Aljinat İçeriğinin Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 85s.
- Paksoy, M. ve Aydın, C. (2004). Some physical properties of edible squash (*Cucurbita pepo* L.) seeds. *Journal of Food Engineering*, 65(2), 225-231.
- Park, D., Yun, Y. S. ve Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86-102.
- Park, M., Shin, H. K., Panthi, G., Rabbani, M. M., Alam, A. M., Choi, J. ve Kim, H. Y. (2015). Novel preparation and characterization of human hair-based nanofibers using electrospinning process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 76, 45-48.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W. E., Lim, T. C. ve Ma, Z. (2005). *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing, Singapore.
- Ramesh, K. P., Khan, N., Vivekanandhan, S., Satyanarayana, N., Mohanty, A. ve Misra, M. (2012). Nanofibers: effective generation by electrospinning and their applications. *J Nanosci Nanotechnol*, 12: 1–25.
- Rutledge, G. C. ve Fridrikh, S. V. (2007). Formation of fibers by electrospinning. *Adv Drug Deliv Rev*, 59: 1384–91.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Saad, S., Al-Sager, M. O., Al-Maadeed, N. ve AlJa'am, J. M. (2018). Play, Learn and Eat Healthy Food: A Mobile Game for Children to Fight Obesity. In 2018 International Conference on Computer and Applications (ICCA) (pp. 369-376). IEEE.

Sarhan, W. A. ve Azzazy, H. M. (2015). High concentration honey chitosan electrospun nanofibers: biocompatibility and antibacterial effects. *Carbohydrate Polymers*, 122, 135-143.

Sarhan, W. A. ve Azzazy, H. M. (2015). High concentration honey chitosan electrospun nanofibers: biocompatibility and antibacterial effects. *Carbohydrate Polymers*, 122, 135-143.

Sarıkaya, Y. (1993). *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 672s.

Sharma, J., Lizu, M., Stewart, M., Zygula, K., Lu, Y., Chauhan, R. ve Wei, S. (2015). Multifunctional nanofibers towards active biomedical therapeutics. *Polymers*, 7(2), 186-219.

Sheng, A. (2014). Energy, environment and green building materials. In Proceedings of the International Conference on Energy, Environment and Green Building Materials, Guilin, Guangxi, China (pp. 28-30).

Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A. ve Loeppert, R. H. (Eds.). (2020). Methods of soil analysis, part 3: *Chemical Methods*, 14, John Wiley and Sons.

Stratil, P., Klejdus, B. ve Kubáň, V. (2006). Determination of total content of phenolic compounds and their antioxidant activity in vegetables evaluation of spectrophotometric methods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(3), 607-616.

Park, S., Park, K., Yoon, H., Son, J., Min, T. ve Kim, G. (2007). Apparatus for preparing electrospun nanofibers: designing an electrospinning process for nanofiber fabrication. *Polymer International*, 56(11), 1361-1366.

Sundaray, B., Subramanian, V., Natarajan, T. S., Xiang, R. Z., Chang, C. C. ve Fann, W. S. (2004). Electrospinning of continuous aligned polymer fibers. *Appl Phys Lett*, 84: 1222-4

Tafakori, V., Zadmand, R., Tabandeh, F., Amoozegar, M. A. ve Ahmadian, G. (2017). Equilibrium isotherm, kinetic modeling, optimization, and characterization studies of cadmium adsorption by surface-engineered Escherichia coli. *Iranian Biomedical Journal*, 21(6), 380.

Tahir, S. S. ve Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63(11), 1842-1848.

Taylor, G. I. (1964). Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 280(1382), 383-397.

Taylor, G. I. (1969). Electrically driven jets. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 313(1515), 453-475.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tempkin, M. I., ve Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR*, 12(1), 327.
- Tuama, A. A. ve Mohammed, A. A. (2019). Phytochemical screening and in vitro antibacterial and anticancer activities of the aqueous extract of *Cucumis sativus*. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(3), 600-604.
- Ullah, S., Hashmi, M., Hussain, N., Ullah, A., Sarwar, M. N., Saito, Y. ve Kim, I. S. (2020). Stabilized nanofibers of polyvinyl alcohol (PVA) crosslinked by unique method for efficient removal of heavy metal ions. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101111.
- Vieira, R. H. ve Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution?. *International Microbiology*, 3(1), 17-24.
- Vigneswaran, S. (Ed.). (2009). *Waste Water Treatment Technologies*, I. EOLSS Publications.
- Wang, W., Jin, X., Zhu, Y., Zhu, C., Yang, J., Wang, H. ve Lin, T. (2016). Effect of vapor-phase glutaraldehyde crosslinking on electrospun starch fibers. *Carbohydrate Polymers*, 140, 356-361.
- Wasim, M., Sabir, A., Shafiq, M. ve Jamil, T. (2019). Electrospinning: a fiber fabrication technique for water purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 289-308). Elsevier.
- Weber, W. J. ve Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of The Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Yang, Q., Li, Z., Hong, Y., Zhao, Y., Qiu, S., Wang, C. E. ve Wei, Y. (2004). Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(20), 3721-3726.
- Yördem, O. S., Papila, M. ve Menciloglu, Y. Z. (2008). Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. *Mater Des*, 29(1):34-44. doi:10.1016/j.matdes.2006.12.013.
- Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S. ve Heitmann, U. (2005), *High-Resolution Continuum-source AAS the better way to do atomic absorption spectrometry*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim.
- Zeleny, J. (1914) The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. *Physical Review*, 3(2), 69.
- Zeytuncu, B. (2014). Elektrosinning Tekniği ve UV Işımasının Eşzamanlı Olarak Uygulanması ile Nanofiber Membranların Hazırlanması ve Kıymetli Metallerin Adsorpsiyonunda Uygulanması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 144s, İstanbul

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhang, Y., Ouyang, H., Lim, C. T., Ramakrishna, S. ve Huang, Z. M. (2005). Electrospinning of gelatin fibers and gelatin/PCL composite fibrous scaffolds. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 72B(1):156–165. doi:10.1002/jbm.b.30128.

Zhong, J., Mohan, S. D., Bell, A., Terry, A., Mitchell, G. R. ve Davis, F. J. (2018). Electrospinning of food-grade nanofibres from whey protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 764-773.

Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S. ve Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 43(16), 4403-4412.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ümran ZEREN
Doğum tarihi ve yeri : 08.12.1993/Kütahya
e-mail : umran.zeren2@ogr.dpu.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Ön Lisans	Dumlupınar Üniversitesi/Gıda Teknolojisi	2013
Lisans	Dumlupınar Üniversitesi/Kimya	2017
Yüksek Lisans	Dumlupınar Üniversitesi/Kimya	2020