



IV. ULUSAL NANOTEKNOLOJİ KONGRESİ
5-6 MART 2015
Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

BİLDİRİ KİTAPÇIĞI



Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörlüğü
YTÜ Makine Teknolojileri Öğrenci Kulübü
İstanbul, Türkiye





IV. ULUSAL NANOTEKNOLOJİ KONGRESİ
5-6 MART 2015
Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

Bu Bildiri Kitapçığı'nın yayın hakkı Yıldız Teknik Üniversitesi'ne aittir. Kitabın hiçbir bölümü elektronik, mekanik vb. yollarla kopya edilip kullanılamaz. Kaynak gösterilmek kaydıyla alıntı yapılabilir. Bildiri kitabında yer alan yazıların sorumluluğu yazarlarına aittir.



Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörlüğü
YTÜ Makine Teknolojileri Öğrenci Kulübü,
34349, Beşiktaş, İstanbul, TÜRKİYE
E-posta: nanokon@yildiz.edu.tr





KONGRE KURULLARI

Kongre Onursal Başkanı:

Prof. Dr. İsmail YÜKSEK

Kongre Başkanları:

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Prof. Dr. Cengiz KAYA

Düzenleme Kurulu:

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Prof. Dr. Bülent EKER

Prof. Dr. Cengiz KAYA

Prof. Dr. Figen KAYA

Prof. Dr. Volkan ÖZGÜZ

Doç. Dr. Tarık EREN

Yrd. Doç. Dr. M.Handan Çubuk

Yrd. Doç. Dr. Zehra YUMURTACI

Dr. Bedri Onur KÜÇÜKYILDIRIM

Arş. Gör. Cansu NOBERİ

Arş. Gör. Ali AVCI

Zeliha ÇETİN (Makine Teknolojileri Kulübü)

Yürütme Kurulu:

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Prof. Dr. Bülent EKER

Prof. Dr. Cengiz KAYA

Prof. Dr. Figen KAYA

Zeliha ÇETİN (Makine Teknolojileri Kulübü)

Sekreteryas:

Arş. Gör. Cansu NOBERİ

Meltem UÇAK (Makine Teknolojileri Kulübü)

Bengü GÜLDALI (Makine Teknolojileri Kulübü)



Bilim Kurulu

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER

Prof.Dr.Burhanettin ÇİÇEK

Prof. Dr. Bülent EKER

Prof. Dr. Cengiz BEŞİKÇİ

Prof. Dr. Cengiz KAYA

Prof. Dr. E. Sıddık İÇLİ

Prof. Dr. Ender SUVACI

Prof.Dr:Erdal ÇELİK

Prof. Dr. Figen KAYA

Prof. Dr. Levent TRABZON

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜLGÜN

Prof. Dr. Mesut GÜNER

Prof. Dr. Özgür Barış AKAN

Prof. Dr. Yusuf MENCELOĞLU

Doç. Dr. Selmiye ALKAN GÜRSEL

Yrd. Doç. Dr. Necmi BIYIKLI

Dr. Mustafa O. GÜLER

Dr. Volkan ÖZGÜZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Ankara Üniversitesi

Namık Kemal Üniversitesi

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Yıldız Teknik Üniversitesi

Ege Üniversitesi

Anadolu Üniversitesi

Dokuz Eylül Üniversitesi

Yıldız Teknik Üniversitesi

İstanbul Teknik Üniversitesi

Sabancı Üniversitesi

Yıldız Teknik Üniversitesi

Koç Üniversitesi

Sabancı Üniversitesi

Sabancı Üniversitesi

Bilkent Üniversitesi (UNAM)

Bilkent Üniversitesi (UNAM)

Sabancı Üniversitesi (SUNUM)



ÖNSÖZ

Gelişen teknolojiye bağlı olarak bilimde de hızla gelişim ve değişim söz konusu olmaktadır. Bu süreçte maddeyi atomik ve moleküler seviyede inceleme ve kontrol etme bilimi olarak tanımlanmakta olan nanoteknoloji hızla yaşamımıza girmektedir. Önümüzdeki yıllar içerisinde süper bilgisayarlar, daha hafif ve dayanıklı malzemeler, ameliyat yapan mikro ve nano robotlar gibi ileri teknoloji ürünü olan birçok yenilik nanoteknoloji sayesinde gerçekleşecek ve yaşantımızdaki etkileri artacaktır.

Ülkemizin bu teknolojide gerçekleşen gelişmelerden geri kalmaması, izleyen yerine üreten olması adına nanoteknoloji öncelikli alanlar içinde olmalı, teknik altyapıya sahip üniversiteler oluşturulmalı ve nanoteknolojik uygulamalara yatırım yapmak isteyen girişimci şirketlerle buluşturulmalıdır. Bu sebepler ışığında üzerimize düşen görevi yaparak ülkemizdeki nanoteknoloji gelişmelerinden haberdar olunması, konunun öneminin farkına varılması, ülkemiz üniversitelerinin nanoteknolojiye katkısının artırılması, ülkenin geleceğinin yani gençlerimizin gelecekteki planlara dair bilgi edinebilmesi amaçlarıyla Yıldız Teknik Üniversitesi Rektörlüğü ve Makine Teknolojileri Kulübü ortak çalışması olan “**NanoKon’15 - IV. Ulusal Nanoteknoloji Kongresi**” düzenlenmektedir.

Sözlü ve poster sunumlarının yanı sıra nanoteknolojik ürünlerin incelenebileceği bir sergi ve nanoteknolojinin gelişmesi açısından üniversite-sanayi işbirliğinin de konuşulacağı panellere de yer verilecek olan öğrenci odaklı kongremiz 5-6 Mart 2015 tarihlerinde üniversitemiz merkez kampüsü oditoryumunda gerçekleştirilmektedir.

Kongremizi katılımları ile güçlendiren ve amaçlarımıza ulaşmamızda yardımcı olan tüm bildirili ve bildirisiz katılımcılara, destekleyen üniversite birimlerimize, emeklerini esirgemeyen Bilim, Düzenleme ve Yürütme Kurulu üyelerimize, kongre öncesi ve kongre boyunca görev alan tüm personel ve öğrencilerimize Düzenleme ve Yürütme Kurulu olarak en içten teşekkürlerimizi sunar, büyük başarılarla dolu bir gelecek için bu tür birlikteliklerin daimi olmasını dileriz.

Kongre Düzenleme ve Yürütme Kurulu Adına
Kongre Eş Başkanları
Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER
Prof. Dr. Cengiz KAYA



İÇİNDEKİLER

SEMPOZYUM KURULLARI.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi

“Sedef Etkili Pigmentlerin Kırmızı Lahana Antosiyaninleri ile Kaplanması”

Mehmet Orkun Çoruh, Bora Maviş, Üner Çolak, Güngör Gündüz

“Arşiv Belgelerinin Gümüş Destekli Kitosan Nanofiber İle Korunması”

Güncem Özgün Eren, Cansu Noberi, Cengiz Kaya, Figen Kaya

“Edible Film Coating Containing Chitosan or Electrospun Gelatin-Chitosan Nanofiber for Fruits”

Elif Gamze Aygün, Özlem Şahin, Filiz Lokumcu Altay

“Pr Doplu TiO₂ Nano Partiküllerin Fotokatalizör Olarak Azo Boyar Madde BY28 Oksidasyonunda Katalizör Miktarının Etkisi”

Ezgi Çataltepe, Yasemen Kalpaklı

“Biyo Sensörler”

Aybike Kurtuldu

“Nd-TiO₂-MMT Kompozit Fotokatalizörlerin Azo Boyar madde (Basic Yellow 28) Oksidasyonu Üzerine Katalizör Miktarının Etkisi”

Başak Otsukarcı, Yasemen Kalpaklı

“Toplumsal Salgınlara Karşı Modüler Anti- Mikrobiyal Ve Anti-Viral Nano Yapılı Yüz Maskelerinin Geliştirilmesi”

Güncem Özgün Eren, Cansu Noberi , Figen Kaya , Cengiz Kaya



“Obezite Ile Mücadelede Nanoteknoloji”

Meliha Merve HIZ

“Nanoteknoloji ve dermatoloji: alerjik kontakt dermatit tedavisinde sorun mu yoksa çözüm mü?”

Meliha Merve Hız, Zerrin Öğretmen

“Glukoz Kullanılarak Elde Edilmiş Gümüş Nano Partiküllerinin Aktif Karbon Yüzeyine Tutundurulması”

Hamza Şimşir, Nurettin Eltuğral, Selhan Karagöz

“Hibrit ZIF-8 ve Ni-doped MOF-199 Nanokristallerin Sentezi ve Poliimid Nanokompozitlerinin Hazırlanması”

Irmak Aşık, Sennur Deniz

“B Katkılı TiO₂ Nanopartiküllerin Tasarlanan Bacasız Davlumbaz Filtrelerinde Koku Giderici Olarak Kullanımı”

Muhammed Taha Ayan, Caner Aydoğan, Kamil Cesur, Melih Karakaya, Mert Can Özkan, Murat Ayan, Sena Akay, Güncem Özgün Eren, Cansu Noberi, Figen Kaya, Cengiz Kaya

“Nanokompozit Yapıların Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi ve Tasarlanan Yüz Maskelerinde Kullanımı”

Gizem GÜRBÜZ, Alican ERGEN, Mehmet SOY, Süleyman ÜNLÜ, Cansu NOBERİ, Figen KAYA, Cengiz KAYA

“Nanoteknoloji Eğitiminin Lise Düzeyine Uygulanması”

Gülçin Elif Durmaz

“Mikrodalga Etkileşimli Manyetik ZnFe₂O₄ Nano Taneli Kataliz Pelet Üretimi

Çinko ferrit nano ve mikro malzemenin Kataliz Etkisi”

Yıldırım İsmail Tosun

“Nano Tıp”

Müge Bozdağ

“Transparan Altlıklar Üzerine TiO₂ Nanotüplerin Yönlendirilerek Kaplanması ve Güneş Pillerinde Elektrot Olarak Kullanılması”

Çiğdem Bakkaloğlu, Cansu Noberi, Cengiz Kaya, Figen Kaya

“Polipropilen Filtre Sistemlerine Antimikrobiyal ve Fotokatalitik Ajanların İmmobilizasyon Uygulamaları”

Aysun Ekinci, Aybala Doğan

Sedef Etkili Pigmentlerin Kırmızı Lahana Antosiyaninleri ile Kaplanması

Mehmet Orkun Çoruh¹, Bora Maviş^{1,2}, Üner Çolak³, Güngör Gündüz⁴

¹ Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, 06800, Ankara; coruh@hacettepe.edu.tr

² Hacettepe Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara; bmavis@hacettepe.edu.tr

³ İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, 34469, İstanbul; unercolak@itu.edu.tr

⁴ Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06800, Ankara; ggunduz@metu.edu.tr

Özet

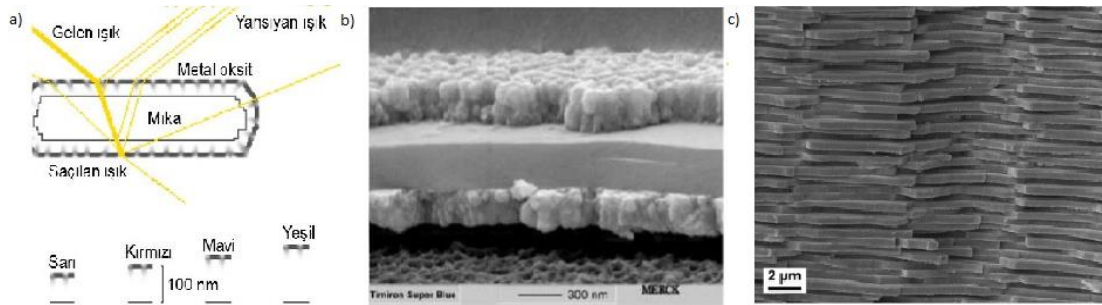
Sedef etkili boyalar, doğada bulunan incilerin nano yapısı taklit edilerek üretilmektedir. Bu amaçla, kırılma indisi birbirinden farklı olan tabakaların üst üste getirildiği yapılar oluşturulması gerekmektedir. Kırılma indisindeki bu farklılık, bir tabakadan yansıyan ışık ile o tabakadan geçip ikinci tabakadan yansıyan ışığın üst üste gelerek girişim yapmasına sebep olur. Girişim sayesinde görünür bölge ışığı bazı dalga boylarında daha şiddetli bir hale gelirken, bazı dalga boylarında yok olur. Sedef etkili pigmentlerin üretimi için mika parçalarının yüzeyi metal oksit tabakaları ile kaplanır ve kaplama kalınlığı pigmentin rengini belirler. Araştırma grubumuzun daha önceki çalışmalarında mika tabakasının titanyum dioksit tabakası ile kaplanması ile sedefli pigmentler üretilmiş, bu pigmentlerin üzerine soğurma pigmentleri kaplanılarak da kombinasyon pigmentleri üretilmiştir.

Bu çalışmada, daha önce üretilmiş olan sedef etkili pigmentlerin, kırmızı lahanadan elde edilen ve pH değişimi ile renk değiştiren antosiyanin molekülleri ile kaplanması hedeflenmiştir. Sistemati olarak kaplama ortamının pH derecesi değiştirilerek üretilen kombinasyon pigmentleri, termogravimetri, kızıl ötesi spektrometrisi ve floresans spektrometrisi yöntemleri ile incelenmiştir. Bu incelemelere dayanarak, sentetik soğurma pigmentlerinin sağladığı renk çeşitliliğinin daha ucuza ve daha basit bir yöntemle sağlanması amaçlanmıştır. Ek olarak, antosiyanin molekülleri ile kaplanmış olan TiO₂ parçacıklarının boyar maddeli güneş gözeleri için kullanımının literatürdeki örneklerine dayanarak, kombinasyon pigmentlerinin bu gözelerde kullanılmasına yönelik ipuçları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı Lahana, Sedef, Kombinasyon Pigmenti, Boyar Madde, Güneş Gözesi

GİRİŞ

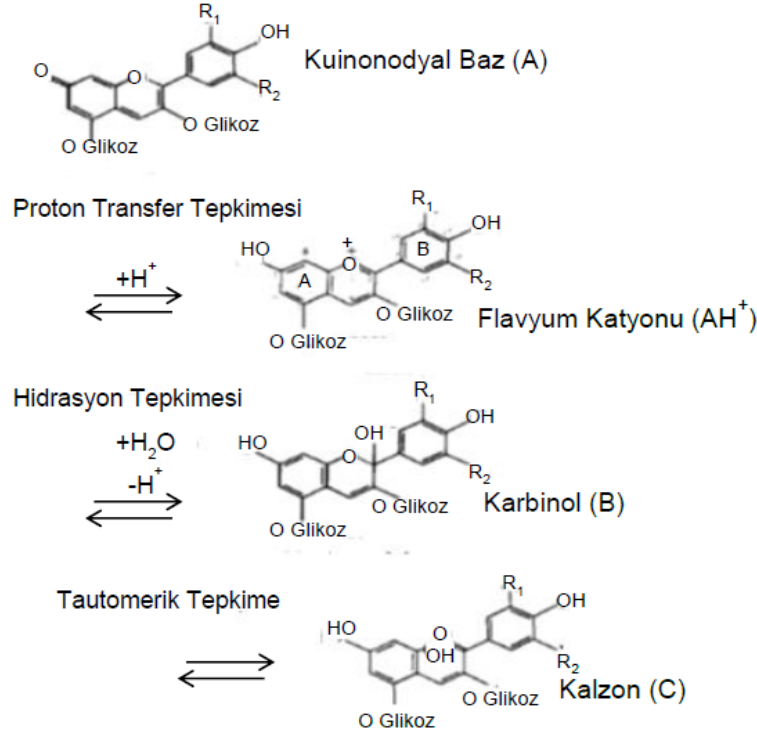
Sedef etkili pigmentler, optik özellikleri ışığın, farklı kırılma indislerine sahip tabakalar ile etkileşimine bağlı olarak değişen bir “Özel Etki Pigmenti” türüdür. Üretilmelerinde doğal incilerden ilham alınmıştır [1]. Genel yapıları, ince tabakalara sahip bir alttaş üzerine kaplanmış olan bir metal oksit tabakasından oluşur. Özellikle, mika üzerine kaplanmış titanyum dioksit tabakası biçiminde hazırlanmış olan sedef etkili pigmentler, pigment renginin, ışık dalgalarının üst üste gelmesi ilkesine dayalı girişim desenlerinden kaynaklanmasından dolayı ilgi çekmektedir. Sedef etkili pigmentlerde renk oluşumu, bu pigmentlere ait SEM görüntüsü ve incilerin mikro yapısı Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. a) Sedef etkili pigment-ışık etkileşimi [2] b) Sedef etkili pigmentin SEM görüntüsü [2] c) İncinin mikro yapısı [3]

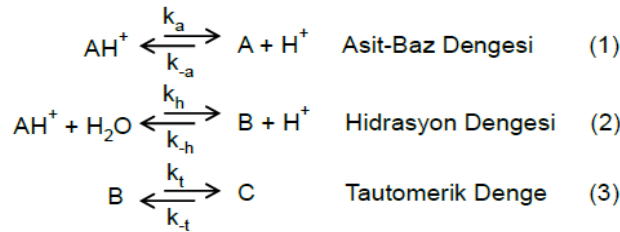
Girişim desenlerinin yarattığı optik özellikler, sedef etkili pigmentlerin üzerine eklenen soğurma pigmentlerinin etkisi ile, pek çok dalga boyunda gözlenebilir hale gelmektedir. Soğurma pigmentlerinin eklenmesi ile oluşturulan yapıya kombinasyon pigmenti adı

verilir. Araştırma grubumuzda daha önce sedef etkili pigmentlerin üzeri çeşitli fitalosiyenin ve metalofitalosiyenin molekülleri ile kaplanmıştır. Bu çalışmada ise ilk defa, bitkilerden elde edilen doğal pigmentler ile kaplama işlemi yapılmıştır. Kaplama için, bitkilere kırmızı ve mavi tonlu renkleri kazandıran, içerisinde bulunduğu ortamın pH değerine göre renk değiştirebilme özelliğine sahip olan antosiyanin molekülleri kullanılmıştır. Antosiyanin moleküllerinin pH derecesine göre çözelti içerisindeki yapısal değişimleri Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Antosiyanin moleküllerinin çözelti içerisinde pH derecesine göre yapısal değişimleri [4]

Antosiyaninlerin renk değişimi özelliği, çözelti koşullarına göre gerçekleşen üç farklı tepkimeye bağlı olarak ortaya çıkmaktadır [5]. Bu tepkimeler Şekil 3’te gösterilmiştir.

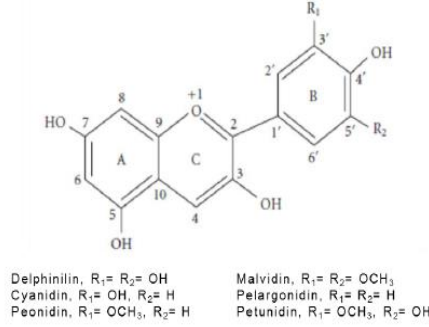


Şekil 3. Antosiyanin moleküllerinin yapısal değişimlerini sağlayan tepkimeler [5]

Çözelti ortamının koşullarına göre moleküllerin maruz kaldığı proton transferi tepkimelerine, nükleofilik tepkimelere ve tautomerik tepkimelere göre, elektronik yapılarındaki değişimler sonucunda soğurdıkları ve yansıttıkları dalga boylarının değiştiği belirtilmiştir [5]. Bunun yanı sıra çözelti rengine etki eden moleküller arası kopigmentasyon, moleküllerin bazı farklı yapılar sayesinde yaptığı kopigmentasyon gibi etkenlerin de bulunduğu literatürde ortaya konulmuştur [5].

Bitkilerde sentezlenen antosiyanin iskeletinde, çeşitli bölgelere hidroksil gruplarının eklenmesi, çeşitli bölgelere glikoz gruplarının eklenmesi ve asillenmeler sonucunda çok sayıda ve özellikte antosiyanin molekülünün bulunduğu belirlenmiştir. Kırmızı lahana

bitkisinde sadece siyanidin temelli fakat yirmi farklı çeşit antosiyanin molekülü bulunduğu literatürde belirtilmiştir [6]. Antosiyanin molekülünün temel yapısı ve çeşitlenmesi Şekil 4’te gösterilmiştir.



Şekil 4. Antosiyanin molekülünün temel yapısı ve çeşitlenmesi [5]

Bu çalışmada, kırmızı lahanadan elde edilen çeşitli antosiyanin molekülüleri birbirinden ayrıştırılmadan, fakat pH kontrollü olarak mika/titanya pigmentlerinin yüzeyine bağlanmıştır. Bu sayede sedef etkili pigment üzerinde bir pigment kokteyli oluşturulmak istenilmiş, ve bu pigmentlerin bulunduğu formların konsantrasyonundaki değişikliklerin sedef etkili pigment ile etkileşime etkisi irdelenilmiştir.

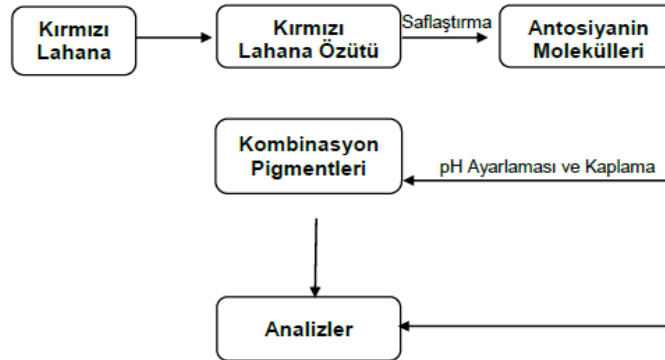
MALZEME ve YÖNTEM

Muskovit mika, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ yapısal formülüne sahip bir mineraldir. Ticari bir firmadan alınan mika parçacıklarının TiO_2 ile kaplanması prosedürü Topuz’un yaptığı çalışmada anlatılmaktadır [2]. Kullanıma hazır olarak bekleyen pigmentlerin yapısı;

- Merkezde ortalama $50 \mu m \times 50 \mu m \times 10 \text{ nm}$ boyutlarında mika plakaları,
- Plakaların üzerini kaplayan ince SnO_2 tabakası,
- SnO_2 tabakasının üzerinde kristal yapısı rutil olan TiO_2 tabakasından oluşmaktadır.

Antosiyanin molekülüleri ticari bir firmadan alınan kırmızı lahanadan bitkisinden çıkartılmıştır.

Bu çalışmada izlenilen deneysel yöntem, Şekil 4’ te şematik olarak gösterilmiştir.

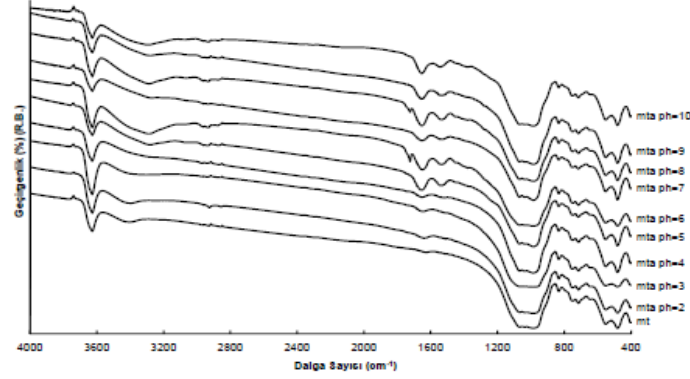


Şekil 5. İzlenen deneysel yöntem [7]

FTIR ölçümleri için Thermo Scientific Nicolet 6700 cihazı kullanılmış, numuneler KBr tekniği ile hazırlanmıştır. Floresans ölçümleri için Cary Eclipse Varian cihazı kullanılmış, numuneler süspansiyon tekniği ile hazırlanmıştır. TGA ölçümleri için Perkin Elmer Pyris 1 TGA cihazı kullanılmış, $25^\circ C - 900^\circ C$ aralığında $10^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile ölçüm yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

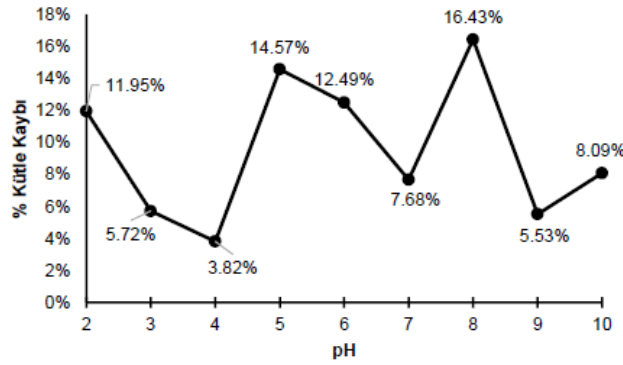
Kombinasyon pigmentleri ile yapılan kızılötesi deneylerinin sonuçları Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Kombinasyon pigmentlerinin kızılötesi spektrumları

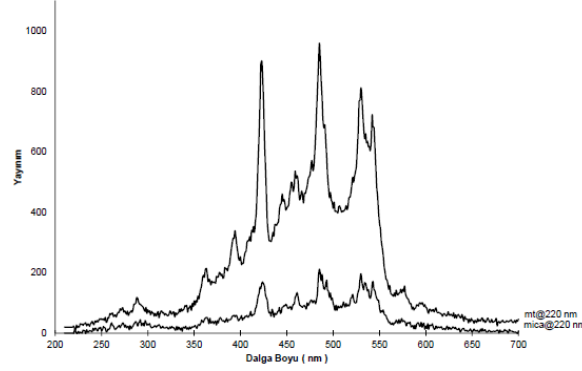
Sonuçlar özellikle antosiyanin kaplamasının hiçbir koşulda sedef etkili pigmentin kafes titreşimlerinde bir değişikliğe yol açmadığını, yani kristal yapısında bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Fakat özellikle yüksek pH değerlerinde belirgin olarak ortaya çıkan 1600-1200 cm^{-1} bölgesi sinyalleri, yüzeye organik bağlanma olduğunu kanıtlamaktadır.

Termogravimetrik analizde, aynı koşullarda hazırlanmış olan mika/titanya ve mikta/titanya/antosiyanin numuneleri incelenmiştir. Her pH değerinde üretilmiş olan kombinasyon pigmentlerinin, termogravimetri deneyindeki kütleli kaybından, mika/titanya kütle kaybı çıkartılarak, numunelere bağlanmış olan antosiyanin miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen veriler Şekil 7’de gösterilmiştir.



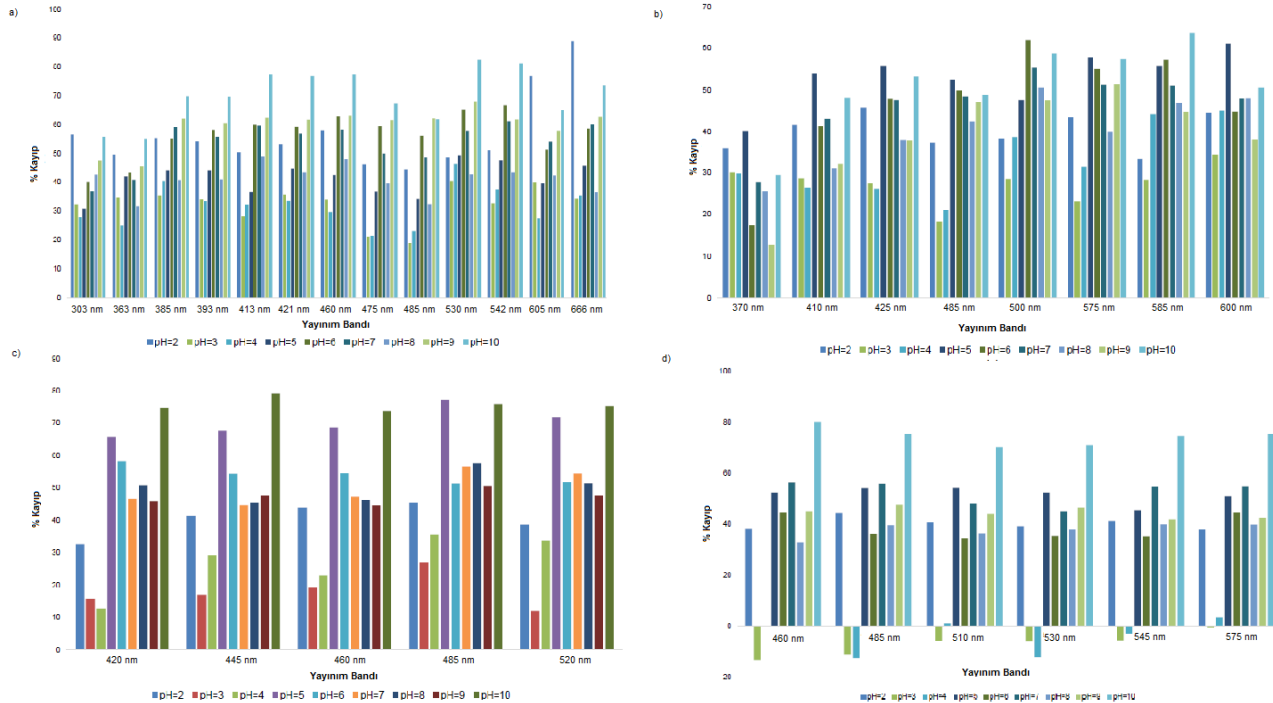
Şekil 7. TGA analizi ile kombinasyon pigmentlerinde bulunduğu hesaplanan antosiyanin miktarları

Antosiyanin moleküllerinin, sedef etkili pigmentin floresans davranışına etkisini incelemek için kıyaslamalı olarak sedef etkili pigment ve her pH değerinde üretilen kombinasyon pigmentinin floresans ölçümleri yapılmıştır. Buna ek olarak, sedef etkisi oluşturan mikro yapının floresans davranışına etkisini incelemek için, aynı koşullarda hem mika hem de mika/titanya yapısı için floresans ölçümleri yapılmıştır. TiO_2 kaplamasının, mikanın ürettiği floresans şiddetini artırdığı gözlenmiştir. Mika ve mika/titanya için karşılaştırmalı floresans spektrumları Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Mika ve mika/titanya pigmentlerinin karşılaştırmalı floresans spektrumları, mt: mika/titanya,

Antosiyanin molekülleri görünür bölgede floresans verdiğinden, karşılaştırmalı sonuçları elde etmek için dört farklı dalga boyunda uyarma yapılmıştır. Her bir dalgaboyunda kombinasyon pigmentlerinden elde edilen şiddetler ile sedef etkili pigmentten elde edilen şiddetler karşılaştırılmıştır. Hemen hemen bütün pH değerlerinde ve bütün dalga boylarında anthosiyenin kaplamasının floresans şiddetini düşürdüğü gözlenmiştir. Sistematik inceleme sonucunda elde edilen sonuçlar her bir dalga boyu için grafiğe dökülmüştür. Bu grafikler Şekil 9’ da verilmiştir.



Şekil 9. Bütün dalga boylarında kombinasyon pigmentleri için hesaplanan yayınımlı kayıpları, a) 220 nm uyarması b) 270 nm uyarması c) 380 nm uyarması d) 420 nm uyarması



Şekil 9’ da gösterilen verilere göre, 220 nm, 280 nm, 380 nm ve 420 nm uyarmaları sonucunda mika/titanya özel etki pigmentinde ortaya çıkan hemen hemen bütün yayınım bantlarının, anthosiyanın etkisi ile azaldığı gözlenmektedir. Sadece 420 nm uyarması sonucunda, pH=3 ve pH=4 değerlerinde üretilmiş olan kombinasyon pigmentlerinde yayınım şiddetlerinde artma gözlenmiştir.

Elde edilen verilerden yola çıkarak bütün pH değerlerinde, sedef etkili pigment üzerine doğal antosiyanin pigmentlerinin kaplandığı sonucuna varılmıştır. Kaplanma miktarlarının pH derecesi ile ilişkisinin, çözelti içerisinde bulunan molekül formlarının konsantrasyonları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Fluoresans verilerine dayanarak, görünür bölge yayınımlarının en az derecede azaldığı pH=3 ve pH=4 numunelerinde gözlenen renklenmenin, moleküllerin floresans yayınımlarının etkisi ile olduğu düşünülmektedir.

Literatürde, antosiyanin moleküllerinin TiO_2 ile etkileşimlerinde, floresans yayınım şiddetlerinde ortaya çıkan azalmaların yük transfer kompleksi oluşumu ile açıklandığı görülmüştür [8]. Fakat bu veriler ne antosiyanin moleküllerinin çözelti içerisinde bulunan form konsantrasyonları ile ilişkilendirilmiş, ne de pH derecesine göre sistematik bir inceleme yapılmıştır. Yapılmış olan bu çalışma, genel kanının tersine, antosiyanin moleküllerinin yüksek pH değerlerinde daha verimli yük transfer kompleksleri oluşturabileceğine dair bir ipucu oluşturmaktadır.

Ayrıca sedef etkili mika/titanya pigmentlerinin, UV bölge ışığı ile uyarılmış duruma geçtiğinde görünür bölgede ve şiddeti artırılmış bir ışıma verdiği, yine floresans deneylerinden gözlenmiştir. Kombinasyon pigmentlerinde UV uyarması sonucunda ortaya çıkan yayınım şiddetlerindeki azalma, UV bölge ışığından yararlanılarak ortaya çıkabilecek fotovoltajik etkinin göstergesi olarak kabul edilmiştir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, farklı pH değerlerinde yapılan kaplamalar ile kombinasyon pigmentlerinde farklı renklenmeler elde edilmiştir. Bu işlem hem su ortamında gerçekleşmesi, hem de renk çeşitliliğini tek bir pigmentten yararlanarak sağlaması açısından, çevreci ve maliyet düşürücü bir etkiye sahiptir. Yapılan ölçümler sonucunda antosiyanin moleküllerinin floresans yayınım şiddetlerini düşürdüğü gözlenmiş, bu etkinin yük transfer kompleksi oluşumundan kaynaklandığı önerilmiştir. Bu önermenin gerçekleşmesi için ultra hızlı spektroskopi yapılması, antosiyanin moleküllerinin ayrıştırılarak kullanılması, elde edilen kombinasyon pigmentlerinin bir güneş gözesi üretiminde kullanılarak etkilerinin güneş gözesi ölçümleri ile irdelenmesi gereklidir.

KAYNAKLAR

- [1] Topuz B.B., Gündüz G., Mavis B., Çolak Ü., “The effect of tin dioxide (SnO_2) on the anatase-rutile phase transformation of titania (TiO_2) in mica-titania pigments and their use in paint”, *Dyes and Pigments* 90 (2), 2011, p. 123-128.
- [2] Topuz B.B., “Synthesis and characterization of copper phthalocyanine deposited mica titania pigment”, MSc Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 2010.
- [3] Barthelat F., Tang H., Zavattieri P.D., Li C.M., Espinoza H.D., “On the mechanics of mother of pearl: a key feature in the material hierarchical structure”, *Journal Of The Mechanics And Physics Of Solids*, 55, 2007, p.306-337
- [4] Brouillard R., Delaporte B., “Chemistry of anthocyanin pigment 2: kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration and tautomeric reaction of malvidin-3-glucoside”, *Journal of American Chemical Society*, Vol 99, no. (26), 1977, p.8461-8468
- [5] Brouillard R., Markakis P., “Anthocyanins as food colors”, Ed.Academic Press, 1977, p.1-40
- [6] Wiczkowski W., Szawara-Nowak D., Topolska J., “Red cabbage anthocyanins: profile, isolation, identification and antioxidant activity”, *Food Research International*, Vol. 51, 2013, p.303-309
- [7] Çoruh, M.O., “Deposition of red cabbage anthocyanines on mica/titania special effect pigments”, MSc Thesis, Hacettepe University, Ankara, 2014
- [8] Graetzel M., Cherepy N.J., Smestad G.P., Zhang J.Z., “Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye sensitized TiO_2 nanocrystalline electrode”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 5647 no.97, 1997, p.9343-9351



ARŞİV BELGELERİNİN GÜMÜŞ DESTEKLİ KİTOSAN NANOFİBER İLE KORUNMASI

Güncem Özgün Eren¹, Cansu Noberi¹, Cengiz Kaya¹, Figen Kaya¹

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220, İstanbul;

*guncemozgun@gmail.com

Özet

Yapılan araştırma iki aşamadan teşekkül etmiştir. İlk aşamada hidrotermal yöntem kullanılarak anti-bakteriyel gümüş nanopartikül üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşama olarak üretilmiş olan gümüş nanopartikülleri kitosan polimeri içerisinde homojen şekilde dağıtmaya çalışılmış ve ardından elektrospinning yöntemi vasıtasıyla 1895 tarihli bir eserin bazı sayfaları üzerine kaplama yapılmıştır. Analiz aşamalarında ise SEM, XRD, BET testleri yapılmıştır.

Doğal bir polimer olan kitosanın antibakteriyel ve antifungal özellikleri gümüş nanopartikülleri ile arttırmak amaçlanmıştır. Böylece bu proje ile birlikte arşiv belgelerinin karşılaştığı en önemli sorunlarından olan mantarlar ve bakterilere karşı korunması sağlanmaya çalışılmıştır [1].

Anahtar Kelime: Elektrospinning Yöntemi, Kitosan, Arşiv Belgeleri, Gümüş Nano yapılar

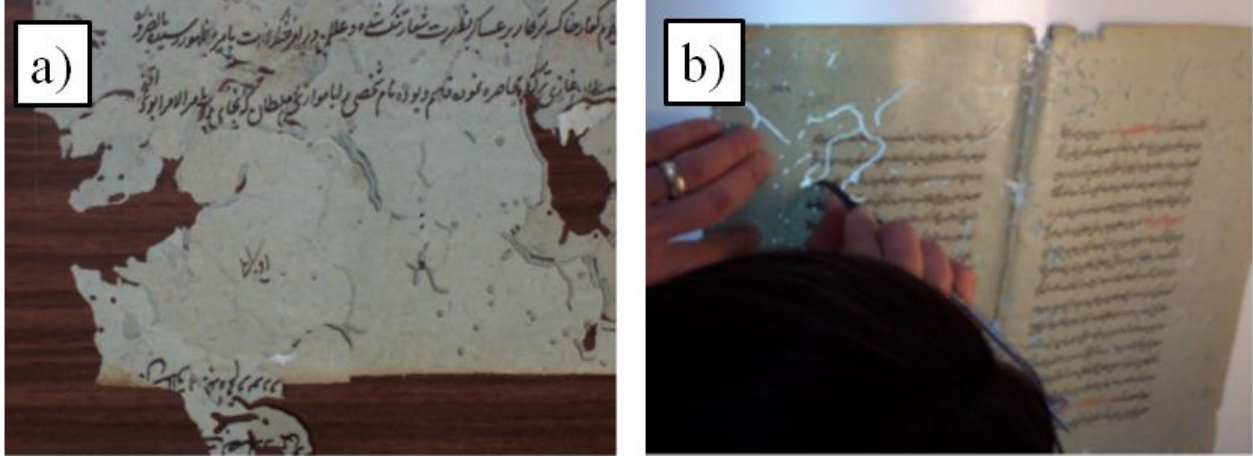
GİRİŞ

Bilindiği üzere, arşiv belgelerinin karşılaştığı pek çok sorun vardır. Bu sorunlar fiziksel ve kimyasal etkenler ile biyolojik etkenler olarak ifade edilebilir. Fiziksel etkenlere örnek olarak kâğıdın yıpranması, yırtılması; kimyasal etkenlere örnek olarak da mürekkep içerisindeki geçiş metallerinin, özellikle demir ve bakırın, mevcudiyetidir. Nano yapıların muhtelif alanlarda kullanımı mevcuttur. Bu alanlardan biri de tarihi eserleri koruma olarak ifade edilebilir. Özellikle gümüş, nano boyuta indirgendiğinde eşsiz özelliklere sahip bir yapıya dönüşmektedir.

Kitosan, deniz kabuklularında bulunan kitinin bir türevidir. Bu doğal polimer, nano boyuta indirgendiğinde gümüş gibi antibakteriyel ve antifungal etki göstermektedir. Elektrospinning yöntemi, özellikle kaplama alanında çok tercih edilen bir uygulamadır. Elektrik alanı kullanarak kaplama yapılma esasına dayanan bu yöntem ile farklı malzemeler kaplanabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, elektrospinning yöntemi kullanılarak arşiv belgeleri üzerinde de kaplama yapılabileceğini göstermiştir.

Arşiv belgelerinin ana malzemesini selüloz fiberlerinden meydana gelen kâğıt oluşturmaktadır. Selüloz yapı itibarıyla amorf ve kristalin bölgeler içerir [2]. Bu bölgeler içerisinde özellikle amorf yapılar asit, mürekkep içerisindeki geçiş metalleri ya da biyolojik etmenler sebebiyle kolaylıkla bozunmaktadır [3]. Eserlerin bozunmasına ait örnek Şekil 1’de verilmiştir. Bu etkilere değinecek olursak asidik ortamın hidrojen iyonu oluşturmaya ve geçiş metalleri ile birlikte selüloz bağlarının parçalanmasına sebebiyet vermektedir. Kitapların yazımında ilk zamanlar çok isli ve demir sülfürlü mürekkepler kullanılmıştır. İşle yapılan mürekkepler asit barındırmadıklarından bunlar kâğıda zarar vermemektedirler. Fakat suda kolay çözündüklerinden, nem ya da suyla temas ettiklerinde dağılarak yazıyı bozmaktadırlar. Demir sülfürlü mürekkepler kalıcıdır fakat zamanla içindeki demir oksitlenerek aside dönüşmekte, bu asit kâğıdı yakarak siyahlaşma ve delinmeler meydana getirmektedir. Biyolojik etkenler irdelenecek olursa bunların başında mantarlar ve bakteriler gelmektedir. Bunun dışında böceklerin ve kurtların etkileri de göz

önünde bulundurulmalıdır. Mevcut teknoloji ile böcek vb. organizmaların etkisi önlenebilmektedir; ancak mantarların, bakterilerin düşük sıcaklıklara ve kimyasallara olan dayanıklıları söz konusudur [4,5].



Şekil 1. Yıpranmış bir eser örneği (a) ve onarım işinin yapıldığı bir eser örneği(b) [2]

Bahsi geçen sorunları önleyebilmek amaçlı pek çok fiziksel ve kimyasal koruma yöntemleri vardır. Fiziksel koruma, eser üzerine mevcut olan tozları fırça yardımıyla temizlemek, laminasyon, yırtık yerleri japon kâğıdı veya ipek kâğıdı yardımıyla onarmak gibi işlemlerdir. Kimyasal koruma ise çeşitli çözeltiler kullanarak belgeler üzerine uygulama esasına dayanmaktadır. Arşiv belgelerinin korunması üzerine yapılan çalışmalar nanoteknoloji alanında kısıtlı bir literatüre sahiptir [6]. Çalışmalara kısaca değinilecek olursa Polonya’da farklı yüzyıllara ait kâğıt eserler üzerine buhar püskürtme yöntemi ile gümüş nanopartikülleri emdirilmiştir[7]. Ancak buhar püskürtme yönteminin kullanılması kâğıt eserler üzerinde yıpranmaya sebebiyet verecektir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta bulunan buharın eserlerde mevcut olan mürekkep üzerinde olumsuz etki yaratmasıdır.

Çin’de yapılan bir çalışma eserler üzerinde gerçekleştirilecek korumanın daha iyi neticeler verdiğini göstermektedir. Bu çalışmada elektrosinning yöntemi kullanılarak, temin edilen bazı eski eserler üzerine polivinilidiflorür (PVDF) nano fiberleri biriktirilmiştir. Yapılan testler sonucunda eserlerin dayanıklılığının arttığı, ayrıca su ile olan temaslarının azaldığı tespit edilmiştir. Suyun temasının düşmesi özellikle başta mantarlar olmak üzere diğer mikroorganizmaların çoğalmasını engellemiştir [8].

Bu projenin amacı, gümüş doplanmış kitosan nanofiberler kullanarak arşiv belgelerinin kaplanması ve antibakteriyel ve antifungal özellik kazandırmaktır. Özellikle gümüş, nanoboyuta indirildiğinde eşsiz özelliklere sahip bir yapıya dönüşmektedir. Sahip olduğu özelliklerinden biri de antibakteriyel, antifungal oluşudur. Projede kullanılacak bir diğer nano yapı da kitosandan elde edilecektir. Kitosan, deniz kabuklarında bulunan kitinin bir türevidir. Bu doğal polimer, nano boyuta indirildiğinde gümüş gibi antibakteriyel ve antifungal etki göstermektedir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar gümüş nanopartiküllerinin sentezi, gümüş/kitosan nanokompozitinin sentezi ve elektrosinning işlemi olmak üzere 3 kısımda incelenebilir.

1.1. Gümüş Nanopartikül Sentezi

Deneyde kullanılan kimyasallar

- Etilen glikol (EG)
- Gümüş nitrat (AgNO_3)
- Polivinilprolidan (PVP)

➤ Sodyum klorür (NaCl)

İlk olarak etilen glikol (EG) çözeltisi 120°C' ye çıkarılmıştır. Diğer taraftan ayrı bir etilen glikol çözeltisinde gümüş nitrat (AgNO_3) çözündürülmüştür. 120°C' deki etilen glikol çözeltisine polivinilprolidan (PVP) ve sodyum klorür (NaCl) eklenmiştir. Hazırlanan iki çözelti karıştırılmış ve otoklava ilâve edilmiştir. Otoklavda hidrotermal işleme tâbi tutulmuştur. Tablo 1'de kullanılan kimyasallar ve parametreler verilmiştir.

Tablo 1- Gümüş nanopartikül üretiminde kullanılan kimyasallar ve parametreler

	$\text{AgNO}_3(\text{wt}\%)$	PVP(Mg/mol)	NaCl(wt%)	EG (mL)	T (°C)	Süre(sa)	pH
Gümüş 1	0,68	1,766	0,004	100	160	7	5
Gümüş 2	1,36	3,532	0,009	200	150	7	4
Gümüş 3	1,36	3,532	0,009	200	150	7	5
Gümüş 4	1,36	3,532	0,009	200	150	7	5
Gümüş 7	1,53	2,08	0,002	200	195	0,25	6
Gümüş 8	1,53	2,08	0,002	200	185	0,25	9
Gümüş 9	1,53	1,04	0,001	200	185	0,25	6

1.2. Gümüş/Kitosan Sentezi

Gümüş nitrat çözeltisi, sodyum hidroksit çözeltisi ve kitosan çözeltisi ayrı ayrı hazırlanmıştır. Ardından üç çözelti karıştırılmış ve 95° C' ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta 10 dakika karıştırılmış ve oda sıcaklığında soğutulmuştur. Ardından filtreden geçirilmiş ve etüvde kurutulmuştur. Tablo 2'de kullanılan kimyasallar ve parametreler verilmiştir.

Tablo 2- Gümüş/kitosan üretiminde kullanılan kimyasallar ve parametreler

	$\text{AgNO}_3(\text{wt}\%)$	Kitosan(wt%)	NaOH (M)	Saf su(mL)	T (°C)	Süre (dk)
Ag/CS 1	0,01	1	0,3	100	90	10
Ag/CS 2	0,02	1	0,3	100	90	10
Ag/CS 3	0,01	2	0,3	150	95	10

1.3. Elektrosinning Çözeltisi Hazırlama

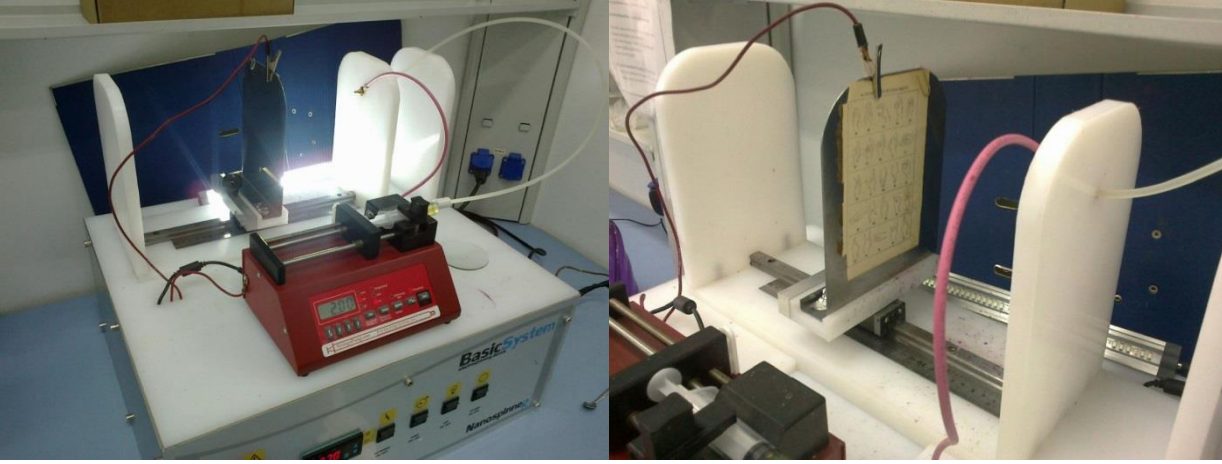
Bu aşama için iki farklı yol izlenmiştir. İlk olarak birlikte üretilen Gümüş/Kitosan tozu %2 lik asetik asit çözeltisi ile oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Diğer solüsyonu hazırlamak için de önceden üretilmiş olan gümüş tozları ve kitosan %2'lik asetik asit çözeltisine sırasıyla ilâve edilmiş ve 24 saat karıştırılmıştır. Üretilen gümüş/kitosan tozlarından 'Ag/CS 1' 'Ag/CS 3' ve 'Ag/CS 5' viskoziteleri ölçülmek üzere alınmıştır.

1.4. Viskozite Ölçümleri

Yukarıda bahsi geçen numunelerin viskozite ölçümleri yapılırken 'spindle 21' adlı mil kullanılmıştır. Kesme hızı %30 olarak ayarlanmıştır. Çıkan sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

1.5. Elektrosinning İşlemi

Gerçekleştirilen elektrosinning işlemine ait görüntüler Şekil 2 (a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 2 -Elektrosinning işlemi (a) ve kaplanacak esere ait görüntü (b)

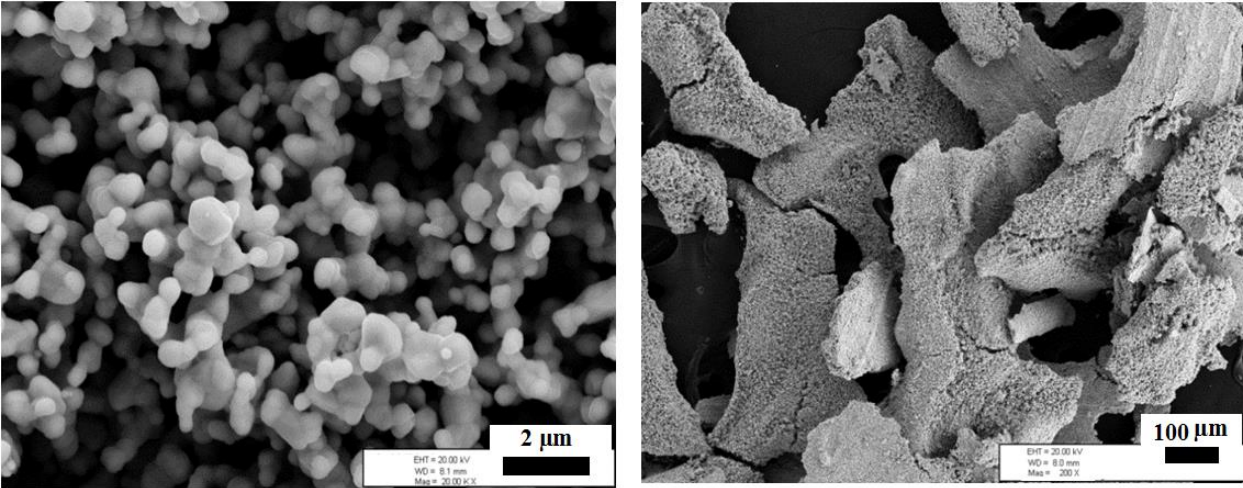
İşlem esnasında uygulanan voltaj 27 kV; kolektör ve iğne arası mesafe ise 15 cm olarak ayarlanmıştır. Fırlatma hızı ise 2 mL/saattir. İşlem sırasında oluşan jetin kesikli şekilde fırladığı ve belirli bir bölgede birikme meydana geldiği, kaplamanın homojen olmadığı gözlenmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

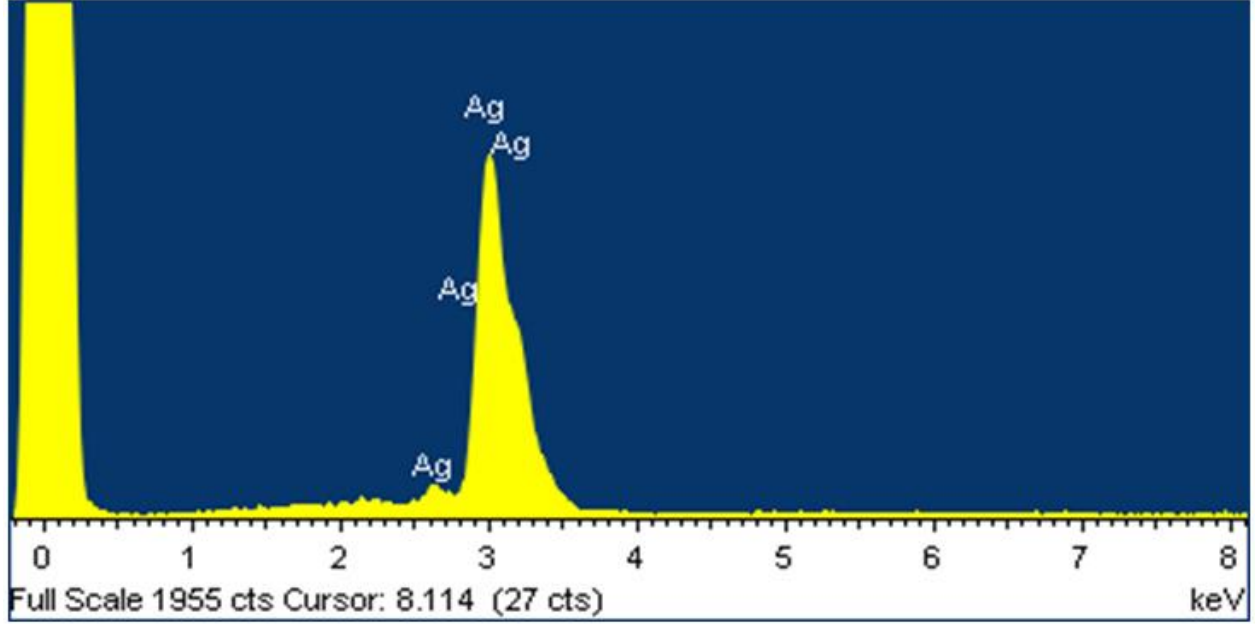
Üretilen nano yapıların analizleri sırasıyla incelenmiştir.

1.6. Ag/CS numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve EDS Analiz Görüntüleri

Ag/CS 1 ve Ag/CS 2 numunelerine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 5'te verilmiştir. Ag/CS 1 numunesi incelenecek olursa gümüş nanopartiküllerinin kitosan içerisinde homojen dağıldığı görülmektedir. Ancak Şekil 3'te görüldüğü üzere, gümüş boyutlarının 200 ilâ 400 nanometre arasında değiştiği anlaşılmaktadır. Ag/CS 1 numunesine ait EDS analiz sonucu Şekil 4'te verilmektedir. Ag/CS 1 numunesinin EDS analiz sonucunda gümüş piki açıkça görülmektedir.

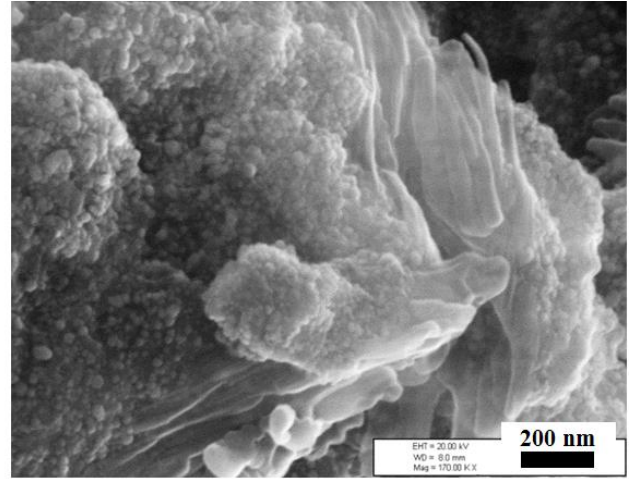
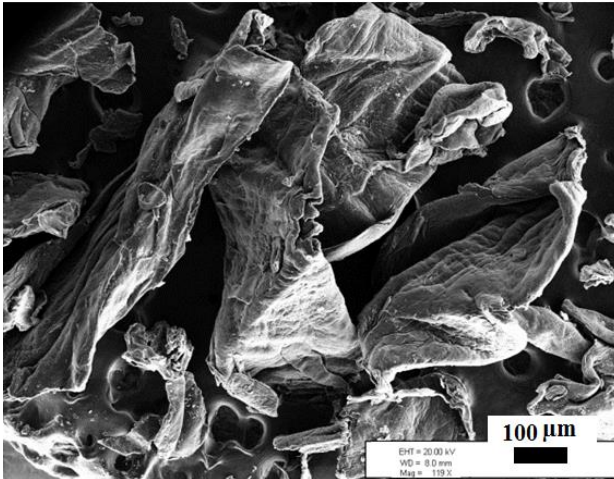


Şekil 3. Ag/CS 1 numunesine ait SEM görüntüsü

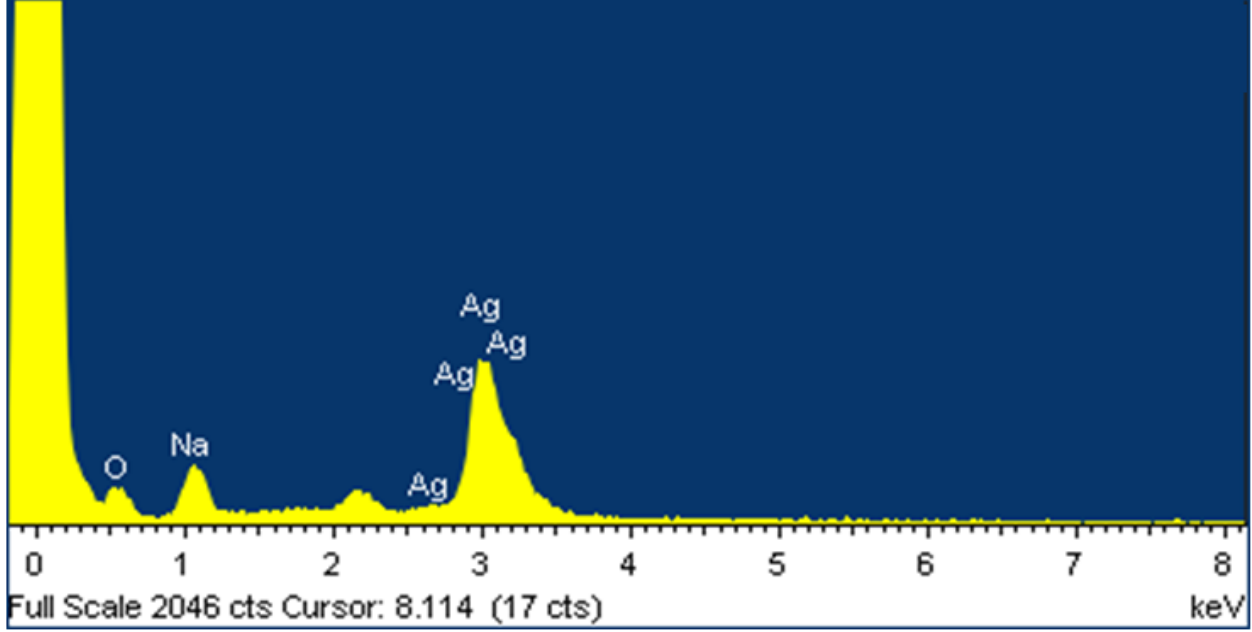


Şekil 4. Ag/CS 1 numunesine ait EDS analizi

Ag/CS 2 numunesinden bahsedilecek olursa (Şekil 5); partiküllerin boyutlarında düşüş meydana geldiği ve yaklaşık 50 nm civarında boyutlara sahip olduğu ancak aynı zamanda topaklanmaya bağlı olarak homojen bir dağılımın söz konusu olmadığı söylenebilir. Ag/CS 2 numunesine ait EDS analiz sonucu Şekil 6'da verilmektedir. EDS analizinde de homojen dağılmamaya bağlı olarak seçilen bölgenin çok fazla gümüş barındırmadığı sonucu çıkarılabilir.



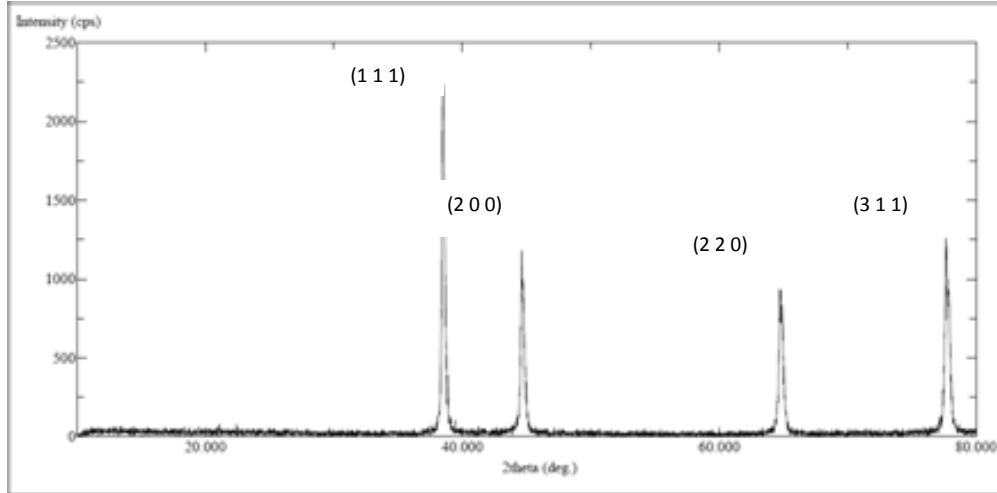
Şekil 5. Ag/CS 2 numunesine ait SEM görüntüsü



Şekil 6. Ag/CS 2 numunesine ait EDS analizi

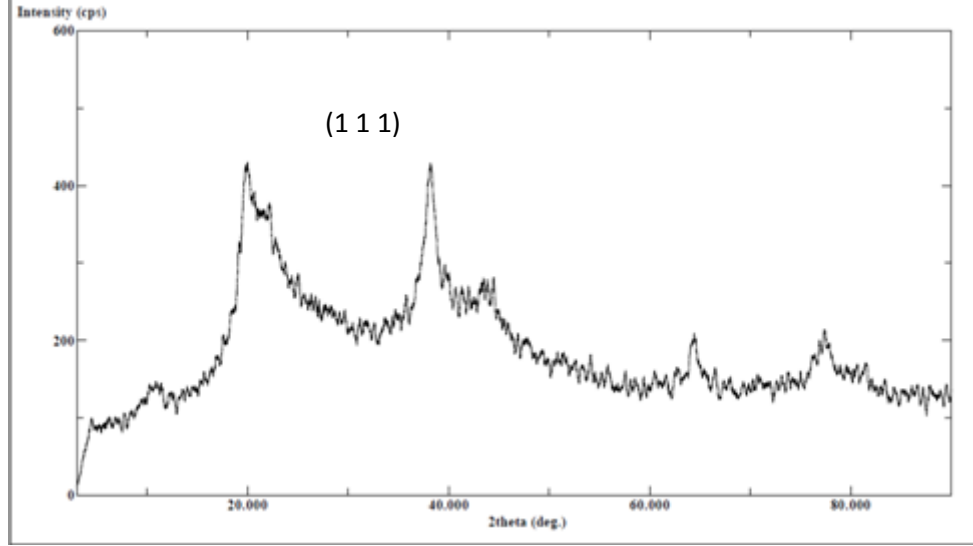
1.7. Ag ve Ag/CS numunelerine ait XRD sonuçları

Aşağıda sırasıyla Ag ve Ag/CS numunelerinin XRD sonuçları irdelenecektir:



Şekil 7-Ag numunesine ait XRD sonucu

Ag numunesine ait XRD analiz sonucu (Şekil 7) incelendiğinde, referans alınan makaledeki [9] XRD sonucu ile örtüştüğü görülmektedir (PDF card 04-0783). Ag atomlarının (111) düzleminde biriktiği, bunun nedeninden bahsederken de deneysel aşamada kullanılan polivinilprolidan (PVP) kimyasalının Ag kristalleri üzerindeki etkisine değinmek yerinde olacaktır. PVP Ag kristallerinin sahip olduğu (100) düzlemini pasifleştirmekte, bunun yanında (111) düzleminin aktif kalmasını sağlayarak kristallerin pentagonal şekilde büyümesine sebebiyet vermektedir. Elde edilen XRD sonucundaki (111) düzlemini belirten pik teoride açıklandığı şekilde PVP'nin etkisini doğrulamaktadır [10]. Ancak SEM görüntülerinden alınan sonuçlar tel oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir. Bu konuya da aşağıda değinilecektir.



Şekil 8- Ag/CS numunesine ait XRD sonucu

Ag/CS numunesine ait XRD sonucundan (Şekil 8) görüleceği üzere amorf bir yapı oluşmuştur. 20 ve 40 derecelerinde 2 adet pik meydana gelmiştir. (111) düzlemi gümüş nanopartikülleri belirtmektedir (PDF card 04-0783).

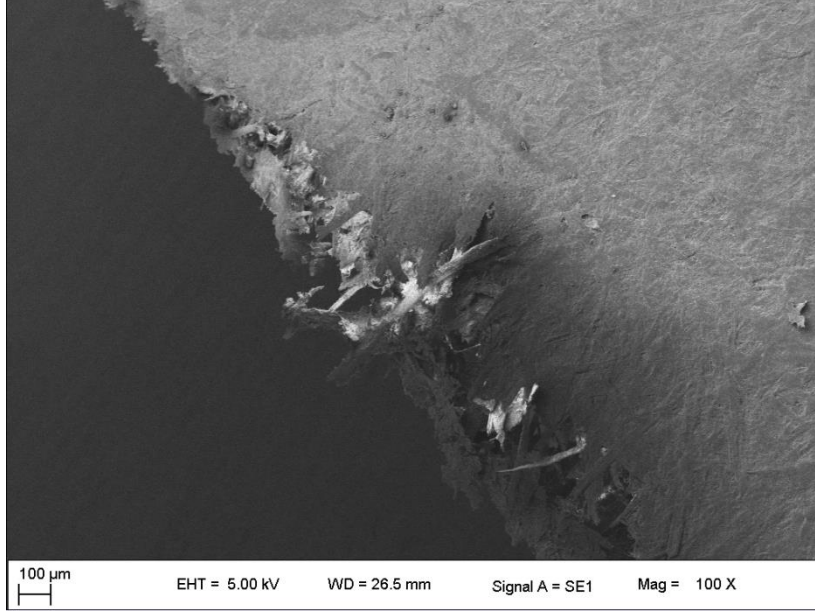
1.8. Elektrospraying İşlemi Analiz Sonuçları

Analiz sonuçları öncesi viskozite sonuçlarını irdelemek yerinde olacaktır.

- Ag/CS 1 numunesinin viskozite değeri: 3,4 cp
- Ag/CS 3 numunesinin viskozite değeri: 1,4 cp
- Ag/CS 5 numunesinin viskozite değeri: 2,7 cp

Referans alınan makalede elektrospraying işleminin en iyi şekilde gerçekleştiği viskozite değerleri 2,5 ilâ 3 cp arasında olduğu saptanmıştır. Bu sebeple elektrospraying işlemi için ‘Ag/CS 5’ numunesi kullanılmıştır.

Elektrospraying işlemi sonunda eserin SEM analizi yapılmıştır. Analiz öncesi eser üzerine kaplama yapılmıştır. Şekil 9’de SEM görüntüsü verilmektedir.



Şekil 9- Elektrosinning işlemi sonrası elde edilen görüntü

Şekil 9 incelenecek olursa elektrosinning işleminin başarıyla gerçekleştirildiği söylenemez. Bunun muhtemel nedeni işlem için ayarlanan parametrelerdeki uygunsuzluktur.

Sonuçlar

Yapılan çalışma ile gümüş nanopartikülleri üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları; SEM, XRD ve EDX analizleri, bunu doğrulamaktadır. Ancak farklı morfolojiler üretme deneyleri neticesiz kalmıştır. Bu bağlamda deney parametrelerinde değişiklikler öngörölmüş ve optimum seviyeye ulaşmak için çalışmalara devam edilecektir. Diğer yandan elektrosinning işlemi sonrası alınan SEM görüntüsünden bahsedilmiştir. İstenilen nanofiberler üretilemediğinden işlem parametrelerinde değişiklikler yapılması gerekmektedir. Bu parametrelerin başında viskozite, uygulanan voltaj gelmektedir.

KAYNAKLAR

1. Martuscelli, E. ; ‘The Chemistry Of Paper Conservation’; Italy
2. Martuscelli, E. ; ‘The Chemistry Of Paper Conservation’; Italy
3. İlden, S. ; ‘Tahrip Olmuş El Yazmalarının Onarım ve Tedavi Teknikleri’; Uşak Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi; 2009; 65-87
4. Pihlar, B. ; Selih, V. S. ; Strlic, M. ; Kolar, J. ; ‘The Role Of Transition Metals In Oxidative Degradation Of Cellulose’; Slovenia; 2007
5. Cabrita, E. J. ; Macedo, M. F. ; Sequeira, S. ; ‘Antifungals On Paper Conservation: An Overview’; International Biodeterioration and Biodegradation; 2012; 67-86
6. Li, Q. ; Xi, S. ; Zhang, X. ; ‘Conservation Of Paper Relics By Electrospun PVDF Fiber Membranes’; Journal of Cultural Heritage; 2013
7. Gliscinska, E. ; Gutarowska, B. ; Kozirog, A. ; Rembisz, D. ; Skora, J. ; Szykowska, M. ; Zduniak, K. ; ‘Optimization and Application Of The Misting Method With Silver Nanoparticles For Disinfection Of The Historical Objects’; 2012; International Biodeterioration and Biodegradation; 167-175
8. Li, Q. ; Xi, S. ; Zhang, X. ; ‘Conservation Of Paper Relics By Electrospun PVDF Fiber Membranes’; Journal of Cultural Heritage; 2013



9. Berry, M. T. ; Doorn, J. M. ; Jiang, C. ; Lin, C. ; Luu, Q. N. ; May, P. S. ; ‘Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films’ ; Journal of Colloid and Interface Science; 2011; 151-158
10. Berry, M. T. ; Doorn, J. M. ; Jiang, C. ; Lin, C. ; Luu, Q. N. ; May, P. S. ; ‘Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films’ ; Journal of Colloid and Interface Science; 2011; 151-158



Edible Film Coating Containing Chitosan or Electrospun Gelatin-Chitosan Nanofiber for Fruits

Elif Gamze Aygün¹, Özlem Şahin¹, Filiz Lokumcu Altay^{1*}

¹ Department of Food Engineering, Istanbul Technical University, 34469 Maslak-Istanbul, Turkey

* lokumcu@itu.edu.tr

Abstract

To extend the shelf life of postharvest fruit and vegetable which are very perishable, some effective measures have been applied such as edible coating. Edible films containing chitosan has an effect which can be used in the post-harvest decay control of fresh fruits and vegetables. Since researches have highlighted the potential of nanotechnology applications for wide ranging food applications, nanofibers can give a chance to produce large surface area-to-volume ratio leading that more interactions can be possible with other molecules to achieve their functions in any given system. Nanofibers were acquired by using electrospinning device that applies high electric voltage to a capillary droplet of polymer solution or a melt to overcome liquid surface tension. Electrospun nanofibers can be applied to various products to obtain desired physicochemical properties using lesser amounts of substances with better results. To exploit this hypothesis, nanofibers that were obtained from gelatin-chitosan solutions (mixing ratio 8:2 (v/v)) by electrospinning were added to the edible film coating solutions at 0.5, 1.0, and 1.5% concentrations and compared to solution with chitosan at 2.0% concentration in terms of the capability to extend the shelf life. The edible film solutions were coated to whole strawberries and sliced strawberries, kiwis and bananas by using dipping method. After coating process, samples were stored at 4°C and weighted periodically. According to results, there is no any distinctive property in terms of limiting water vapour permeability neither in chitosan edible coated fruits nor in distilled water control group. In the samples of electrospun gelatin-chitosan solutions, as concentration is raised up, permeability is ascending for sliced strawberry and is falling off for whole strawberry and banana. Kiwi fruit is not affected much from this concentration change. The most significant change belongs to the sliced strawberry that has the highest weight lost showing up in the edible chitosan (37%) and control sample (34%). Nevertheless, deteriorations began for the control samples after 8 days of storage where the edible solutions containing chitosan or electrospun gelatin-chitosan gave much longer storage time by protecting their qualities up to 18 days.

Keywords: Edible Film, Electrospun Nanofiber, Chitosan, Gelatin, Fruit.

INTRODUCTION

The usage of edible coatings and films to variable fruits and vegetables is common application before marketing in an attempt to decrease water loss, slow senescence, and aging, give gleam and become more attractive for consumer [1]. Edible film has been appertaining to food practices for 50 years. Polysaccharides such as starch, cellulose, gums and chitosan; proteins such as casein, gelatin and gluten; and lipids such as waxes are used to obtain edible films [2]. The general purposes of edible films and coatings for fruits and vegetables are to delay gas transfer, vapour and volatiles. In this way, a modified atmosphere conditions are provided to food which reduces respiration and senescence, decrease aroma loss, preserve moisture and retard color changes during storage [3]. Furthermore, coating protects mechanical properties of the fruit during storage [4].

In order to control the coating process, the flow behavior of film forming solutions are needed. Indeed, the presence or absence of defects after coating in thin films depends on rheological properties of film solutions. The apparent yield stress has an essential mission in controlling the film behavior such as prevention from dipping [5]. Besides, thermal properties of edible films could be used for evaluating the thermal behavior of film when the food product is ate different temperatures during transportation and storage. Thermal properties can be detected by differential scanning calorimetry (DSC) measurements [6].

Chitosan is the polysaccharide that derived from the alkaline deacetylation of chitin which is mainly made from crustacean shells. Chitosan is poly-β-(1→4)-2-amino-deoxy-D-glucopyranose. Conventional commercial chitosan is deacetylated about 85% [7]. Chitosan films have ability to prevent the food product from oxygen and carbon dioxide. It is convenient for food packaging material such as edible films and coatings [8]. In addition, it has antifungal and antibacterial properties due to its polycationic nature. However chitosan films have very low resistance to water transmission [9]. When a chitosan based plastic wrap was applied for storage of fresh mangoes, the shelf-life of the fruit increased to 18 days. Microbial growth and off-flavour was not



observed during 18 days [10]. The chitosan based edible coatings showed a useful impact on quality retention of minimally processed broccoli throughout inhibit their weight loss and browning and yellowing processes, also decreasing microbial growth and developing chlorophyll and ascorbic acid maintaining [11]. Coating with chitosan film preserved strawberries from fungal infection and also developed resistance to water vapour transmission [12].

Nanotechnology has the potential of innovation for food and agriculture systems; novel food packaging; increasing the range of food textures, colours and tastes; microbial, allergen and contaminant detection and control; development of ingredient functionality [13]. Nanofibers are made by using electrospinning process that applies high electric voltage to a capillary droplet of polymer solution or a melt to overcome liquid surface tension [14]. Applied voltage to the polymer solution creates a jet of solution to be extracted toward a grounded collector and the fine jets dry to form polymeric fibres which collected as a web [15]. Electrospinning process is affected from various factors. They are mainly divided into three groups which are polymer solution effects (concentration, electrical conductivity, viscosity, surface tension of the feed solution), process conditions (feed rate, applied voltage and distance to the collector plate) and environmental factors [16]. These parameters affect the quality and the morphology of nanofiber [17]. Nanofibers having very large surface area in respect to their mass may achieve various functions with lesser amounts when compared to their bulk counterparts. This characteristic of nanofibers appears to be promising in food industry, which seeks novel and functional products.

Examples of natural polymers that used in electrospinning process are collagen, chitosan, gelatin, casein, cellulose acetate, silk protein, chitin and fibrinogen [16]. In some cases, some polymers and mixtures of polymers could be incorporated to increase electrospinnability of other biopolymers [18]. The electrospinnability of chitosan is depend on the parameters of electrospinning like fineness of syringe tip, the gap between tip and fibre collector, the feeding rate and applied voltage values [19].

To extend the shelf life of very perishable postharvest fruits such as strawberries, kiwis and bananas which are used especially in pastry industry, the edible film solutions containing chitosan or electrospun gelatin-chitosan nanofiber were applied. The objectives were two folds. The first one was to determine the effects of edible film solutions that were applied onto surfaces of the fruits to extend their shelf-lives. The second one was to compare the effectiveness of chitosan and electrospun chitosan in edible film solutions in terms of delaying of the fruit spoilage.

MATERIALS

The medium molecular weight chitosan (deacetylated chitin, 448877-250G, Iceland), gelatin from bovine (Sigma, G9382-500G, USA), % 100 acetic acid (AcOH) (Sigma-Aldrich, 27225, USA), Tween 40 (P1504-500ML, USA), sodium hydroxide (NaOH) were used in the experiments. Whole strawberries, kiwis and bananas were purchased from local market in Istanbul. The distilled water was used in all experiments when it was needed.

METHOD

- Preparation of feed solutions for electrospinning

Medium molecular weight chitosan powder was converted to the low molecular weight by hydrolyzing with NaOH (50%) at 1:25 (chitosan/NaOH) (w/v). The mixture treated at 95°C for 24 hours provided the hydrolyzed chitosan. The sample was strained and rinsed with deionized water, then neutralized with AcOH (90%) and dried at 60°C for 16 hours [18]. Hydrolyzed and neutralized chitosan solutions were prepared at 3% and 5% by dispersing in 90% AcOH solution. The gelatin solution was prepared with AcOH (20%) at 10%, 15%, 20% (w/v) by mixing at 30°C for 2 hours.

The stock solutions of hydrolyzed and neutralized chitosan were prepared at 3 and 5% whereas gelatin solutions were used at 10, 15 and 20%. These stock solutions were mixed at 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 (chitosan/gelatin) (v/v) for electrospinning for 5 minutes at room temperature.

- Electrical conductivity measurements of feed solutions

The electrical conductivity of solutions was measured by a conductometer (WTW LF95, Germany) at room temperature in duplicate.



- Surface tension measurements of feed solutions

The surface tension of samples was measured at room temperature by the Wilhelmy plate method with a tensiometer (Dataphysics DCAT 11EC, Germany). For each solution, average values of parameters from at least three measurements were reported.

Rheological properties of feed solutions

Rheological parameters were measured at 25°C by using a rheometer (Rheostress 1, Haake, Germany) equipped with a parallel-plate sensor system (dia=3.5 cm, gap= 1 mm). Measurements were conducted in the shear rate range of 0-300 s⁻¹. The results were modelled by using a software (RheoWin, Haake, Germany). The rheological behaviours of the samples were expressed by using the Power Law equation as follow:

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad [20]$$

where σ is shear stress (Pa), K is consistency index (Pa.sⁿ), $\dot{\gamma}$ is shear rate (s⁻¹) and n is flow behaviour index (-).

- Electrospinning of feed solutions

Samples were put into syringe with 0.5 mm inner capillary diameter. The filled syringes were then transported to the electrospinning system (NE100, Inovenso, Turkey). The syringe tips and collectors were connected to electric generator. The applied voltages and the feed rates were in between in the range of 14-25 kV and 0.3-0.5 ml/hr, respectively. The distance between the needle and the grounded collector coated with aluminum foil was 10 cm.

- SEM analysis of nanofibers

A scanning electron microscopy (SEM) (Jeol JSM-7000F, Japan) with accelerating voltages of 5 kV was used to observe the morphologies of nanofibers.

- Preparation of edible film solutions

Chitosan solutions were prepared by dissolving chitosan in AcOH (1%) at 2% (w/v). To achieve complete chitosan dispersion, the solution was stirred overnight at room temperature and centrifuged to remove impurities [22].

The electrospun nanofibers containing gelatin: chitosan (8:2) (v/v) were collected from the collector plate coated with aluminium foil and kept at 4°C. The nanofiber solutions were prepared with 90% AcOH at 0.5%, 1% and 1.5% (w/v).

- Rheological properties of edible film solutions

Rheological parameters of edible film solutions were conducted at 25°C by using a rheometer (Rheostress 1, Haake, Germany) equipped with a parallel plate sensor system (dia=3.5 cm, gap=1 mm). Measurements were conducted in the shear rate range of 0-300 s⁻¹.

The results were modelled by using software (RheoWin, Haake, Germany). The rheological behaviours of the samples were expressed by using the Herschel-Bulkley equation as follow:

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (0 < n < \infty) \quad [20]$$

where σ_0 indicates yield stress (Pa). To calculate the maximum coating thickness ($h_{\max}$) for coating fruits without slipping of the solution from the surface of fruits, the equation given below was used:



$$h_{\max} = \frac{\sigma_0}{g\rho\sin\theta} ; \sigma_{\max} = g\rho h\sin\theta \quad [20]$$

where g is the gravitational acceleration (m/s^2), ρ is the density of the solution (kg/m^3), θ is the angle between the coated surface and the horizontal axis of the fruit.

The thicknesses (h) of the coating on the fruit was measured by a micrometer and was substituted in the equation given below to find $\sigma_{\max}$ where $\sigma_{\max}$ indicates a maximum stress (Pa) and if the yield stress equals or is bigger than maximum stress ($\sigma_0 \geq \sigma_{\max}$), the coating material can cover the fruit surface homogenously [20].

-Thermal properties of edible film solutions

The thermal properties of film solutions were determined by a DSC (Q10, TA Instruments, USA). The samples were weighed as 19.1 mg for both edible solution and electrospun gelatin-chitosan solution and then placed in aluminum DSC pans, then lids were hermetically sealed. The samples were heated from 20 to 100 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen gas atmosphere [21]. The transition temperature (T_m) of samples was obtained where the endothermic peak occurs using a software (Q Series, TA Instruments, USA).

-Application of edible film solutions

Fresh fruits purchased from a local market were washed with tap water. The whole strawberry, kiwi and banana were sliced in 0.5 cm. All fruits were prepared as two sets.

The four beakers were filled with the edible solution containing chitosan at 2%, and each fruits were dipped into the solution for 3 min at 20°C separately, where the control group fruits were dipped into distilled water. Fruits were drained and air dried at 30°C for 2 hours in an oven. The method was duplicated for all samples [11]. The dipped fruit samples were stored in a refrigerator at 4°C in aluminum covered petri dishes. The thicknesses of coatings and weights of fruits were measured every day.

RESULT and DISCUSSION

-Properties and electrospinnabilities of feed solutions

The electrical conductivity, surface tension and rheological parameters of the feed solutions were presented in Table 1.

Table 1. Properties of the solution containing gelatin-hydrolyzed chitosan feed solution (v/v): 8/2)

Sample	σ (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n (-)	r	Electrical Conductivity (mS/cm)	Surface Tension (mN/m)	Electrospinnability
15% Gelatin+ 5% Chitosan	0.044	0.636	0.417	0.989	5.33	28.711	+

Demonstrate that interfacial, conductivity and rheological parameters show improved correlation and can be used to predict the success of the electrospinning process [22]. According to rheology measurement results which was given in Table 2, n is lower than 1 ($n < 1$) which shows the flow behaviour of solution as pseudoplastic.

Conductivity of solutions was measured at room temperature as 5.33 mS/cm where the maximum value for electrospinnability is 5 mS/cm [23]. This value closes to reference value. Considering other effective parameters, the effect of electrical conductivity can be evaluated fairly. Surface tension was measured at 22.7°C resulted with 28.711 mN/m in averagely.

At the end of the preparation of 3% and 5% hydrolysed chitosan with gelatin solutions at different volume (chitosan/gelatin (v/v): 4/6, 3/7, 2/8, 1/9) , ratio of 2/8 (v/v) gave the aspect of fibres good only for the 5% hydrolysed chitosan with 15% gelatin concentration. For this electrospinnable sample, the flow rate and the applied voltage were determined as 0.5 ml/h and 17.5 kV, respectively. The addition of surfactant (Tween40) decreased both the electrical conductivity and the surface tension of the blends

which facilitated the formation of nanofibers [24]. Therefore, Tween40 was added in 1% (w/w) and that presented the best fibre formation for the hydrolized chitosan with 15% gelatin concentration 2/8 chitosan/gelatin(v/v).

The sample SEM images are given in Figure 1. Since chitosan and gelatin concentration is too low and mixed materials do not include any polymer such as PEO, PVA, TFA solution which increases compatibility and spinnability, the sample 5 wt% chitosan that prepared by 90% AcOH, 15 wt% gelatin (chitosan/gelatin= 2:8) may not form a certain nanofiber.

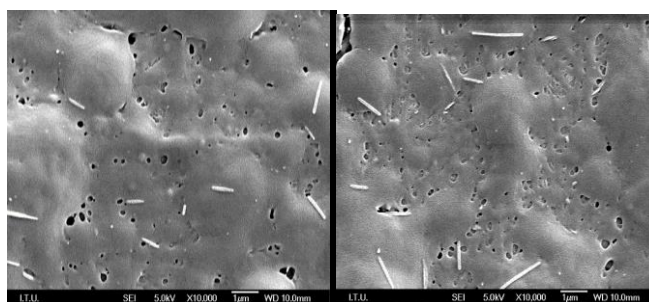


Figure 1. SEM images of electrospun sample including 5 wt% chitosan-15 wt% gelatin (chitosan/gelatin= 2:8)

-Characterization of Edible Film Solutions

Rheology

The results of measurements were defined by using Herschel-Bulkley model with RheoWin (Germany) program. The measured results were given in Table 2. 2% edible film has the lowest yield stress where consistency index and flow behaviour index have the highest value other than electrospun solutions.

For 2% chitosan based edible film, and 0.5%, 1%, 1.5% chitosan-gelatin: 2/8 (v/v) electrospun coating solution, the coating thicknesses was measured for each fruit. The maximum coating thickness and maximum stress were calculated. According to results, chitosan based edible film solution is suitable for coating. It provides the conditions that are given above ($\sigma_0 \geq \sigma_{max}$). However, no any gelatin-chitosan electrospun coating solutions is convenient for coating homogenously because of it σ_0 is lower than σ_{max} for each fruits.

Table 2. Reological properties of coating solutions at 25 °C.

Sample	σ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n (-)	R
2% Chitosan Based Edible Film	-1.255	5.517	0.6532	0.98
0.5% Chitosan-Gelatin:2/8 (v/v) Electrospun Coating Solution	- 0.0034	0.1253	0.2196	0.99
1% Chitosan-Gelatin:2/8 (v/v) Electrospun Coating Solution	-0.00335	0.2147	0.09884	0.99
1.5% Chitosan-Gelatin:2/8 (v/v) Electrospun Coating Solution	-0.0061	0.1160	0.3606	0.98

DSC

DSC device measures the difference between the energy supplied to a sample and the energy supplied to a reference material, when both are subjected to a controlled temperature programming. This is related with the change in enthalpy suffered by the sample. Changes in enthalpy are called as first-order transitions such as fusion, crystallization, vaporization, adsorption and solidification [8].

The film solution samples which are 2% chitosan based edible coating solution and 0.5%, 1%, 1.5% chitosan-gelatin electrospun coating solution results were given in Figure 3.

The endothermic peak was not detected in 2% chitosan based edible coating solution which proved that there is decomposition in the structure of chitosan between 20-100°C. Casariego et al. indicated two endothermic peaks were detected for 1%, 1.5% and 2% chitosan films. The first endothermic peak was observed between temperatures of 78-94°C. Solvent evaporation was responsible from this situation. The peaks in the range of 179-190°C showed that the crystallization of the chitosan [21, 8].

According to results, 0.5%, 1%, 1.5% chitosan-gelatin electrospun coating solution have one endothermic peak between 40-60°C which shows the decomposition of structure of solution. Ki et al. indicated that, the endothermic peak of raw gelatin powder observed at 220°C, which shows the decomposition temperature of gelatin and the electrospun gelatin nanofiber does not show any distinct thermal decomposition peaks [25].

When we consider these researches, the endothermic peaks do not indicate that there is a decomposition sourced from gelatin or chitosan. The peaks can be sourced from gellation of gelatin.

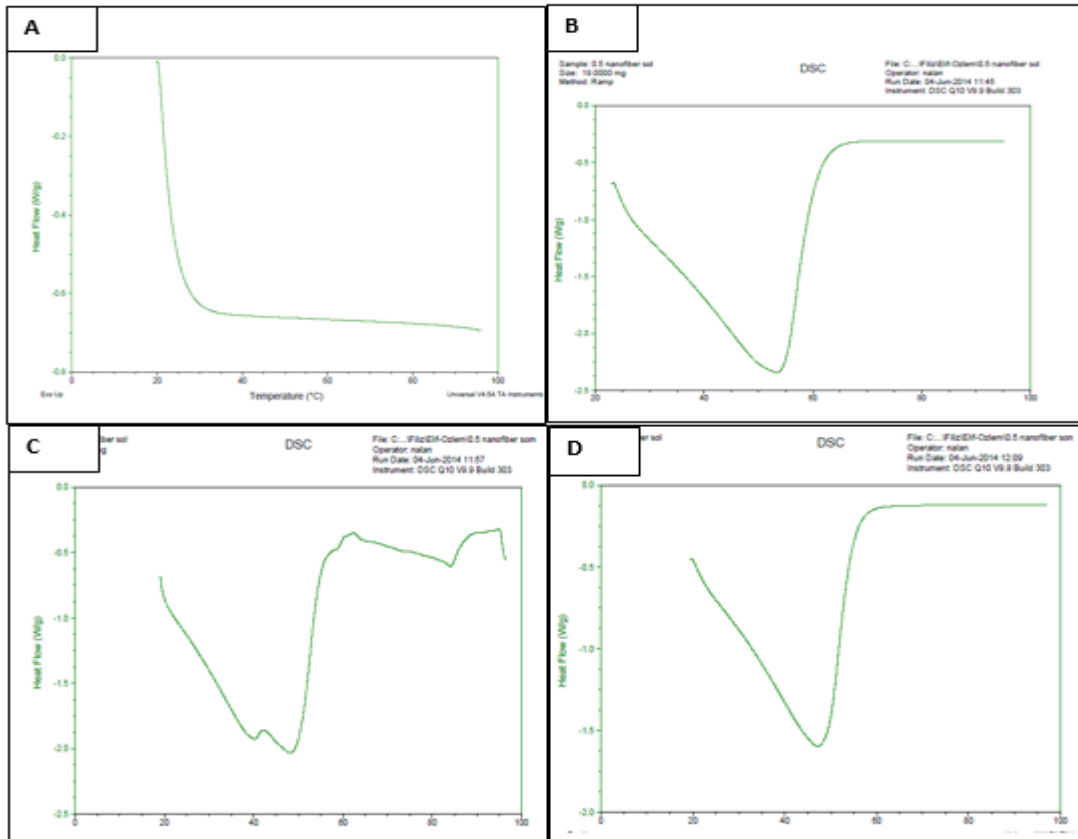
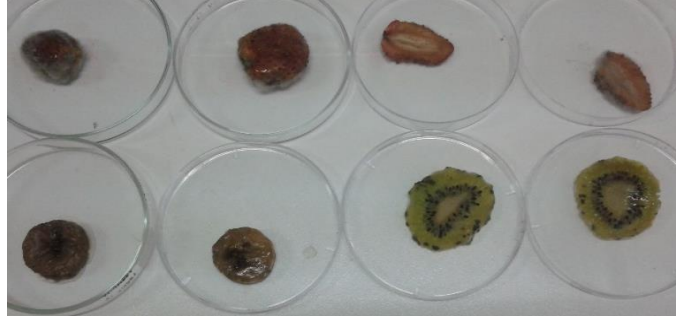
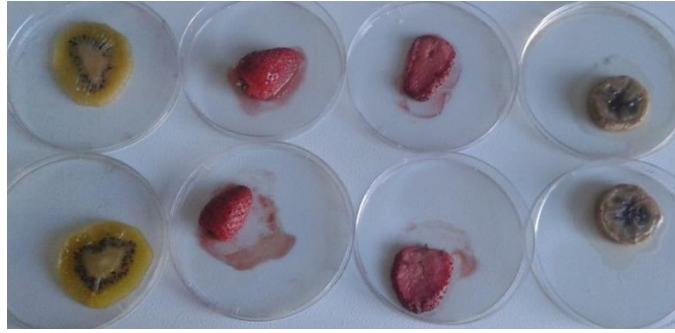


Figure 3. DSC results of chitosan based edible film solution: A) DSC graph of chitosan based edible film solution, B) DSC graph of 0.5% edible film solution that produced by electrospinning, C) DSC graph of 1% edible film solution that produced by electrospinning, D) DSC graph of 1.5% edible film solution that produced by electrospinning.

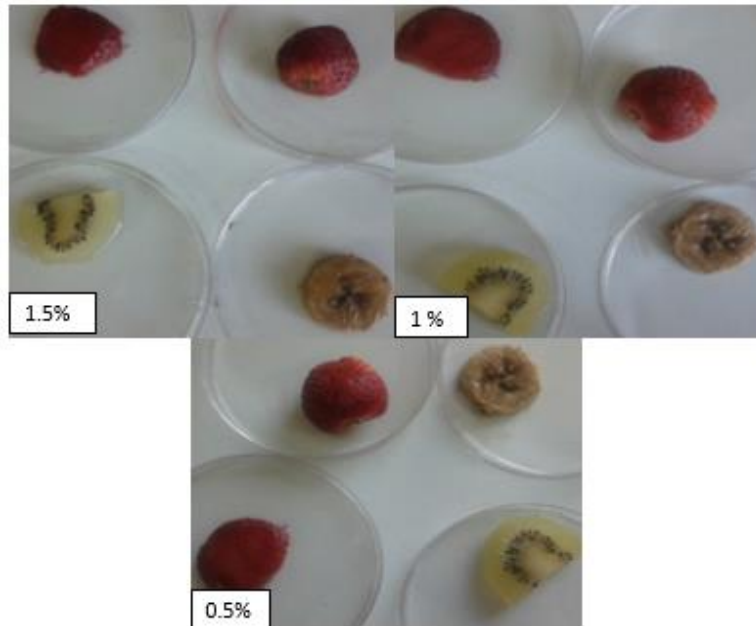
The photos of all coated fruits taken at the end of 18 day are given in Figure 4.



a) Distilled water coated control group fruits totally moulded.



b) Chitosan based edible coated fruits.



c) Electrospun chitosan-gelatin nanofiber coated fruits with different concentrations.

Figure 4. The photos of coated fruits taken after 18 days.



CONCLUSION

In this study, there have been made a search about whether nano sized chitosan effect is convenient as chitosan edible benefits with using less material.

Very perishable fruits of strawberry, kiwi and banana as a slice and one of strawberry as a whole, were coated with control group of distilled water; chitosan 2% and lastly chitosan-gelatin nanofiber edible film solutions of 0.5%, 1% and 1.5% to observe effect of solutions on perishable fruits. After coating process samples are stored at 4°C and weighted periodically, also quality changes are observed.

According to results, electrospinning feed solution parameters are in shear stress 0.044 Pa, electrical conductivity 5.33 mS/cm and surface tension solution 28.711 mN/m. Rheological properties show that depending on shear stress characters of edible films, coating thickness is found suitable for chitosan edible film but not for the nanofiber coating solution.

In the DSC results, endothermic peak was not detected in 2% chitosan based edible coating solution which proved that there are no decomposition in the structure of chitosan between 20-100°C but, 0.5%, 1%, 1.5% chitosan-gelatin electrospun coating solution have endothermic peak that can be sourced from gellation of gelatin in the temperature range of 40-60°C.

Deteriorations began for the water coated control sample after 8 days with decay of the sliced strawberry where both chitosan edible solution coated and electrospun gelatin-chitosan sample coated fruits stood up to 18 days without shrivelling up; by exhibiting extended shelf life, good sensory property and inhibited microorganism growth. Also, electrospun gelatin-chitosan sample coated sliced bananas exhibited less enzymatic browning compare to others.

After 18 days, for whole strawberry, sliced strawberry, kiwi and banana total weight losses have no any distinctive property in terms of limiting water vapour permeability neither in chitosan edible coated fruits nor in distilled water control group. In the samples of electrospun gelatin-chitosan solutions, as concentration is raised up, permeability is ascending for sliced strawberry and is falling off for whole strawberry and banana. Kiwi fruit is not affected much from this concentration change. The most significant change belongs to the sliced strawberry that has the highest weight lost showing up in the edible chitosan (37%) and control sample (34%). Nevertheless, deteriorations began for the control samples after 8 days of storage where the edible solutions containing chitosan or electrospun gelatin-chitosan gave much longer storage time by protecting their qualities up to 18 days.

REFERENCES

- Bai J., Plotto A. Coatings for fresh fruits and vegetables. In: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, eds, Baldwin A. E., Hagenmaier R., Bai J. CRC Press, 2012, pp. 185-242.
- Debeaufort F., Voilley A. Lipid-based edible films and coatings. In: *Edible Films and Coatings for Food Applications*, eds, Embuscado M.E., Huber K.C., LLC, 2009, pp. 135-168.
- Olivas G.I., Cánovas G.B. Edible films and coatings for fruits and vegetables. In: *Edible Films and Coatings for Food Applications*, eds, Embuscado M.E., Huber K.C., LLC, 2009, pp. 211-244.
- Debeaufort F., Quezada-Gallo J., Voilley A. Edible Films and Coatings as Aroma Barriers. Eds.A., Gennadios. CRC Press, 2002.
- Peressini D., Bravin B., Lapasin R., Rizzotti C., Sensidoni A. Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. *Journal of Food Engineering*, 2003, 59: 25-32
- Kurt A., Kahyaoglu T. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 104: 50-58.
- Nieto M.B. 2009. Structure and function of polysaccharide gum-based edible films and coatings. In: *Edible Films and Coatings for Food Applications*, eds, Embuscado M.E., Huber K.C., LLC, 2009, pp. 57-112.
- Souza B.W.S., Cerqueira M.A., Martins J.T., Casariego A., Teixeira J.A., Vicente A.A. Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24: 330-335.
- Skurtys O., Acevedo C., Pedreschi F., Enrione J., Osorio F., Aguilera J.M. Food hydrocolloid edible films and coatings. Department of Food Science and Technology, Universidad de Santiago de Chile.
- Srinivasa P., Baskaran R., Ramesh M., Prashanth K.H., Tharanathan R. Storage studies of mango packed using biodegradable chitosan film. *Europe Food Research Technology*, 2002, 215 (6): 504 – 508.
- Ansorena M.R., Marcovich N.E., Roura S.I. Impact of edible coatings and mild heat shocks on quality of minimally processed broccoli (*Brassica oleracea* L.) during refrigerated storage. *Postharvest Biology and Technology*, 2011, 59: 53-63.



- Vargas M., Albors A., Chiralt A., Gonz'alez-Mart'inez C. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan–oleic acid edible coatings. *Postharvest Biology and Technology*, 2006, 41: 164–171.
- Rashidi L., Darani K.K. The applications of nanotechnology in food industry. *National Nutrition and Food Technology Research Institute*, 2011, 51:723–730.
- Li L., Hesieh Y.L. Chitosan biocomponent nanofibers and nanoporous fibers. *Carbohydrate Research*, 2006, 341:374-381.
- Haghi AK, Zaikov GE. Nanofibers and nanotechnology research advances. Nova Science Publishers, New York, 2011, pp.1-5.
- Bhardwaj N, Kundu S.C. Electrospinning A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 2010, 28: 325–347.
- Unser A.M., Xie Y. Electrospinning of nanofibers. In: *The Nanobiotechnology Handbook*, Eds. Y. Xie, CRC Press, 2012, pp.294-296.
- Kayaci F., Uyar T. Electrospun zein nanofibers incorporating cyclodextrins. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90: 558–568.
- Homayoni H., Ravandi S.A.H., Valizadeh M. Electrospinning of chitosan nanofibers processing optimization. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77:656–661.
- Altay F., Dinçer D., Dengiz D., Heperkan D. Zeytinler için kullanılan zeytin yaprağı özütü içeren film çözeltilerinin antimikrobiyal ve reolojik özellikleri. VI. Uluslararası ambalaj kongresi, İstanbul, Türkiye, 2010, s. 99-109.
- Casariogo A., Souza B.W.S., Cerqueira M.A., Teixeira J.A., Cruz L. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 2009,23: 1895–1902.
- Rošic R., Pelipenko J., Kocbek P., Baumgartner S., Bešter-Rogac M., Kristl J. The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofiber formation by electrospinning. *European Polymer Journal*, 2012, 48: 1374–1384.
- Andrady A.L. Science and technology of polymer nanofibers, John Willey, Sons, Inc., USA, 2008.
- Wang S., Zhao G. Quantitative characterization of the electrospun gelatin chitosan nanofibers by coupling scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Materials Letters*, 2012, 79: 14–17.
- Ki C.S., Baek D.Y., Gang K.D., Lee K.H., Um I.C., Park Y.H. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution. *Polymer*, 2005, 46: 5094–5102.



Pr Doplu TiO₂ Nano Partiküllerin Fotokatalizör Olarak Azo Boyar Madde BY28 Oksidasyonunda Katalizör Miktarının Etkisi

Ezgi Çataltepe, Yasemen Kalpaklı

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34310, İstanbul

ezgi.cataltepe@hotmail.com

kalpakli@yildiz.edu.tr

Özet

Çevre ve su kirliliği, sanayinin ve teknolojinin gelişmesi ile paralel olarak artmaktadır. Boya ve tekstil gibi sektörlerin suya ve çevreye verdikleri zarar, bazı kimyasal ve fiziksel yöntemlerin uygulanması ile azaltılmaya çalışılmaktadır. Suyun boyar madde ve diğer zararlı bileşikler ile kirlenmesi tekstil endüstrisinin yarattığı kirliliklerden biridir. Bu zararların giderilmesi için bazı kimyasal, fiziksel ve biyolojik yöntemler uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, filtrasyon ve iyon değişimi yöntemleri fiziksel yöntemler arasındadır. Kimyasal yöntemlerden bazıları da oksidasyon, çöktürme ve flokülasyon yöntemleridir. İkincil atık oluşturmaması nedeniyle, en yaygın kullanımı olan yöntem oksidasyondur. Oksidasyon uygulamalarında çeşitli oksidasyon ajanları, UV ışınları ve fotokatalizörlerin kullanıldığı fotokimyasal yöntem uygulanmaktadır.

Titanyum dioksit, hemen hemen her sektörde yaygın olarak kullanılan bir maddedir. Fotokatalitik degradasyonda da fotokatalizör olarak kullanılmaktadır. Geçmişteki çalışmalarda, titanyum dioksitin fotokataliz üzerindeki verimini arttırmak için geçiş metalleri ile doplanması ile bu verimin arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, sol – jel yöntemiyle bir lantanit grubu elementi olan nano boyutta Praseodimyum (Pr) doplu TiO₂ fotokatalizörü sentezlenmiştir. Boyar madde olarak bir azo boyar madde olan Basic Yellow 28 seçilmiştir. Deneyler sırasında katalizör miktarının, adsorplanma süresinin ve ışıma süresinin, renk ve kirlilik giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç madde konsantrasyonları 15 ppm ile 50 ppm arasında değişmektedir. 15 ppm başlangıç konsantrasyonlu deneyler için karanlık süresi çalışmaları 15, 25 ve 35 dakikalar için denenmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre karbon gideriminin en yüksek olduğu optimum sürenin 25 dakika olduğu görülmüştür. Optimum katalizör miktarı için 1, 1.5 ve 2.0 g/L katalizör gramajları denendikten sonra, 1 saat ışıma süresinde 2.0 g/L katalizör miktarı ile karbon ve azot açısından en yüksek verim elde edilmiştir.

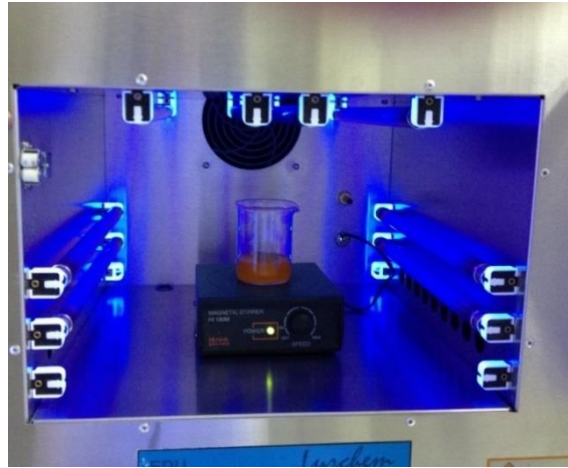
Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, TiO₂ fotokatalizörü, Praseodimyum, Su arıtımı, BY28

GİRİŞ

Tekstil endüstrisi kaynaklı boyar madde kirliliği su ve çevre kirliliğinin önemli kaynağıdır. Bu boyaların büyük bir kısmı toksik olmakla birlikte, özellikle geri dönüşümü olmayan ve kimyasal çöktürme, ayırma, koagülasyon ve adsorpsiyon gibi kimyasal metotlarla arıtmaya karşı dayanıklı maddelerdir [1], [2], [3].

İleri oksidasyon prosesleri, etkin proses kontrolü ile bileşiklerin hızlıca arıtılmasında etkinlik sağlar [4]. Yeni oksidasyon metotları arasında, heterojen katalizörlerin kullanılması, çoğu organik kirleticilerin mineralizasyonuna sebep olan yıkıcı bir teknoloji olarak görülmektedir [5].

Bütün adsorpsiyon ve oksidasyon çalışmaları, Luzchem markalı kesikli fotoreaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaktör her biri 8W'lık 8 UVA – W siyah ışık floresan lambadan oluşan 365 nm dalga boylu bir fotoreaktördür. 365 nm doğal (güneş) ışık kaynağına en yakın UVA lambadır. Kullanılan reaktör Şekil 2'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında lambalar kapalı tutulmuştur. Karıştırıcı olarak WiseShake markalı cihaz kullanılmıştır. Giderim verimini hesaplamak amacıyla, çözünmüş organik karbon değerleri, Hach – Lange marka IL 550 model TOC – TN cihazının analiz sonuçları ile elde edilmiştir.



Şekil 2. Kesikli fotoreaktör

Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon çalışmaları 15, 25 ve 35 ppm başlangıç konsantrasyonlu BY 28 çözeltilerinden 25 mL örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen katalizör miktarı 1.5 g/L'dir. Karanlıkta karıştırma süreleri 15, 25, ve 35 dakika olarak seçilerek adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri

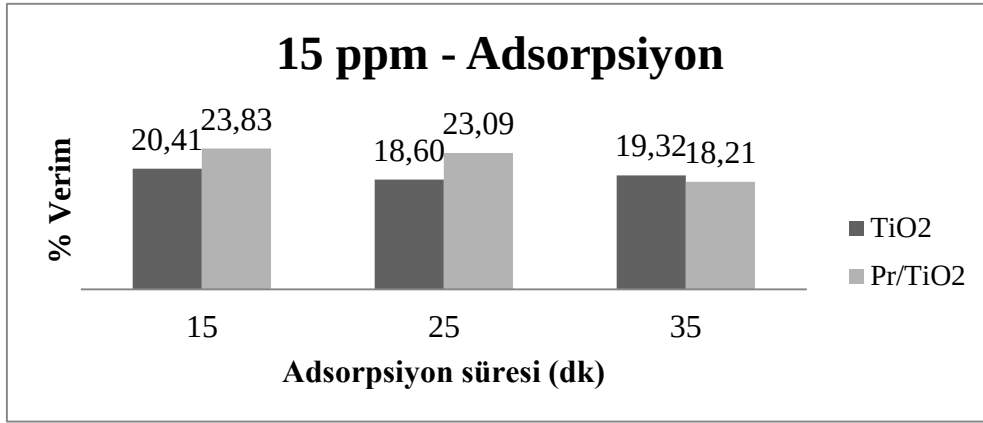
Fotokatalitik degradasyon çalışmaları için optimum 25 dakika karanlıkta karıştırma süresinin ardından 1 saatlik oksidasyon çalışmaları ile devam edilmiştir. Fotokatalitik degradasyon çalışmaları için 1.5 g/L ve 2 g/L olan fotokatalizör miktarları kullanılarak oksidasyonun etkisi incelenmiştir. Elde edilen en yüksek degradasyon yüzde verimine göre optimum katalizör miktarı belirlenmiştir. Kesikli reaktörün çözeltiden dikey UVA lambalarına uzaklığı 12.2 cm ve yatay UVA lambalarına uzaklığı 12.7 cm olarak ölçülmüştür.

BULGULAR ve ÖNERİLER

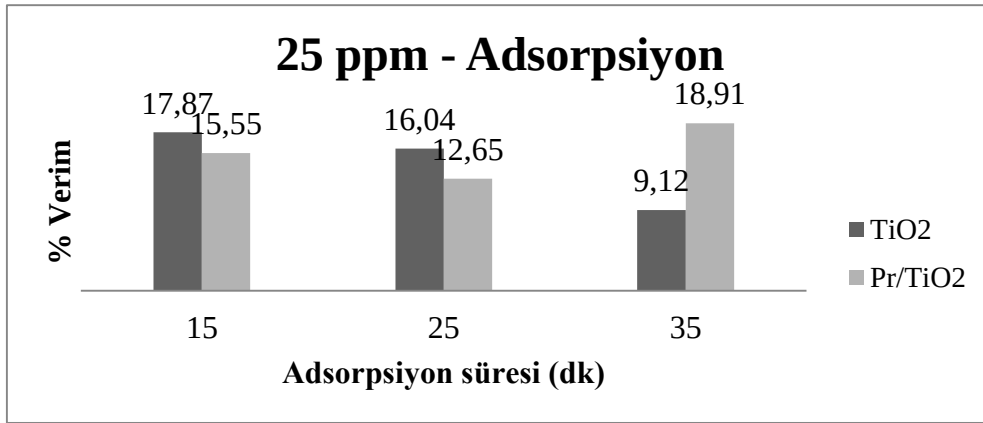
Adsorpsiyon

Pr doplama ajanının etkisini incelemek amacıyla karanlıkta Pr doplu TiO_2 ve dopsuz TiO_2 fotokatalizörlerinin etkinliği, katalizör miktarı 1.5 g/L'de tutularak aynı ortam koşullarında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Pr doplu olan katalizörle düşük konsantrasyonda daha yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Sabit tutulan katalizör miktarı 15, 25 ve 35 ppm başlangıç konsantrasyonlu boyar madde çözeltilerinde kullanılmıştır.

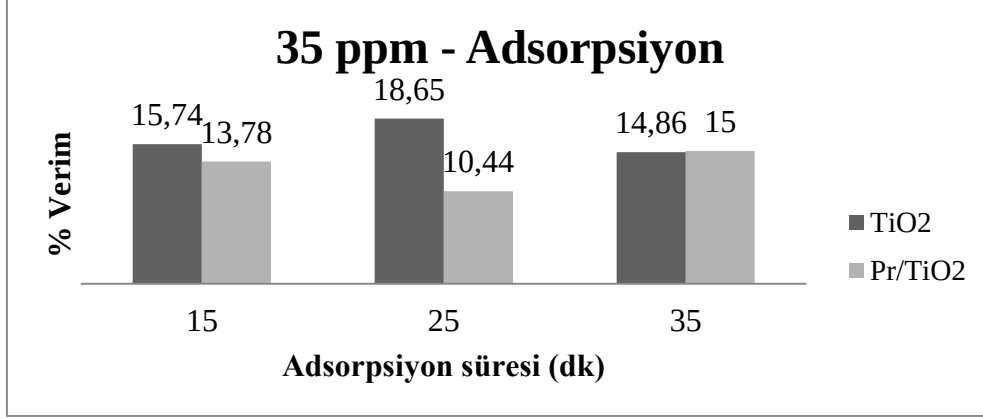
Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te, sabit katalizör miktarının, değişen başlangıç boyar madde konsantrasyonuna karşı elde edilen adsorpsiyon verimleri gösterilmiştir. Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te görüldüğü gibi, Pr/TiO₂ katalizörü TiO₂'ye göre adsorpsiyon verimini yukarıya taşımıştır. Ancak bunun için konsantrasyon arttıkça daha fazla adsorpsiyon süresi gerekmektedir. Liang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, TiO₂'nin Pr⁺³ iyonu ile doplanmasıyla adsorpsiyon özelliğinin geliştiği görülmüştür [15]. Xu ve arkadaşları, lantanit grubu elementlerin doplama ajanı olarak kullanıldığında organik kirlilik moleküllerinin doplanmış TiO₂ yüzeyinde saf TiO₂'ye göre daha fazla adsorplanabileceğinden bahsetmiştir [16].



Şekil 3. 15 ppm konsantrasyonunda zamanla adsorpsiyon veriminin değişimi (Katalizör miktarı = 1.5 g/L)

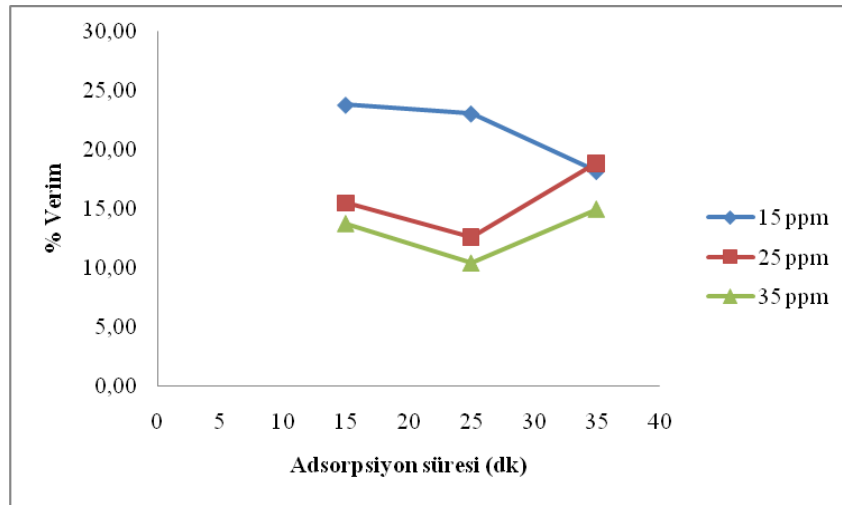


Şekil 4. 25 ppm konsantrasyonunda zamanla adsorpsiyon veriminin değişimi (Katalizör miktarı = 1.5 g/L)



Şekil 5. 35 ppm konsantrasyonunda zamanla adsorpsiyon veriminin değişimi (Katalizör miktarı = 1.5 g/L)

Şekil 6’da Pr/TiO₂’nin konsantrasyon ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. 15 dakika ve 25 dakika karıştırma sürelerinde en iyi verim 15 ppm için elde edilmiştir. Sürenin artmasıyla yüksek konsantrasyonların adsorpsiyon verimleri için artış görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça daha yüksek adsorpsiyon sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Liang ve arkadaşları, Pr/TiO₂’nin adsorpsiyon veriminin süre ile paralel olarak arttığını görmüştür [15].



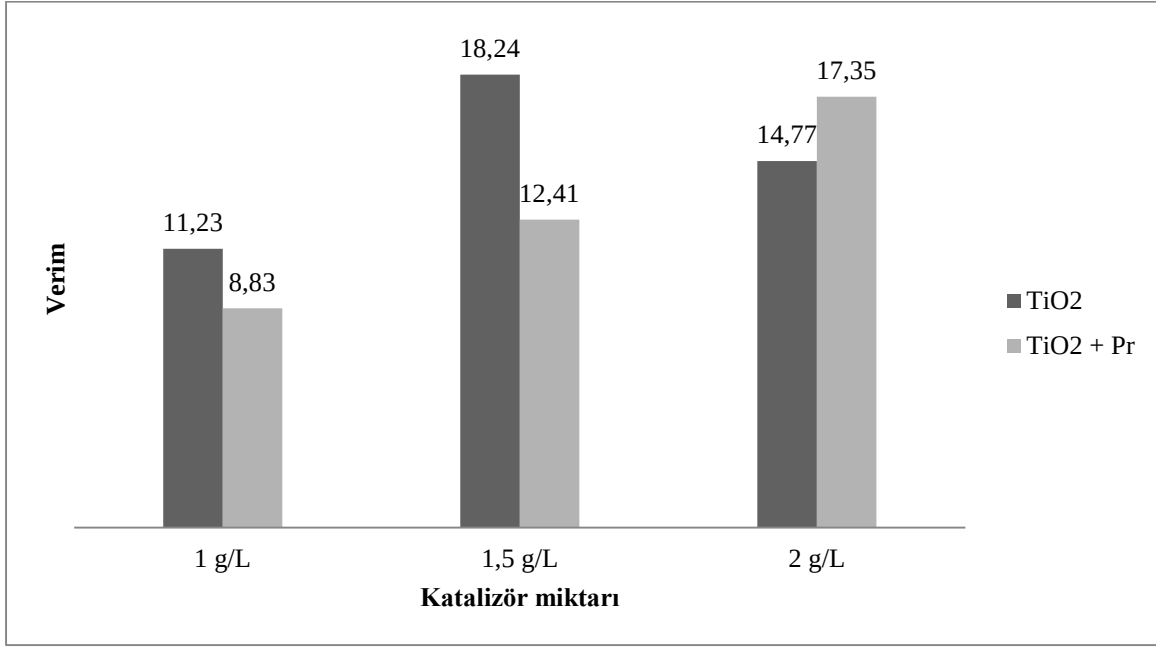
Şekil 6. Pr/TiO₂’nin zamana ve konsantrasyona bağlı olarak verim değişimi

Oksidasyon

En yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği 15 ppm başlangıç konsantrasyonu ile optimum karanlıkta karıştırma süresi olan 25 dakikanın ardından, 1 saat UVA ışığı ile oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Bu sabit başlangıç konsantrasyonunda katalizör miktarının etkisi incelenmiştir.

Şekil 7’de dopsuz TiO₂ ve Pr/TiO₂’nin degradasyon sonucunda sağladığı verimlerin karşılaştırıldığı grafik gösterilmiştir. Şekil 7’de görüldüğü gibi, 15 ppm konsantrasyonunda, Pr/TiO₂’nin sağladığı verim 2 g/L katalizör miktarından optimum olarak belirlenmiştir. Dopsuz TiO₂ için ise optimum katalizör miktarı 1.5g/l dir. 1.5 g/L katalizör miktarından sonra verim düşmektedir. Bu durumu Chong ve arkadaşları, ağırlıkça fazla fotokatalizörün perdeleme etkisi yaratarak ışığa maruz kalan fotokatalizör alanının azaltılması ve fotokataliz verimini düşmesi ile açıklamıştır [17]. Bununla birlikte, 1 g/L’den itibaren Pr/TiO₂’de düzenli bir

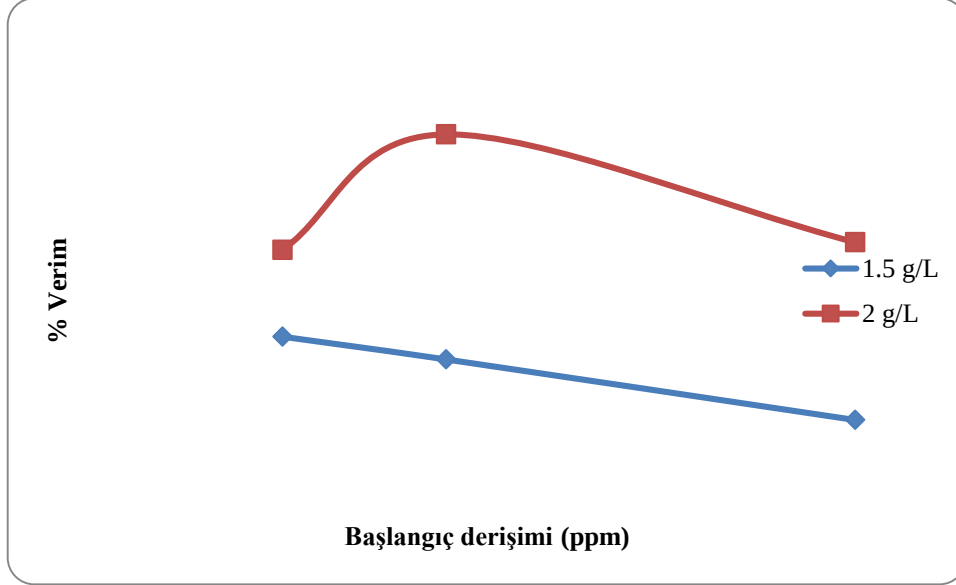
artış gözlenmiştir. Bu durumu Teh ve Mohamed, katalizörün yüzey alanının artmasıyla daha fazla reaktanın yüzeye bağlanması ve elektron – boşluk çiftinin bir araya gelmesi engellenerek daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmesi ile açıklamıştır [18].



Şekil 7. Değişen katalizör miktarına bağlı olarak degradasyon verimlerinin karşılaştırması

(Başlangıç konsantrasyonu = 15 ppm)

Şekil 8’de Pr/TiO₂’nin 1,5 g/L ve 2.0 g/L katalizör miktarlarının, değişen konsantrasyona karşı gösterdiği degradasyon verimleri incelenmiştir. 15 ppm başlangıç konsantrasyonunda sırasıyla % 12,41 ve % 17,35’lik verimler elde edilmiştir. 25 ppm konsantrasyonunda ise sırasıyla % 11,12 ve % 23,92’lik verimler elde edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 ppm’e çıktığında ise sırasıyla % 7,68 ve % 17,79’luk verimler elde edilmiştir. 1.5 g/L katalizör miktarında, en yüksek verim 15 ppm için elde edilmiştir; 2.0 g/L katalizör miktarında ise en yüksek verim 25 ppm için elde edilmiştir. 2.0 g/L katalizör miktarının 15 ppm ve 25 ppm konsantrasyonları için sağladığı verim, 1.5 g/L miktarın sağladığı verime göre farklılık göstermektedir. 2.0 g/L katalizör miktarı 15 ppm konsantrasyonu için yüksek oksidasyon etkisi gösterememiştir. Bu durumu Chong ve arkadaşları, fazla olan katalizör miktarının yaptığı perdeleme etkisi ile ışınların fotokatalizör yüzeyine ulaşamaması şeklinde açıklamıştır.



Şekil 8. Değişen Pr/TiO₂ miktarı ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak degradasyon verimlerinin karşılaştırması

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Elde edilen bulgulara göre, 1.5 g/L katalizör miktarı ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en iyi verim % 23,09 değeri, 15 ppm'de elde edilmiştir. 1.5 g/L katalizör miktarı ile elde edilen optimum karıştırma süresi 25 ppm ve 35 ppm konsantrasyonlarında da 35 dak olarak belirlenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla, adsorpsiyon için gereken karıştırma süresi farklılık göstermektedir.

Oksidasyon çalışmalarında 1.5 g/L ve 2.0 g/L katalizör miktarları kullanılmıştır. 1.5 g/L katalizör miktarı ile en iyi toplam verim 15 ppm'de elde edilirken, 2.0 g/L katalizör miktarı ile en iyi toplam verim 25 ppm'de elde edilmiştir. Düşük boyar madde konsantrasyonu için yüksek katalizör miktarının kullanılması bulanıklığa neden olmaktadır ve bulanıklıktan dolayı ışınlar katalizör yüzeyine etki edememektedir. Bu nedenle bir konsantrasyon için optimum katalizör miktarının tayini verim açısından önemlidir.

% 1 Pr doplama ajanı bulunan fotokatalizörün kullanılmasıyla dopsuz fotokatalizöre göre daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun nedenlerinden biri, lantanit grubu elementlerin fotokatalizörün kristal boyutunun büyümesini engellemesiyle yüzey alanını artırmasıyla fotokatalitik oksidasyona katkı sağlamalarıdır.

KAYNAKLAR

1. Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., "Removal of synthetic dyes from wastewaters", Environ. Int., vol. 30, 2004, pp. 953-971.
2. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 49, 2004, pp. 1-14.
3. Khataee, A. R., Kasiri, M. B., "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes", J. Mol. Catal. A, vol. 328, 2010, pp. 8-26.
4. da Silva, C. G., Faria, J. L., "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol. 155, 2003, pp. 133-143.



5. Daneshvar, N., Khataee, A. R., Salari, D., “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂” J. L., J. Photochem. Photobiol., A vol. 162, 2004, pp. 317.
6. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., “Recent developments in photocatalytic water treatment technology”, Water Res., vol. 44, 2010, pp. 2997-3027.
7. Lin, W. C., Yang, W. D., Jheng, S. Y., “Photocatalytic degradation of dyes in water using porous nanocrystalline titanium dioxide”, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 43, 2012, pp. 269-274.
8. Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N., “TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation”, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 15, 1998, pp. 147-156.
9. Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., “Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations,” Chemosphere, vol. 45, 2001, pp. 997-1005.
10. Styliadi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., “Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions,” Applied Catalysis B: Environmental, vol. 40, 2003, pp. 271-286.
11. Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., “Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review,” Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 52, 2013, pp. 3581-3599.
12. Chiou, C. H., Juang, R. S., “Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles,” Journal of Hazardous Materials, vol. 149, 2007, pp. 1-7.
13. Tanaskovic, N., Radovanovic, Z., Dokic, V., Krstic, J., Drmanic, S., Janackovic, Dj., Petrovic, R., “Synthesis of mesoporous nanocrystalline titania powders by nonhydrolytic sol-gel method”, Superlattices and Microstructures, vol. 46, 2009, pp. 217-222.
14. Petrovic, R., Tanaskovic, N., Djokic, V., Radovanovic, Z., Castvan, I. J., Stamenkovic, I., Janackovic, Dj., “Influence of the gelation and calcination temperatures on physical parameters and photocatalytic activity of mesoporous titania powders synthesized by the nonhydrolytic sol-gel process”, Powder Technology, vol. 219, 2012, pp. 239-243.
15. Liang, C., Liu, C., Li, F., Wu, F., “The effect of Praseodymium on the adsorption and the photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr³⁺-TiO₂”, Chemical Engineering Journal, vol. 147, 2009, pp. 219-225.
16. Xu, A. W., Gao, Y., Liu, H. Q., “The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles”, Journal of Catalysis, vol. 207, 2002, pp. 151-157.
17. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, Water Research, vol. 44, 2010, pp. 2997-3027.
18. Teh, C. M., Mohamed, A. R., “Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, 2011, pp. 1648-1660.



BİYO SENSÖRLER

AYBIKE KURTULDU

Kırklareli Üniversitesi, Kimya Bölümü, 39020, Kırklareli; aybikekurtuldu@hotmail.com

Özet

Bu çalışmada nano boyuttaki biyo sensörlerin ne olduğu konu edinilmiştir. Ayrıca hangi alanlarda hangi amaca yönelik kullanıldığına da değinilmiştir.

Kendi kendini temizleyen boyalardan, kirlenmeyen kumaşlara; kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden öldürülmesinden, günlerce etkisini kaybetmeyen kremlere; tek flarbon mikrobunu bile algılayabilen sensörlerden, bakterileri öldürdüğünden dolayı kokmayan çoraplara ve mikrop barındırmayan buzdolaplarına kadar hayatımıza girmeye başlayan nanoteknoloji yeni bir teknoloji devrimi olarak algılanıyor.

Anahtar Kelimeler: nano biyosensör, nanoteknoloji, teknoloji

1.GİRİŞ

İnsanoğlu doğaya karşı diğer hayvan türleri kadar dayanıklı değildir. Kendilerini soğuktan koruyacak posttan, avlanmak ve dövüşmek için kesici dişler ve pençelerden yoksunlardır. Bu şartlarda doğada yaşamayı sürdürebilmek için doğayı örnek aldılar. Yağmurun yağmasını, toprağın yeşermesini, diğer hayvanların anatomisini inceledi ve bunlardan yola çıkarak doğada hayatta kalmayı öğrendi ve farkında olmadan bilimin ve teknolojinin temellerini attılar[1].

Bilmek sözcüğünden türemiş olan bilim terimi, evrene ve evrendeki her şeye ilişkin temel bilgilere ulaşmak amacıyla her konuda yürütülen araştırma etkinliklerini anlatmak için kullanılır. İnsanoğlu doğada bulunan farklı maddeleri kendi yararına dönüştürmek ve yeni maddeler bulmak için kullandıkları farklı yöntemleri de içine alan tekniklerin bütününe teknoloji denir. İnsanoğlu, ilk aleti yapmaya başladıkları an da şu anda kullandığımız teknolojinin ve bilimin tarihini başlatmış oldular. Bu tarih içinde hepimizin son zamanlarda ilgisini çeken ise gelecek yıllarda karşımıza oldukça fazla çıkacak olan nanoteknoloji olmuştur. Nanoteknoloji 3 milyar yıldır kullanılmaktadır. Uygulanan bu teknoloji canlı hücrelerin içinde bulunmaktadır. Evrimin ilk basamaklarındaki hücreler belli bir plana göre atom üstüne atom koyarak protein ve diğer molekülleri oluşturmuşlardır. Bu moleküller bir araya gelerek canlıların oluşumunu ve şekillenmesini sağlamıştır. Fakat somut olarak nanoteknoloji fikrinin ortaya çıkışını ünlü fizikçi Richard Feynman 'ın 1959 yılında yapmış olduğu "There is Plenty of Room at the Bottom" başlıklı konuşmasına dayandırmak mümkündür. Bu konuşmada Feynman minyatürize enstrümanlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar için kullanılabileceğinden bahsetmiştir. Feynman 'ın ortaya attığı bu fikirden sonra nano teknolojinin tarihide başlamıştır[2,3,4,5,6]

2.NANOTEKNOLOJİ

Metrenin bir milyarda biri yani nanometre büyüklüğünde boyutlarla uğraşan yeni bir teknoloji olarak tanıtılıyor. Malzemenin büyüklüğü nanometre büyüklüğüne inince kuantum davranışları bilinen klasik davranışların yerini alıyor. Yani fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermeye başlıyor. Kimyasal ve fiziksel özellikler yapının büyüklüğüne ve atom yapısının ayrıntılarına, dışarıdan sisteme bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve yerine göre çok farklı ve olağan üstü davranışlar sergiliyor ve mevcut bir nano yapıya yabancı bir atomun yapışması bu nanoya manyetik özellik kazandırıyor. Kısacası bir nano yapının fiziksel özellikleri bağ yapısı onun büyüklüğüne ve boyutuna bağlı olarak önemli değişimler göstermektedir. Yani bunlara bakılarak yeniden tanımlamak gerekirse; nano bilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan bu yeni davranışları kuantum kuramı yardımıyla anlamamızı sağlar; nanoteknoloji, ise ya yeni nano yapılar tasarlayıp sentezlemeyi ya da nano yapılara yeni olağan üstü özellik kazandırmayı ve bu özellikleri yeni işlevlerde kullanmayı hedefler. Nanoteknoloji bilinen bütün teknolojilere kıyasla çok daha fazla temel bilime ve kurumsal araştırmalara gereksinim gösterir [7].

Nanoteknoloji uygulamalarında üretilen malzemeler, parçalar, aletlerin hepsi atomlardan oluşmaktadır. Nanoteknoloji ile karbon atomlarının uygun bir şekilde dizilmesiyle elmas, kum tanelerindeki atomların düzenlenmesiyle bilgisayarlar, kirli sulardaki atomların düzenlenmesiyle temiz su oluşumu sağlanabilmektedir[8].



Nanoteknoloji gelecekte birçok alanda uygulanması kaçınılmaz bir teknolojidir. Bu teknoloji malzeme ve imalat sektörü, nano elektronik ve bilgisayar teknolojileri, havacılık ve uzay araştırmaları, çevre ve enerji, biyoteknoloji ve tarım savunma sektörü, tıp ve sağlık sektörlerinde uygulanmaktadır [9].

Tıp ve sağlık sektöründe nanoteknoloji yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkanı yaratabilir. Yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi mümkündür. Yalnızca hastalığın bulunduğu ve veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içerisinde hareket edilmesine imkan sağlayan teşhis araçları, yani biyo sensörler kullanılır[9].

2.1BİYOSENSÖRLER

Bilim adamları biyolojik moleküller ile bir test tüpü içinde bir bilgisayar oluşturmayı başarmışlardır. Araştırmacılar ileride insan bedeni içinde çalışacak ve bedendeki biyokimyasal ortam ile etkileşerek önemli biyolojik ve farmakolojik uygulamalara olanak sağlayacak bilgisayarlar geliştirmeye çalışmaktadırlar[8].

Bilim insanlarının üzerinde çalıştığı bu bilgisayarlar, biyo sensörler sıklıkla biyolojik analizler için kullanılan bir çeşit özel sensördür ve "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) tarafından, "kimyasal bir bileşiğe karşı verilen biyolojik yanıtı optik, termal ya da elektriksel sinyallere dönüştüren cihazlar" olarak tanımlanmaktadır [10].

Biyo sensörler birçok sensör gibi reseptör ve dönüştürücü olmak üzere iki ana yapıdan oluşmaktadırlar. Eğer reseptör biyo moleküler bir yapıda ise buna biyoreseptör adı verilir. Biyo reseptörler analiti fark edebilen biyo moleküllerdir. Dönüştürücüler ise biyoreseptörün analiti fark ettiği esnada ürettiği kimyasal veya fiziksel sinyali elektrik sinyallerine dönüştüren yapılardır. Biyo sensörler sayesinde normalde uzun tahliller gerektiren analizler daha kısa sürede yapılabilir. Mesela glikoz biyo sensörleri kandaki glikoz seviyesini kısa sürede ölçebilmektedir. Aynı ölçüm normalde geleneksel yöntemlerle daha uzun sürede yapılabilir. Kısa sürede sonuca ulaştırması ve uygulama kolaylığı biyo sensörlerin en önemli avantajlarından[11].

2.1.1.Biyoreseptörler

Biyosensör teknolojilerinin geliştirilmesinde anahtar rol oynayan biyoreseptör moleküller, analiz edilecek madde ile seçici olarak etkileşime giren oldukça duyarlı biyolojik moleküllerdir. Biyoreseptör moleküller olarak, biyolojik moleküller (antikor, enzim, protein,, nükleik asitler gibi) ya da canlı biyolojik sistemler (hücre, doku ve mikroorganizmalar gibi) kullanılabilir. Biyoreseptör olarak kullanılacak moleküllerin en önemli özelliği tespit edilmesi istenen hedef moleküle karşı yüksek afinite ve özgüllük göstermeleridir. Enzimler, antikorlar, aptamerler ve mikroorganizmalar biyoreseptör olarak en çok kullanılan biyolojik kaynaklardır[10,12,13,14]

2.1.2. Nitelikli Biyo sensörlerde aranan özellikler

Seçicilik: İdeal bir biyo sensörde en önemli parametrelerden birisi seçicilik özelliğidir. Eğer yeterli seçicilik mevcut değilse bu eksiği giderecek uzun ek işlemler gerekir.

Kullanım Ömrü: Biyo sensörün kullanım ömrünü kısıtlayan en önemli faktör biyolojik çeviricinin aktivitesindeki azalmadır. Bu durum ayrıca, biyo sensörün kalibrasyon sıklığı, stabilite, tekrarlanabilirlik gibi diğer parametrelerini de etkilemektedir.

Kalibrasyon Gereksinmesi: İdeal bir biyo sensörün hiç kalibrasyona gerek duymaması ya da en az kalibrasyona gereksinmesi istenir. Fakat bu özellik, teorikte planladığı gibi, pratikte gerçekleştirilememiştir. Kullanım ömürleri boyunca biyo sensörler, sıklıkla kalibre edilmelidirler.

Tekrarlanabilirlik: İdeal bir biyosensör için, elektrotun aynı koşullar altında arka arkaya yapılan ölçümlerde hemen hemen aynı sonuçların okunması istenir. Pratikte pek mümkün olmayan bu durum göz önüne alınarak yapılan çalışmalarda tekrarlanabilirlik parametresi mutlaka incelenmelidir. Tekrarlanabilirlik ne kadar iyi olursa biyo sensörün uygulamalarının da o denli iyi olduğundan söz edilebilir.

Stabilite: Elektrot stabilitesinin (kararlılığının) yüksek olması ideal biyo sensörler için gereklidir. Stabilite, kullanılan biyolojik materyalin fiziksel dayanıklılığına bağlıdır. Ayrıca; pH, ısı, nem, ortam, O₂ derişimi gibi parametrelerden de etkilenmektedir.

Yüksek Duyarlılık: Biyo sensöre immobilize edilmiş biyolojik materyalin yalnız belirli maddelere karşı duyarlı olması ideal biyo sensörlerin özelliklerindendir.

Yeterli Düzeyde Tayin Sınırı: Tasarlanan bir biyo sensörün tayin sınırının belirli bir derişim değerinin altında olması gerekmektedir. Belirtilen bu sınır, elektrot yüzeyinin büyüklüğü, biyolojik materyalin tayin edilecek maddeye afinitesi, immobilize edilen madde miktarı gibi faktörlerden etkilenir.

Geniş Ölçüm Aralığı: Biyosensör uygulamalarında ölçüm aralığı olarak adlandırılan bölge biyo sensörlerden alınan akım - derişim eğrilerinin lineer olduğu derişim aralığıdır.

Hızlı Cevap Zamanı: Bir biyosensör elektrotunun cevap zamanı elde edilen akım-zaman eğrilerinden anlaşılabilir. Örneğin elde edilen eğride basamakların şekli yayvan ve genişse cevap zamanı uzun (yavaş), tersi söz konusu ise cevap zamanı kısa (hızlı)'dır.

Hızlı Geriye Dönme Zamanı: Geriye dönme zamanı örneğin amperometrik çalışmalarda ilk örnekten ne kadar süre sonra ikinci örneğin ölçülebileceğini belirler. Yani ilk örneğin ilavesinden sonra sabit akım değerleri kısa sürede gözlemleniliyorsa ikinci örnek de aynı süre sonra ilave edilebilecektir.

Basitlik ve Ucuzluk: Tasarımı basit ve ucuz, kullanımı rahat biyo sensörler ideal biyo sensörlerdir. Bu nedenle ilk biyo sensörlerdeki karmaşık ve de pahalı olan yapılar daha sonra basitleştirilmiş ve mümkün olduğunca da maliyeti düşürülmüştür.

Küçültülebilirlik ve Sterilize edilebilirlik: Elektrotlarının sterilize edilebilmesi ve boyutlarının küçültülmesi biyosensör tasarımında önemlidir. Buna karşın, biyosensör yapısına giren biyolojik materyalin fiziksel dayanıklılığı, sterilizasyonu kısıtlayan en önemli parametredir [15].

2.1.3. Biyoreseptör molekülleri

Enzimler: Biyoreseptör moleküllerinin en çok bilineni enzimlerdir. Sensörün analite olan özgünlüğü aslında biyoreseptörün analite karşı özgünlüğünden başka bir şey değildir. Enzimlerin substratlarına karşı oldukça yüksek bir özgünlüğü, afinitesi mevcuttur. Binlerce kimyasal arasından ilgili oldukları substratı seçer ve reaksiyonu katalizlerler. Tabi tüm diğer reaksiyonlarda olduğu gibi enzimatik reaksiyonlarda da ortamın sıcaklığı, pH' ı, iyonik kudreti ve diğer çevre şartları önemli rol oynar.

Antikorlar: Antikorlar bir glikoproteindir. Kandaki proteinlerin %20'sini oluştururlar ve immünoglobulinler diye de adlandırılırlar. Y şeklinde olup iki adet antijen tanıma bölgesi ihtiva ederler. Bağışıklık sisteminde antikorlar tarafından tanınan ve immün cevap oluşumuna sebep olan yabancı moleküllere antijen adı verilir. Antikorları genelde birbirlerinden ayıran farklılık antijen tanıma bölgeleridir. Her farklı antikor kendine özgün olan antijeni tanır ve ona geçici olarak bağlanır. Kovalent olmasa da güçlü bir bağlanma yaptığından antijen-antikor bağlanma stratejisi bir çok modern tanı metodunda kullanılmaktadır. Özellikle monoklonal antikor üretim teknolojisi sayesinde artık herhangi bir antijene özgün IgG tipi monoklonal antikorlar üretilmekte ve üretilen bu antikorlar biyosensör teknolojisinde de kullanılmaktadır.

Aptamerler: Genel olarak aptamerler rastgele sentezlenmiş tek zincirli oligonükleotidlerdir. Önce oligonükleotid sentezleyicisine zincir dizim sekansı bakımından rastgelelik gösteren trilyon adet farklı sentetik oligonükleotid üretilir. Baz dizimi farklı olan her bir molekül, farklı üç boyutlu yapıya sahiptir. Dolayısıyla bu kadar farklı molekül, tanınması düşünülen analit ile muamele edilir ve hangi rastgele üretilen oligomerik molekülün analite karşı yüksek bağlanma kapasitesine sahip olduğu SELEX adı verilen özel bir yöntemle tespit edilir. Sonrasında tespit edilen oligomerin sekansı belirlenip sentezleyiciye ikinci defa ama bu sefer bilinçli olarak bu molekülden üretilir; ürünler ise biyosensör teknolojisinde biyoreseptör olarak kullanılır. Monoklonal antikorlara rakip olan bu moleküller gün geçtikçe uygulamada kendini daha fazla göstermektedir. Hatta son 10 yıl içinde özel yöntemlerle üretilen aptamer proteinlerin bazılarının altın ve bakır gibi metallerle karşı bile özgün bağlanma gösterdikleri görülmüştür. Bu da, özellikle yer altı suları üzerinden maden aramaları yapmak için orijinal biyosensör imalatının yapılabileceğinin işaretini vermektedir.

Reseptör proteinler: Reseptör proteinler biyolojik aktif bileşikler için yüksek ama özgün bağlanma gücüne sahiptirler. Yani, her bir farklı reseptör protein yalnızca kendine has bileşiğe bağlanabilir. Bu özelliklerinden dolayı biyoreseptör olarak biyosensör teknolojisinde kullanılmaktadırlar. Mesela, normalde hücrelerdeki ölüm reseptörleri apoptosis sinyali veren ligandlara karşı kullanılır. Hücre bu ligandları bu reseptörlerle hisseder ve apoptosisi (planlı hücre ölümü) başlatır. Sensör teknolojisinde bu reseptörler kullanılarak çevremizde üretilen hangi kimyasalın apoptotik sinyale sebebiyet verdiği anlaşılacaktır.

Diğer Adaylar: Dünyamızda, biyo sensörlerde biyoreseptör olarak kullanılmaya aday bir çok biyolojik materyal bulunmaktadır. Bakteriler, hücreler, organeller, membran tabakaları bunlardan bazılarıdır. Herhangi bir biyo materyalin biyoreseptör amaçlı kullanımı için tek koşul, materyalin istenilen analiti bir şekilde özgün olarak tanıma kapasitesine sahip olmasıdır[11,18].

2.1.4. Biyosensörlerde Dönüştürücü Çeşitleri ve Özellikleri

Geleneksel Dönüştürücüler: Geleneksel dönüştürücüler 3 çeşittir. Bunlar; H₂O₂ veya O₂ ölçümlerine odaklanan amperometre, pH veya iyon ölçümleri yapan potansiyometre ve fiber optik kablo kullanan fotometrelerden ibarettir. Biyotanıma reaksiyonları genelde kimyasal ürünler üretir ki bunlar elektrokimyasal metotlarla kolayca tespit edilebilirler. H₂O₂ (veya reaktif O₂) bir çift elektrot vasıtası ile ölçülebilir. Önce referans elektrottun karşısında olan elektroda (Ag/AgCl veya Kalomel) uygun bir voltaj uygulanır. Bu durumda hedef moleküller olan H₂O₂ veya O₂ elektrotta yükseltgenir ve ardından bir akım oluşur ve oluşan bu akım amperometre ile algılanır. Potansiyometre ise bir membranın iki tarafındaki H⁺ farkına bakarak çalışır. Fotometre, oluşan ışığı sinyal olarak algılar. Fiber optik kablolar oluşan bu ışığı yönlendirmede kullanılırlar.

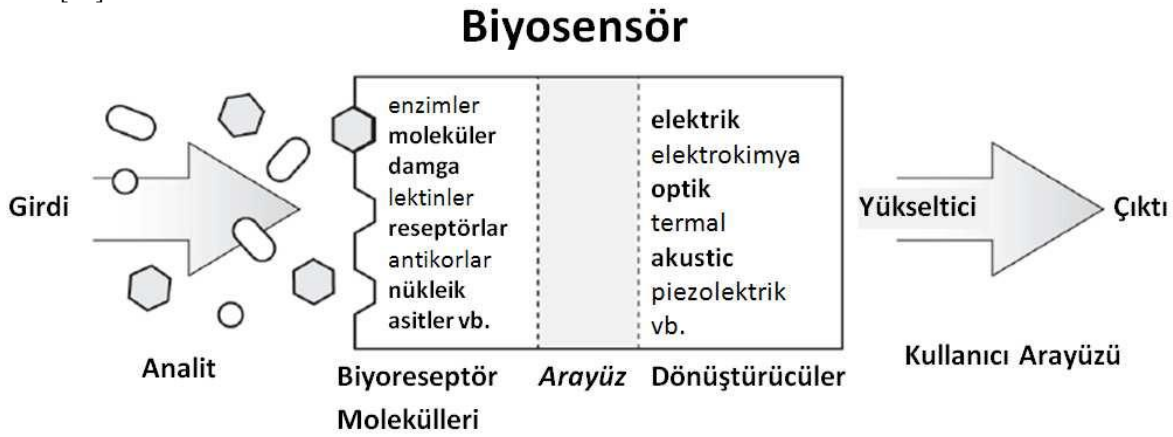
Piezoelektrik Dönüştürücüler: Piezoelektrik materyalleri ve yüzey akustik dalga cihazları kütle değişimine karşı hassas bir ortam sunar. Bu tip dönüştürücüler, biyo reseptörde tanıma reaksiyonu sonrasında kütle artışı oluyor ise, çok uygundur. Mesela kuartz kristal mikrobalsan (QCM) adı da verilen piezoelektrik silikon kristalleri hali hazırda pikogramlık kütle değişimlerini bile hissedebilmektedirler. QCM' lere sabitlenen antikorların antijenleriyle karşılaşmalarıyla oluşacak kütle değişimi işte bu şekilde algılanıp dijitalize edilir.

İletkensel Dönüştürücüler: Solusyon iletkenliğindeki değişimler bir reaksiyonun hızını belirlemede kullanılabilir. Oluşan iyonların yaptığı hareket sonucu iletkenlikteki değişimleri baz alan bu teknik bir çok enzim alakalı reaksiyon hızlarının ölçülmesinde kullanılmaktadır.

Elektrik Kapasitans Dönüştürücüler: Kapasitans ölçüm metodu kullanılarak oluşan bir dönüştürücüdür. Mesela, iki farklı elektrotlu levha üzerine antikorlar immobilize edilse ve bir antijenantikor reaksiyonu oluşsa sonuç doğal olarak iki levha arasındaki ortamın dielektrik sabitesinde dikkate değer bir değişim meydana gelir. Bu değişim de kolayca dijitalize edilir.

Termometrik Dönüştürücüler: Bazı biyotanımlama reaksiyonları esnasında ortam sıcaklığı değişir. Bu değişim gözlenerek reaksiyon dolayısıyla analit varlığı hakkında yorum yapılabilir. Mesela ATP' nin hidrolizlenmesinde veya antijen-antikor kompleksi oluşumları esnasında meydana gelen reaksiyon sonucu ortam sıcaklığı değişir.

FET Tipi Dönüştürücüler: İyon konsantrasyonlarındaki değişimi algılayabilen FET'ler oldukça kullanışlıdır[16].



Şekil 1: Biyo sensörlerin biyoreseptör ve dönüştürücü çeşitleri

2.1.5. Biyo sensörlerin avantajlarını ve dezavantajlarını belirleyen özellikler

Biyo sensörlerdeki biyoaktif bileşen spesifik ve kararlı olmalıdır. Biyo aktif bileşenin spesifik olması girişim yapabilecek türleri içeren karmaşık içerikli ölçüm ortamlarında detaylı ön işlem yapılmaksızın analize imkan verir. Biyoaktif bileşenin kararlı olması ise çok sayıda analize imkan vereceği için biyo sensörün ekonomik olmasına zemin hazırlar.

Biyo sensörlerdeki temel reaksiyonun fiziksel parametrelerden olabildiğince az etkilenmesi istenir. Bu özellik fiziksel koşulların değişebildiği laboratuvar dışı koşul ve ortamlarda da güvenilir analizlerin yapılabilmesine imkan verir.

Biyosensör cevaplarının doğru, duyarlı ve tekrarlanabilir olması büyük önem taşır. Cevapların doğruluğu beklenen esas parametredir. Duyarlılık, biyolojik sistemlerden gelen unsurlar kullanıldığı için genelde çoğu klasik yöntemden daha iyidir. Tekrarlanabilir sonuçlar alınması ise bir ölçüde daha önce sözü edilen parametrelerle de ilişkilidir. Cevap zamanının kısa olması ise genelde biyo sensörlerin tercihli olarak kullanımlarına yol açan en önemli faktörlerden biridir.

Biyo sensörlerde algılayıcı elementin küçük ve bazen biyoyumlu olması beklenir. Küçük ve biyoyumlu sistemlerin özellikle in vivo ölçümlere uyarlama önemli üstünlükleri vardır.

Ölçüm ünitesinin ucuz ve taşınabilir olması değişik alanlarda yaygın kullanımına imkan verir.

Biyo sensörler düşük maliyette seri olarak büyük miktarlarda üretilebilirler. Özellikle tek kullanımlık şekilde standardize edilebilen biyosensör türleri, kullanım kolaylığını arttırabildiği gibi kullanacak kişilerin de detaylı bir tecrübeye sahip olmasını gerektirmez. Bu nedenle yaygın kullanım olanakları ortaya çıkar. Doğal olarak tüm biyo sensörlerin bu özelliklerin tümünü üzerinde taşıması söz konusu değildir. Ancak doğru, duyarlı ve tekrarlanabilir cevaplar kesinlikle beklenen özelliklerdir. Bunların dışındaki parametrelerdeki değişiklikler biyo sensörlerin diğer yöntemlere avantaj ve dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır[17].



2.1.6. Biyo sensörlerin genel kullanım alanları

Genel kullanım alanları incelendiğinde biyo sensörlerin tıbbi analizlerden çevresel analizlere, proses izlenmesinden ilaç analizlerine ve savunma faaliyetlerine kadar pek çok alanda uygulama bulduğu görülmektedir.

Biyosensör pazarı incelendiğinde üretimin %90 dan fazlasının tıp alanında kullanıldığı ve bunun da ağırlıklı olarak glukoz tayinine yönelik enzim esaslı biyo sensörlerden oluştuğu görülmektedir. İnsan sağlığının birincil önemi, şeker hastalığının yaygınlığı, vücut sıvılarının genelde standart bileşimi ve tasarlanan sistemlerin uygunluğu bu sonucu ortaya çıkarmıştır. Doğal olarak, son yıllardaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler diğer bazı biyosensör türlerinin de bu pazarda paylarının hızlı bir şekilde artmasına yol açacaktır. Ancak enzimlerin çok yüksek sayı ve çeşitliliği ve çok farklı kullanım alan ve amaçlarında yararlanılabilir olmaları bu pazarda egemenliğin enzim esaslı biyo sensörlerde olması sonucunu doğurmaktadır.

Son yıllarda geliştirilen ve yeni uygulama olanağı bulmuş değişik biyosensör çalışmaları dikkat çekmektedir; Antijen - Antikor - Toksin - Lipozom - Enzim kombinasyonu ile hazırlanan kolera toksin biyo sensörü, DNA hibridizasyonu temeline dayanan DNA-Avidin-Biotin-Lipozom-Enzim kombinasyonu ile oluşturulan Tay Sacs biyo sensörleri örnek olarak verilebilir.

Diasetilen lipid ile türevlendirilmiş sialik asit molekülleri yardımıyla enfekte edilmiş örneklerde, UV ışık etkisiyle renk değişimi yoluyla virüslerin tayini, S. aureus ve E. Coli'nin floresans veren sistemler yoluyla belirlenmesi, gıda zehirlenmelerinde yaygın olarak karşılaşılan çeşitli bakterilerin antijen-antikor ve optik sistem kombinasyonlarıyla analizlenmesi son yıllardaki diğer ilginç biyosensör örneklerini oluşturmaktadır.

Bilim adamları geliştirmiş oldukları yeni fanila hastalıkların teşhisinde kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Akıllı fanila, giyildiği birkaç gün boyunca giyenin kalp atışlarını, ateşini kontrol ediyor, ter analizini yapıp kaydediyor. Biyoloji mühendislerince geliştirilen ve halen test aşamasında olan akıllı fanila, tıpta yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacak biyosensör teknolojilerinden yalnızca biri. Geliştirilmekte olan teknoloji harikası biyo sensörler sayesinde, stresten baygınlık nöbetlerine, mide ekşimesinden kalp spazmlarına kadar her türlü rahatsızlık, doktorlar tarafından sonradan izlenebilecek.

Vücudun içine yerleştirilen ya da giyilebilen bu biyo sensörlerin bazıları şimdiden satılıyor, bazıları ise insan kobaylar tarafından deniyor. Laboratuvarında, biyo sensörleri deneyen gönüllü kobaylar denediği alet, sıradan bir saat görünümünde. Görevi ise, konferans verirken aşırı heyecanlandığında ve nabızı 110'a çıktığında profesörü uyarmak ve sakinleşmesini sağlayarak nabzını 80'e düşürmek.

İngiliz bilim adamları hastalıkları anında teşhis ve tedavi için çip teknolojilerinden yararlanarak yeni bir yöntem geliştirdiler. Buna göre vücuda yerleştirilen bir çip en küçük bir sağlık sorununda elektronik olarak bağlantılı olduğu bilgisayara haber veriyor ve bu bilgi oradan da hastanın doktoruna ulaşıyor. Biyo sensör, yani biyolojik algılayıcı adı verilen çip böylelikle sağlık problemlerinin en kısa sürede giderilmesine olanak sağlıyor, hatta hayat kurtarıyor. İnsan sağlığı konusunda devrim niteliğindeki yöntem İngiltere'nin en saygın üniversitelerinden Londra'daki Imperial College Kimya Fakültesi öğretim üyelerinden Prof. John Perkins tarafından geliştirildi. Biyo sensör, kan damarlarına veya istenilen bir organa basit bir işlemle yerleştiriliyor. Gerekirse vücuda birden fazla biyo sensör konabiliyor. Biyo sensör kandaki veya verilen nefesteki, yada beyinde oluşan kimyasal maddeleri ölçüp vücutta meydana gelen her türlü kimyasal değişimleri anında belirliyor ve hastalık bulguları halinde sinyal halinde merkezi bilgisayara bildiriyor.

Biyo sensör bununla da kalmayarak hastalığa ilk müdahaleyi yapıyor, hastaya ne yapacağını bilgisayar aracılığıyla söylüyor. Kalp, felç veya şeker koması gibi acil durumlarda doktora telefon edip randevu alabilen biyo sensör daha acil vakalarda ise ambulans çağırıp, hastanın yakınlarına haber veriyor. Biyo sensör acil durumlarda hastanın nerede, hangi pozisyonda olduğunu, bayılıp bayılmadığını haber verebiliyor. DNA ile 15 dakikada teşhis Ege Üniversitesi (EÜ) Eczacılık Fakültesi, "biyosensör" adı verilen algılayıcı cihaz sayesinde bulaşıcı ve kalıtsal hastalıkların tayinini 15 dakikada yapabiliyor. Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mehmet Şengün, DNA incelemeleri ile genetik ve bulaşıcı hastalıkların "hızlı, basit ve ucuz yoldan" tanımlanabilmesinin mümkün olduğunu kaydederek, açıklamasında şu ifadelerle yer verdi: "Kişilerin gen haritasından faydalanarak, DNA incelemeleri ile kalıtsal veya bulaşıcı bir hastalığı olup olmadığını tayin edebiliyoruz."

Pittsburgh kentindeki Allegheny-Singer Araştırma Enstitüsü'nde görevli bilim adamı Garth Ehrlich ve ekibi, New York'taki Amerikan Mikrobiyoloji Birliği'nin konferansında yeni protezler konusunda bilgi verdiler. Ehrlich, konferansta yaptığı konuşmada, protezlere yerleştirilen biyolojik algılayıcı (biyosensör) sayesinde bakterilerin türlerinin tespit edileceğini belirterek,



protezin, bakterileri tanıdıktan sonra, içinde bulunan antibakteriyel maddeleri salgılayacağını ve böylece enfeksiyonun tedavi edileceğini kaydetti.

Algılayıcıların tedavi sürecini takip edeceğini ve özel bir iletişim sistemiyle hekimi bilgilendireceğini söyleyen Ehrlich, projede hekimlerin, mikrobiyologların, mühendislerin ve biyofilm uzmanlarının görevli olduğunu ifade etti. Ehrlich, protezin ilk prototipinin 7 yıl içinde üretileceğini söyledi[17].

SONUÇ

Biyo sensörler, örnek alımı ve sonuç verme arasındaki süreyi oldukça kısaltmaktadırlar. Nanolitre veya daha az örnek gerektirmeleri ve aynı zamanda yüksek düzeyde duyarlılık ve özgüllüğe sahip olmaları en önemli avantajlarıdır. Ölçüm sistemlerinin otomasyona uygun ve taşınabilir olması değişik alanlarda kullanımlarına imkan vermektedir. Buna karşın biyo sensörlerin geleceğini maliyet etkin olmaları belirleyecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Temel Britannica, Cilt 17, Baskı 1993, pp. 116-124
- [2] Temel Britannica, Cilt 3, Baskı 1993, pp. 191-192
- [3] Richard P. Feynman, Plenty of Room at the Bottom, Dec. 1959 http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf
- [4] Nanoteknoloji tarihi, Nanoturk, http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm
- [5] Bilim ve Teknoloji Tarihi, <http://xhami.blogspot.com/2009/02/bilim-ve-teknoloji-tarihi.html>
- [6] <http://www.msxlab.org/forum/soru-cevap/214272-teknoloji-ve-bilim-nedir.html>
- [7] Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni ufuklara, Aralık 2006
- [8] Gıda endüstrisinde nanoteknoloji uygulamaları, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB08B89614C9154F631>
- [9] Teknoloji, Nanoteknoloji uygulamam alanları, <http://bilgiara.com/nanoteknoloji/mcar-nano-teknoloji-uygulama-alanlari.html>
- [10] A. Rassoly, Biosensor technologies, Methods 2005
- [11] Gooding JJ, Analytica Chimica Acta, 559, 2006
- [12] J.P. Chambers, B.P. Arulanandam, Matta LL, Weis A, Valdes JJ. Biosensor recognition elements. Curr Issues Mol Biol 2008; 10(1-2):1-12.
- [13] S. F. D'Souza, Microbial biosensors. Biosens Bioelectron 2001; 16(6):337-353.
- [14] S. Shiping, W. Lihua, Z. Jianlong, F. Chuha, Aptamer-based biosensors. Trends in Analytical Chemistry, 2008; 27(2):108-117.
- [15] Hall, E.A.H. (1990). Biosensors, Ch.1: Biosensors in context, Open University Press, İngiltere; s.3-30.
- [16] Shah J ve Wilkins E, Electroanalysis; 15, 3 (2003); sayfa: 157-167
- [17] Biyo sensörler <http://elektronik.mc-delta-t.com/wp-content/uploads/2011/11/BİYOSNSÖRLER.doc>
- [18] Goorsell, D. S., Biomolecules and Nanotechnology, AmericaScientist, Mayıs-Haziran 2000



Nd-TiO₂-MMT Kompozit Fotokatalizörlerin Azo Boyar madde (Basic Yellow 28) Oksidasyonu Üzerine Katalizör Miktarının Etkisi

Başak Otsukarcı, Yasemen Kalpaklı

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210, İstanbul;

basak.otsukarci@hotmail.com.tr

kalpakli@yildiz.edu.tr

Özet

Günümüzde tekstil endüstrisi kaynaklı renk ve organik kimyasal içerikli boyar madde kirliliği önemli çevresel sorunlardan biridir. Boyar maddelerin su kirliliğinin kontrolü yönetmeliğine uygun bertaraf edilmesi amacıyla adsorpsiyon, biyokimyasal prosesler, ozonlama ve kimyasal çöktürme yöntemleri veya kombine prosesler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin kullanılması sonucunda ortaya çıkan ikincil atıklar, oluşan yan ürünlerin toksikliği ve giderim yöntemlerinin pahalı olması araştırmaları yeni gelişmekte olan ileri oksidasyon proseslerine (İOP) yönlendirmiştir.

Görünür ışıktaki %5 civarında etkin olan TiO₂'nin etkinliğini arttırmak amacıyla çeşitli geçiş metalleriyle doplanmıştır. Geçiş metallerinin f-orbitali Lewis bazları olarak adlandırılan organik asitlerle, aminlerle, aldehitlerle ve alkollerle etkileşime girerek boyar madde giderimini doplanmamış TiO₂ fotokatalizörüne göre iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle nano boyutta neodimyum (Nd) doplu TiO₂ içeren montmorillonit (MMT) kiliyle desteklenmiş fotokatalizör üretilmiştir. MMT yüzey alanını artırıcı etkisinden dolayı adsorpsiyonu hızlandırdığı için tercih edilen bir destek materyalidir. Boyar madde olarak bir azo boyar madde olan Basic Yellow 28 seçilmiştir. Deneyler sırasında katalizör miktarının, adsorplanma süresinin ve ışıma süresinin renk ve organik kirlilik giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Kirlilik konsantrasyonu 100ppm'de sabit tutulmuştur. Deneyler için karanlık çalışmaları 15, 25, 35 ve 45 dakikalar için denenmiş ve optimum adsorpsiyonun %57.52 verim ile 15 dakikada gerçekleştiği görülmüştür. Optimum katalizör miktarını bulabilmek için 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0g/L katalizör gramajları denenmiştir. Optimum katalizör miktarı olarak 2.5g/L elde edilmiştir. 1 saat ışıma süresinde 2.5g/L ile % oksidasyon verimi %76.61 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Su Arıtımı, TiO₂ fotokatalizörü, Neodimyum, Basic Yellow 28

GİRİŞ

Çevresel problemlere neden olan ana nedenlerden biri tekstil, boya, mürekkep, plastik, ilaç ve kozmetik sektörlerinde kullanılan boyar maddeleridir [1]. Bu sektörler içerisinde su kirliliği açısından en yüksek kirlilik parametresine sahip endüstrilerden birisi tekstil endüstrisidir. Dünya'da üretilen boyaların yaklaşık % 1-20 arası boyama işlemleri sırasında işlenememekte ve çevreye tekstil atık suyu olarak verilmektedir [2], [3]. Bu renkli atık suların çevreye verilmesi ötrofikasyona neden olmakta ve atık suda gerçekleşen oksidasyon, hidroliz veya diğer kimyasal reaksiyonlar sonucunda tehlikeli yan ürünler açığa çıkarmaktadır [4], [5]. Bunun yanında her 20 yılda dünya çapında su kullanımı iki katına çıkmaktadır. Bu durum insan nüfusunun büyüme hızının iki katı kadardır [6]. Bu nedenlerle temiz su kaynaklarına ulaşmak gün geçtikçe daha da önem kazanmaktadır.

Boyar maddelerin atık sulardan giderilmesi için genellikle geleneksel fiziksel yöntemlerden olan aktif karbon üzerine adsorplama, ultrafiltrasyon, ters ozmos, kimyasal ajanlarla koagülasyon, sentetik adsorban reçineler üzerinde iyon değişimi kullanılmaktadır [7], [8], [9], [10]. Ancak bu yöntemler kirliliği gidermek yerine organik bileşiklerin su fazından diğer faza geçişini sağlayarak ikinci bir kirlilik oluşturmaktadır. Bundan dolayı, adsorban maddelerin ve pahalı operasyonlar gerektiren katı atıkların işlem sonrası geri kazanımına ihtiyaç vardır [10]. Aynı şekilde boya moleküllerindeki aromatik halkaların varlığı ve modern boyaların çevresel koşullara dayanıklı olacak şekilde sentezlenmesi onların biyolojik yöntemlerle renk giderimde ve degradasyon üzerinde etkisiz bırakmaktadır [11], [12], [13]. Bunun dışında atık suların arıtımı için ozonlama ve klorlama tekniklerinin de kullanılması rağmen maliyeti yüksektir. Karbon içerikli bileşiklerde ise sınırlı etki göstermektedir.

Bu nedenle çeşitli araştırmalar sonucunda ileri oksidasyon prosesleri (İOP) geliştirilmiştir. İOP arasında Fenton ve foto-Fenton katalitik reaksiyonları [14], [15], H₂O₂/UV prosesleri [16] ve TiO₂ varlığında fotokataliz tepkimeleri bulunmaktadır [9], [17]. İOP prosesleri arasında fotokatalizör olarak TiO₂'yi kullanmak en etkin giderim sağlamaktadır [2]. Bunun nedeni TiO₂'nin güçlü

oksidasyon kapasitesi, toksik olmaması ve uzun süreli fotostabilite sağlayabilmesidir [18]. Ayrıca, prosesinde kütle transferinin rol oynamaması, ortam koşullarında gerçekleştirilebilmesi (oksidan olarak O₂ kullanımı) ve organik karbonların CO₂'ye mineralizasyonu TiO₂/UV prosesinin diğer avantajları arasında yer almaktadır [4], [19], [20], [21].

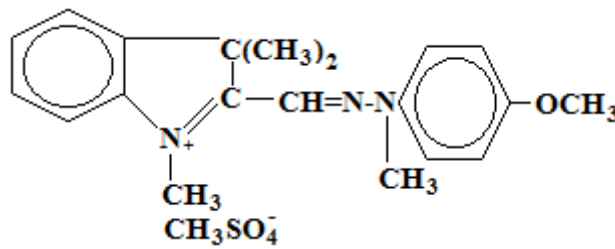
TiO₂'nin fotokatalizör olarak çalışma prensibi, TiO₂'nin bant aralık enerjisinde (3.2eV) veya daha yüksek enerjiyle uyarılmasına dayanır (300nm). Böylece değerlik bandında bulunan elektronlar iletkenlik bandına geçiş yaparlar. Değerlik bandında bulunan boşluklar ·OH radikallerini oluşturur. Sonuç olarak, organik bileşikler adsorplayarak CO₂ ve H₂O'a mineralize eder. İletkenlik bandındaki elektronlar ise sudaki O₂ ile birleşerek superoksit radikal anyonlarını ($O_2^{\cdot-}$) oluştururlar [22]. Ancak TiO₂ görünür ışığın sadece %5'ini absorplayabilmektedir. Bu nedenle TiO₂'nin fotokatalitik özelliklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [23].

TiO₂ matrisine doplanan lantanitler grubuna ait iyonların yarıiletken yüzeyine tutunmasını kolaylaştırdığı, fotokatalitik etkinliği görünür ışık yönünde artırdığı ve ısımayla elektron-boşluk çiftlerinin ayrılma etkinliğini artırdığı bilinmektedir. Neodimyum bu etkinlikleri artırıcı yönde ilerleten lantanit grubuna ait elementlerden biridir [24]. Kralchevska ve arkadaşları [25] Nd⁺³ iyonlarının yüksek oksijen affinitesine sahip olduklarını ve iyonik yarıçapı Ti⁺⁴'ten daha büyük olması dolayısıyla fotokatalitik etkinliği artırıcı yönde etkilediklerini belirtmiştir.

Bu makalede asit katalizli sol-jel yöntemiyle sentezlenen Nd doplu TiO₂-MMT kompozit fotokatalizörünün Basic Yellow 28 katyonik azo boyarmaddesinin 100ppm konsantrasyonda giderimi, katalizör miktarı açısından incelenmiştir. Basic Yellow 28 diğer adıyla azometin boyar maddesi (-CH=N-) veya hidrazon boyar maddesi (=N-N(H,R)-) olarak da bilinmektedir [26], [27]. Nadir toprak elementleri grubuna ait Nd'nin f-orbitali sayesinde Lewis bazlarıyla etkileşime girerek (aminler, aldehytler, tiyol vb.) giderim gerçekleştirdiği ve TiO₂'nin etkinliğini görünür ışığa çektiği bilinmektedir [28], [29]. MMT ise bentonit kilinin mineral halidir. Yüzey alanını artırıcı özelliği, ucuz ve ülkemizde büyük rezerv içeriği bulunması nedeniyle destek materyali olarak tercih edilmiştir.

MATERYAL ve METHOD

Basic Yellow 28 (BY 28) Alptekim Boya ve Kimyevi A. Ş.'den tedarik edilen ve ticari adı Astrazone Goldgelb GL-E olan bir katyonik azo boyar maddedir. BY 28'in kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir. Neodimyum iyonu doplu TiO₂-Montmorillonit katalizörü analitik seviyede hammaddeler kullanılarak sentezlenmiştir. Bu hammaddeler tetra-tert-butil-ortotitanat (Merck), saf etanol (Merck), niktrik asit (Merck) ve sodyum bentonittir (Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. Tic. A.Ş.). Doplamak için kullanılan Sigma-Aldrich firmasından temin edilen neodimyum (III) nitrat heksahidrat (Nd(NO₃)₃·6H₂O) %99.9 iz metal bazlı kimyasaldır. Çözeltiler hazırlanırken saf su kullanılmıştır.



Şekil 1. Basic Yellow 28'in kimyasal yapısı

Bütün adsorpsiyon ve fotokatalitik oksidasyon deneyleri için Luzchem fotoreaktör kullanılmıştır. Bu reaktör her biri 8W'lık 8 UVA-W siyah ışık floresan lambadan oluşan 365nm dalgaboylu bir fotoreaktördür. 365nm doğal (güneş) ışık kaynağına en yakın UVA lambadır. Kullanılan reaktör Şekil 2'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında lambalar kapalı tutulmuştur. Karıştırıcı olarak WiseShake marka cihaz kullanılmıştır. Çözünmüş organik karbon deneyleri Hach-Lange IL 550 TOC – TN cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 2. Fotokatalitik deneyler için kullanılan fotoreaktör

Adsorpsiyon Prosesi

Bütün adsorpsiyon deneyleri 100ppm’lik giriş konsantrasyonunda ve 25mL hacimli BY(28) içeren çözeltilerle gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarı olarak 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0 g/L aralığı incelenmiştir. Karanlıkta karıştırma süresi 15, 25, 35, ve 45 dak. olarak seçilip adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Fotokatalitik Degradasyon Deneyleri

Fotokatalitik degradasyon deneyleri için önce 15 dak. optimum sürede 1 saat fotokatalitik degradasyon sonucunda elde edilen verilerle gramaj çalışması yapılmıştır. Bunun için katalizör miktarları 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ve 3.0g/L arasında değiştirilerek optimum katalizör miktarı belirlenmiştir. Kesikli reaktörün çözeltiden dikey UV-A lambalarına uzaklığı 12.2 cm ve yatay UV-A lambalarına uzaklığı 12.7 cm olarak ölçülmüştür.

BULGULAR ve ÖNERİLER

Fotokatalizörün yüzey alanı arttıkça fotokatalizör yüzeyine adsorplanan organik kirletici miktarı artmaktadır. Adsorplanan madde miktarı arttıkça daha fazla organik kirletici degradasyona uğramaktadır. Tablo 1’de de gösterildiği gibi saf TiO₂ katalizörünün yüzey alanı 19.22 m²/g iken MMT aktif kilinin kullanılmasıyla 180.38 m²/g’a ulaşmış ve %1 Nd doplu katalizörün yüzey alanı ise 195.51 m²/g olarak belirlenmiştir. Böylece Zhang ve arkadaşlarının da belirttiği gibi nadir toprak elementleri grubuna ait olan Nd elementinin kristal boyutunu azalttığı için yüzey alanını artırıcı özelliği olduğunu ve adsorpsiyonda önemli bir yere sahip olduğunu söylenebilir [30].

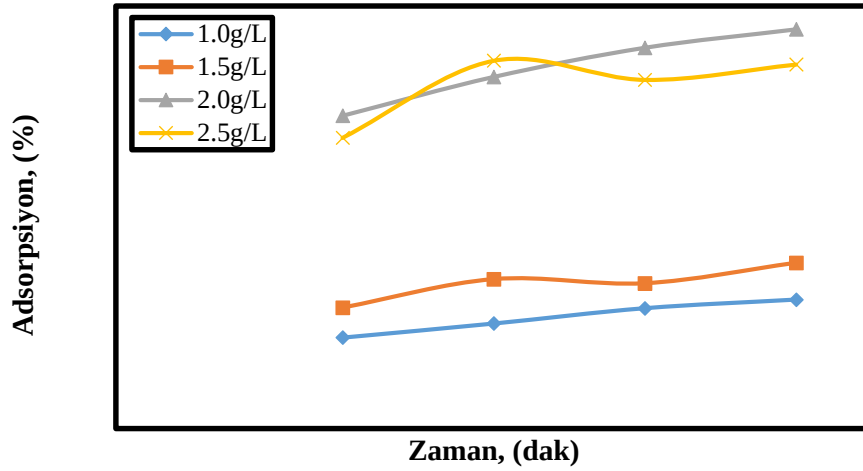
Tablo 1. Nd-TiO₂-MMT, TiO₂-MMT ve TiO₂ fotokatalizörlerin BET analiz sonuçları

Fotokatalizör Cinsi	Yüzey Alanı (m ² /g)
Nd-TiO ₂ -MMT	195.51
TiO ₂ -MMT	180.38
TiO ₂	19.22

Adsorpsiyon

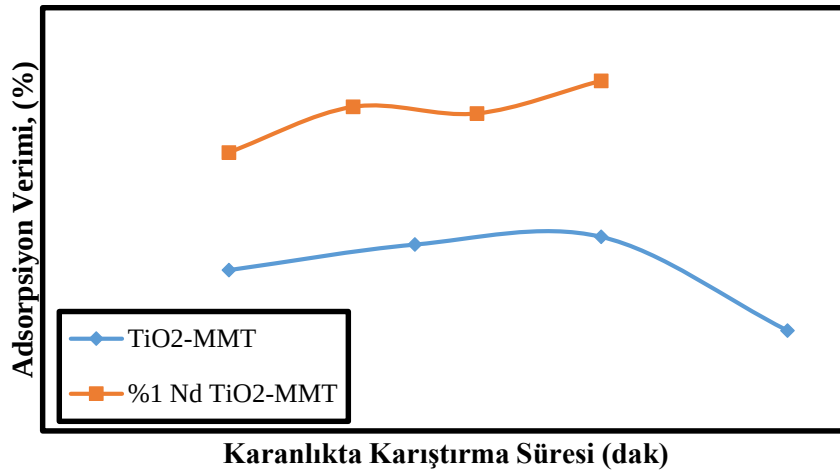
Doplama ajanı olarak kullanılan Nd’nin degradasyon verimi üzerindeki etkisi incelenirken, öncelikle katalizör miktarı değişiminin adsorpsiyona verimi üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon, adsorpsiyon ve oksidasyon kademelerini içeren iki kademeli bir prosestir [31]. Kompozit fotokatalizörün yapısında bulunan MMT adsorpsiyon prosesini ön plana çıkarmaktadır. Ancak, amaç oksidasyon verimini yükseltmektir. Şekil 3’den de görüldüğü gibi karanlıkta karıştırma süresinin artmasıyla adsorpsiyon yüzdesi de artmaktadır. 15 dak. karanlıkta karıştırma süresinde adsorpsiyon verimi minimumdur. Kompozit

katalizör miktarının 1.0g/L'den 3.0g/L'ye artmasıyla adsorpsiyon verimleri sırasıyla %38.61, %41.45, %59.61 ve %57.52 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3. Karanlıkta karıştırma süresinin katalizör miktarıyla değişimi ve adsorpsiyon verimine etkisi

Kompozit fotokatalizörde Nd dopantının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi %1 Nd TiO₂-MMT ve TiO₂-MMT için incelenmiş ve Şekil 4 de verilmiştir. Buna göre Nd elementinin ağırlıkça %1 oranında doplanmasıyla 15 - 45dak. aralığında (%) adsorpsiyon verimi %41.45 - %45.69 arasında değişirken doplanmamış fotokatalizörün 15 -60dak. arasında (%) adsorpsiyon verimi 34.50 - %30.94 arasında değişmiştir.

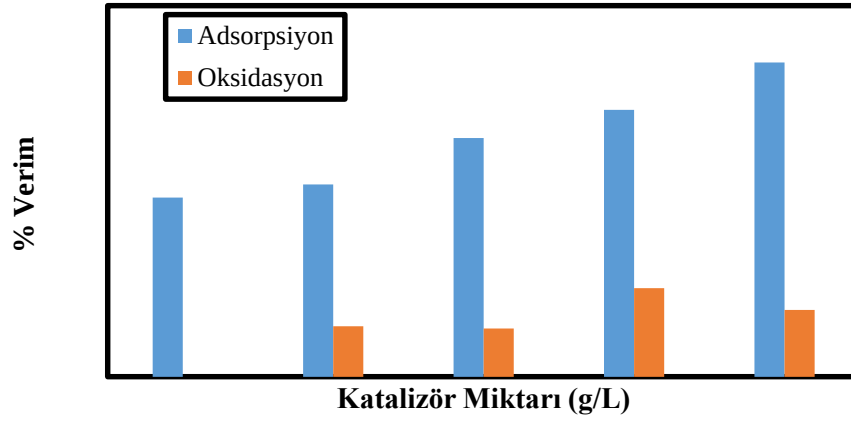


Şekil 4. Nd doplu ve dopsuz kompozit fotokatalizörlerin adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması

Xu ve arkadaşları lantanit grubu elementlerin doplama ajanı olarak kullanıldığında organik kirliliklerin TiO₂ yüzeyine verimli bir şekilde saf TiO₂'den daha fazla adsorplanabileceğinden bahsetmedirler [32]. Buna ek olarak Stengl ve arkadaşları ise nadir toprak metalleriindeki yüksek fotokatalitik aktivite TiO₂ değerlik/iletkenlik bandındaki yüklerin lantanitlerdeki 4f elektronlarına geçişi sonucunda azalan enerji bant boşluğuna bağlı olduğunu göstermişlerdir [33].

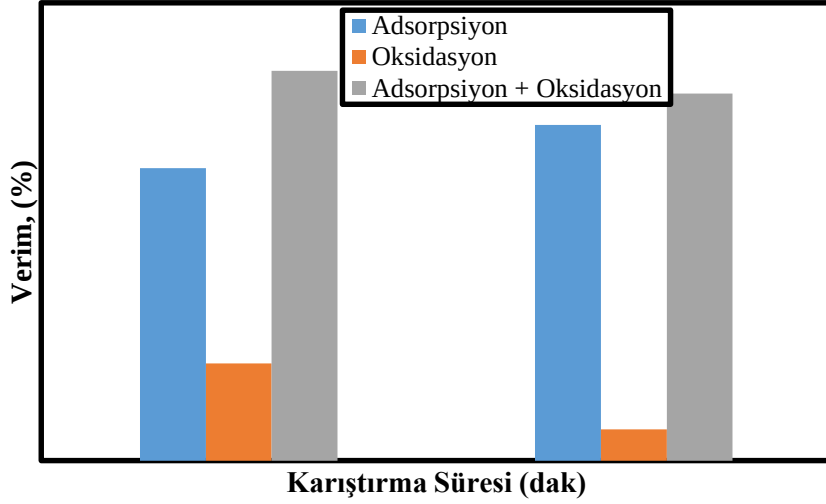
Oksidasyon

Kompozit fotokatalizör miktarının oksidasyon verimine etkisi incelendiğinde 15 dak. karanlıkta karıştırma ve 1 saat UV-A ışığı altında karıştırma sonucunda Şekil 5'te gösterildiği gibi en yüksek verim 2.5g/L için sağlanmıştır. Bu miktarda oksidasyon verimi %19.09 olarak hesaplanmıştır. 1.0g/L'den 2.5g/L'ye kadar oksidasyon veriminde dalgalı bir artış gözlenmiştir. Buna göre sırasıyla oksidasyon verimleri %0, %10.87, %10.37 ve %19.09 olarak hesaplanmıştır. Katalizör miktarı 3.0g/L çıkarıldığında ise oksidasyon veriminde %14.40'a kadar düşme gözlenmiştir. Bunun nedeni Chong ve arkadaşlarına göre ağırlıkça fazla fotokatalizörün perdeleme etkisi yaratmasıyla ışığa maruz kalan fotokatalizör alanının azalması ve böylece fotokatalitik verimin düşmesidir [34]. Bunun yanı sıra, adsorpsiyon süresi 15 dak. olarak sabit tutulduğunda kompozit fotokatalizör miktarı 1.0g/L'den 3.0g/L'ye artırılmasıyla adsorpsiyon verimi sırasıyla %38.61, %41.45, %51.48, %57.52 ve %67.72 değişmektedir. Teh ve Mohamed bunun nedenini yüzey alanının artması sonucu daha fazla reaktanın fotokatalizör yüzeyine bağlanması ve böylece elektron-boşluk çiftinin tekrar bir araya gelmesini engelleyerek adsorpsiyon miktarını artırması şeklinde yorumlamıştır [35].



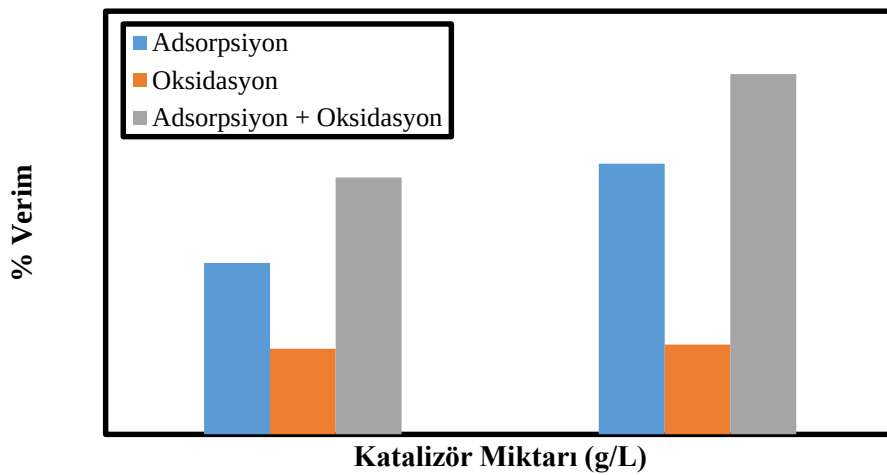
Şekil 5. UV-A ışınlanmasının ve katalizör miktarının adsorpsiyon ve oksidasyon verimleri üzerine etkisi

100ppm BY28 giriş konsantrasyonu ve 2.5g/L %1 Nd TiO₂-MMT kompozit fotokatalizörü için 15 ve 45dak. karanlıkta karıştırma süreleri 1sa UV-A ışınması altında karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 6'da verilmektedir. 15dak. karanlıkta karıştırma için % adsorpsiyon verimi %57.52, % oksidasyon verimi %19.09, % adsorpsiyon + oksidasyon verimi %76.61 iken, 45dak karanlıkta karıştırma için sırasıyla %66.01, %6.16 ve %72.18 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6. 15 ve 45dak. karanlıkta karıştırma sürelerinin 1sa. UV-A ışıması altındaki adsorpsiyona, oksidasyona ve toplam verim karşılaştırmaları

Sonuç olarak, karanlıkta karıştırma süresinin artması adsorpsiyon verimi arttırmakta ancak oksidasyon verimini ise azaltmaktadır. 15 dak. karanlıkta karıştırma ve 1 saat UV-A ışığı altında karıştırma süreleri karşılaştırıldığında ise Şekil 7’da görüldüğü gibi 2.5g/L katalizör miktarı kullanılarak Nd doplu fotokatalizör için oksidasyon verimi %19.09 ve dopsuz fotokatalizör için 1.5g/L katalizör miktarı kullanılarak oksidasyon verimi %18.16 olarak hesaplanmıştır. Toplam % (adsorpsiyon + oksidasyon) verimleri karşılaştırdığımızda ise doplu olan %76.61 ve dopsuz olan %54.63 olarak hesaplanmıştır. Buradaki fark adsorpsiyon veriminden kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni Rengaraj ve arkadaşlarına göre dopantın etkinliğinin bir kısmı iyonik çapa ve oksijen affinitesine bağlıdır. Daha büyük çapa sahip Nd^{+3} iyonu TiO_2 birleşiğiyle yer değiştirdiğinde yük düzensizliği oluşturur ve böylece fotokatalitik aktivitenin etkinliği dopsuzlara göre daha fazla olur [36].



Şekil 7. Nd doplu ve dopsuz kompozit fotokatalizörlerin oksidasyon verimlerinin karşılaştırılması



SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Azo boya maddeleri degradasyon sonucunda yan ürün olarak toksik ve kanserojenik etkileri olan aminleri oluştururlar. Bu nedenle doğaya deşarj edilmeden önce arıtmaları büyük önem taşımaktadır.

Elde ettiğimiz bulgular sonucunda fotokatalizör deneyleri için katalizör miktarını optimum olarak belirlediğimiz 15dak. karanlıkta karıştırma ve gene optimum olarak belirlediğimiz 1sa. UV-A ışığı altında karıştırma için ağırlıkça 2.5g/L olduğunu gördük. Bu koşullara dayanarak % (adsorpsiyon + oksidasyon), % adsorpsiyon ve % oksidasyon için verimlerimiz sırasıyla %76.61, %57.52 ve %19.09 olarak belirlendi. Fotokatalizör miktarını ağırlıkça 3.0g/L'ye arttırdığımızda ise % (adsorpsiyon + oksidasyon), % adsorpsiyon ve % oksidasyon verimleri sırasıyla %82.12, %67.72 ve %14.40 olarak hesaplandı. Adsorpsiyon verimindeki artış katalizör miktarının artmasıyla yüzey alanının artmasından dolayı ve oksidasyon verimindeki düşüş ise fotokatalizör miktarının fazlalığından dolayı bulanıklığın oluşması ve ışınların fotokatalizör yüzeyine ulaşamamasından kaynaklanmaktadır.

2.5g/L fotokatalizör kullanarak, 15dak. karanlıkta karıştırma süresinde UV-A ışığı altında karıştırma süresini 5sa. çıkarttığımızda ise % oksidasyon ve % (adsorpsiyon + oksidasyon) verimleri sırasıyla %24.14'e ve %81.66'ya artış gösterdi. Bu durumda UV-A ışığına maruz kalma süresi arttıkça belli bir dengeye ulaşılan kadar oksidasyon veriminde artış gözlemlendiğini belirtmektedir.

%1 Nd doplama ajanı bulunan fotokatalizör kullanılmasıyla dopsuz fotokatalizörlere göre daha yüksek verim elde edilmiştir. Bunun nedenlerinden biri de lantanit grubu elementlerin fotokatalizörün kristal boyutunun büyümesini engellediği için yüzey alanını artırarak fotokatalitik oksidasyona katkısı ve f orbitalinin Lewis bazlarıyla olan etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Tanaka, K., Padernpole, K., Hisanaga, T., "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes", Water Research, vol. 34, 2000, pp. 327-333.
2. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrman, J. M., "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 31, 2001, pp. 145-157.
3. Rafols, C., Barcelo, D., "Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography – atmospheric pressure ionization mass spectrometry", Journal of Chromatography A, vol. 777, 1997, pp. 177-192.
4. Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye Reactive Blue", Chemosphere, vol. 46, 2002, pp. 1173-1181.
5. Saquib, M., Muneer, M., "TiO₂-Mediated photocatalytic degradation of a Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), in aqueous suspensions", Dyes and Pigments, vol. 56, 2003, pp. 37-49.
6. Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review", Applied Catalysis A: General, vol. 359, 2009, pp. 25-40.
7. Tang, W. Z., An, H., "UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions", Chemosphere, vol. 31, 1995, pp. 4157-4170.
8. Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M., Rodrigues, A. E., "Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite", Water Research, vol. 35, 2001, pp. 3357-3366.
9. Kuo, W.S., Ho, P. H., "Solar photocatalytic decolorization of Methylene Blue in water", Chemosphere, vol. 45, 2001, pp. 77-83.
10. Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations", Chemosphere, vol. 45, 2001, pp. 997-1005.
11. Moore, A., Vira, A., Fogel, S., "Biodegradation of trans-1,2-dichloroethylene by methane-utilizing bacteria in an aquifer simulator", Environmental Science and Technology, vol. 23, 1989, pp. 403-406.
12. Correia, V., Stephenson, T., Judd, S., "Characterization of textile wastewaters – a review", Environmental Technology, vol. 15, 1994, pp. 917-929.
13. Arslan, I., Balcioglu, I. A., "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study", Dyes and Pigments, vol. 43, 1999, pp. 95-108.



14. Feng, W., Nansheng, D., Yuegang, Z., “Discoloration of dye solutions by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions”, *Chemosphere*, vol. 39, 1999, pp. 2079-2085.
15. Kang, S. F., Liao, C. H., Po, S. T., “Decolorization of textile wastewater by photo-fento oxidation technology”, *Chemosphere*, vol. 41, 2000, pp. 1287-1294.
16. Konstantinou, I., Albanis, T. A., “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review”, *Applied Catalysis B: Enviromental*, vol. 49, 2004, pp. 1-14.
17. Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N., “TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. adsorption and degradation kinetics of Eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation”, *Applied Catalysis B: Enviromental*, vol. 15, 1998, pp. 147-156.
18. Pirkanniemi, K., Sillanpaa, M., “Heterogeneous water phase catalysis as an enviromental application: a review”, *Chemosphere*, vol. 48, 2002, pp. 1047-1060.
19. Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., “Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 77, 2003, pp. 65-82.
20. Augugliaro, V., Baiocchi, C., Prevot, A. B., Lopez, E. G., Loddo, V., Malato, S., Marci, G., Palmisano, L., Pazzi, M., Pramauro, “Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation”, *Chemosphere*, vol. 49, 2002, pp. 1223-1230.
21. Styliadi, M., Kondarides, D., I., Verykios, X. E., “Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, *Applied Catalysis B: Enviromental*, vol. 40, 2003, pp. 271-286.
22. Faisal, M., Tariq, M. A., Muneer, M., “Photocatalyzed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania”, *Dyes and Pigments*, vol. 72, 2007, pp. 233-239.
23. Sonawane, R. S., Kale, B. B., Dongare, M. K., (2004). “Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating”, *Materials Chemistry and Physics*, 85(1): 52-57.
24. Hewer, T. L. R., Souza, E. C. C., Martins, T. S., Muccillo, E. N. S., Freire, R. S., “Influence of neodymium Ions on photocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel and precipitation methods”, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 336, 2011, pp. 58-63.
25. Kralchevska, R., Milanova, M., Hristov, D., Pintar, D., Todorovsky, D., “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of neodymium, nitrogen and neodymium-nitrogen doped TiO₂”, *Materials Research Bulletin*, vol. 47, 2012, pp. 2165-2177.
26. Tanaskovic, N., Radovanovic, Z., Dokic, V., Krstic, J., Drmanic, S., Janackovic, Dj., Petrovic, R., “Sytnthesis of mesoporous nanocrystalline titania powders by nonhydrolytic sol-gel method”, *Superlattices and Microstructures*, vol. 46, 2009, pp. 217-222.
27. Petrovic, R., Tanaskovic, N., Djokic, V., Radovanovic, Z., Castvan, I. J., Stamenkovic, I., Janackovic, Dj., “Influence of the gelation and calcination temperatures on physical parameters and photocatalytic activity of mesoporous titania powders synthesized by the nonhydrolytic sol-gel process”, *Powder Technology*, vol. 219, 2012, pp. 239-243.
28. Liqiang, J., Xiaojun, S., Baifu, X., Baiqi, W., Weimin, C., Honggang, F., “The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, 2004, pp. 3375-3382.
29. Wang, Y., Cheng, H., Zhang, L., Hao, Y., Ma, J., Xu, B., Li, W., “The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 151, 2000, pp. 205-216.
30. Zhang, Y., Zhang, H., Xu, Y., Wang, Y., “Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO₂”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, 2004, pp. 3490-3498.
31. Nakata, K., Fujishima, A., “TiO₂ photocatalysis: Design and applications”, *Journal of Phtochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, 2012, pp. 169-189.



32. Xu, A. W., Gao, Y., Liu, H. Q., “The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO₂ nanoparticles”, Journal of Catalysis, vol. 207, 2002, pp. 151-157.
33. Stengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., “Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles”, Materials Chemistry and Physics, vol. 114, 2009, pp. 217-226.
34. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, Water Research, vol. 44, 2010, pp. 2997-3027.
35. Teh, C., M., Mohamed, A., R., “Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, 2011, pp. 1648-1660.
36. Rengaraj, S., Venkataraj, S., Yeon, J. W., Kim, Y., Li, X. Z., Pang, G. K. H., “Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr (VI) under UV light illumination”, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 77, 2007, pp. 157-165.

TOPLUMSAL SALGINLARA KARŞI MODÜLER ANTİ- MİKROBİYAL VE ANTİ-VİRAL NANO YAPILI YÜZ MASKELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Güncem Özgün Eren¹, Cansu Noberi¹, Figen Kaya¹, Cengiz Kaya¹

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220, İstanbul;

guncemozgun@gmail.com

Özet

Bu çalışmada herhangi bir yüksek sıcaklığa çıkılmadan çok kısa bir sürede zeolit yapılar üzerine TiO_2 yapılarının yapışması sağlanmıştır. Zeolit, yapısı itibarıyla gözenekli yapıya sahip doğal bir malzemedir. Kısmi bir ısıtmayla, yapıların gözenek etrafı başta olmak üzere zeolitın diğer kısımlarına da tutunması sağlanmıştır. Ardından elde edilen zeolit esaslı nano boyutlu tozun püskürtme yöntemi kullanılarak bambu esaslı kumaş malzeme üzerine kaplanması gerçekleştirilmiştir.

Giriş

Mikroorganizmalar insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Gün geçtikçe kullanılan ilaçlara karşı mikroorganizmaların direnç kazanmaları ise onları her zamankinden daha tehlikeli bir duruma getirmektedir. Viral yapılar ise, mikroorganizmalar sınıfına kabul edilip edilmediği hâlen tartışmalı olan ve insan sağlığına daha da zararlı olan yapılardır. Bu yapılar, canlı hücreleri enfekte edebilen ve yalnızca bu yolla çoğalabilen mikroskobik taneciklerdir. Bu yapıların sebep olduğu ölümcül salgınlar karşısında kullanılan aşılarda ise sadece bir kısım virüslere karşı etkili olmakta ve dolayısıyla da kesin bir netice vermemektedir.

Günümüzde mevcut olan yüz maskeleri bakterilere karşı kısmen işlev görmektedir. Bunun en büyük sebeplerinden biri bakterilerin boyutlarında saklıdır. Bakteriler yaklaşık 1000 nanometre, yani 1 mikron büyüklüğündedirler. Sahip oldukları boyut nanoteknoloji alanında bir avantaj teşkil etmektedir. Çünkü üretilen nano boyutlu malzemeler genel itibarıyla 100 nanometrenin altında olmaktadır. Bu da bakterilerin geçemeyeceği büyüklükte; ayrıca aşırı reaktif grupların bir arada bulunduğu bir alanda tutulabilmesini sağlamaktadır. Nano yapıların sahip olduğu bu reaktif gruplar bakterilerin hücre duvarının yapısını bozmakta ve ardından metabolizma içerisine girerek ölümüne sebebiyet vermektedir. Piyasada tercih edilen pek çok maske çeşidi vardır. Bu çeşitler içerisinde bir kısmı nano yapıli filtre malzemesine sahip iken bir kısmında ise sadece basit bir filtre görevi gören kumaş mevcuttur. Yukarıda bahsi geçtiği gibi nano yapıli filtrelerin mevcut olması da bakteriyel yapıları durdurması mümkün olabilen yapılar iken viral tehditlere yani virüslere karşı herhangi bir etki gösteremeyen yapılar olduğunu ifade etmektedir [1].

Bu çalışmada herhangi bir yüksek sıcaklığa çıkılmadan çok kısa bir sürede zeolit yapılar üzerine farklı morfolojilere sahip nano yapıların yapışması sağlanmıştır. Zeolit, yapısı itibarıyla gözenekli yapıya sahip doğal bir malzemedir. Kısmi bir ısıtmayla, yüksek sıcaklık söz konusu değildir, metalik nano yapıların gözenek etrafına başta olmak üzere zeolitın diğer kısımlarına da tutunması sağlanmıştır. Ardından elde edilen zeolit esaslı tozun daldırma ve püskürtme yöntemi ile bambu kumaş üzerine kaplanması gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel Çalışmalar

Deneyisel çalışmalarda nano partiküller iki farklı şekilde zeolit içerisine emdirilmeye çalışılmıştır. İlk olarak nano partiküller sentezlenmiş ve zeolit ile karıştırılmış; diğer yöntemde ise üretim aşamasında zeolit içerisinde TiO_2 biriktirilmeye çalışılmıştır [2].

Zeolit/ TiO_2 Sentezi

Deney için kullanılan malzemeler;

- Saf su
- Zeolit Y (12:1) = 12:1 oranı (SiO_2/Al_2O_3 oranını vermektedir.)
- NaCl
- TTIP

Deneyde Zeolit/NaCl oranı 1:80 olacak şekilde seçilmiştir. 400 mL saf suda 23,37 gr NaCl çözündürülmüştür ve 80° C' ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklıkta Zeolit Y eklenmiş ve aynı sıcaklıkta 4 saat tutulmuştur. Ardından soğutulmaya bırakılmıştır. Soğutma

işlemi sonrası çözelti filtreden geçirilmiş ve 80° C’ de 12 saat kurutulmuştur. Üretilen bu Na-Zeolit numunesine TiO₂ yüklemesi yapılmıştır. Kullanılan TiO₂ kaynağı ise TTIP’ dir. 100 mL saf suda 0,16 gr TTIP çözündürülmüş ve 1 gr Na-Zeolit Y tozundan ilâve edilmiştir. İlâve sonrası 8 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası tekrar filtreden geçirilmiştir ve 12 saat 80° C’ de kurutulmuştur. Aynı işlem toplam üç kez tekrarlanmış ve neticede üç farklı numune elde edilmiştir. Numunelerin isimlendirilmeleri; ZT 1 ve ZT 2 şeklindedir.

Kaplama Çalışmaları

Karakterizasyon işlemi için zeolit tozlar EPD yöntemi kullanılarak filtreler üzerine kaplanmıştır. EPD işleminde kullanılan kimyasal asetil aseton dır. İlk olarak asetil aseton içerisinde tozlar manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Ardından kaplama işlemine geçilmiştir [3]. Kaplamada kullanılan filtreler paslanmaz çelik ve çinkodur.

Üretilen zeolit/ TiO₂ tozu su bazlı boya ile karıştırılmış ve ardından püskürtme yöntemi ile kumaş üzerine kaplanmaya çalışılmıştır. Püskürtme işleminin yapıldığı cihaz Şekil 1’de verilmiştir.

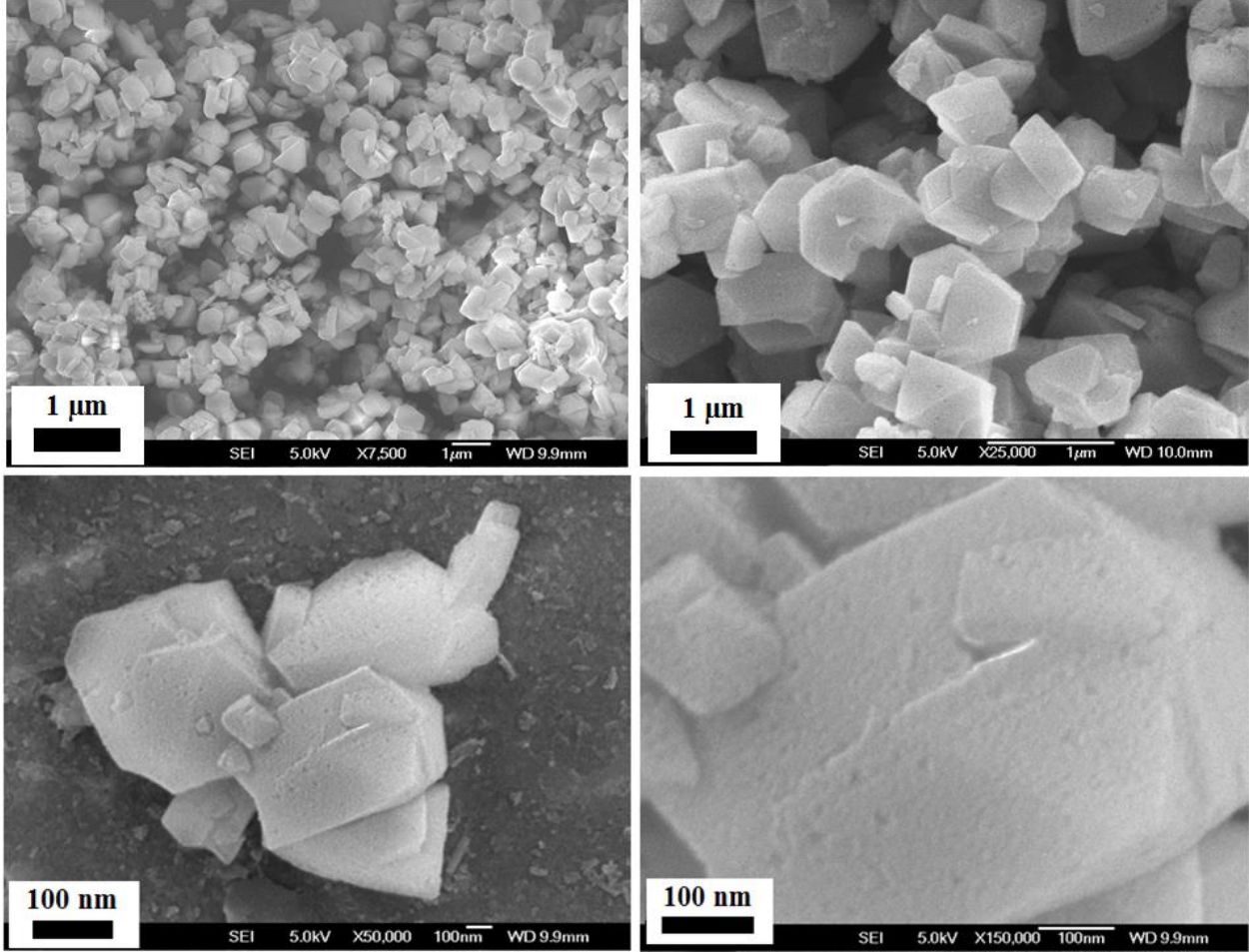


Şekil 1. Püskürtme cihazı

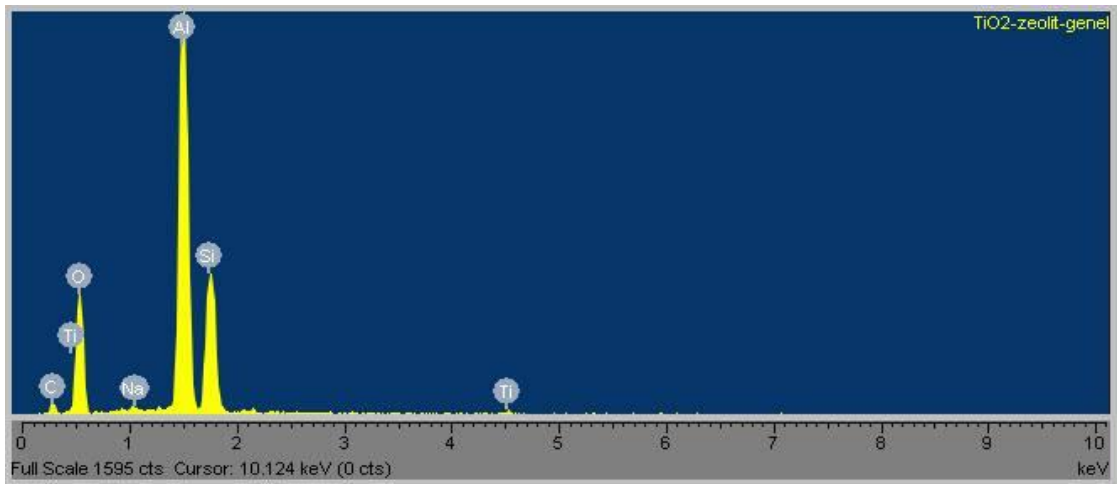
15 mL boya 10 mL su ile karıştırılmış ve ardından 0,5 gr zeolit tozu eklenmiştir. Ardından ultrasonik karıştırıcıda 20 dakika boyunca karıştırma işlemine tâbi tutulmuştur. Sonrasında kesilen kumaşlar üzerine kaplama yapılmıştır. Kaplama sonrası desikatöre konan kumaşların SEM cihazı vasıtasıyla görüntüleri alınmıştır

Sonuçlar ve Tartışma

Gerçekleştirilen SEM ve EDX sonuçları aşağıda verilmektedir. ZT 1 numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 2’de verildiği şekildedir. SEM analiz görüntüleri irdelenecek olursa TiO₂’nin kısmi olarak zeolit üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. ZT 1 numunesine ait EDS analiz sonucu ise Şekil 3’te verilmiştir. EDS analizinde görülen Alüminyum ve Silisyum pikleri Zeolit yapısını oluşturan alümina ve silikadan kaynaklanmaktadır.

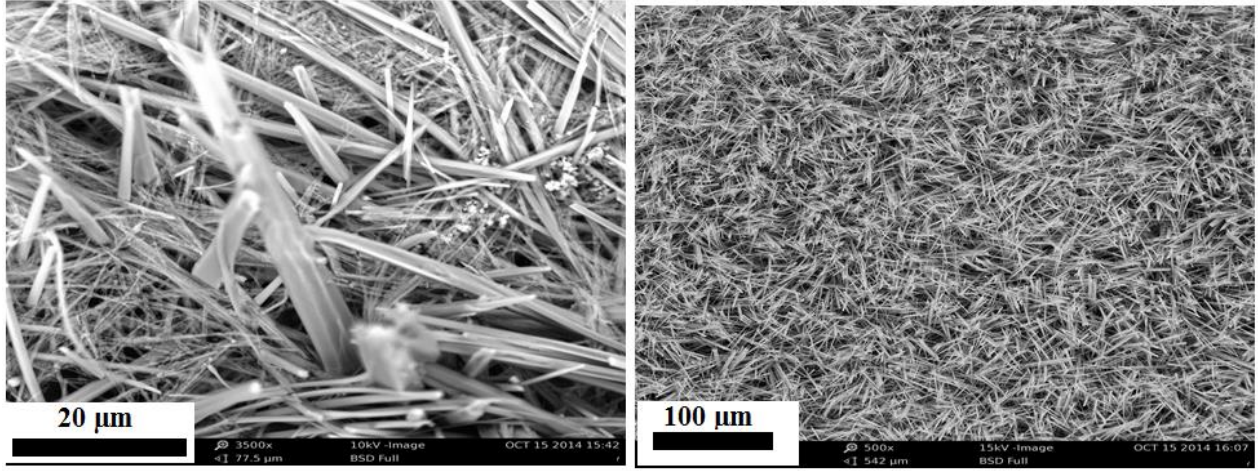


Şekil 2. ZT 1 numunesine ait SEM görüntüleri



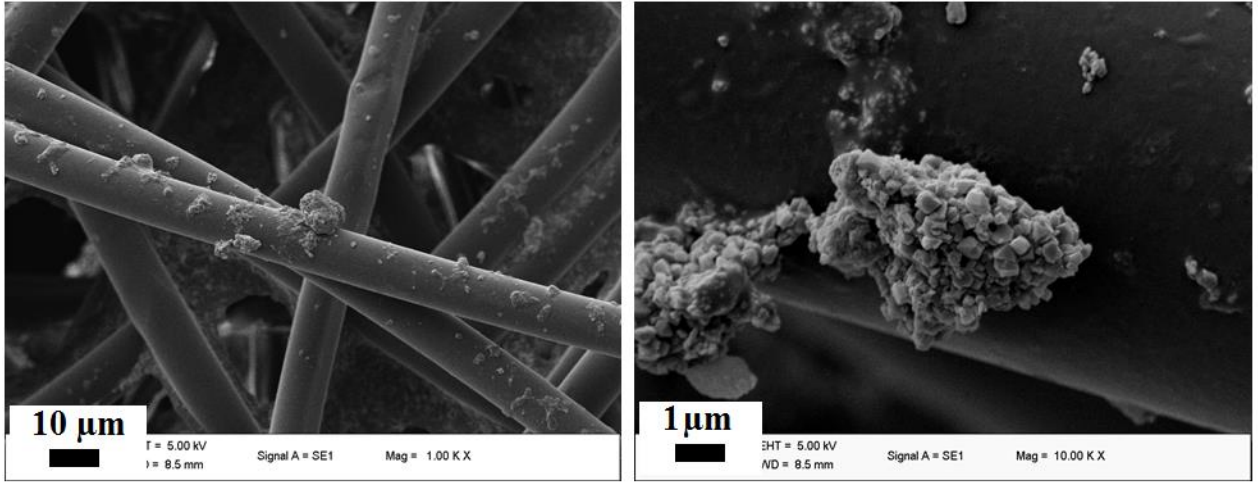
Şekil 3. ZT 1 numunesine ait EDS analizi

ZT 2 numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 4'e verildiği şekildedir. SEM analiz görüntüleri irdelenecek olursa ZT 2 numunesinin iğnesel olarak büyüdüğü görülmektedir.



Şekil 4. ZT 2 numunesine ait SEM görüntüleri

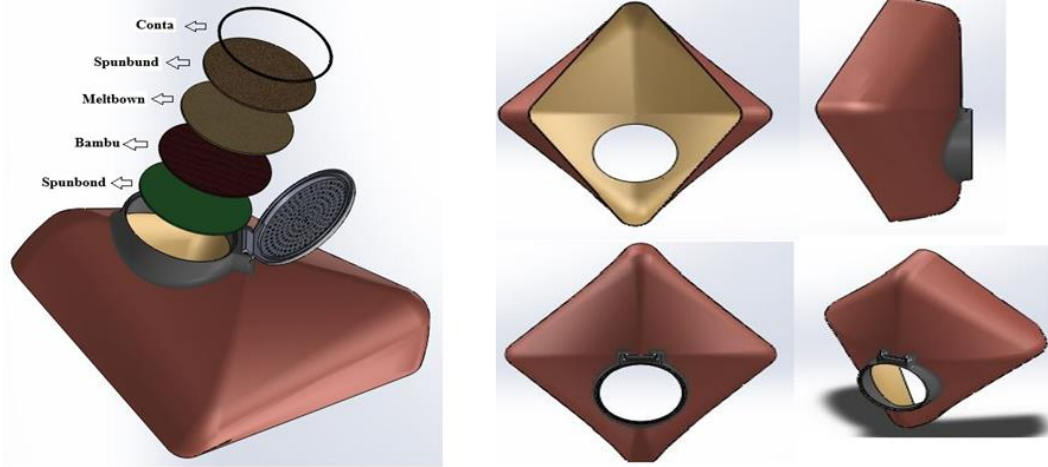
Püskürtme yöntemi ile yapılan kaplama sonucu elde edilen numune üzerinden alınan SEM analiz görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'te görülebileceği üzere kumaşa yapışma oranı oldukça azdır ve ayrıca topaklanma olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5. Kaplama sonrası elde edilen SEM görüntüleri

Maske tasarımı

İstenilen özellikleri gösterecek bir maske tasarımı Şekil 6’da verilmiştir.



Şekil 6. Maske Tasarımı

Sonuçlar

Bu araştırma ile birlikte gözenekli yapıya sahip zeolit üzerinde TiO_2 oluşumu sağlanmıştır. Ancak yapılan çalışmalar optimizasyon gerektirmektedir. Bu bağlamda konunun ilerlemesi adına çalışma basamakları oluşturulmuştur. Zeolit üzerine TiO_2 birikmesini arttırmanın yolları aranmalıdır. Bunun dışında antibakteriyel ve antifungal testlerin yapılması ve neticenin istenilen gibi olup olmadığı tecrübe edilmelidir. Ayrıca kumaşa kaplamanın daha homojen gerçekleştirilebilmesi için araştırmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- 1- Capek, I. ; ‘Viral nanoparticles, noble metal decorated viruses and their nanoconjugates’; Advances in Colloid and Interface Science; 2014
- 2- Abdullah, A. Z. ; ‘ Zeolite Y encapsulated with Fe- TiO_2 for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water’; Journal of Hazardous Materials; 2012; 184-193
- 3- Ke, C. ; Gao, Z. ; Shan, W. ; Tang, Y. ; Yang, W. ; Ye, Y. ; Zhang, Y. ; ‘Electrophoretic deposition of nanosized zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite membranes’; Microporous and Mesoporous Materials, 2004; 35-42



Obezite ile Mücadelede Nanoteknoloji

Meliha Merve HIZ¹

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, 17000 Çanakkale mervemeliha@comu.edu.tr

Özet

Dünyada görülme sıklığı giderek daha fazla artan fazla kiloluluk ve şişmanlık, “yağ miktarının sağlık için risk oluşturacak şekilde artması” şeklinde tanımlanabilir. Obez bireylerde kas-iskelet sistemi hastalıkları, hipertansiyon, koroner kalp hastalığı, diabete (tip 2) gelişimi ve bazı maligniteler de artış gözlenmektedir. Ayrıca obez bireylerde birlikte benlik saygısı da zayıflamakta ve psikolojik rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre her yıl dünya çapında üç milyona yakın insan, fazla kilolu ya da şişman olması nedeniyle yaşamını yitirmektedir. 2015 yılında dünyada 700 milyon obez ve 2,3 milyar fazla kilolu birey olması beklenmektedir. Türkiye’de 30 yaş üstü kadınların %41,5’i ve erkeklerin %21,2’si obezdir.

Obezite tedavisinde nanoteknoloji; (1) zayıflama ilaçlarının farmakokinetiklerinin geliştirilmesi, (2) ilaç hedeflenmesinde kan-beyin bariyerinin geçilmesi, (3) tat ve koku doyumunun artırılarak düşük kalorili, yüksek doyumlu ya da özellikleri geliştirilmiş yiyeceklerin geliştirilmesi (nanogıda) gibi çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı dünya çapında bir sorun olarak kabul edilen ve dünyada 5. ölüm nedeni olan obezitenin tedavisi için nanoteknoloji temelli güncel gelişmelerin ve insan sağlığında ki uygulamaların sunulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Obezite, Nano gıda, Nano ilaç, lipaz inhibitörleri, leptin

GİRİŞ

Toplumsal sağlıklı yaşamı ve ekonomik yönden gelişmesi onu oluşturan bireylerin sağlıklı olmasına bağlıdır. Obezite toplumun bütün kesimlerini ilgilendiren, psikolojik kökenli, somatik görünümlü kronik bir hastalıktır [1]. Dünyada görülme sıklığı giderek daha fazla artan fazla kiloluluk ve şişmanlık, “yağ miktarının adipoz dokuda sağlığı bozacak ölçüde anormal ve aşırı miktarda artışı” şeklinde tanımlanabilir[2]. Obezite, aşırı enerji tüketimi ile yetersiz enerji harcamasının neden olduğu uzun süreli enerji dengesizliğinin kişinin genleri ve çevresi (yaşam biçimi, davranış ve sosyo-ekonomik) arasındaki kompleks ilişkiler bütünüyle ortaya çıkan bir hastalıktır [3]. Obezitenin etiolojisinde ve patogeneğinde birden fazla faktör etkilidir. Genetik yatkınlığın yanında azalan fiziksel aktivite düzeyi, sosyal ve kültürel faktörler, diyetle ilgili faktörler ve psikolojik durum obezitenin gelişmesinde rol oynamaktadır [4]. Günümüzde obezite; diabetes mellitus, iskemik kalp hastalığı, safra kesesi hastalığı, uyku apne sendromu ve belli kanser türlerinin riskinde artışla toplum sağlığını tehdit eden, yaşam kalitesini ve süresini azaltan global bir hastalık olarak karşımıza çıkmaktadır [5].

Obezitenin 1948 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından fark edilip “Uluslararası Hastalık Sınıflandırılması’nda (ICD)” yer alması önerilmiş; fakat bu görüş 1980 yılında kabul edilmiştir. Dünyadaki obezite prevalansı 1980’den 2008’e neredeyse iki katına çıkmış ve 2008’de yaklaşık 200 milyon erkek ve 300 milyon kadında obezite saptanmıştır. Ulusal Sağlık ve Beslenme Değerlendirme Çalışması (NHANES) sonuçlarına göre 1976-1980 yılları arasında 20-74 yaş arası yetişkinlerde obezite prevalansı %15 iken 2000 yılında %30, 2003-2004 yılları arasında %32.9 olarak saptanmış ve beden kitle indeksleri 25 kg/m² ve üzerinde olanların sıklığı ise %55 olarak bildirilmiştir [6]. Son çalışmalarda Türkiye’de obezitenin kaba hızı %35.9 standardize hızı %31.2 bulunmuştur (erkek % 27.3; kadın %44.2).Kadınlarda obezite prevalansı %44, erkeklerde ise %27 olarak saptanmış ve son 12 yılda prevalansın kadınlarda %34, erkeklerde ise %107 arttığı bulunmuştur [9].

Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre her yıl dünya çapında üç milyona yakın insan, fazla kilolu ya da şişman olması nedeniyle yaşamını yitirmektedir. 2015 yılında dünyada 700 milyon obez ve 2.3 milyar fazla kilolu birey olması beklenmektedir. DSÖ verilerine göre Avrupa Bölgesi, Doğu Akdeniz Bölgesi ve Amerika Kıtası’nda kadınların %50’sinden fazlası aşırı kiloludur. Avrupa’da obezite tedavisi tüm sağlık harcamalarının %6’sını oluştururken, obezite ilişkili ek sistemik hastalıkların tedavisi sağlık harcamaların % 12’sini kapsamaktadır. Obezite ve ilişkili ek sistemik hastalıkların tedavisi için kullanılan ilaç masraflarına obezite kaynaklı iş gücü kayıpları da eklendiğinde net olarak devlet kurumlarına olan mali zarar hesaplanabilir.



OBEZİTE TEDAVİSİNDE NANOTEKNOLOJİ

Obezitenin tedavisinde genellikle kalori kısıtlaması ve fiziksel aktivitenin artırılması amaçlanır. Tedavinin ilaçla desteklemesi gerektiği durumlarda ise yağ metabolizmasında bulunan enzimlerin ya da biyomoleküllerin inhibisyonu söz konusudur. Özellikle yağ metabolizmasında bağırsaklardan trigliseritlerin emilimini azaltmak için enzim inhibitörleri kullanılır.

Orlistat mide lümeninde ve ince bağırsaklarda lipaz inhibitörü olarak görev yaparak trigliseritlerin, monogliseritlere ve yağ asitlerine parçalanmasını engelleyen bir molekül olup, yağ moleküllerinin emilimini engellediği için kilo kaybının sağlanmasına yardımcı olur [1] [2]. Orlistat, düşük erime noktası ve kimyasal stabiliteye sahip, mumsu yapılı ve düşük biyoyararlılığa sahip bir moleküldür. Orlistat tedavisinde orlistatın düşük terapötik aktivitesinden kaynaklanan yüksek doz etken madde alımına bağlı istenmeyen yan etkileri bulunur. Orlistat, pankreatik lipaz haricinde lipoprotein ve hormon-duyarlı lipaz gibi diğer lipazları da inhibe eder [3].

Dolenc ve ark., orlistat çözünürlüğünü ve lipaz inhibisyonunu arttırmak için küçük boyutta fakat geniş yüzey alanına sahip olan ve aynı zamanda orlistatın mumsu yapısını da kapatabilen nanosuspensiyon sistemleri içerisine molekülü hapsederek ticari olarak piyasada bulunan formuna göre daha etkin tedavi elde etmeyi amaçladılar. Bu çalışma sonunda düşük erime noktasına sahip olan ve az miktarda çözünen orlistat nanosuspensiyon sistemi içerisinde verildiğinde in vitro deneylerde hem etken maddenin ham haline hem de ticari formulasyona göre daha etkin disosiyasyon hızı [çözünüm hızı] ve daha yüksek lipaz inhibisyonu gösterdi [4]. Sangwai ve ark., yaptıkları diğer bir çalışmada ise anti-obezite ilacı olarak kullanılan orlistatın oral alımında suda az çözünmesine bağlı olarak ortaya çıkan kısıtlamaları yüksek basınçlı bir homozenizasyon sistemi içerisinde capryol PGMC yapısını yağ fazı ve cremophor RH40 molekülünü ise emülsifiye edici ajan olarak kullanıp çok-birimli pelet sistemi (MUPS) içerisine transforme etmişlerdir. Bu formülasyon hem saf orlistat hem de ticari ürün formu (Xenical Kapsül 120 mg, Hoffman-La Roche, Basle, Switzerland) ile karşılaştırıldığında yeni formülasyonun çözünmesi in vitroda dikkate değer bir artış göstermiştir. Ayrıca in vitro sıgı ve domuz pankreatik lipaz inhibisyon çalışmalarında da geliştirilen MUPS sisteminin saf orlistata göre 13.57 kat, ticari ürüne göre ise 2.41 kat daha etkin lipaz inhibisyonu gösterdiği bulunmuştur [5].

Obezite tedavisinde kullanılan ve düşük çözünürlük nedeniyle biyoyararlanımı düşük olan diğer bir anti-obezite ilacı konjuge lineolik asit (CLA) nanoemülsiyon formunda (N-CLA) normal CLA molekülüne göre 3T3-L1 adiposit hücre hattında daha yüksek lipolitik etkiye sahip olduğu ve trigliseritlerden gliserol salınımının arttığı gözlenmiştir. Hayvan modellerinde ise yüksek yağ içeren diyet ile beslendiğinde N-CLA trigliseritlerin, toplam kolesterolün ve LDL'nin serumda, toplam trigliserit hacminin ise karaciğer dokusunda anlamlı bir şekilde arttığını göstermiştir [6].

Leptin hipotalamusa etki ederek tokluk duygusunun oluşmasını sağlayan peptid yapılı bir hormondur. Obezite tedavisinde leptin molekülünün dışarıdan verilerek tokluk duygusunun yapay olarak oluşturulmasına çalışılmıştır [7]; fakat leptinin kan beyin bariyerinden transportunun gerçekleştirilemesi tedavinin etkin bir şekilde gerçekleşmesini engellemiştir. Kan-beyin bariyerinde periferik leptin direncinin aşılarak obezite tedavisinin sağlanması için leptin analogları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Yi ve ark. fare modelinde leptin molekülüne puluronik P85 “poli[etilen oksit]-b-poli[propilen oksit]-b-poli[etilen oksit]” ekleyerek biyolojik aktivitesi olan ve periferik farmakokinetik aktivitesi artmış konjuge leptin molekülü ile kan beyin bariyerindeki konjuge leptin molekülünün leptin transport sisteminden bağımsız olarak geçmesini sağlamıştır [8].

NANOĞIDALAR

Obezite tedavisinde diğer bir önemli strateji nano-gıdaların üretilmesidir. Nano-gıdalar ile elde edilmek istenenler;

1. daha az kalorili fakat daha lezzetli olan gıdaların üretilmesinde ve işlenmesi [9-11],
2. fonksiyonel gıda üretimi [12]
3. etkin besin takviyesi üretimi[13]
4. yiyeceklerdeki yağ ve şekerin nano yapılarda modifiye edilerek miktarının azaltılması[14]
5. yiyeceklerin raf ömrünün arttırılmasıdır.

Günümüzde nanoteknoloji ile üretilmiş en az 105 gıda veya gıda ilişkili ürünün varlığı bilinmekle beraber, nanoteknolojik ürün içeren gıdaların bir kısmı ise “nano” etiketi olmadan da pazara sunulmaktadır [15, 16].



Obez bireylerin diyet listeleri hazırlanırken orta zincirli yağ asitleri (MCFA) kolay enerji kaynağı ajan olarak kullanılmaktadır. Orta zincirli yağ asitlerinin moleküler özellikleri değişmeden dezavantajlarını ortadan kaldırarak adipoz dokulardaki yağ birikimini baskılamak için nanolipozomal sistemlerle birleştirilmiştir [17, 18]. Nanoteknolojik uygulamalarda MCFA moleküllerinin farklı yöntemler ile nanolipozomal yapı içerisine enkapsüle edilebilir. Örneğin nanolipozomal yapıyı ince tabaka dağılım ve sonrasında dinamik yüksek basınç mikro-akışkanlaştırma (DHPM) ile üretilebilir, yada bu yöntemle donma-çözülme işlem aşamasında eklenebilir. [17, 18]. Nanolipozom teknolojisi ile fare deneylerinde hem MCFA'nın kötü lezzeti ortadan kalkmış hem de vücut yağ ve total kolesterol seviyesinin önemli ölçüde azalmış olduğu gösterilmiştir [18]. Yang ve ark., çiftli emulsiyon metodu ile hem hidrofilik vitamin C (vit C) ve hidrofolik olan orta zincirli yağ asitlerini (MCFA) içeren nanolipozomları üretmiştir [19]. Nanoenkapsülasyon metadonun yanı sıra miseller yapı oluşumu da yağ asitlerinin stabilite ve lezzet özelliklerinin artırılmasını sağlamıştır [20, 21]. Pazarda Tip Top UP® Omega-3 DHA, omega-3 DHA açısından zengin ton balığı yağı içeren nanokapsülleri satmaktadır. RBC Life Sciences®, Inc. tarafından üretilen "Nanocuticals™ Slim Shake Chocolate" serbest radikalleri daha etkin temizleyen, hidrasyonu arttıran, vücut pH'ını düzenleyen, spor sırasında oluşan laktik asit miktarını düşüren, yiyecek ve besin takviyelerinin yüzey gerilimini azaltan nanoparçacıkları içermektedir [22]. Genceutica Naturals tarafından üretilen bir başka ürün β -Siklodekstrin Matris yapısı içerisinde bulunan CoQ10 molekülünü ısıya ve ışığa karşı hem korunmasını hem de molekülün emiliminin artmasını sağlamıştır [23]. İmmün sistemin güçlü tutulması ve oksidatif stres ile mücadelede metabolizma hızının yüksek olması açısından önemlidir. Revive Health, LLC tarafından immün sistemi destekleyici ürünü olarak piyasada bulunan ürün viral ve bakteriyel saldırılara karşı hücresel gücü ve yeteneği bağışıklık fonksiyonunu ve hücresel hidrasyon destekleyerek gerçekleştirmektedir [24].

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Obezite beraberinde getirdiği ek sistemik hastalıklar sonucu devlet kurumlarına iş gücü kayıpları ve ilaç maliyetleri ile ciddi ekonomik yük getiren ve hızla görülme sıklığı artan bir hastalıktır. Obezitenin tedavi edilmesi ve engellenmesinde devlet desteğinin yanı sıra zayıflamak isteyen bireylerin obezite tedavisinde kullanılan ilaçlara yönelmesi de mevcut pazar payını arttırmaktadır.

Obezite ve diyabet tedavisinde kalorisi azaltılmış gıdaların üretilmesi için gıdalardaki yağ ve şeker içerikleri düşürülmeye çalışılmaktadır; fakat bu durum gıdaların tadını değiştirdiği için tüketici tarafından daha az doyum ve lezzet hazzına neden olmaktadır. Nanoteknoloji gıdalarda yağ ve şeker içeriklerinin enkapsülasyon metodları ile miktar olarak azaltılmasını sağlar iken gıdanın tadının kalması sağlar. Bu amaçla üretilen nanogıdalara örnek olarak dondurma ve çikolatalar verilebilir. Nanogıda üretiminde kullanılan bu yöntem günümüzde gıda takviyeleri için de kullanılmaktadır. Obezite ile mücadelede gıdaların lezzetini artırırken kalorisini düşürmek akılcı bir stratejidir.

Nanoteknoloji ilaç etken maddelerin düşük suda çözünürlük, fizyolojik koşullardaki stabilite ve düşük biyoyararlanım gibi problemlerin çözülmesinde ve ilaçların etkin hedeflenmesinde umut vaat etmektedir. Obezite tedavisinde başta orlistat olmak üzere birçok molekülün ticari olarak piyasada bulunan formları, hem istenmeyen yan etkilerinin azaltılması hem de terapötik aktivitesinin artırılması için nano boyuttaki yapılara dönüştürülmeye çalışılmaktadır.

Nanoteknoloji temelli gıda ve ilaç geliştirme çabaları devam etmesine rağmen, toplum tarafından kabul edilirliği diğer bir tartışma konusu olacaktır. Işınlanmış gıdalara ve genetiği değiştirilmiş organizmalara karşı toplum tarafından ortaya konan direnç nanoteknolojinin gıda uygulamalarında da ortaya çıkacaktır. Nanoteknolojinin gıda ve ilaç sanayindeki yerini in-vivo ve in-vitro toksisite çalışmalarından çıkan sonuçlar belirleyecektir. Bu çalışmalar sonucunda nanoteknolojik ürünler potansiyel risklerinden dolayı yasa düzenleyiciler tarafından tamamen yasaklanabilir, ya da tam tersi nanoteknolojik ürünlerin etkin ve güvenilir sonuçlar vermesi, toplum tarafından ortaya çıkan direncin kırılmasını sağlayabilir.

KAYNAKLAR

1. Heck A.M., Yanovski J.A., Calis K.A. "Orlistat, a new lipase inhibitor for the management of obesity", *Pharmacotherapy*, vol. 20[3], 2000, pp. 270-279.
2. Joo J.K., Lee K.S. "Pharmacotherapy for obesity", *J Menopausal Med*, vol. 20[3], 2014, pp. 90-96.
3. Moon J.M., Lee H.A. "Pharmaceutical formulation with high stability and dissolution and manufacturing process", WO 2007/021073. Boram Pharm. Co., Ltd.
4. Dolenc A., Govedarcica B., Dreu R., Kocbek P., Srcic S., Kristl J. "Nanosized particles of orlistat with enhanced in vitro dissolution rate and lipase inhibition", *Int J Pharm*, vol.396[1-2], 2010, pp.149-155.
5. Sangwai M., Sardar S., Vavia P. "Nanoemulsified orlistat-embedded multi-unit pellet system [MUPS] with improved dissolution and pancreatic lipase inhibition", *Pharm Dev Technol*, vol.19[1], 2014, pp. 31-41.



6. Kim D., Park J.H., Kweon D.J., Han G.D. “Bioavailability of nanoemulsified conjugated linoleic acid for an antiobesity effect. *Int J Nanomedicine*, vol.8, 2013, pp.451-459.
7. Bell-Anderson K.S., Bryson J.M. “*Leptin as a potential treatment for obesity: progress to date*”, *Treat Endocrinol*, vol.3[1], 2004, pp.11-18.
8. Yi X., Yuan D., Farr S.A., Banks W.A., Poon C.D., Kabanov A.V. “*Pluronic modified leptin with increased systemic circulation, brain uptake and efficacy for treatment of obesity*”, *J Control Release*, vol.191, 2014, pp.34-46.
9. Ramachandraiah K., Han S.G., Chin K.B. “*Nanotechnology in meat processing and packaging: potential applications - a review*”, *Asian-Australas J Anim Sci*, vol. 28[2], 2015, pp. 290-302.
10. Kalpana Sastry R., Anshul S., Rao N.H. “*Nanotechnology in food processing sector-An assessment of emerging trends*”, *J Food Sci Technol*, vol.50[5]. 2013, pp.831-841.
11. Chen X.X., Cheng B., Yang Y.X., Cao A., Liu J.H., Du L.J., Liu Y., Zhao Y., Wang H. “*Characterization and preliminary toxicity assay of nano-titanium dioxide additive in sugar-coated chewing gum*”, *Small*, 2013, vol. 9[9-10], 2013, pp.1765-1774.
12. Pérez-Esteve E., Bernardos A., Martínez-Mañez R., Barat J.M. “*Nanotechnology in the development of novel functional foods or their package. An overview based in patent analysis*”, *Recent Pat Food Nutr Agric*, vol. 5[1], 2013, pp. 35-43.
13. Kim D., Lee G.D., Aum S.H., Kim H.J. “*Preparation of propolis nanofood and application to human cancer*”, *Biol Pharm Bull*, vol. 31[9], 2008, pp.1704-1710.
14. Kampers F.W. What nanotechnology can do for your average donut, <http://2020science.org/2009/03/30/what-nanotechnology-can-do-for-your-average-donut/>,
15. Woodrow Wilson Institute's Project of Emerging Nanotechnologies: Analysis of Consumer Products, <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis draft/>
16. Chaudhry Q., Castle L., Watkins R., “*Nanotechnologies in Food*”, RSC Publishing, Cambridge, 2010.
17. Liu W., Liu W., Liu C., Liu J., Zheng H., Yang S., Su J. “*Preparation and evaluation of easy energy supply property of medium-chain fatty acids liposomes*”, *J Microencapsul.*, vol. 28[8]. 2011, pp. 783-790.
18. Liu W.L., Liu W., Liu C.M., Yang S.B., Liu J.H., Zheng H.J., Su K.M. “*Medium-chain fatty acid nanoliposomes suppress body fat accumulation in mice*”, *Br J Nutr*, vol.160[9], 2011, pp. 1330-1336.
19. Yang S., Liu C., Liu W., Yu H., Zheng H., Zhou W., Hu Y. Preparation and characterization of nanoliposomes entrapping medium-chain fatty acids and vitamin C by lyophilization”, *Int J Mol Sci*, vol.14[10], 2013, pp. 19763-19773.
20. Zimet P., Livney Y.D. “*Beta-lactoglobulin and its nanocomplexes with pectin as vehicles for ω -3 polyunsaturated fatty acids*”, *Food Hydrocolloids*, vol.3[4], 2009, pp.1120-1126.
21. Canola Active Oil, [Çevrimiçi] 01 01 2007. [Alıntı Tarihi: 27 01 2015.] <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/canola-active-oil/>.
22. Nanoceuticals™ Slim Shake Chocolate, [Çevrimiçi] [Alıntı Tarihi: 27 01 2015.] <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/nanoceuticalstm-slim-shake-chocolate/>.
23. 24Hr Microactive® CoQ10, [Çevrimiçi] 05 03 2013. [Alıntı Tarihi: 27 01 2015.] <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/24hr-microactive-r-coq10/>.
24. Revive Health Immune Supplement. [Çevrimiçi] 05 06 2009. [Alıntı Tarihi: 27 01 2015.] <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/revive-health-immune-supplement/>.



Nanoteknoloji ve Dermatoloji: Alerjik Kontakt Dermatit Tedavisinde Sorun mu yoksa çözüm mü?

Meliha Merve Hız¹, Zerrin Öğretmen²

¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Çanakkale, 17100 mervemeliha@comu.edu.tr

² Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Dermatoloji ABD, Çanakkale, 17100 zogretmen@gmail.com

Özet

Alerjik kontakt dermatit, deride kızarıklık, sulantı, kabuklanma ile seyreden: toz, bitkiler, kimyasallar, parfüm, böcek ilaçları başta olmak üzere pek çok çevresel alerjen ile tetiklenebilen bir deri hastalığıdır.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi Dermatoloji Polikliniğine alerjik kontakt dermatit şikâyeti ile 222 hasta başvurdu. Bu hastaların alerji nedenleri Kontakt Dermatit Yama Testine (True Test) göre değerlendirilerek en sık ortaya çıkan alerjenlere karşı literatürde nanoteknoloji ile geliştiren çözüm önerileri değerlendirilecektir.

Alerjik kontakt dermatit tedavisinde tedavinin aslını sebep olan alerjiden korunma teşkil eder. Korunma ile hem hastalığın ortaya çıkması engellenir, hem de ilaç tasarrufu sağlanır. Bu amaçla, günümüzde, nanoparçacıklar kullanılarak yeni ve etkin tedavi prosedürleri geliştirilmektedir. Özellikle topikal ilaçların farmakokinetik parametrelerinin geliştirilmesinde, aktif ilaç moleküllerinin derinin alt katmanlarına daha hızlı ve etkili hedeflenmesinde nanoparçacıklar kullanılmaktadır. Buna karşın nanopartiküllere (NP) maruz kalma, potansiyel olarak da alerjik kontak dermatiti tek başına tetikleyebilir. Örneğin medikal uygulamalarda kullanılan silika nanopartiküller (SiO₂-NP) pro-enflamatuar bir adjuvan özelliği ile hareket edebilir.

Bu çalışmanın amacı alerjik kontakt dermatit hastalarının en sık problem yaşadığı alerjenlerin belirlenerek, literatürde nanoteknoloji temelli olarak geliştirilen çözüm önerilerinin ortaya konulması ve nanoparçacıkların dermatolojik bir alerjen davranışı gösterdiği durumlarda ortaya çıkan çözüm önerilerinin sunulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Alerjik kontakt dermatit, nano-lipidal taşıyıcı sistem,

GİRİŞ

Alerjik kontakt dermatit (AKD), deriye temas eden kimyasal ya da fiziksel uyaranlara karşı gelişen akut veya kronik inflamatuvar bir reaksiyondur. AKD dışarıdan temas edilen ajanın alerjen olmasına bağlı gelişen gecikmiş tip (Tip IV) reaksiyondur. [1, 2]. Alerjik kontakt dermatit tedavisinde güncel yaklaşım bağışıklık sistemini baskılayan ilaçların kullanımı yönündedir. Yeni tedavi protokollerinin oluşturulması için ise antijene özgü immun toleransın sağlanması için protein, peptid antijenleri, tolerejenik immundüzenleyici moleküller, rapamisin gibi ilaç aktif molekülleri içeren biyobozunur, sentetik nanoparçacıkların kullanımı amaçlanmaktadır [3].

Biyobozunur nanomalzemelerin geliştirilmiş ilaç farmakokinetikleri, istenmeyen ilaç yan etkilerinin azaltılması, biyoyumluluk, uzun süreli dolaşımda kalma ve biyolojik sistemlerde güvenli bir şekilde yıkılabilir olması biyomedikal uygulamalarda avantaj sağlar [4, 5]. Nanomateryaller ise ilaç ve gen hedefleme sistemleri, aşılama, dokuya özgü tedavi, ilaçların farmastötik özelliklerinin geliştirilmesi için farmastötik sanayide ve etkin tanı ve tedavinin gerçekleştirilmesine yönelik medikal uygulamalarda kullanılmaktadır [6]. Nanomateryallerin yüzey hacim oranlarının yüksek olması ve hedeflenebilir olması farmastötik moleküllerin taşınmasında büyük avantaj sağlar.

DERMATOLOJİDE NANOTEKNOLOJİ

Mikro ve nano taşıyıcı sistemler ile cilt dokusuna ilaç etken maddesinin dağılımı hem dermatolojik hastalıkların etkin tedavisi için hem de kozmetik amaçlı uygulamalarda daha etkin ve başarılı etken madde uygulaması açısından önemlidir. Nanoparçacıkların pilosebace porlarından ve ter bezlerinden hatta 40 nm altı parçacıkların ise perifoliküler dermis içinden penetrasyonu mümkündür [7].

Metalik ve magnetik nanoparçacıklar manyetik rezonans görüntüleme, yanmalar ve açık yaralanmalarda derideki bakteri enfeksiyonlarının engellenmesi, kanser tanı ve tedavisi, ilaç ve gen hedeflenmesi gibi farklı medikal amaçlarla kullanılmaktadır [8], buna karşın metalik nanoparçacıklar deride hassasiyete neden olarak alerjik kontakt dermatit oluşumuna neden olabilir. Kobalt ve palladyum kaplı dendrimere maruz kalan deri dokusunda da alerjik kontakt dermatit oluşabilir [9]. Kobalt nanoparçacıkları (CoNPs) genotoksiteden dolayı Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından primer DNA hasarı oluşturması nedeniyle insanlarda karsinojenik madde olarak kabul edilmektedir. Nanoboyuttaki Co penetrasyonu alerjik kontakt dermatit riski oluşturabileceği gibi hücreler üzerinde direkt toksik etki de oluşturabilir [7].

Nanoparçacık boyutundaki yapıların artan yüzey alanına bağlı olarak tek bir atomun yada molekülün özelliğinden farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [8]. Bu nedenle aslında alerjen olan metal, nano boyutta tedavide kullanılabilir. Örneğin, alerji tanısı için metal nanoball'lar metal alerjisi yama testinde kullanılmak üzere geliştirilmeye çalışılmaktadır. Sugiyama ve ark., nikel alerjisine yönelik geliştirdikleri patch teste, geleneksel testlerden farklı olarak yüksek doz metal konsantrasyonu ve yüksek asidik pH yerine zaman içinde ve düşük konsantrasyonlarda nikel salınımı yapan nanoküreler geliştirilmiştir. Bu test Nikel için örnek olmakla beraber diğer metaller için de modifiye edilebilir [10].

Nano boyutta taşıyıcı sistemler ile dermal tabakadan ilaç hedeflenmesi üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Lee ve ark., hidrokortizon yüklü rozin nanoparçacıklarının aktif ilaç hedeflenmesinde kullanılabileceğini göstermiştir [11]. Rosin moleküllerinin nanoparçacık yapısına katılması ve ilaç hedefleme sistemleri üzerinde in vitro ve in vivo sistemler üzerindeki etkisi henüz fazla çalışılmamıştır. Alerjik kontakt dermatit tedavisinde, alerjene spesifik olmaksızın anti-inflamatuvar sistem üzerinden topikal uygulanan gümüş içerikli kremlerle tedavi üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır [12-14].

Dermatoloji çalışmalarında stratum corneum yapısında bulunan lipid tabakası ile lipozom, katı lipid nanopartikülleri (SLN) ve nanoyapılı lipit taşıyıcıları (NLC) arasında lipid değişimi temelli moleküler bir mekanizma kullanılmaktadır [15-17]. Nanoteknolojinin kozmetik alanda kullanımı; cilt yaşlanması ile mücadelede büyük bir ticari öneme sahiptir. Koenzim Q10(CoQ10) tüm hücre zarlarında ve yağları taşıyan proteinlerin yapısında bulunan antioksidan bir molekül olup, hücre hasarı, erken cilt yaşlanması ve cilt kanserlerine neden olan Reaktif oksijen moleküllerini (ROS) antioksidan savunma sistemi ile yok ederek oksidatif strese karşı koruyucu rol oynar.. Koenzim Q10 endojen bir molekül olmasına rağmen zamanla vücut ihtiyacı olan CoQ10 sentezini yeterli gerçekleştiremez, bu nedenle kozmetik sanayinde cilt yaşlanmasının engellenmesinde koenzim Q10 ihtiva eden formülasyonların geliştirilmesi, etkin bir şekilde hücrelere yönlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [18-19]. Birçok çalışmada CoQ10 molekülünün dermal taşınmasında nanoemülsiyonlara göre nano yapılandırılmış lipid taşıyıcıların (NLC) derideki penetrasyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Schwarz ve ark., yaptıkları çalışmada ultra küçük nano yapılandırılmış lipid taşıyıcıların (80 nm ve altındaki partikül büyüklüğünde) deri nüfuzu ve penetrasyon özelliklerinin arttığını göstermiştir [20]. Lohan ve ark.tarafından %5 CoQ10 ile yükledikleri ultra-küçük lipid nanopartikülleriyle (usNLC) insan keratinosit hücre hattı (HaCaT)nüzerinde yaptıkları araştırmada kuvvetli bir şekilde radikal molekül oluşumunu inhibe ettiği bulunmuştur [21].

Titanyum dioksit (TiO₂) ve Çinko oksit (ZnO) içeren nanoparçacıkların; kimyasal ajanlar gibi UV maruziyeti ile yapılarında bir farklılaşma olmaz. Bu nedenle UV-A ve UV-B rasyasyonundan korunmak için TiO₂-NP ve ZnO-NP içeren güneş kremleri kozmetik endüstrisinde ticari olarak üretilmektedir [8]. Bununla birlikte kültüre edilmiş keratinosit hücrelerinde yapılan bir çalışma sonucunda, platinyum nanoparçacıkların (Pt-NP) ROS üretimini indüklemesi ve apoptozu sağlamasıyla UV-ışık ile indüklenebilen deri hasar tamirinde topikal bir ilaç etken maddesi olabileceği gösterilmiştir [22].

MATERYAL ve METOD

Bu çalışma için Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Tıp Fakültesi Hastanesi Dermatoloji polikliniğine alerji şikâyeti ile başvuran hastalardan, test yapılması gerekli görülen 50 adet hasta dâhil edilmiştir. Polikliniğe 1 ay içerisinde başvuran hastaların %18.5'i [n=222] alerjik kontakt dermatit tanısı almıştır. Alerjik kontakt dermatit şikâyeti ile başvuran hastaların %58'i kadındır. Olguların yaş ortalaması 37.36±16.67 min/max: 7/74] bulunmuştur. Polikliniğe başvuran hastalara alerjiye neden olan maddenin tesbit edilebilmesi için 29 adet Avrupa standart serisini içeren ,deri yama testi [[T.R.U.E. test: "Thin layer rapid use epicutaneous test"] uygulandı. Yama testine karşı oluşan cevap dermatolog tarafından (negatif) veya (+,++,+++,++++.) olarak değerlendirilmiştir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

En sık pozitif reaksiyon saptanan 3 alerjen sırasıyla nikel sülfat (%26), potasyum dikromat (%16) ve kolofoni (%10) idi. Ada ve ark. tarafından 775 hastanın dosyalarının retrospektif olarak incelendiği çalışmada en sık alerjik reaksiyona neden olan 3 ajan sırasıyla nikel sülfat (%17,3), kobalt klorid (%7,2), potasyum dikromat (%) olarak belirlenmiştir [23]. Uçar ve ark. yaptıkları



başka bir çalışmada, nikelsülfat, potasyum dikromat ve kobalt kloridin en sık gözlenen 3 alerjen olduğunu; hatta olguların %4'ünün(n=16) üç alerjene birden pozitif reaksiyon verdiğini gözlemlemişlerdir [24]. Çalışma sonuçlarımız bölgesel farklılıklara rağmen Türkiye'nin çeşitli il merkezlerinde yapılan çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.

Nikel alerjik kontakt dermatite en sık neden olan metal olup, sıklıkla metal takılarda ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Çanakkale'de patch testi yapılan hastalar içerisinde de nikel hassasiyeti birinci sırada görülür. Nikel hassasiyetine bağlı oluşan alerjik kontakt dermatit tedavisinde reaksiyona neden olan nikel metalinin deriden uzaklaştırılması gerekmektedir. Domuz derisi (in vitro) ve fare derisi (in vivo) üzerinde yapılan çalışmada, gliserine CaCO_3 ve CaPO_4 emülsifiye edilmiş nanoparçacıkların katyon değişimi ile nikel atomlarını nanoparçacıklara hapsederek etkili ve güvenli bir şekilde alerjik reaksiyonlardan tedavi amaçlı kullanılabilineceği gösterilmiştir [25].

Çalışmamızda Çanakkale'de alerjik kontakt dermatite neden olan ikinci alerjen potasyum dikromat olarak belirlenmiştir. Potasyum dikromat yer kabuğunun yapısında bulunmasından dolayı doğada su ve toprakta; ayrıca krom, paslanmaz çelik, çimento ve deri sanayinde yaygın olarak bulunur. Çalışmamızda Çanakkale ilinde alerjik kontakt dermatite 3. sırada en fazla kolofan(reçine)'in neden olduğu bulunmuştur. Kolofan çam, ardıç, köknar gibi iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen ve kişisel bakım ve güzellik ürünleri, yapıştırıcılar ve dolgu macunları, yaylı çalgılar ve dansçıların ayakkabılarında sıklıkla kullanılmaktadır. İlaç yüklü kolofan nanoparçacıkları ilaç hedefleme sistemleri olarak geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Nanomateriyaller; fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri bakımından kendilerini oluşturan maddelerden farklılık gösterirler. Bu nedenle, mikro ve nano taşıyıcı sistemlerin toksikolojik özellikleri de dikkatle incelenmelidir. İnorganik NP'in; farmasötik ve biyomedikal alandaki kullanımları hızlı bir şekilde artmaktadır; fakat nano yapıların deri bariyerlerindeki hareketleri, toksikolojik ve karsinogenik özellikleri pek çok çalışma yapılmasına rağmen tam anlamıyla kesin bir kararla sonuçlandırılmamıştır. İdeal transdermal veya topikal ilaç taşınım sistemlerinin oluşturulabilmesi için hem deney tasarımların altın standartlarının oluşturulması; hem de nanoboyuttaki sistemlerin özellikleri kapsamlı bir şekilde belirlenmelidir. Her ne kadar nanoteknoloji alerjik reaksiyonların tedavisinde umut vaat eden yeni bir tedavi yaklaşımı olarak görülse de; nanomateriyallerin immun sistem ilişkisinin in-vivo ve in-vitro çalışmalarda ayrıntılı olarak çalışılması gerekmektedir.

Alerjik kontakt dermatitin tanısının koyulmasında yaygın olarak kullanılan patch testlerde ve tedavi amaçlı olarak ise deri yüzeyinde bulunan alerjenlerin uzaklaştırılmasında (barier krem etkisi) geliştirilen nanoparçacıklar medikal olarak önemli bir yere sahiptir. Ayrıca alerjik kontakt dermatit, psoriasis, atopik dermatit gibi hastalıkların tedavisinde modifiye edilen lipid nanoparçacıklar deri yüzeyinden ilaçların hedeflenmesinde ve etkin tedavinin sağlanmasında önemlidir. Yaşlanmanın ve cilt hasarının engellenmesinde de lipozom, katı lipid nanopartikülleri (SLN) ve nanoyapılı lipid taşıyıcılar (NLC) ile cilt dokusunun desteklenmesi yada tamir edici moleküllerin cilt altına hedeflenmesi günümüzde kozmetik sanayinde genişçe kullanılmakta olup üzerinde çalışmalar da devam etmektedir.

En çok alerjik reaksiyon yapan maddeleri belirlenmesi; hatta Avrupa Standart serisinde bulunan 29 maddenin daha da artırılması;alerjik kontakt dermatiti olan olgulara nanoteknolojiden yararlanarak dayanıklı,kullanımı kolay ve ucuz barier krem örtülerin üretilmesi ve önerilmesi hem teşhis hem de tedavide yeni ufuklara yol açacaktır.

KAYNAKLAR

1. Önder M. "Alerjik Kontakt Dermatitler", Turkderm, vol. 43, 2009, pp. 3-9.
2. Oğuz, O. "Kontakt Dermatit, Dishidrotik Ekzema ve Atopik Ekzema", İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri Dergisi, Allerjiler Sempozyumu, 2001, pp. 83-89.
3. Maldonado R.A., LaMothe R.A., Ferrari J.D., Zhang A.H., Rossi R.J., Kolte P.N., Griset A.P., O'Neil C., Altreuter D.H., Browning E., Johnston L., Farokhzad O.C., Langer R., Scott D.W., von Andrian U.H., Kishimoto T.K. "Polymeric synthetic nanoparticles for the induction of antigen-specific immunological tolerance", Proc Natl Acad Sci USA, vol. 112(2), 2015, pp.E156-65
4. Chen W., Meng F., Cheng R., Deng C., Feijen J., Zhong Z. "Advanced drug and gene delivery systems based on functional biodegradable polycarbonates and copolymers", J Control Release, vol. 190, 2014, pp. 398-414.



5. Rancan F., Blume-Peytavi U., Vogt A. "Utilization of biodegradable polymeric materials as delivery agents in dermatology" Clin Cosmet Invest Dermatol, vol. 7, 2014, pp. 23-34.
6. Papakostas D., Rancan F., Sterry W., Blume-Peytavi U., Vogt A. "Nanoparticles in dermatology", Arch Dermatol Res, vol. 303(8), 2011, pp. 533-550.
7. Larese Filon F., Crosera M., Timeus E., Adami G., Bovenzi M., Ponti J., Maina G. "Human skin penetration of cobalt nanoparticles through intact and damaged skin", Toxicol In Vitro, vol.27(1), 2013, pp. 121-127.
8. Labouta H.I., Schneider M. "Interaction of inorganic nanoparticles with the skin barrier: current status and critical review", Nanomedicine, vol.9(1), 2013, pp. 39-54.
9. Toyama T., Matsuda H., Ishida I., Tani M., Kitaba S., Sano S., Katayama I. "A case of toxic epidermal necrolysis-like dermatitis evolving from contact dermatitis of the hands associated with exposure to dendrimers", Contact Dermatitis, vol.59(2), 2008, pp. 122-123.
10. Sugiyama T., Uo M., Wada T., Hongo T., Omagari D., Komiyama K., Sasaki H., Takahashi H., Kusama M., Mori Y. "Novel metal allergy patch test using metal nanoballs", J Nanobiotechnology, vol.12(1), 2014, pp. 51.
11. Lee C.M., Lim S., Kim G.Y., Kim D.W., Rhee J.H., Lee K.Y. "Rosin nanoparticles as a drug delivery carrier for the controlled release of hydrocortisone", Biotechnol Lett, vol.27(19), 2005, pp.1487-1490.
12. Bhol K.C., Alroy J., Schechter P.J. "Anti-inflammatory effect of topical nanocrystalline silver cream on allergic contact dermatitis in a guinea pig model", Clin Exp Dermatol, vol.29(3), 2004, pp.282-287.
13. Bhol K.C., Schechter P.J. "Topical nanocrystalline silver cream suppresses inflammatory cytokines and induces apoptosis of inflammatory cells in a murine model of allergic contact dermatitis", Br J Dermatol, vol.152(6), 2005, pp.1235-1242.
14. Nadworny P.L., Wang J., Tredget E.E., Burrell R.E. "Anti-inflammatory activity of nanocrystalline silver in a porcine contact dermatitis model", Nanomedicine, vol.4(3), 2008, pp.241-251.
15. Schäfer-Korting M., Mehnert W., Korting H.C. "Lipid nanoparticles for improved topical application of drugs for skin diseases", Adv Drug Deliv Rev, vol.59(6), 2007, pp.427-443.
16. Pardeike J., Hommoss A., Müller R.H. "Lipid nanoparticles (SLN, NLC) in cosmetic and pharmaceutical dermal products", Int J Pharm, vol.366(1-2), 2009, pp.170-184.
17. Müller R.H., Radtke M., Wissing S.A. "Solid lipid nanoparticles (SLN) and nanostructured lipid carriers (NLC) in cosmetic and dermatological preparations", Adv Drug Deliv Rev, supp.1, 2002, pp.S131-55.
18. Öztürkcan S., Kayhan T.Ç. "Deri Yaşlanmasına Karşı Medikal Önlemler", Dermatose, vol.1(2), 2010, pp. 77-82.
19. Tursen Ü. "Deri yaşlanmasının topikal ajanlarla önlenmesi", Dermatose, vol.1, 2006, pp.267-283
20. Schwarz J.C., Baisaeng N., Hoppel M., Löw M., Keck C.M., Valenta C. "Ultra-small NLC for improved dermal delivery of coenzyme Q10", Int J Pharm, vol.447(1-2), 2013, pp.213-217.
21. Lohan S.B., Bauersachs S., Ahlberg S., Baisaeng N., Keck C.M., Müller R.H., Witte E., Wolk K., Hackbarth S., Röder B., Lademann J., Meinke M.C. "Ultra-small lipid nanoparticles promote the penetration of coenzyme Q10 in skin cells and counteract oxidative stress", Eur J Pharm Biopharm, vol.1, 2014, doi: 10.1016/j.ejpb.2014.12.008.
22. Yoshihisa Y., Honda A., Zhao Q.L., Makino T., Abe R., Matsui K., Shimizu H., Miyamoto Y., Kondo T., "Shimizu T. Protective effects of platinum nanoparticles against UV-light-induced epidermal inflammation", Exp Dermatol, vol.19(1), 2010, pp. 1000-1006.
23. Ada S., Aşkın Ü., Güleç A.T., Seçkin D. "Alerjik Kontakt Dermatit Tanısıyla Deri Yama Testi Yapılan 775 Hastanın Sonuçları", Turkderm, vol.44(4), 2010, pp.187-192.
24. Uçar S., Özçelik S. Akyol M. "Alerjik kontakt dermatitli olgularda yama testi sonuçlarının değerlendirilmesi", Cumhuriyet Medical Journal, vol.33(3), 2011, pp. 299-306.
25. Vemula P.K., Anderson R.R., Karp J.M. "Nanoparticles reduce nickel allergy by capturing metal ions", Nat Nanotechnol, vol.6(5), 2001, pp. 291-295.



Glukoz Kullanılarak Elde Edilmiş Gümüş Nano Partiküllerinin Aktif Karbon Yüzeyine Tutundurulması

Hamza Şimşir¹, Nurettin Eltuğral¹, Selhan Karagöz²

¹ Karabük Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 78050, Karabük; hamzasimsir@karabuk.edu.tr

¹ Karabük Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 78050, Karabük;
nurettineltugral@karabuk.edu.tr

² Karabük Üniversitesi, Polimer Mühendisliği Bölümü, 78050, Karabük; skaragoz@karabuk.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, aktif karbonun yüzeyine gümüş nano partiküllerinin tutunma karakterine, glukozun etkisi incelenmiştir. Aktif karbon, alman kayınının 800 °C'de ve azot atmosferinde pirolizi ile elde edilmiştir. Kütlece %62 oranında karbon içeren aktif karbon elde edilmiştir. Gümüş nano partikülleri ise, gümüş iyonlarının sulu çözeltisinde glukoz tarafından indirgenmesi ile elde edilmiştir. Gümüş nano partiküllerinin boyutları 10 ile 15 nm arasında değiştiği TEM analizlerinde görülmüştür. Yapılan TEM ve UV analizleri göstermiştir ki; glukozun kullanılması ile gümüş nano partiküllerinin homojen dağılım gösterdiği çözelti elde edilmiştir.

Aktif karbonun yüzeyine gümüş nano partiküllerinin tutunma ve dağılım karakterleri glukoz kullanılarak ve glukoz kullanılmadan incelenmiştir. Glukozun aktif karbon yüzeyinde gümüş nano partiküllerinin homojen dağılımına olumlu yönde etki ettiği SEM analizleri ile tespit edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde, gümüş nano partiküllerinin 200 ile 400 nm boyutlarında aktif karbon yüzeyine tutunduğu görülmüştür. Glukoz kullanılmadığı zaman ise aktif karbon yüzeyindeki gümüş partiküllerin boyutlarının mikrometre mertebesine ulaştığı tespit edilmiştir. Son olarak yapılan yıkama işleminden sonra görülmüştür ki; glukoz kullanıldığında yüzeyde bir miktar gümüş nano partikülleri tutunmaya devam etmektedir. Fakat glukoz kullanılmadığı zaman yüzeyde gümüş partikülleri bulunmamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, gümüş nano partikül, glukoz.

1. GİRİŞ

Bir maddenin mikro boyutlarındaki özelliklerinin nano boyutlarda farklılıklar gösterdiğinin tespit edilmesinden sonra, nano malzemeler hakkındaki çalışmalara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır [1-4]. Bir malzemenin nano boyutlarda elde edilmesi ile yüzey alanında büyük bir artış meydana gelmekte ve bu yüzey alanındaki artış ile malzemeler bir takım yeni özellikler kazanabilmektedirler [4,5].

Son zamanlarda üzerine çalışılan nano malzemelerden bir tanesi de gümüş nano partiküllerdir (AgNPs). Bu maddelerin mikro boyutlardaki özelliklerden farklı olarak bir takım yeni özelliklere sahip olmasından dolayı; ilaç, tekstil, kataliz, nano kompozitler, boya, vb. gibi uygulama alanlarında AgNPs üzerine çalışmalar devam etmektedir [1-5]. AgNPs sentezleyebilmek için; fotokimyasal sentez [6], lazer ergitme [7], ıslak kimyasal sentez [8], vb. gibi farklı metotlar vardır. Bunlardan ıslak kimyasal sentez ile gümüş tuzlarının uygun bir çözeltide iyonlarına ayrışarak (Ag^{+1}) çözülmesinden sonra, bir takım indirgeyici ve tutucu özelliklere sahip ligandların kullanılması ile indirgenmiş (Ag^0) olarak AgNPs elde edilmektedirler. Hem indirgeme hem de



topaklanmayı engelleme özelliklerine sahip tek bir ligand (sodyum sitrat) kullanılabildiği gibi, indirgeme özelliği gösteren bir ligand (askorbik asit) ile topaklanmayı engelleme özelliği gösteren ikinci bir ligand (PVA) daha kullanılarak da AgNPs elde edilebilmektedirler. AgNPs büyüklüğü; kullanılan ligandın türü, metal-ligand oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak değişebilmektedir [8-10].

Aktif karbonlar; glukoz, selüloz, kuruyemiş kabuğu, yosun gibi farklı doğal ürünlerden düşük üretim maliyetleri ile ele edilebilmektedirler. Üretim avantajlarının yanı sıra bu malzemeler endüstriyel olarak da oldukça önemlidir [11, 12]. Aktif karbon, oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptirler ve bu sayede, yüzeylerinde pek çok farklı maddeyi tutabilmektedirler. Bu özellikleri sayesinde aktif karbonlar; su ve hava kirliliğini önlemek için filtre malzemelerinde ve yüzeyinde yüksek miktarda iyon tutabildikleri ve ayrıca kararlı yapıda oldukları için pillerde çok önemli kullanım alanlarına sahiptirler [11-13]. Aktif karbonlar bu özelliklerinin yanı sıra yüzeylerine farklı özelliklere sahip metal veya metal nano partiküllerin tutundurulması ile yeni bir takım özellikler de kazanabilmekte ve kompozit malzemeler olarak da kullanılmaktadırlar. Aktif karbon yüzeyine gümüş nano partiküllerinin tutturulması ile aktif karbon yüzeyine ligand etkileri belirlenmektedir. Ayrıca bu malzeme farklı uygulama alanlarında kullanım potansiyeline sahiptir [13-15].

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Materyaller ve Karakterizasyon

Kullanılan tüm kimyasallar analitik olarak yüksek saflık derecesindedir. Potasyum karbonat (K_2CO_3), hidrojen klorür (HCl), gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve sodyum borhidrit ($NaBH_4$) Simga-Aldric'den temin edilmiştir. Polivinil alkol (PVA M. K. 16000) Across Organics'den temin edilmiştir. Tüm reaksiyonlarda saf su kullanılmıştır. AgNPs geçirmli elektron mikroskobu (RTEM, 200 kV) ve çift ışın yollu UV-Vis absorbans spektroskopisi (Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis) ile karakterize edilmiştir. Yüzeyine AgNPs tutturulmuş aktif karbonun morfolojisi ise taramalı elektron mikroskobu (Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem, 500 V) ile karakterize edilmiştir.

2.2. Aktif Karbon Sentezi

Aktif karbonlar elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak Alman kayını kullanılmıştır. 40 g başlangıç maddesi ile K_2CO_3 (1:1 wt) oranında 250 ml saf su çözeltisinde karıştırılmış 24 saat piroliz edilmiştir. Piroliz 800 °C'de ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Safsızlıkları gidermek için piroliz sonunda elde edilen ürün 5M HCl çözeltisinde 2 saat refluks yapılmıştır. Elde edilen ürün, klorit iyonlarından arındırılması için 3 defa 50 ml 65 °C su ile ve 3 defa da 50 ml oda sıcaklığındaki saf su ile yıkanmıştır. Son olarak elde edilen aktif karbonlar 105 °C etüvde 4 saat kurutulmuş ve kapalı cam kaptaki muhafaza edilmiştir.

2.3. Glukoz Kullanılarak Gümüş Nanopartiküllerin Sentezi

Glukoz kullanılarak AgNPs'nin sentezlenmesinde literatürdeki örnek çalışmalar baz alınarak yapılmıştır [16]. Bu çalışmaya göre, 40 ml 30 mM glukoz sulu çözeltisine, 10 ml 2,5 mM $AgNO_3$ sulu çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti 3 saat boyunca refluks yapılmıştır. Renksiz olan çözelti reaksiyon sonunda sarı renge dönüşmüştür. Sıcaklık kapatılarak çözelti oda sıcaklığına geldiği zaman kapalı cam şişede muhafaza edilmiştir.

2.4. Aktif Karbon Yüzeyine AgNPs'nin Tutunması

Bir balona 0.035 gr aktif karbon tartıldı ve üzerine glukoz kullanılarak elde edilmiş AgNPs çözeltisinde 10 ml damla damla ilave edildi. Elde edilen çözelti düşük karıştırma hızında 24 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen karbon, filtre kağıdı (M&Nagel-125



mm) ile filtre edildi. Oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakılan karbonlar kapalı cam şişede muhafaza edildi. Glukoz kullanılmadan elde edilen Ag çözeltisi için de aynı işlem uygulandı.

2.5. Yüzeyinde AgNPs Tutunan Aktif Karbonların Yıkanması

Yüzeyinde glukoz kullanılarak elde edilmiş AgNPs'i tutunan aktif karbon 20 ml saf su çözeltisinden 24 saat karıştırıldı. Daha sonra karbonlar filtre kağıdı (M&Nagel–125 mm) ile filtre edildi. Oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakılan karbonlar kapalı cam şişede muhafaza edildi. Yüzeyinde glukoz kullanılmadan elde edilmiş AgPs'i bulunan aktif karbon için de aynı işlem uygulandı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

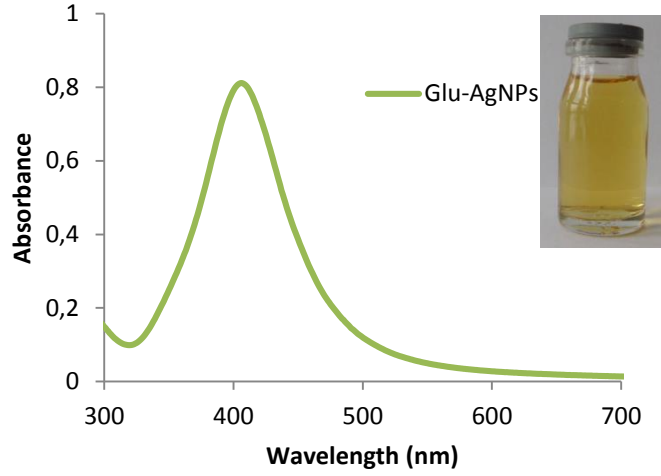
3.1. AgNPs'nin Karakterizasyonu

AgNPs'i, gümüş nitrat çözeltisine ligand olarak glukoz eklenmesi ile ıslak kimyasal metod ile elde edilmiştir. AgNPs çözeltisinin sarı rengi birkaç hafta boyunca sabit kalmış ve herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir, fakat daha sonra kahverengine dönüşmüştür. Absorbans spektrası analizlerine göre, glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs'nin max absorbans değerinin elde edildiği dalga boyu ve TEM analizi neticesinde glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs boyutları Tablo 1.'de gösterilmiştir. AgNPs'nin ortalama boyutlarını tespit edebilmek için TEM görüntüsündeki yaklaşık yüz adet partikülün boyutu ölçülmüş ve ortalaması hesaplanmıştır.

Nanoparticle	AgNO ₃ (mM)	Glucose (mM)	λ max (nm)	Mean Particle size(nm)
Glu-AgNPs	10.0	30	405	13($\pm$ 3)

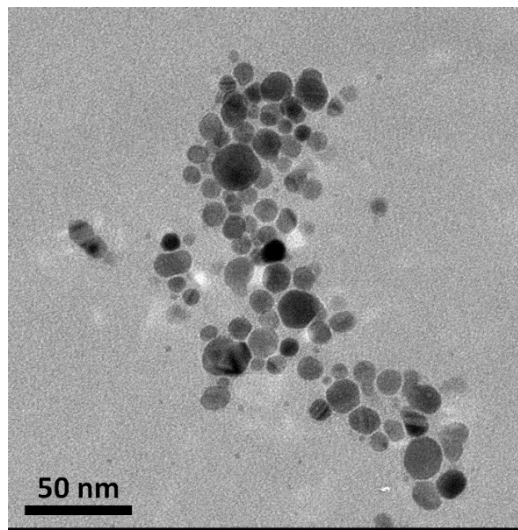
Tablo1. Konsantrasyon değerleri, max dalga boyu, ortalama partikül boyutları

Glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs çözeltisinin görüntüsü, UV-Vis spektrası Figür 1.'de gösterilmiştir.



Figür 1. Glukoz kullanılarak elde edilmiş AgNPs'nin UV-Vis spektrası.

Glukoz kullanılarak elde edilmiş AgNPs çözeltisi koyu sarı renkli iken galaktoz kullanılarak elde edilen çözelti daha açık sarı renkte olduğu görülmüştür. Glukoz kullanıldığında elde edilen UV-Vis absorbansının max olduğu noktadaki dalga boyu 405 nm olarak ölçülmüştür. UV-Vis analizi sonucunda elde edilen absorbans pikinin genişliği de nano partikül çözeltilerinin boyutlarda dağılım karakterlerinin göstermektedir [17-18]. Elde edilen grafik eğrisinin pik yaptığı noktadaki genişlik AgNPs'nin boyutlarının birbirlerine yakın olabileceği tahmin edilmiştir. UV-Vis analizine göre yapılan AgNPs'nin boyut dağılım karakterleri hakkındaki yorumların, ya pılan TEM analizleri ile tamamen örtüştüğü görülmüştür (Figür 2).

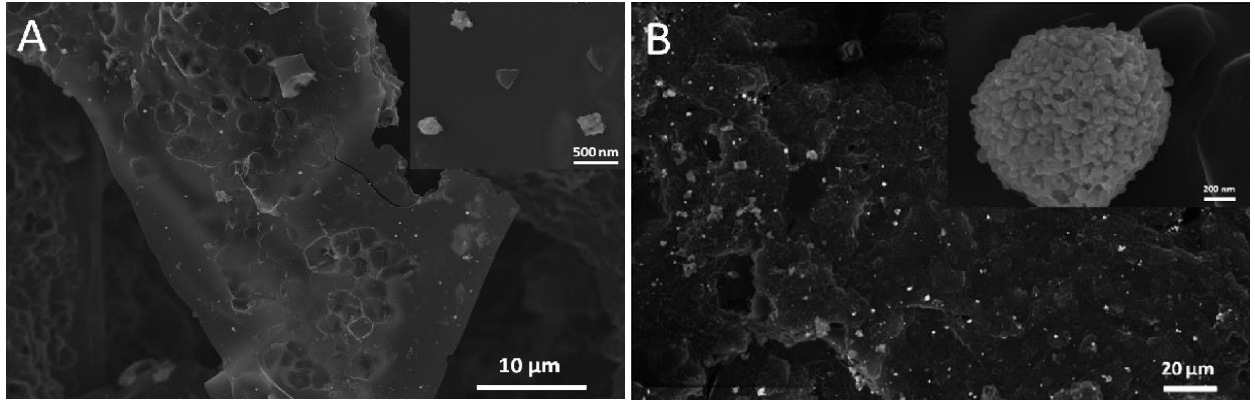


Figür 2. Glukoz kullanılarak elde edilmiş AgNPs TEM görüntüsü.

Yapılan UV-Vis analizlerine göre, glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs boyutlarının genellikle birbirlerine yakın olabileceği tahmin edilmiştir ve yapılan TEM analizleri de bunu doğrulamıştır. Elde edilen AgNPs'nin boyutlarının (± 3) 13 nm civarında olduğu görülmüştür.

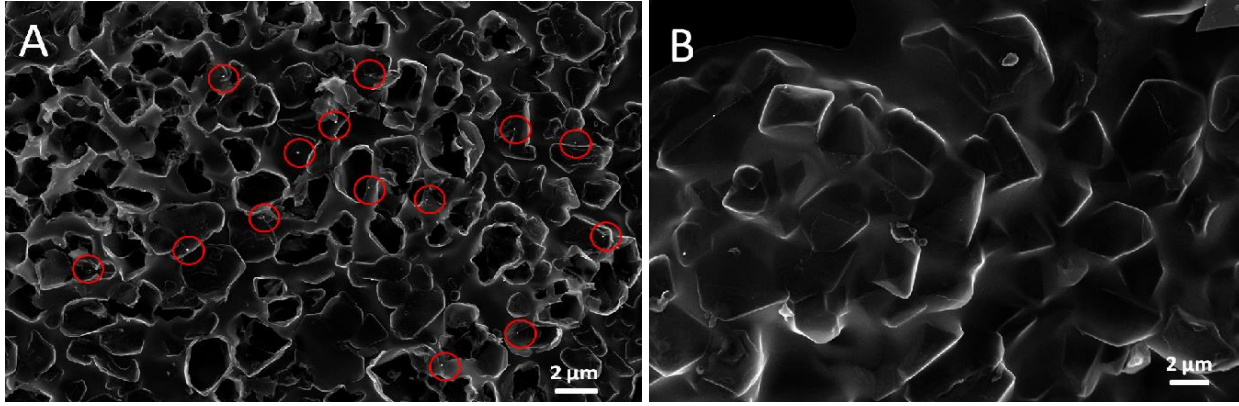
3.2. Aktif Karbon Yüzeyine AgNPs'nin Tutunması

Aktif karbonlar sahip oldukları büyük yüzey alanları sayesinde yüzeyinde metal nano partiküllerinin tutunması için oldukça uygun malzemelerdir. AgNPs'nin aktif karbon yüzeyindeki tutunma karakterlerine glukozun etkileri incelenmiştir (Figür 3).



Figür 3. Yüzeyinde AgNPs'nin tutunduğu aktif karbonun SEM görüntüleri (A) Glu-AgNPs ve (B) Ligandsız AgPs.

Glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs'nin çözelti içerisindeki boyutlarının yaklaşık 13 nm olduğu TEM fotoğraflarında görülmektedir (Figür 2). Fakat AgNPs bir malzeme yüzeyine tutundurulacağı zaman partikül boyutlarında büyüme meydana gelmektedir [19]. Elde edilen SEM fotoğraflarına göre glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs'i aktif karbon yüzeyinde yaklaşık 200 – 400 nm boyutlarında ve homojen olarak dağılım göstermiştir. Partiküller tam olarak düzgün olmasa da küresele yakın bir yapıda bulunmaktadır. Fakat her hangi bir ligand kullanılmadığı zaman AgPs mikro boyutlarda ve bir arada bulunarak aktif karbonunu yüzeyinde tutunmuşlardır. Elde edilen AgPs ise 1 – 10 µm boyutlarında bulunmaktadır. Aktif karbon yüzeyine bağlanmanın kuvvetini anlayabilmek için her iki ligand ile elde edilmiş yüzeyinde AgNPs'i bulanan aktif karbonlar saf ile yıkanmıştır (Figür 4).



Figür 4. Yüzeyinde AgNPs'nin tutunduğu aktif karbonların yıkandıktan sonraki SEM görüntüleri (A) Glu-AgNPs ve (B) Ligandsız AgPs.

Yüzeyinde glukoz kullanılarak elde edilmiş AgNPs bulunan aktif karbonlar yıkandıktan sonra yüzeydeki AgNPs miktarında azalma meydana gelmiştir. Fakat tamamı yüzeyden uzaklaşmamış bir kısma yüzeyde tutunmaya devam etmektedir. Oysa ligand kullanılmadığı zaman yüzeydeki AgPs'nin tamamı yüzeyi terk etmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma neticesinde görülmüştür ki, glukoz kullanılarak AgNPs'i elde edilebilmektedir. Glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs çözeltisinin UV absorbans piki dardır ve bu da partikül boyutlarının birbirlerine yakın olduğunu göstermektedir. AgNPs'nin boyutlarının birbirine yakın olduğu ve yaklaşık $13(\pm 3)$ nm boyutlarında olduğu TEM analizleri ile tespit edilmiştir.

Glukoz kullanılarak elde edilen AgNPs'i aktif karbon yüzeyinde homojen dağılım karakteri göstermekte iken, ligand kullanılmadığı zaman AgPs'nin boyutları büyümekte ve topaklanmaktadır. Glukoz kullanıldığı zaman elde edilen AgNPs'nin boyutları yaklaşık 200 – 400 nm boyutlarında iken, her hangi bir ligand kullanılmadığı zaman ise aktif karbon yüzeyindeki AgPs'nin boyutları yaklaşık 1 – 10 µm boyutlarında olduğu SEM analizleri ile tespit edilmiştir.

Glukoz kullanılarak elde edilmiş yüzeyinde AgNPs'i bulunduran aktif karbona su ile yıkama işlemi uygulandığı zaman bile, yüzeyinde AgNPs'i tutunmaya devam etmektedir. Oysa her hangi bir ligand kullanılmadığı zaman elde edilen yüzeyinde AgPs'i bulunduran aktif karbon su ile yıkandığı zaman yüzeyindeki AgPs'inin tamamını kaybetmektedir.

Referanslar

- [1] Karumuri A.K., Oswal D.P., Hostetler H.A., Mukhopadhyay S.M., “Silver nanoparticles attached to porous carbon substrates: robust materials for chemical-free water disinfection”, *Mater. Lett.*, vol. 109, 2013, pp 83–87.
- [2] Shi Z., Zhou H., Qing X., Dai T., Lu Y., “Facile fabrication and characterization of poly(tetrafluoroethylene)/polypyrrole/nano-silver composite membranes with conducting and antibacterial property”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, 2012, pp. 6359–6365.



- [3] Lewis L.N., “Chemical catalysis by colloids and clusters”, Chem. Rev. Vol. 93, 1993, pp. 2693–2730.
- [4] Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., Ou-Yang Y.S., Chen Y.B., “Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli.”, Appl. Microbiol. Biotechnol., vol. 85, 2010, pp. 1115–1122.
- [5] Thiel J., Pakstis L., Buzby S., Raffi M., Ni C., Pochan D.J., Ismat S., “Antibacterial properties of silver-doped titania”, Small, vol. 3, 2007, pp.799–803.
- [6] Mallick K., Witcomb M.J., Scurrall M.S., “Polymer stabilized silver nanoparticles: a photochemical synthesis route”, J. Mater. Sci., vol. 39, 2004, pp. 4459–4463.
- [7] Lee I., Han S.W., Kim K., “Simultaneous preparation of SERS-active metal colloids and plates by laser ablation”, J Raman. Spectrosc., vol. 32, 2001, pp. 947–952.
- [8] Bönnemann H., Richards R., “Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications”, Eur J Inorg Chem., vol. 10, 2001, pp. 2455–2480.
- [9] Biver T., Eltugral N., Pucci A., Ruggeri G., Schena A., Secco F., Venturini M., “Synthesis, characterization, DNA interaction and potential applications of gold nanoparticles functionalized with Acridine Orange fluorophores”, Dalton Trans., vol. 40, 2011, pp. 4190-4199.
- [10] Hussain I., Kumar S., Hashmi A.A., Khan Z., “Silver nanoparticles: preparation, characterization, and kinetics”, Adv. Mat. Lett., vol. 2, 2011, pp. 188–194.
- [11] Okman I., Karagöz S., Tay T., Erdem M., “Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide”, Appl. Surf. Sci., vol. 293, 2014, pp. 138-142.
- [12] Ioannidou O., Zabaniotou A., “Agricultural residues as precursors for activated carbon production–A review”, Renew. Sustain. Energy Rew., vol. 11, 2007, pp. 1966–2005.
- [13] Ortiz-Ibarra H., Casillas N., Soto V., Barcena-Soto M., Torres-Vitela R., De la Cruz W., Gomez-Salazar S., “Surface characterization of electrodeposited silver on activated carbon for bactericidal purposes”, J. Colloid. Inter. Sci., vol. 314, 2007, pp. 562-571.
- [14] Yan C., Zou L., Short R, “Polyaniline-modified activated carbon electrodes for capacitive deionization”, Desalination, vol. 333, 2014, pp. 101–106.
- [15] Nandhini R., Mini P.A., Avinash B., Nair S.V., Subramanian K.R.V., “Supercapacitor electrodes using nanoscale activated carbon from graphite by ball milling”, Mater. Lett., vol. 87, 2012, pp. 165–168.
- [16] Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S., Nath S., Pal T., “General method of synthesis for metal nanoparticles”, J. Nanopart. Res., vol. 6, 2004, pp. 411-414.
- [17] Shipway A.N., Lahav M., Gabai R., Willner I., “Investigations into the electrostatically-induced aggregation of Au-Nanoparticles”, Langmuir, vol.16, 2000, pp. 8789–8795.
- [18] Rong H., Qian X., Yin J., Zhu Z., “Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents”, J. Mater. Chem., vol. 12, 2002, pp. 3783–3786.
- [19] Wojnicki M., Paclawski K., Socha R.P., Fitzner K.,” Adsorption and reduction of platinumium (IV) chloride complex ions on activated carbon”, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 23, 2013, pp. 1147–1156.



Hibrit ZIF-8 ve Ni-doped MOF-199 Nanokristallerin Sentezi ve Poliimid Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Irmak Aşık¹, Sennur Deniz¹

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210, İstanbul; deniz@yildiz.edu.tr, irmakasik@gmail.com

Özet

Nanoteknoloji, malzeme biliminin en önemli dallarından biridir. Nanomalzemelerin eşsiz fiziksel-kimyasal özelliklerinden dolayı bu alana ilgi giderek artmaktadır. Üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi çeken metal organik kafes yapılar (MOF) ve bunların alt grubu olan zeolitik imidazolat kafes yapılar (ZIF), nanogözenekli olmaları sayesinde yüksek yüzey alanına sahip nanokristallerdir. Reaksiyonlarda katalizör ve manyetik madde olarak kullanılmalarının yanı sıra nanogözenekli yapılarından dolayı özellikle gaz depolama ve ayırma ile kontrollü ilaç salımı alanlarında kullanılabilmektedirler.

Bu çalışmada, metal bileşen olarak Ni doplanmış bakır esaslı MOF-199 (Ni-doped MOF-199) ve hibrit ZIF-8 (HZIF-8) nanopartikülleri solvotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Poliimid (PI)'in diklorometan ile hazırlanan çözeltisine sentezlenen MOF veya ZIF nanopartikülleri ağırlıkça % 10, 20, 30 oranında eklenerek PI/HZIF-8 ve PI/Ni-doped MOF-199 döküm çözeltileri hazırlanmıştır ve çözelti-döküm yöntemi kullanılarak nanokompozitler membran formunda elde edilmiştir. MOF ve ZIF nanokristallerinin karakterizasyonu SEM, FTIR ve XRD analizleri ile yapılmıştır. Hazırlanan PI/HZIF-8 ve PI/Ni-doped MOF-199 nanokompozit membranların kesit yüzey morfolojileri SEM analizleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanopartikül, MOF, ZIF, Poliimid, Polimer nanokompozit membran

GİRİŞ

Metal organik kafes yapılar (MOF) son yıllarda araştırmacıların büyük ilgisini çeken ve birçok alanda kullanımlarını inceledikleri nanomalzemelerdir. MOF yapısında; bir organik ligand, iki veya daha fazla fonksiyonel grup ve metal iyonunu bulunur. Bu nanomalzemelerin gelecek vaad etmesindeki en büyük sebepler; yüksek gözenek hacmine, geniş yüzey alanına, kafes esnekliğine ve manyetik özelliklere sahip olmalarıdır.

MOF'lara kontrol edilebilir polarite özelliği gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler kazandıran koşullar, organik bağlayıcıların ve metal iyonun birbirine farklı geometrilerde bağlanmasıdır. Bu çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerden bazıları; özkütle, gözenek hacmi, BET özgül alanı ve adsorbsiyon yeteneğidir. Örneğin; organik bağlayıcının uzunluğu adsorbsiyon özelliklerini değiştirebilir veya bağlayıcının uzunluğunun artması gözenek hacmi ve yoğunluğunu artırabilmektedir. MOF'ların bir alt grubu olan zeolitik imidazolat kafes yapılar (ZIF); metal iyonlarının, (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) imidazol esaslı organik bağlayıcılar kullanılarak sentezlenirler. ZIF'ların en önemli avantajı, bilinen diğer nanogözenekli malzemelerden (zeolitler, karbon nanotüpler) daha çok uyumluluk ve ayarlanabilir özelliklere sahip olmasıdır. ZIF'lar, sentez süreleri ve bileşenlerin mol kesri değiştirilerek kullanım alanlarına göre çeşitlendirilirler.

Bu çalışmada, bakır esaslı MOF-199 nanokristalleri metal bileşen olarak Ni iyonu ile sentezlenerek Ni-doped MOF-199 ve organik bağlayıcı bileşen olarak iki farklı kimyasal yapıda imidazol ile hibrit ZIF-8 nanokristalleri sentezlenmiştir. Polimer/MOF nanokompozitlerini hazırlamak amacıyla sentezlenen nanokristaller farklı oranlarda polimid (PI) çözeltisine eklenmiştir ve çözelti-döküm yöntemi ile PI/Ni-doped MOF-199 ve PI/H-ZIF-8 nanokompozitleri membran formunda elde edilmiştir. Gaz ayırmada kullanmak amacıyla gaz geçirgenlikleri incelenmek üzere hazırlanan nanokompozit membranların kesit yüzeyleri SEM analizleri ile morfolojileri incelenerek MOF'ların boyutu ve polimer matrikste dağılımı araştırılmıştır.

SENTEZ YÖNTEMİ

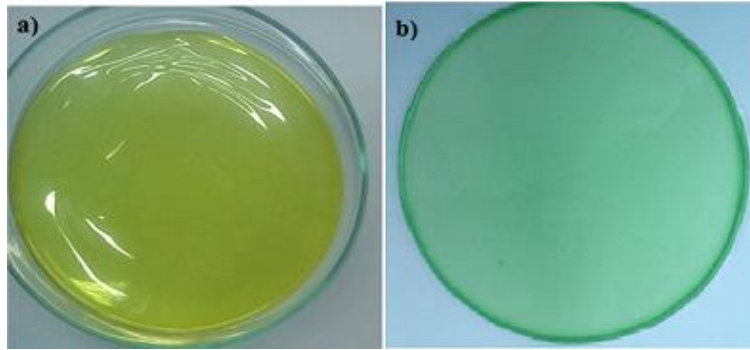
Nanogözenekli MOF nanopartikülleri, metal iyonu ile organik ligandın bağlanmasıyla oluşur. Düşük maliyetli, kısa sürede ve kullanım alanlarına göre istenilen özelliklerde MOF'ların hazırlanması için çeşitli sentez yöntemleri denenmiştir. En sık kullanılan sentez yöntemi solvotermal yöntemdir. Diğerleri ise mikrodalga, elektrokimyasal, mekanokimyasal, sonokimyasal yöntemlerdir.

Ayrıca partiküllerin özelliklerinin ayarlanabilmesi sıcaklık, basınç, çözücü veya pH gibi sentez koşullarına da bağlıdır. En çok tercih edilen ve bu çalışmada da kullanılan yöntem solvotermal yöntemidir. Bu yöntemde organik bağlayıcıların (imidazol, benzimidazol, karboksilik asitler vb.) ve metal iyonlarının (Zn, Ni, Co, Cu vb.) uygun çözücülerde (dimetilformamid-DMF, dietilformamid-DEF, metanol, etanol vb.) çözeltileri hazırlanarak belirli reaksiyon zamanı ve sıcaklıkta atmosferik basınçta karıştırılarak MOF ve ZIF'lar elde edilir.

MOF-199 ve Ni-doped MOF-199 sentez prosedürü şu şekildedir: 4.7 mmol 1,3,5-benzentrikarboksilik asit (BTC) 24 ml DMF/EtOH/H₂O (8/8/8 ml) çözücü karışımına ve 8.07 mmol bakır asetat (Cu(CH₃COO)₂.H₂O) 24 ml DMF/EtOH/H₂O (8/8/8 ml) çözücü karışımına eklenerek iki çözelti elde edilmiştir. Elde edilen iki çözelti bir balonda birbirine eklendikten sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırma başlatılmıştır ve bir kaç dakika sonra 6.9 mmol trietilamin (TEA) eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 23 saat manyetik karıştırıcıda 1000 rpm'de karıştırıldıktan sonra santrifüjlenerek ayrılan kristaller iki defa DMF ve üç defa diklorometan-DCM ile yıkanarak santrifüjlendikten sonra elde edilen MOF-199 nanopartikülleri analiz için 105°C'de kurutulmuştur. Ni-doped MOF-199 sentezinde nikel nitrat hegzahidrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O) bakır asetat'ın mol miktarının % 10 ve 50'si oranında eklenerek Ni10-doped MOF-199 ve Ni50-doped MOF-199 nanokristalleri elde edilmiştir.

ZIF-8 ve HZIF-8 sentez prosedürü şu şekilde yapılmıştır: 1.23 mmol çinko nitrat hegzahidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O) ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözelti, 9.88 mmol 2-metilimidazol ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözeltiye eklenerek elde edilen renksiz ve şeffaf çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz renkli kristaller santrifüjlenerek ayrılmıştır ve üç kez metanol ile yıkandıktan sonra taze metanol de kullanılıncaya kadar bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak nanokristaller 105°C'de kurutulmuştur. HZIF-8 nanokristallerinin sentezinde, organik bağlayıcı bileşen olarak 2-metilimidazol ve 2-metilbenzimidazol toplam mol miktarı 9.88 mmol olacak şekilde 1:1 mol oranında kullanılarak nanokristaller hazırlanmıştır.

Çalışmamızda, polimid (PI) ve çözücü olarak diklorometan kullanılarak ağırlıkça % 5'lik PI membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye polimer miktarının ağırlıkça % 10, 20 ve 30'u oranında sentezlenen Ni10MOF-199, Ni50MOF-199 ve HZIF-8 eklenmiştir ve 48 saat manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1 saat ultrasonik karıştırma yapılmıştır ve MOF'ların homojen dağılımı sağlanmıştır. Son membran kalınlığı 40-50 µm olacak şekilde membran çözeltileri petri kaplarına döküldükten sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Çözücünün tamamen uzaklaştırılması ve membran morfolojisinin kontrol edilmesi amacıyla 200 °C'de vakum etüvünde 15 saat süre ile ısıtım işlemi uygulanarak nanokompozitler çözelti-döküm yöntemi ile membran formunda elde edilmiştir (Şekil 1).

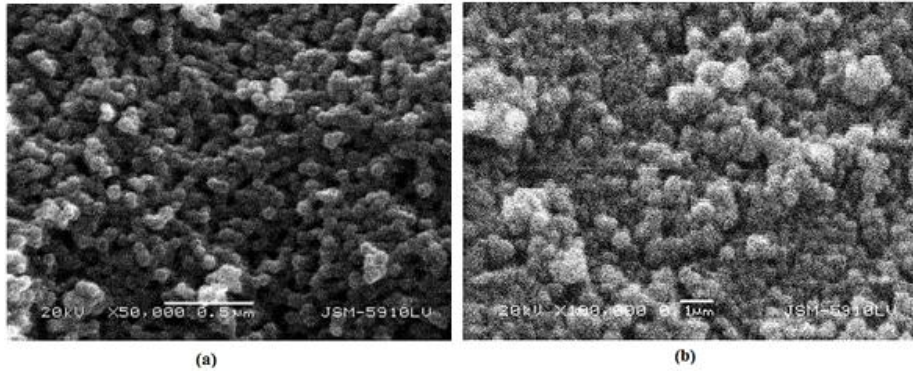


Şekil 1. (a) Saf PI ve (b) % 10 MOF-199 içeren PI/MOF-199 nanokompozit membranın fotoğraf görüntüsü

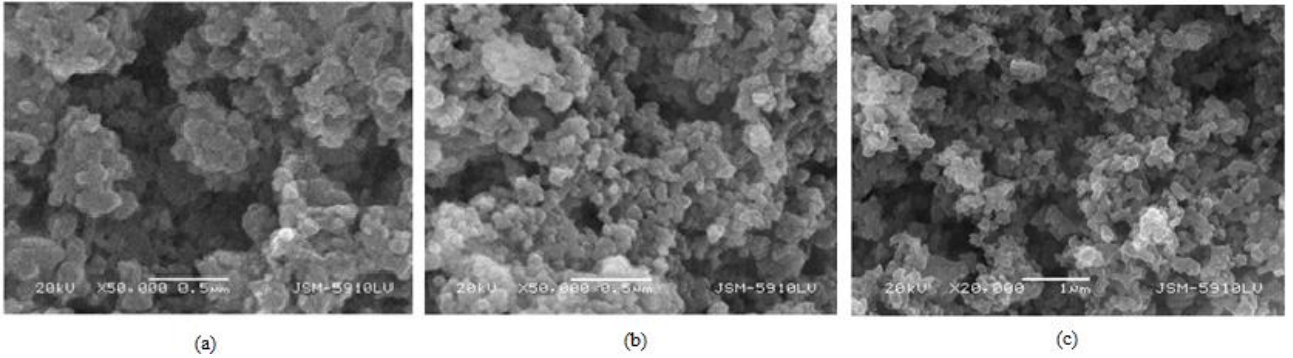
Polimer membranların gaz ayırmadaki en büyük dezavantajları gazlar arasındaki seçicilik ve geçirgenliği yeteri kadar sağlayamamasıdır. Bunun üzerine karışık matriks membranlar (mixed matrix membrane, MMM) geliştirilmiştir ve polimer ve çeşitli mikro ve nano boyutlu dolgu maddeleri uygun miktarlarda kullanılarak bu membranlar hazırlanırlar. Son zamanlarda MOF'ların gaz karışımlarındaki seçiciliklerinin ve adsorplama kapasitelerinin yüksek olmaları nedeniyle bu alandaki araştırmaların artması ile karışık matriks membran yapımında dolgu maddesi olarak MOF'ların kullanımı büyük ilgi çekmeye başlamıştır. Bu ilginin en önemli nedenleri MOF'ların gaz ayırma özelliklerindeki geniş çeşitliliği ve membran oluşumu sırasında polimer-MOF arayüzey etkileşiminin ve uyumluluğunun yüksek olmasıdır.

KARAKTERİZASYON

Sentezlenen ZIF-8 ve HZIF-8 nanokristallerinin morfolojileri SEM görüntüleri ile incelenmiştir ve SEM mikrografları Şekil 2’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri, sentezlenen ZIF-8 kristallerinin literatürle uyumlu olarak polihedral yapıda olduklarını ve partikül boyutlarının ise 40-50 nm aralığında olduğunu göstermiştir. MOF-199, Ni10-doped MOF-199 ve Ni50-doped MOF-199’un SEM mikrografları Şekil 3’te gösterilmiştir. Ni10-doped MOF-199 kristallerinin partikül boyutunun 75-150 nm aralıkta ve Ni50-doped MOF-199 kristallerinin partikül boyutunun 150-300 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır. Her iki Ni-doped MOF-199’un da polihedral geometride elde edildiği ve kristaller arasında az miktarda aglomerasyon oluştuğu belirlenmiştir.

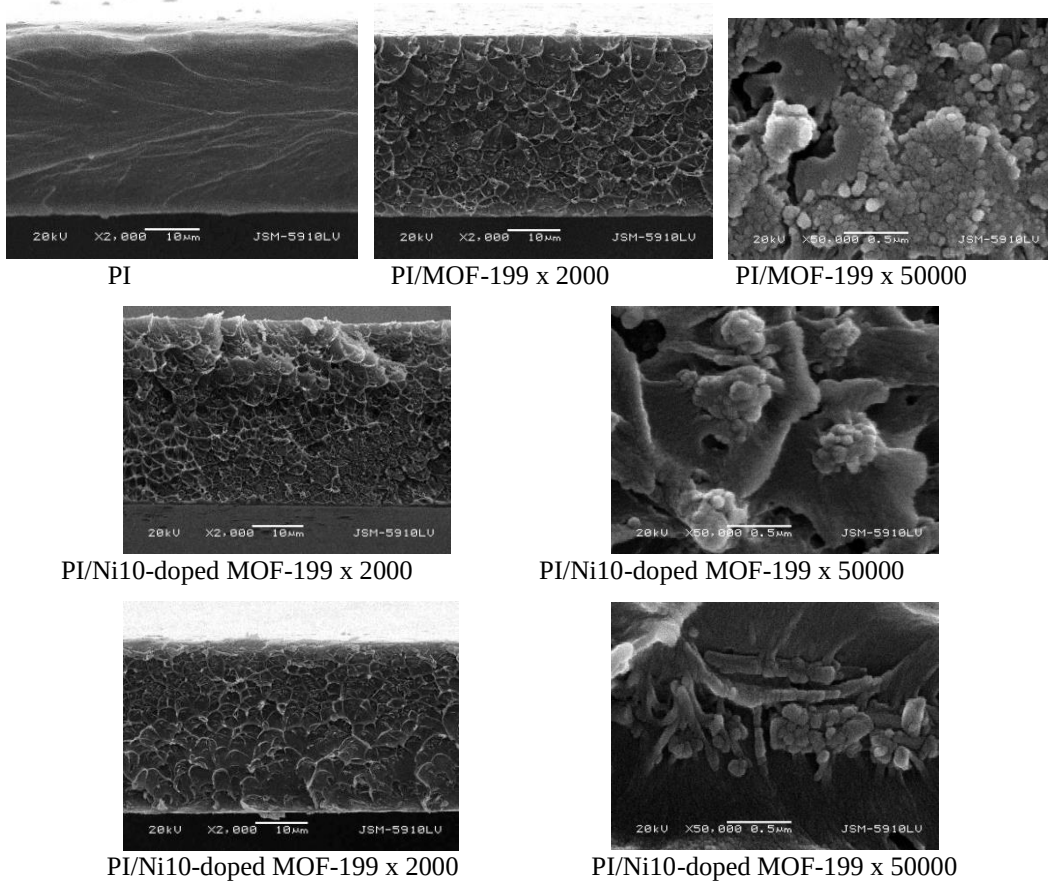


Şekil 2. (a) ZIF-8 ve (b) HZIF-8 nanokristallerinin SEM mikrografları



Şekil 3. (a) MOF-199, (b) Ni10-doped MOF-199 ve (c) Ni50-doped MOF-199’un SEM mikrografları

%10 MOF içeren PI/MOF-199 ve PI/Ni-doped MOF-199 nanokompozit membranların kesit yüzeylerinin morfolojileri SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Hazırlanan membranlar SEM analizi öncesi sıvı azot ile kırılarak kesit yüzeyleri altın ile kaplandıktan sonra SEM analizleri yapılmıştır. Saf PI ve nanokompozit membranların SEM mikrografları Şekil 4’te gösterilmiştir. Saf PI membran gözeneksiz yoğun membran morfolojisinde elde edilmiştir. Nanokompozit membranların SEM mikrograflarından, yapıdaki MOF-199 ve Ni-doped MOF-199 nanokristallerinin PI matrisinde homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4. PI/MOF-199 ve PI/ Ni-doped MOF-199 nanokompozit membranların kesit yüzeylerinin SEM mikrografları (MOF-199 ve Ni-doped MOF-199 miktarı ağırlıkça % 10'dur)

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, bakır esaslı MOF-199 ile metal bileşen olarak Ni iyonu katkılı Ni-doped MOF-199 nanokristalleri ve iki farklı kimyasal yapıda imidazol ile hibrit HZIF-8 nanokristalleri elde edilmiştir. Polimer/MOF nanokompozitlerini hazırlamak amacıyla sentezlenen nanokristaller farklı oranlarda polimid (PI) matriksine eklenmiştir ve çözelti-döküm yöntemi ile PI/Ni-doped MOF-199 ve PI/H-ZIF-8 nanokompozitleri membran formunda hazırlanmıştır. Gaz ayırmada kullanmak amacıyla gaz geçirgenlikleri incelenmek üzere hazırlanan nanokompozit membranların kesit yüzeyleri SEM analizleri ile morfolojileri incelenerek MOF'ların boyutu ve polimer matrikste dağılımı araştırılmıştır. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin literatürle uyumlu olarak polihedral yapıda oldukları ve partikül boyutlarının 40-50 nm aralığında olduğu SEM analizlerinden belirlenmiştir. HZIF-8, ZIF-8 ile benzer yapı göstermiştir ve partikül boyutu 45-100 nm aralığında dağılım göstermiştir. MOF-199 nanokristallerinin partikül boyutu 40-60 nm aralığında değişirken, Ni10-doped MOF-199'un 75-150 nm ve Ni50-doped MOF-199'un 150-300 nm partikül boyut aralığında elde edildiği ve Ni katkısının MOF-199'un partikül boyutunu artırdığı belirlenmiştir. PI/MOF-199 ve PI/Ni-doped MOF-199 nanokompozit membranların SEM mikrograflarından, MOF-199 ve Ni-doped MOF-199 nanokristallerinin PI matriksinde homojen bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Hazırlanan nanokompozit membranların gaz ayırma amacıyla kullanımlarının araştırılması için uygun morfolojilerde elde edilebildikleri belirlendiği için gaz geçirgenlik özelliklerinin ölçülmesi ile çalışmaya devam edilmesi uygun görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] Phan, A., Doonan, C.J., Romo, F. J. R., Knobler, C.B., Keeffe, M. ve Yaghi, O., (2009), " Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks", Accounts of Chemical Research, 43:58-67.
- [2] Juergen Caro, "Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?" Current Opinion in Chemical Engineering, 2011, 1:77–83.
- [3] Jian-Rong Li, Julian Sculley, and Hong-Cai Zhou "Metal Organic Frameworks for Separations" Chem. Rev. 2012, 112, 869–932.
- [4] Norbert Stock and Shyam Biswas "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites" Chem. Rev. 2012, 112, 933–969.
- [5] Edson V. Perez, Kenneth J. Balkus Jr., John P. Ferraris, Inga H. Musselman "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations" 2007,.
- [6] Sara Sorribas, Beatriz Zornoza, CarlosTéle, Joaquín Coronas "Mixed matrix membranes comprising silica- (ZIF-8) core-shell spheres with ordered meso–microporosity for natural-and bio-gas upgrading " 2013.
- [7] Gui Min Shi, TingxuYang, Tai Shung Chung " Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols " 2012.



B Katkılı TiO₂ Nanopartiküllerin Tasarlanan Bacasız Davlumbaz Filtrelerinde Koku Giderici Olarak Kullanımı

Muhammed Taha Ayan¹, Caner Aydoğan¹, Kamil Cesur¹, Melih Karakaya¹, Mert Can Özkan,¹ Murat Ayan¹, Sena Akay¹, Güncem Özgün Eren^{1,2}, Cansu Noberi¹, Figen Kaya^{1,2}, Cengiz Kaya^{1,2}

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

² Nanostar Ar-Ge Yazılım Mühendislik Nano Teknoloji Sanayii Ltd. Şti.,
tahaayan@gmail.com

Özet

Bacasız davlumbazlar sistemlerinde genellikle koku giderici olarak kullanılan aktif karbon (AC) filtreler kullanılmaktadır. Bu filtrelerin kullanımındaki en büyük problem ise bunların 6-12 ayda bir değiştirilmek zorunda olmasıdır.

Bu çalışmada; bacasız davlumbazlarda karşılaşılan bu problemin, AC filtrelerin fotokatalitik özelliğe sahip nano boyutta malzemeler ile birlikte kullanılması ile çözülebileceği araştırılmıştır. AC filtre üzerine görünür ışıktaki fotokatalitik özelliğe sahip bor (B) katkılı titanyum dioksit (TiO₂) nano parçacıklar biriktirilmiştir. Son aşama olarak ise, kendi kendini temizleyen koku giderici filtrelerin bacasız davlumbazlarda kullanımı açısından özgün tasarım gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: B katkılı TiO₂, fotokatalitik özellik, davlumbaz, filtre, koku giderme

GİRİŞ

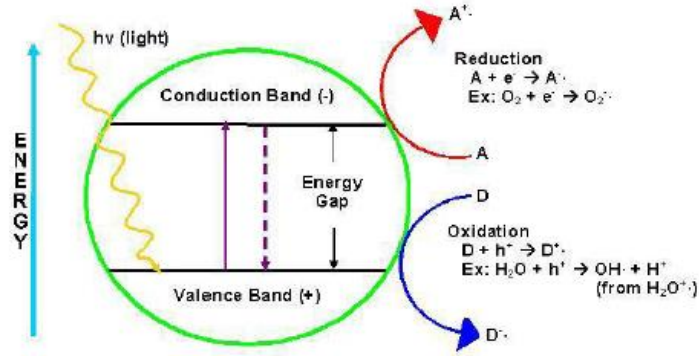
Pişirme işlemi yapılan gündelik mekânlarda, özellikle mutfaklarda kokuların mekândan uzaklaştırılması için davlumbazlar kullanılır. Bu kokular organik veya diğer moleküllerin yanma reaksiyonu sonucunda çıkardığı gaz molekülleri olarak dağılırlar. Koku eşliğimizi geçen değerler ile bu kokuları duyabiliriz.

Bu moleküller uçucu gaz halde oldukları için dağılır. Pişirme işlemi boyunca yayılan bu kokular davlumbazlar ile o ortamdan uzaklaştırılır ve ortamın yaşamsal standartlara dönmesini sağlar.

Günümüzde kirli havaların ortamdan uzaklaştırılması yetmemektedir. Oluşan kirli havanın yok edilmesi veya absorbe edilmesi daha iyi bir seçenek ve artık uygulanması mümkün bir yöntemdir. Özellikle aktif karbon teknolojisinin filtre alanında kullanılması bu yönde atılan en önemli adımdır. Aktif karbon filtreler koku olarak algıladığımız moleküllerin tepkimeye girerek adsorbe edildiği filtrelerdir. Oda şartlarında belirli bir kısıtlaması olsa da bu filtreler oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Koku adsorblama probleminin temel noktasında oda şartlarındaki bu kısıtlamalar bulunmaktadır.

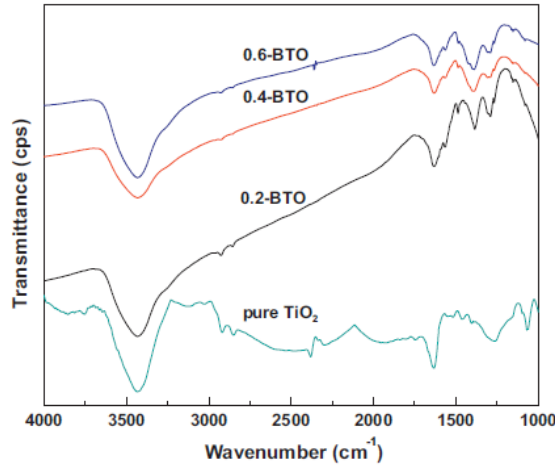
Aktif karbonun belirli bir süre sonra gerçekleştirdiği reaksiyonlar sonucu adsorblama yeteneğinin azalması, bu alanda ilerlenmesi gereken bir noktadır. Bu konuda fotokatalitik etki bir çözüm olarak ortaya atılabilir. Organik malzemelere veya insanlara herhangi bir zararlı etkisi olmayan bu kaplama teknolojisi insan sağlığına zararlı etkisi olan birçok molekül ile beraber kokunun temeli olan uçucu organik moleküllerin (VOC) parçalanmasını ve zararsız hale gelmesini sağlar.

Son yıllarda, titanyum dioksit (TiO₂) üzerinde fotokatalitik özelliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. TiO₂, UV ışığı ile uyarıldığı zaman Şekil 1'deki gibi fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı iletken bir malzemedir.



Şekil 10. TiO₂ nano yapısının fotokatalitik etki mekanizması

Bor ilavesiyle titanyanın fotokatalitik özelliğinin arttığı ve geçirgenliğin artması sebebiyle görünür ışıktaki sonuç elde edileceği Şekil 2’deki gibi gösterilmiştir[1].



Şekil 11. Bor ilavesi ile TiO₂ geçirgenliğine etkisi

MALZEMELER VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

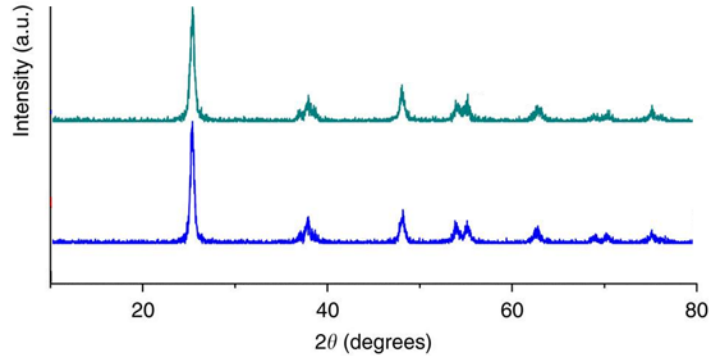
Kafes yapısına bor atomu hapsedilmiş TiO₂ nano-partikülleri yaratmak amacıyla çeşitli deneyler sonucu Tablo1’de belirtilen nano tozlar elde edilmiştir[2,3]. Tablo1’de belirtilen değerler kullanılan miktarın mol cinsinden karşılığı olup, fırın sıcaklıkları ve çözelti pH değerlerinde gösterilen değişimler boroksit oluşumunun minimize edilmesi amacını taşımaktadır. Deneylerde sol-gel tekniği kullanılmıştır.

Tablo 1 Kullanılan malzemeler, malzeme miktarları ve deney koşulları

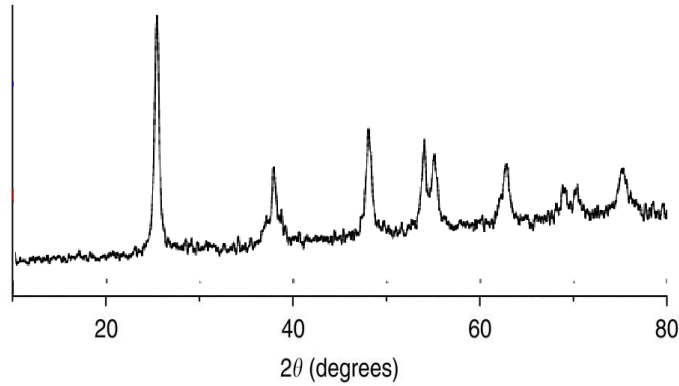
Code	DW	H ₃ BO ₃	C ₃ H ₈ O	EtOH	TTIP	TBT	AC	HCl	NH ₄ OH(M)	DT (°C)	Dt (h)	CT (°C)	Ct (h)	PH
Sol.4	0.13	0.0236	0.0489	-	0.0338	-	-	-	-	60	96	450	1	4.5
Sol.4.C	0.65	0.1416	0.2445	-	0.169	-	0.062	-	-	60	96	450	1	4.5
Sol.5		0.0047	-	3.18	-	0.0626	-	0.213	1	110	24	500	5	9
Sol.5.1		0.0047	-	3.18	-	0.0626	-	0.213	1	75	96	500	5	8.5
Sol.5.2		0.0047	-	3.18	-	0.0626	-	0.213	1	110	24	500	5	8.5

ANALİZ SONUÇLARI

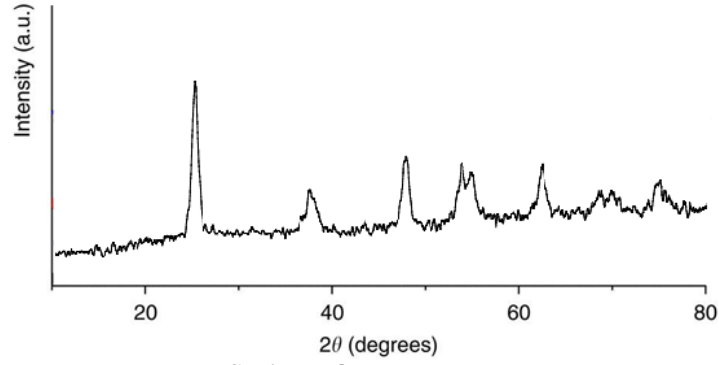
Sol 5.1 ve Sol 5.2 tozlarının XRD sonuçları (Şekil 4-5) TiO₂ referans XRD (Şekil 3) sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, piklerin 2θ açısına göre uyuşması yapıda TiO₂ bulunduğunu gösterir. Sol 5.2 piklerinin Sol 5.1 e nazaran bir miktar sola kayması ve daha geniş olması ise kafes yapısına ara yer atomunun yerleştiğini göstermektedir. Kullanılan malzemeler göz önüne alındığında bu ara yer atomunun B atomu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3 TiO₂ referans XRD



Şekil 4 Sol 5.1 tozu XRD

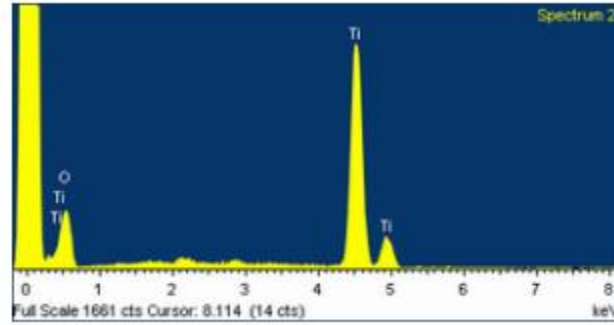


Şekil 5 Sol 5.2 tozu XRD

Sol 5.2 nin EDS sonuçlarına (Tablo 2 ve Şekil 6) bakıldığında Ti ve O dan başka element görülmemesi kafes yapısına giren arayer atomunun B olduğu kanısı güçlendirmektedir.

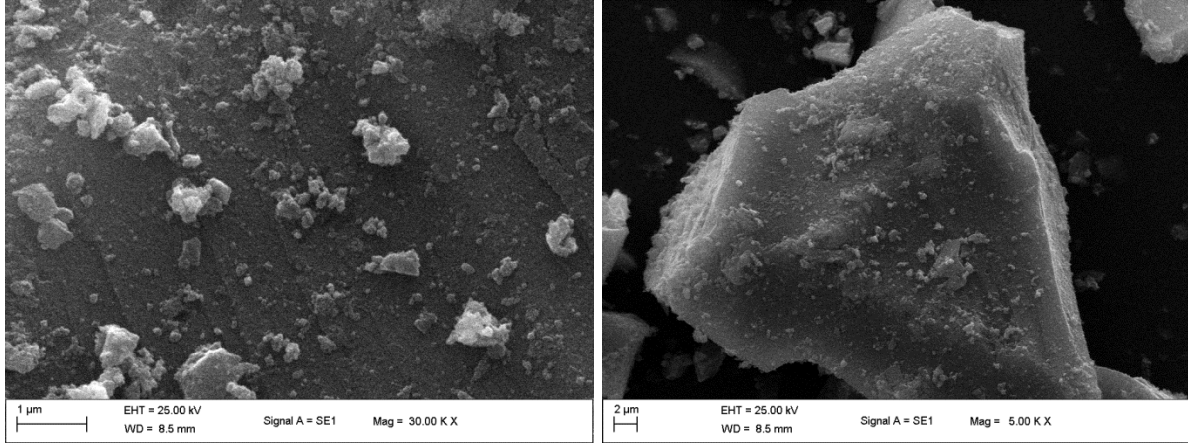
Tablo 2. Elementel analiz sonucu

Element	Weight%	Atomic%
O K	52.99	77.15
Ti K	47.01	22.85
Totals	100.00	



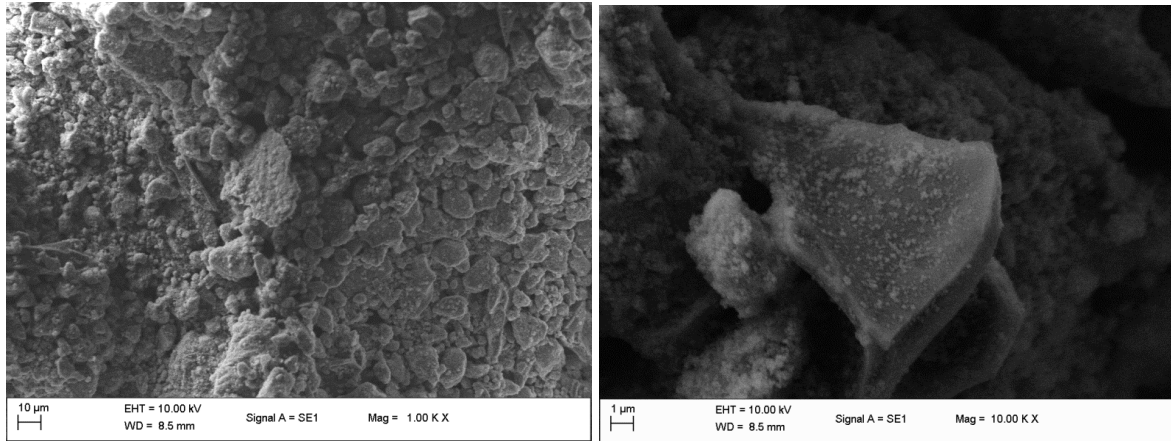
Şekil 6 Sol 4 EDS sonucu

Sol 5.2 tozunun karbon bant üzerindeki SEM sonuçları tane boyutu dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. Şekil 7'deki görüntülerde nano boyuttan 20 μm kadar parçacığa rastlanmıştır.



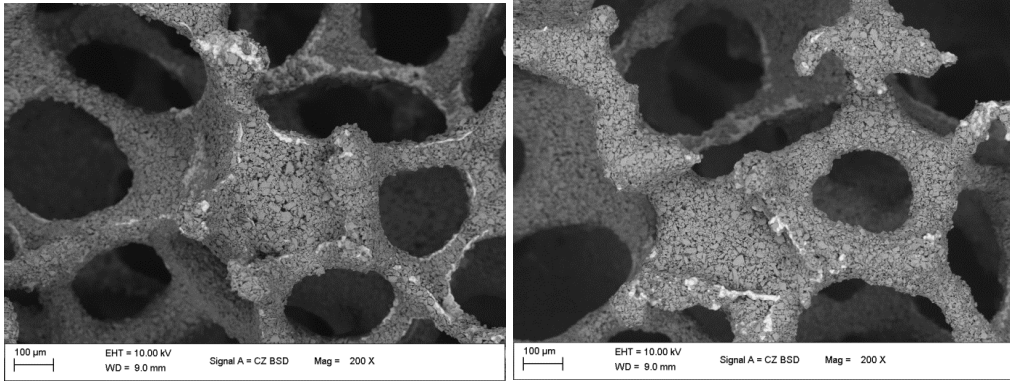
Şekil 7 Sol 5.2 SEM görüntüleri

Sol 5.2 nin 2-propanol ile hazırlanan çözeltisi püskürtme yöntemiyle paslanmaz çelik filtreye kaplanmıştır. Filtrenin SEM görüntüleri 10 μm ve 1 μm 'lik skalada incelendiğinde kaplamanın yüzeye tutunabildiği Şekil 8'deki gibi gözlemlenmiştir.



Şekil 8 Sol 5.2 ye ait SEM görüntüsü

Aynı filtrenin Şekil 9'daki CZ BSD görüntüleri püskürtme yöntemiyle tozun penetrasyonunun filtrenin iç bölgelerine kolaylıkla etki edebildiği gözlenmiştir. Ancak kaplamanın mukavemetinin çok düşük olduğu tahmin edilmektedir.



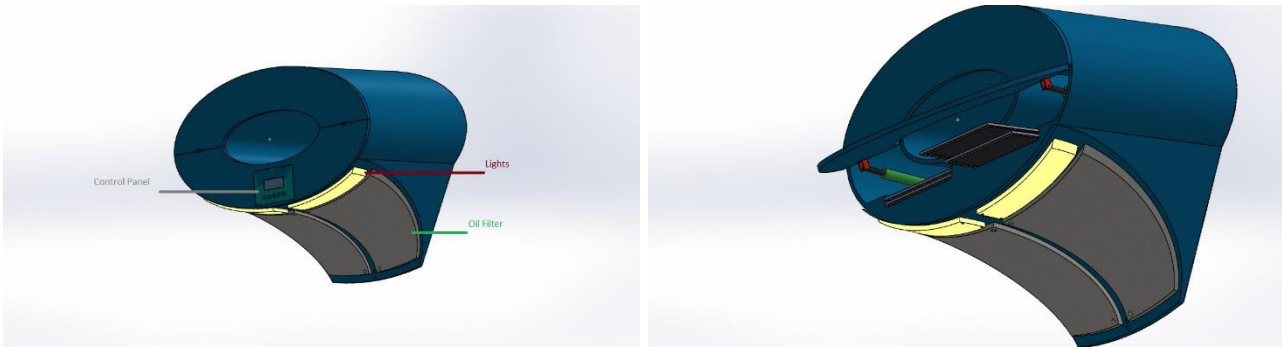
Şekil 9 Kaplanmış çelik filtrenin SEM görüntüsü

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada B-TiO₂ partiküllerinin sentezlenmesi ve bu partiküllerin kullanımı ile kullanım süresi artan aktif karbon filtrenin üretimi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmada Sol5.2 de görüldüğü gibi B-TiO₂ partiküllerinin sol-gel yöntemi ile sentezlendiği düşünülmektedir. Diğer sonuçlarda ise ya nano-boyut yakalanamamış ya da bor doplama işlemi gerçekleştirilememiştir. Sol5.2 için analizler sonucu herhangi bir olumsuz gerekçe görülmediği için başarılı olduğu düşünülmektedir, ancak kesinlik belirtilememiştir.

Sol5.2 ile üretilen tozlar püskürtme yöntemi ile filtrele kaplanmıştır. Ancak kaplama işlemi sonuçları alınamadığı için bir yorum yapılamamıştır.

Literatür çalışmaları baz alındığında B-TiO₂ partikülleri görünür ışık altında fotokatalitik etki göstermektedir. Başarıyla sentezlendiği takdirde ve başarılı bir kaplama işlemi sonucunda görünür ışık altında zararlı ve istenmeyen koku yapan molekülleri parçalaması öngörülmektedir. Davlumbaz bu öngörüler ışığında benzeri bulunmayan şekilde tasarlanmış ve tasarımın dijital resimleri Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10 Tasarlanan davlumbazın görüntüsü



B-TiO₂'nin fotokatalitik olarak kullanılabilmesi için nano boyutta olması gerektiğinden, parçacık boyutunun homojenleştirilmesi üzerine çalışılması gerekmektedir. Sprey kaplamanın mukavemetinin düşük olması nedeniyle altlık malzemesi, kaplama yöntemi değiştirilmeli veya filtreye sinterleme uygulanmalıdır.

KAYNAKLAR

KAMBUR Ayça, POZAN SOYLU G. Selda, "Nano TiO₂ katalizörler ile UV ışını altında Fenol'ün fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi" , İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320, İstanbul, Türkiye

Xiangxin Xue, Yuzheng Wang, He Yang, " Preparation and characterization of boron-doped titania nano-materials with atibacterial activity" Shenyang : Elsevier, 2012.

Romana Khan, Sun Woo Kim, Tae-Jeong Kim, Chang-Mo Nam. "Comparative study of the photocatalytic performance of boron-iron Co-doped and boron-doped TiO₂ nanoparticles" Taegu : Elsevier, 2008



Nanokompozit Yapıların Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi ve Tasarlanan Yüz Maskelerinde Kullanımı

Gizem GÜRBÜZ¹, Alican ERGEN¹, Mehmet SOY¹, Süleyman ÜNLÜ¹, Cansu NOBERİ¹, Figen KAYA¹,
Cengiz KAYA¹

Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34320, İstanbul
gizemgurbuz1@gmail.com

Özet

Gün geçtikçe nanobilim ve nanoteknoloji çeşitli alanlarda yaşamımıza girmektedir. Çağımıza yön veren gelişmelerin büyük bir kısmını oluşturan nanoteknoloji; malzeme bilimi, medikal teknolojiler, savunma teknolojileri ve uzay bilimleri gibi birçok alanda katma değer yaratmaktadır.

Bu çalışmada, nanoteknolojinin teknik ve pratiğe dönüştürülebilir avantajlarından yararlanılarak, antibakteriyel özellik gösteren maske tasarlanması amaçlanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemiyle üretilmiş olan γ -Fe₂O₃, SiO₂ nanotozları core-shell yöntemiyle birleştirilmiştir. Elde edilen nano yapıli tozlar bambu, kendir ve non-woven gibi doğal olarak antibakteriyel özellik gösteren kumaşlara püskürtme ve daldırma yöntemleriyle kaplanmıştır. Böylelikle daha üstün antimikrobiyal özellik göstermeleri sağlanmıştır.

Sentezlenen tozlar ve kaplanan kumaşlar çeşitli karakterizasyon testleri kullanılarak incelenmiştir. Son aşamada ise karakterizasyon sonuçları göz önünde bulundurularak en fazla antibakteriyel özelliğe sahip kumaş ile prototip maske üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanotozlar, Nanokompozit, Hidrotermal Sentez, Medikal Maske, Antimikrobiyal Etkinlik

Teşekkür: Bu proje 109R007 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir.

GİRİŞ

Günümüzde virüsler ve bazı bakteriler insan sağlığını olumsuz yönde etkilemekte ve bu konuda çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Virüs ve bakterilerden zarar görmemek amacıyla birçok korunma yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden birisi de antimikrobiyal yüz maskesi kullanmaktır.

Antimikrobiyal özellik sağlayan iki tür maske mevcuttur. Bunlardan ilki kullanıldığı kumaşın gözeneklilik özelliği sayesinde antimikrobiyal özellik sağlamaktadır. Piyasada en çok kullanılan bu tür maskeler bazı standartlarla düzenlenmiştir. N95 standardında üretilen bu tür maskeler %95 mikrobiyal filtrasyon sağlamaktadır. Fakat bu maskeler mikropları etkisiz hale getirmez, ancak mikropların solunumunu sağladığı koruma oranında engeller. Bir diğer maske türü ise, maskede mikropları etkisiz hale getirecek malzeme içeren maske çeşididir. Bu tür maskeler %99 a kadar mikrobiyal filtrasyon sağlayabilmektedir ancak bu maskelerin kullanımı yüksek maliyetinden dolayı sınırlıdır [1].

Nano boyutlu malzemeler, yüzey alanı/hacim oranının büyük olması sebebiyle yüksek reaktif özellik gösterirler. Ayrıca metal oksit nano malzemelerin antimikrobiyal etki gösterdikleri de bilinmektedir [2].

Bu çalışmada iki farklı filtrasyon tekniğinin bir arada kullanılmasıyla, üstün filtrasyon özelliğine sahip yüz maskesi üretilmesi hedeflenmiş ve kullanılan kumaşların cinsinden, gözenek boyutundan ve nano boyutta antibakteriyel özellik gösteren malzemelerden yararlanılmıştır.

Hidrotermal sentez yöntemiyle üretilmiş olan γ -Fe₂O₃, SiO₂ nanotozları core-shell yöntemiyle birleştirilmiştir[3]. Elde edilen nano yapıli tozlar bambu, kendir ve non-woven gibi doğal olarak antibakteriyel özellik gösteren kumaşlara püskürtme ve daldırma yöntemleriyle kaplanmıştır. Karakterizasyon sonuçları göz önünde bulundurularak en fazla antibakteriyel özelliğe sahip kumaş ile prototip maske üretilmiştir.



DENEYSEL ÇALIŞMALAR

DeneySEL çalışma 3 aşamada tamamlanmıştır. Öncelikle nano boyutlu Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tozları sentezlenmiştir. Ardından bu tozlara, core-shell yöntemiyle Silisyumdioksit (SiO_2) eklenmiştir Son aşamada ise daldırma ve püskürtme yöntemi ile kumaşlara kaplanmıştır.

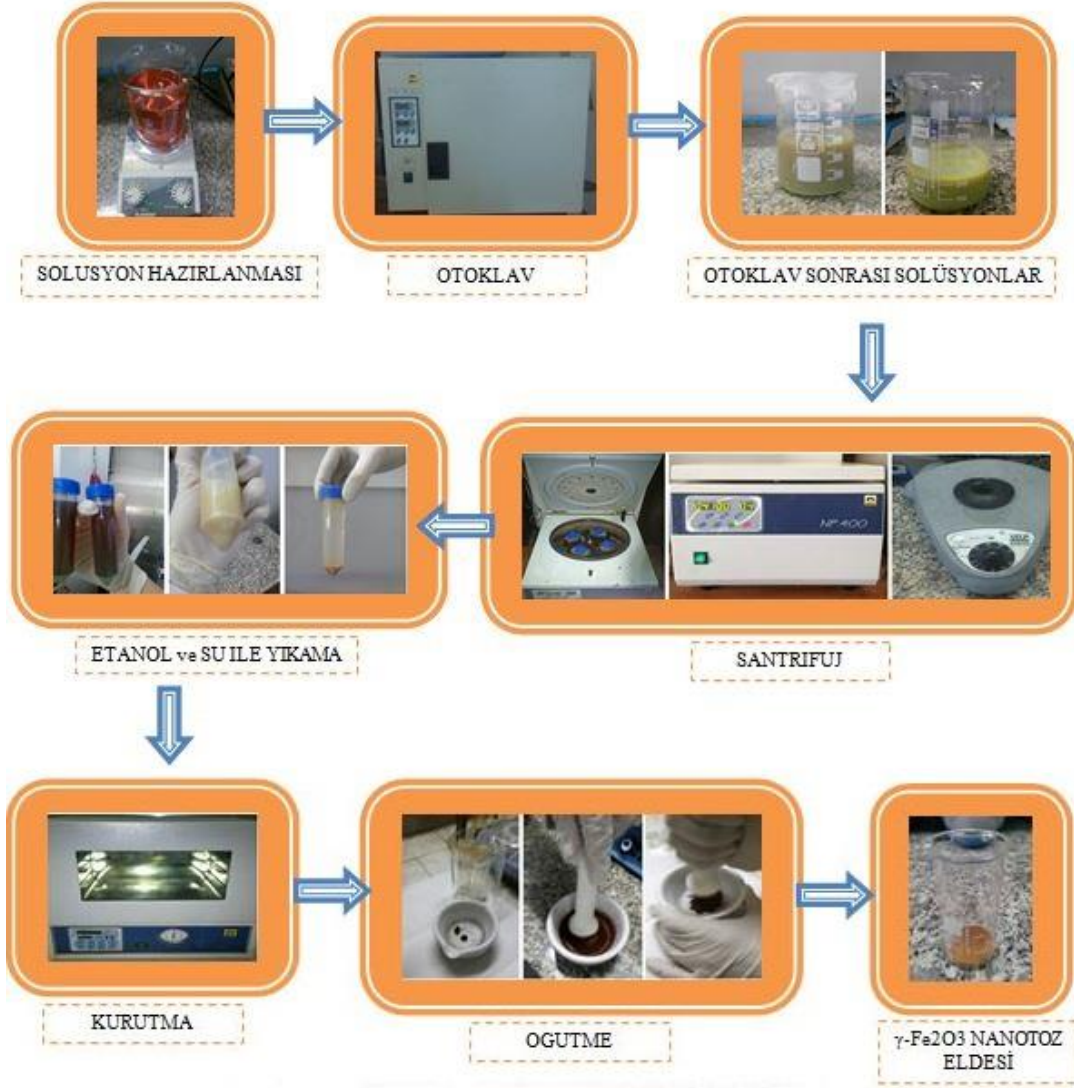
1. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Sentezi

320 mL kapasiteli otoklavda hidrotermal işleme tâbi tutulmak üzere aşağıdaki malzemeler kullanılmıştır.

- 8 gr Demir(III) Klorür (FeCl_3)
- 80 ml Formamid
- 8 gr Polivinil prolidon (PVP)
- 560 ml Etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)

560 mL etilen glikol içerisine 80 mL formamid eklenip manyetik karıştırıcıda kısa bir süre karıştırılmıştır. Üzerine 8 gr FeCl_3 ve 8 gr PVP eklenmiştir. Açık turuncu bir renk elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve çözünme sağlanmıştır. Çözünme işleminin ardından pH ölçümü yapılmış ve çözeltinin pH'ı 4 olarak tespit edilmiştir. Karışımdan 320 mL alınarak otoklavlara konduktan sonra karışımlar 160°C 'de 8 ve 12 saat otoklavda bekletilmiştir.

160°C 'de 8 saat otoklavda tutulan karışım, otoklavdan alındıktan sonra pH değeri 8 olarak ölçülürken 12 saat boyunca otoklavda kalan karışımın pH'ı 8,5-9 olarak ölçülmüştür. İki karışıma da ayrı ayrı santrifüj işlemi yapılarak su ve etanol ile yıkanmış ve pH değerinin 4-4,5 olması sağlanmıştır. Bu işlemden sonra 70°C 'de 72 saat boyunca etüvde kurutmaya bırakılmış, ardından öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toz üretim aşamaları Şekil 1'de gösterilmektedir.



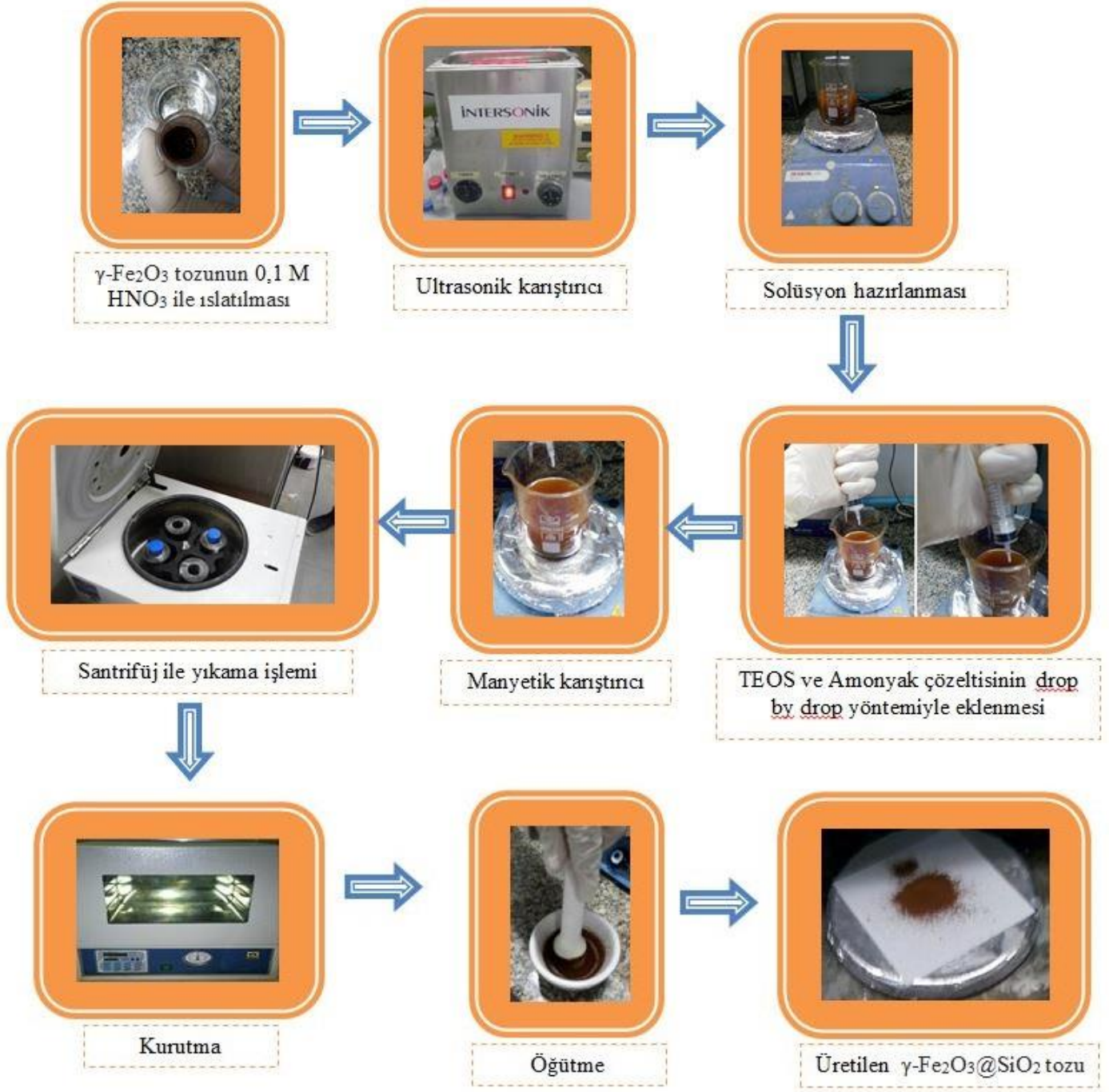
Şekil 1. Hidrotermal yöntemle γ -Fe₂O₃ nanotoz üretim akım şeması.

2. SiO₂@ γ -Fe₂O₃ işlemi

Bu aşamada aşağıdaki malzemeler kullanılmıştır:

- 0,1 M HNO₃
- 0,615 gr γ -Fe₂O₃ tozu
- 82 mL Etanol
- 100 mL distile edilmiş saf su
- 3,7 mL %28lik amonyak
- 2,45 mL TEOS

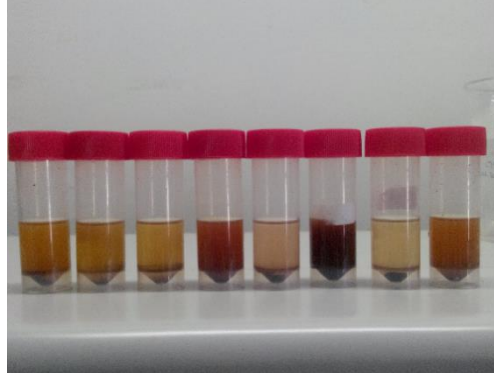
0,1 M HNO₃ çözeltisi hazırlandı. 0,615 gr γ -Fe₂O₃ tozuna 0,1 M HNO₃ eklenip 10 dakika süre ile ultrasonik karıştırıcıda karıştırıldı. 82 mL etanol ve 82 mL distile edilmiş saf su karıştırılıp üzerine 10 dakika süre ile ultasonic karıştırıcıda karıştırılmış olan distile sudan 16,4 mL eklenip tüm çözelti ultasonic karıştırıcıda karıştırıldı. Farklı bir beherde 3,7 mL %28lik amonyak üzerine 2,45 mL TEOS eklendi ve çözeltiye damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda şiddetli bir biçimde karıştırıldı. Bu işleme ait üretim aşamaları Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Core-shell yöntemiyle $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotozlarına SiO_2 eklenmesi işlemine ait üretim akım şeması

3. Kaplama işlemi

Optimum kaplama kalitesi için çeşitli süspansiyonlar hazırlanmış ve en uygununu seçmek için hazırlanan süspansiyonların çökmesi gözlenmiştir. Bu işlem sonrasında seçilen solüsyonlarla elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplama yapılmıştır. 0,1 g $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotozları ile Farklı deflokülanlar kullanılarak hazırlanan süspansiyonlar Şekil.3'te içerikleri ise Tablo 1'de yer almaktadır.



Şekil3. Hazırlanan solüsyonlar

Tablo 1. 0,1 g γ -Fe₂O₃ nanotozları ile hazırlanan EKB solüsyonları (*etanol ile yıkanmış)

SOLÜSYON NO	SOLÜSYON İÇERİĞİ	İLK PH	SON PH (HNO ₃ ilaveli)
1	10 ml 1-Propanol + 0,1 ml TEA + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	6	3
2	10 ml 1-Propanol + 0,1 ml Span 80 + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	5	3
3	10 ml 1-Propanol + 0,1 ml TWEEN 80 + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	5	3
4	10 ml 1-Propanol + 0,1 ml CTAB + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	5	3
5	10 ml 2-Propanol + 0,1 ml TEA + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	6	4
6	10 ml 2-Propanol + 0,1 ml Span 80 + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	5	3
7	10 ml 2-Propanol + 0,1 ml TWEEN 80 + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	5,5	4
8	10 ml 2-Propanol + 0,1 ml CTAB + 0,1 gr γ -Fe ₂ O ₃ toz	5	3

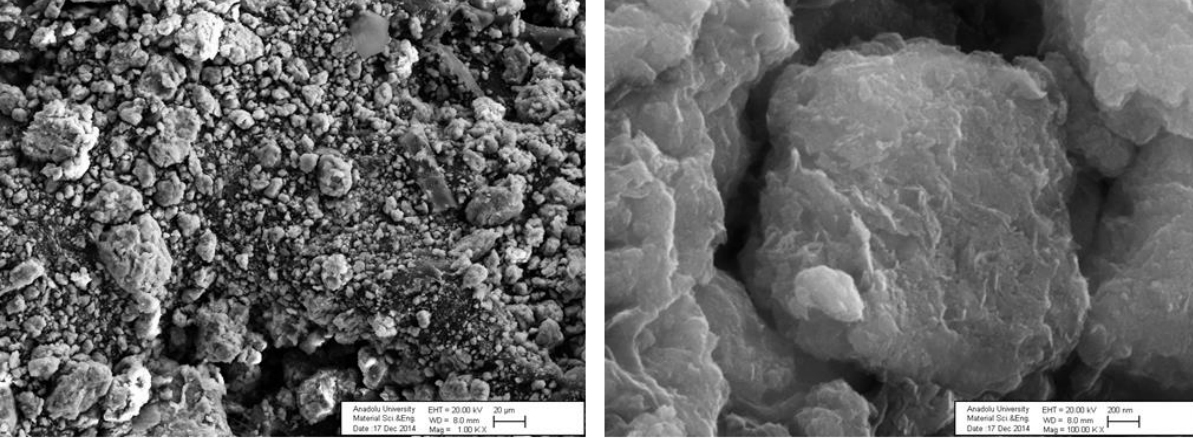
30 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılan solüsyonlar yine düz bir zeminde 2 gün boyunca bekletilmiş ve çökelme durumu gözlenmiştir. Elektrokinetik biriktirme işlemi sonrası en iyi kaplama 4. ve 6. solüsyon ile en iyi sonuç elde edildiği görülmüştür.

ANALİZ VE SONUÇLAR

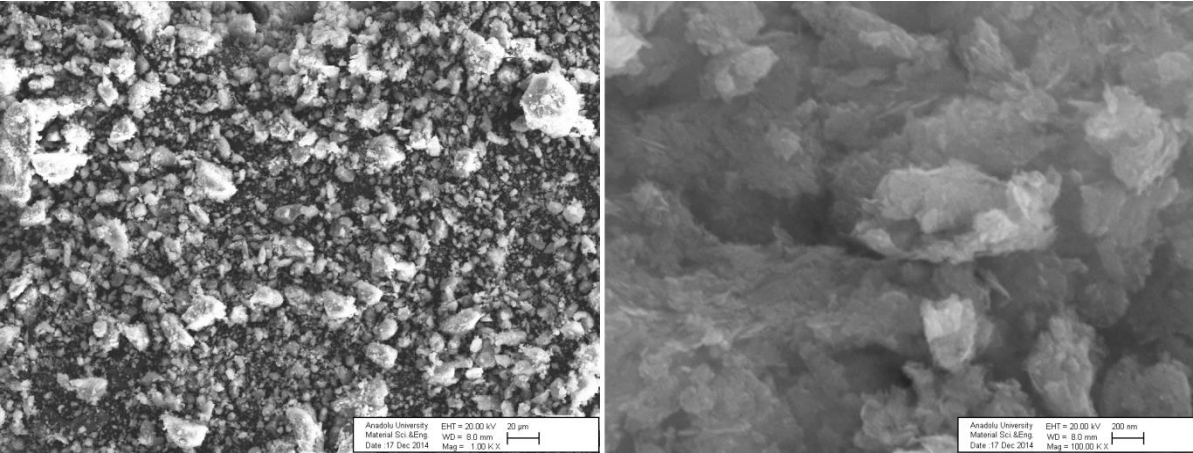
Hidrotermal yöntem yardımıyla farklı sürelerde sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarının karakterizasyon analizleri farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. γ -Fe₂O₃ nanotozlarının parçacık boyutlarını ve dağılımlarını incelemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Nanotozların yanı sıra core-shell yöntemi ile elde edilen SiO₂@ γ -Fe₂O₃ kaplamaların analizleri de SEM görüntüleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

SEM ve XRD Analizleri

SEM analiz görüntüleri, hidrotermal yöntem ile sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarının morfoloji, boyut ve dağılımlarının anlaşılabilmesinde yardımcı olmaktadır. Şekil.4 ve Şekil.5'te γ -Fe₂O₃ ait SEM fotoğrafları görülmektedir.

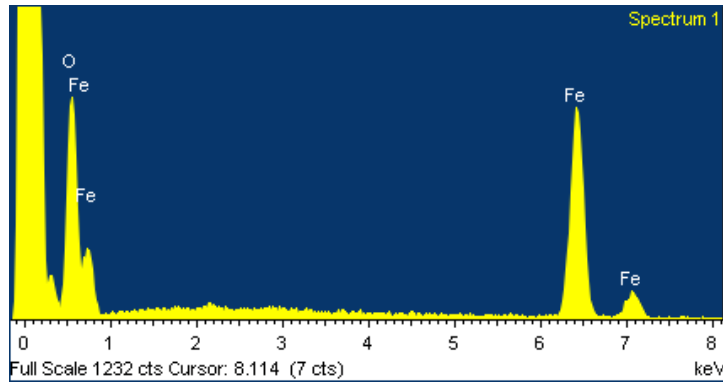


Şekil 4. Hidrotermal yöntem ile 160 C° de 8 saat süre ile sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarına ait SEM analiz görüntüleri

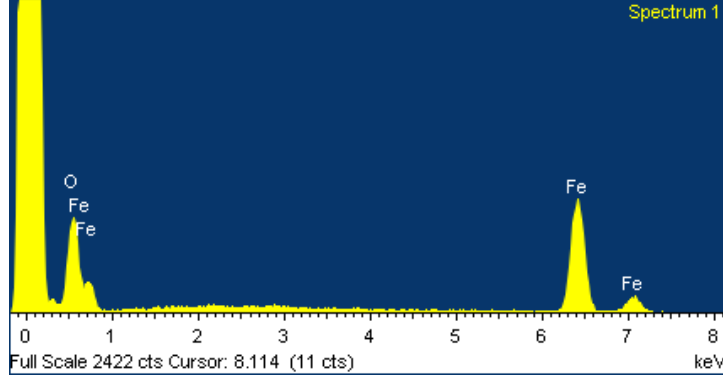


Şekil 5. Hidrotermal yöntem ile 160 C° de 12 saat süre ile sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarına ait SEM analiz görüntüleri

Yapıda tek bir faz söz konusu olduğundan ikincil elektron ile alınan görüntüler morfoloji ve boyut dağılımını anlamada yeterli olmuştur. Aynı tozlara XRD analizi de uygulanmıştır. Şekil 6 ve Şekil.7 de ise hidrotermal yöntem ile sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarına ait XRD sonuçları görülmektedir.



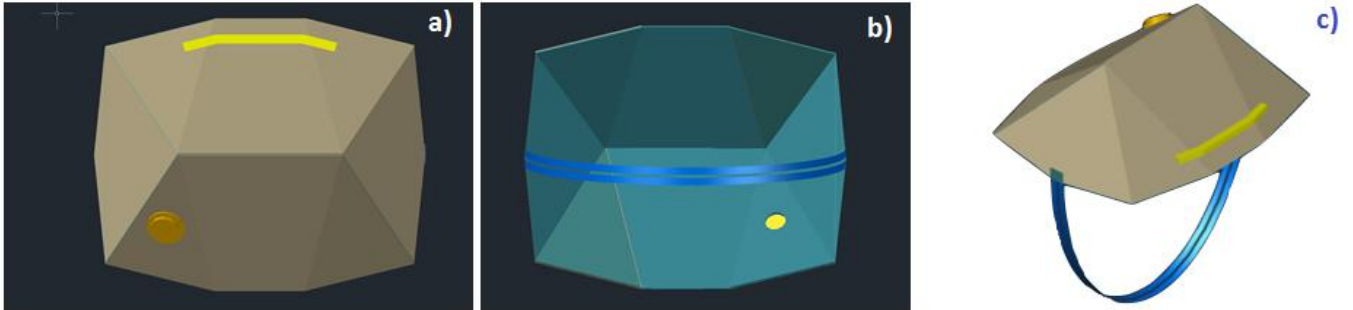
Şekil 6. Hidrotermal yöntem ile 160 C° de 8 saat süre ile sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarına ait XRD sonuçları



Şekil 7. Hidrotermal yöntem ile 160 C° de 12 saat süre ile sentezlenen γ -Fe₂O₃ nanotozlarına ait XRD sonuçları

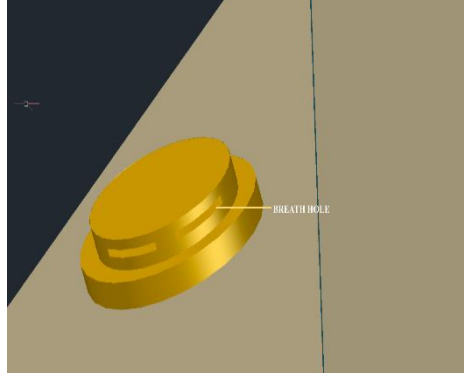
MASKE TASARIMI

Bu çalışmada yüksek filtrasyon özelliğine sahip yüz maskesi tasarlanmıştır. Antibakteriyel özellik gösteren kumaşlar kullanılmış ve sentezlenen antibakteriyel özellikli nanotozların, uygun kumaşa kaplanması ile filtrasyon özelliği artırılmıştır. Havadaki virüs ve bakterilerin maske içerisindeki havaya karışmasını önlemek amacıyla insan burnundan ilham alınarak tasarlanan filtre, maskeye yerleştirilmiştir. Autocad programı kullanılarak tasarlanan maskenin görünümü Şekil.8’de görülmektedir.



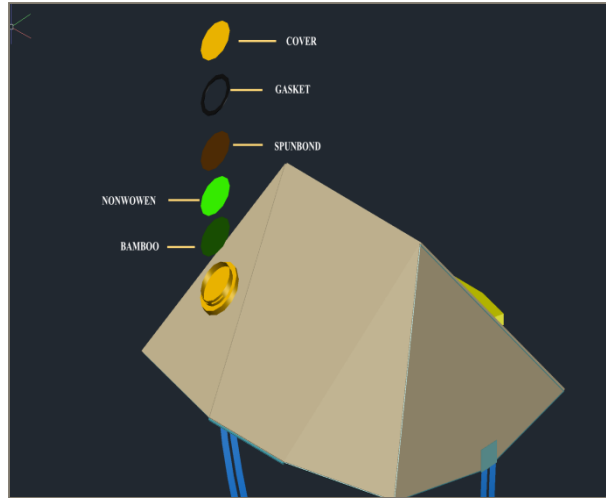
Şekil 8. Maskenin a) üstten görünümü ve b) alttan görünümü c) izometrik görünümü

Filtrenin dış kısmı için koruyucu yapılmıştır. Filtreyi dış etkilerden koruyabilecek dayanıklı plastik malzemeden üretilen koruyucunun altında iki adet açıklık bulunmaktadır. Bu açıklıklar maskenin içine dolacak olan havayı ilk filtreleyen kısımdır. Bu kısım insan burnundan ilham alınarak tasarlanmıştır. Filtre açıklıklarına nemli lifler bağlanmıştır. Bu lifler, insan burnundaki kılların görevini görecektir. Bu bölgede virüs ve bakterileri ilk karşılayan kısım olması ve daha doğal bir nefes alma mekanizması oluşturulması hedeflenmiştir. Antimikrobiyal maske sektörüne yenilikçi bir ürün tasarlaması ile katkıda bulunulması tasarım çalışmalarımızın temelini oluşturmaktadır. Filtrenin hava boşlukları Şekil 9’da görülmektedir.



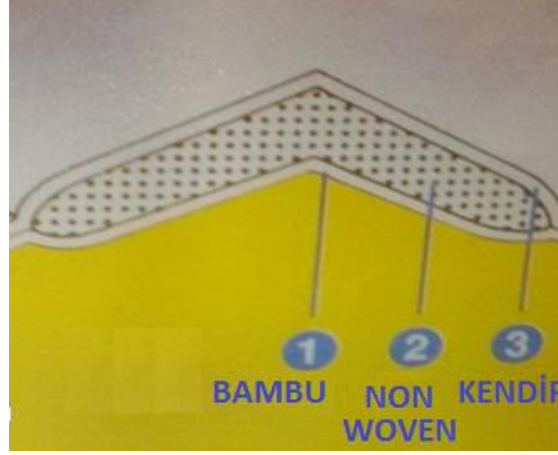
Şekil 9. Filtreye ait hava boşlukları

Gelişmiş filtre sistemi ile lifli bölgeden geçen hava ve içerisindeki zararlı maddeler 3 aşamada filtrelenir. Filtrenin içindeki katmanlar sırasıyla nonwoven kumaş, nanotoz takviye edilmiş nonwoven kumaş ve bambu kumaştandır oluşmaktadır. Nonwoven kumaşlar lifli yapısı nedeniyle tercih edilirken, bambu kumaş ise gösterdiği antibakteriyel özeliği ve nem tutucu özelliğinden dolayı tercih edilmiştir. Tasarlanan filtrenin katmanları dıştan içe sırasıyla koruyucu kapak, conta, spunbond nonwoven kumaş, nanotoz takviyeli nonwoven kumaş ve bambu kumaştandır oluşmaktadır. Filtrenin içinde yer alan katmanlar Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 10. Filtrenin katmanları

Tasarlanan maskenin rahat olması ve yüze kolayca ayarlanması sağlanmıştır. Maskenin iç yüzeyi ile cilt arasındaki terleme problemini önlemek amacıyla bambu kumaş tercih edilmiştir. Nanotoz kaplanmış nonwoven kumaşı sızdırmazlık sağlamaktadır. En dış yüzeyde sert bir kumaş olan kendir havayı filtreleyerek tasarıma katkı sağlar. Maskede kullanılan kumaşlar sırasıyla Şekil.11'de verilmiştir.



Şekil 11. Maskenin içten dışa katmanları (1: Bambu kumaşı, 2: Nonwoven kumaş, 3: Kendir kumaşı)

Maskenin burnun üstüne gelen noktasında kullanılan tel yardımıyla maskenin farklı yüz şekillerine uyum sağlaması hedeflenmiştir. Maskenin burun bölgesi görüşü etkilememe ve gözlükle kullanılabilmeyi sağlamak amacıyla tasarlanmıştır. Katlanarak cebinizde taşıma kolaylığı sunmaktadır.

SONUÇLAR

Hidrotermal sentez yöntemiyle yüksek saflıkta γ -Fe₂O₃ nano tozları üretilmiştir. Elde edilen nano boyutlu tozlar kullanılarak SiO₂ core-shell yöntemiyle birleştirilmiştir. Çeşitli kararlı koloidal süspansiyonlar hazırlanarak kaplama optimum kaplama parametreleri saptanmıştır. Antimikrobiyal özelliklere sahip olması beklenen bu tozlar ile maskenin tasarımı yapılmıştır. İki farklı filtrasyon özelliğini tek bir maskede kullanarak yüksek filtrasyon verimliliği sağlanmıştır. Tasarım çalışmaları yapılırken maske prototipleri hazırlanmıştır. Böylece yüz ile uyumu iyi olan bir maske hazırlanmıştır. Maske tasarımında ise bir çok farklı maskenin avantajlı özellikleri birleştirilerek yüksek filtrasyon verimliliği elde edilmiştir. Maske kullanan kişilerin en çok şikayet ettiği konulardan biri olan nem sorunu, maskenin alt katmanında bambu kumaş kullanılması ile çözülmüştür. Gözlük kullanan kişilerin de kolayca kullanabileceği katlanabilen yenilikçi ve antimikrobiyal özellik gösteren maske tasarlandı.

KAYNAKLAR

- TS EN 149, (2010). Solunumla İlgili Koruyucu Cihazlar- Parçacıklara Karşı Koruma Amaçlı Yarım Maskeler, TSE, 2. Baskı, Ankara.
- Bin C., ve diğerleri “Magnetically recoverable core-shell nanocomposites γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂-Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity”, 2012
- Liu X. Ve diğerleri “Sythesis of maghemite sub-micromicrospheres by simple solvothermal reduction method”
- Gökdal, H., (2007). Bambu-pamuk elyaf karışımli ipliklerinin çeşitli özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hutten, I.M., (2007). Handbook of Nonwoven Filter Media, Second Edition, Elsevier Science, California.



Nanoteknoloji Eğitiminin Lise Düzeyine Uygulanması

Gülçin Elif Durmaz¹

¹ Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği, 55200, Samsun; durmazgulcinelif@gmail.com

Özet

Bu araştırmanın amacı, öğrencilerin metre ve milimetre gibi ölçülerden sonra nano seviyesindeki ölçekleri kavramasını sağlamak ve öyle düşünerek fen-teknoloji-toplum ilişkisini kurmaktır. Nanometrik ölçüler yanında, nanoteknolojinin uygulama alanlarını da kavramaları ve bu ölçüde hayaller kurmaları, öğrencilerin gelecek teknoloji bilgilerinin artmasını sağlayacaktır. Bu çalışmada, nanoteknoloji eğitiminin lise düzeyine nasıl uyarlandığını göstermek için, kütüphane araştırmaları yöntemi kullanılmıştır. Araştırmada, kütüphane araştırmaları yönteminden yararlanıldığından dolayı, veri toplama aracı olarak konuyla ilgili kaynaklar kullanılmıştır. Bulgular, nanoteknoloji eğitiminin, başta ABD olmak üzere birçok gelişmiş ülkede, ortaöğretim düzeyinde yerini almaya başladığını göstermektedir. Nanoteknoloji eğitiminin liselerde olması yönünde, öğretmenler ve üniversiteler arasında ortak çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda ders planları hazırlanmıştır. Ülkemizde de buna benzer çalışmalar yapılmalı ve nanoteknoloji eğitiminin lisans seviyesinden ortaöğretim seviyesine indirilmesine yönelik projeler uygulamaya geçirilmelidir. Bu bulgular ışığında, nanoteknolojinin eğitiminin liselerde uygulanmasına yönelik kullanılması düşünülen çalışma yapıları şeklinde öneriler sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Nanoteknoloji Eğitimi, Müfredat Geliştirme

GİRİŞ

Kelime anlamı olarak nanoteknoloji, maddenin atom seviyesinde bilinçli olarak işlenmesiyle, daha gelişmiş ve tamamen değişmiş materyaller, araçlar ve sistemler elde etme olarak tanımlanabilir. Bu durum, şu şekilde dönüştürülebilir. Madem kömürü ve elmasın, ikisi de aynı materyalden, yani karbon atomundan oluşmuştur. Ancak, bu atomlardaki düzen ve diziliş, onların kullanım biçimlerini ve değerlerini doğrudan etkilemiştir. İkisi de aynı maddenin yani karbonun uzantısı oldukları halde, biri pahalı olmayan bir yakıt kaynağı olurken, bir diğeri pahalı nişan yüzüğüne ve dünyanın en sert mineraline dönüştürülmüştür. Buradaki temel nokta, maddenin moleküler bileşimidir.

Atomun işlenmesi başarılabilirse, hemen hemen her üründe, oyunun kuralı baştan aşağı değiştirilebilir. Yenilen yemekte, giyilen elbiselerde; üretilen ürün ve materyallerden, çalışılan ve yaşanılan binalara kadar her şey atomlardan oluşmaktadır ve bütün bunların hepsi nanoteknolojiden nasibini alacaktır. Sebebi ise gayet basittir. Maddeyi işleyecek araçlar, gitgide daha da karmaşık bir hale gelmekte; insanoğlunun atomların ve moleküllerin nasıl kontrol edebileceklerine sair sahip oldukları engin birikimleri de bu araçlarla bir araya gelerek, mevcut materyal ve ürünlerde kayda değer gelişmelerin yaşanmasına yol açabilecek düzeye ulaşacaktır. Bu gelişmeler, yeni ürünlerin, uygulamaların ve yeni pazarların oluşmasına öncülük edecektir. [Uldrich ve Newbrry, 2005].

Günümüze kadar temel olarak dört tane sanayi devrimi gerçekleşmiştir. Bunlardan birincisi buhar makinesi, ikincisi mikro elektrik sanayi, üçüncüsü bilgi işlem teknolojisi iken, nanoteknoloji dördüncü sanayi devrimi olarak karşımıza çıkmaktadır.

MALZEME

Materyal ve Metod

Bu araştırma nitel özellik göstermektedir. Araştırma yöntemi olarak da kütüphane araştırmaları kullanılmıştır. Araştırmada veri toplama yöntemi olarak yazılı dokümanların incelenmesinden faydalanılmıştır. “Yazılı doküman ve belgelerin analizi, nitel çalışmada, gerek kendi başına gerekse görüşme ve gözlemlerle elde edilen verilere destek amacıyla kullanılan bir veri toplama yöntemidir. Doküman incelemesi, araştırılması hedeflenen olgu veya olgular hakkında bilgi içeren yazılı materyallerin analizini kapsar” [Yıldırım ve Simsek, 2005, s.41,187]. Araştırmada, nanoteknoloji eğitimi ile ilgili olarak bilimsel makaleler incelenmiştir. Araştırmada, gelişmiş ülkelerin nanoteknoloji eğitimiyle ilgili çalışmalarına yer verilmiştir. Ayrıca, bu ülkelerde geliştirilen ders müfredatları da incelenmiştir.

Bu araştırmanın evrenini, nanoteknoloji eğitimi ile ilgili bilimsel makaleler ve diğer yayınlar oluşturmaktadır. Araştırmada, ulaşılabilen makaleler ve sadece nanoteknoloji üzerine kurulu web siteleri örnekleme oluşturmaktadır.

Bu çalışmada literatür tarama yönteminden yararlanılmış, veri toplama aracı olarak konuyla ilgili kaynaklar kullanılmıştır. Araştırmada yararlanılan kaynakların bilimsel geçerliliğinin olmasına dikkat edilmiştir.

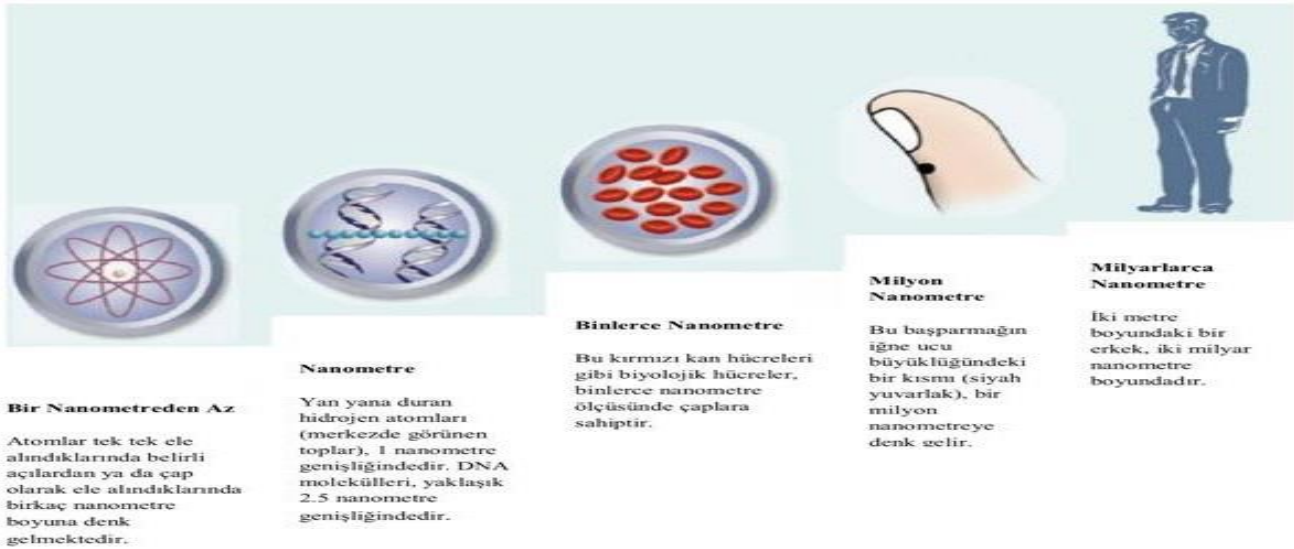
TARTIŞMA

Nanoteknolojinin Tanımı

Nano, Yunanca ve Latince'den alınmış bir sözcük olup, cüce anlamına gelmektedir. Kısaltma olarak milyarda bir olarak da kullanılmaktadır. Dolayısıyla bir nanometre, bir metrenin bir milyarda biridir ve bu da yaklaşık olarak, on hidrojen atomunun genişliğine eşittir. 'Nanoteknoloji', 'Nanobilim' gibi başında ;'nano' öneki bulunan terimler 'Nanometre' teriminden gelmektedir [Uldrich ve Newberry,2005].

Nanoteknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini, ayrıca bu ölçeğin bütün özelliklerinden yararlanma kabiliyetini ifade eder. Nanoteknoloji, maddenin yapısına milimetrenin milyonda biri büyüklüğüne inerek tahmin bile edilemeyecek yeni sentez özellikleri kazandırır. Konu atom olunca maddenin davranışı da değişeceğinden, nanoteknoloji yakın bir gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatına olağanüstü farklılıklarda yeni yönler verecektir.

Nanoteknoloji kelimesini ilk kez kullanan Taniguchi'nin makalesindeki nanoteknoloji tanımı şöyledir: 'Genel olarak malzemelerin atom-atom ya da molekül-molekül işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır.' Uldrich ve Newberry(2005),nanometre büyüklüğünü Şekil 1'de şu şekilde şematize etmişlerdir.



Şekil 1. Bir Nanometre Çok Küçüktür .

Nanoteknolojinin en fazla başvuru ve nano-boyut paradigması da dahil eden tanımı, ABD 'Ulusal Nanoteknoloji Adımı' (NNI) tarafından sağlanmıştır. NNI, nanoteknolojiyi şöyle tanımlamaktadır:

'Nanoteknoloji, aşağı yukarı 1 – 100 nanometre aralığında olan boyutlardaki maddenin incelenmesi ve işlenmesidir. Bu boyutlarda yapılan bu çalışmalarda gerçekleşen benzersiz fenomenler, yepyeni uygulamalara olanak sağlamaktadır. Nano-boyuttaki bilimi, mühendisliği ve teknolojiyi kapsayan teknoloji, maddenin bu boyut ölçeğinde görüntüleme tekniği ölçümünü, modellemesini ve manipülasyonunu içermektedir. Nano-boyutta, malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, tek tek atomların ve moleküllerin ya da kütsel haldeki malzemenin özelliklerinden temel olarak ve yararlı bir yönde farklı olmaktadır. Nanoteknoloji alanında Ar-Ge, bu yeni özelliklere sahip olan gelişmiş malzemeler, aygıtlar ve sistemlerin anlaşılması ve yaratılmasına yönelmiştir [TÜSİAD, 2008,s.26]. '



Nanoteknolojinin Önemi

Nanoteknoloji, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ile 100 nanometre skalasında) çalışarak, gelişmiş yada tepeden tırnağa yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahip yapıların elde edilmesine imkan sağlaması açısından önemlidir. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100nm'nin altına indiğinde, geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Nanoteknoloji işte bu noktada devreye girmektedir. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha küçük cihaz geliştirme isteği, birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak da tanımlanabilecek bu eğilim, birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürizasyon, kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından ziyade, üretimde daha az malzeme, enerji, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık göstermesi bakımından önem arz etmektedir.

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren birçok endüstride üstün kalite anlayışı gelişmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlanabilecek parçalar, otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır olmuştur. Günümüzde ise mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, yani nanoteknolojinin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilişim teknolojilerinde, savunma, malzeme, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir. Bu teknolojiye yatırım yapılan ülkelerde ekonomik değerler yaratılacak, bu da toplumların yaşam kalitesini geliştirecektir.

Nanoteknoloji ve Eğitim

Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, bilişim teknolojisi ve metroloji gibi nanoteknolojik araştırma ve ürün geliştirmeyle uğraşan, ilgili alanlarda çalışan bilim insanlarını bir araya getiren çok disiplinli bir alandır. Nanoteknolojinin ticari potansiyelinden yararlanmak için gerekli olan becerileri geliştirmek, birçok ülkede önemi bir tavır olarak belirlenmiştir. Basta ABD olmak üzere bazı ülkeler, bu gereklilikleri sağlayabilmek amacıyla çeşitli faaliyetlere bulunmuşlardır. Ancak şimdiye kadar, nanoteknolojiyle ilgili üniversite müfredatını da uyarlamış olan yalnızca birkaç yaklaşım mevcuttur. Günümüzde, her ne kadar önemli sayıda araştırma üniversitesi bu alanda kurs veriyor olsa da, nanoteknoloji alanında diploma sağlamakta olan çok az sayıda üniversite bulunmaktadır. Birçok üniversite, disiplinler arası merkezlerde lisans deneyimi sunmaktadır. Ayrıca Almanya, İsviçre ve Danimarka gibi ülkelerde, nanoteknoloji diplomaları ve programlarına yönelik yaklaşımlar mevcuttur. Her ne kadar nanoteknoloji alanında eğitim vermenin önemi tartışılmayacak kadar büyük olsa da, hangi yaklaşımın gelecek için iyi eğitilmiş çalışanlar ve öğrenciler sağlamak üzere en uygun olduğu konusunda anlaşmazlıklar vardır. Endüstri taraflarında, iyi bir nanoteknoloji uzmanının bu alanda çok derin bir bilgisi olması gerektiği ve bunun yanında da diğer disiplinlerden insanlarla konuşabilme yetisine de sahip olması gerektiği sıkça tartışılmaktadır. Nanoteknoloji, disiplinler arası ve çok disiplinli bir alan olmasına rağmen, öğrencilerin fazlasıyla geniş bir eğitim almaları, fakat bu alanlardan herhangi birinde yeterli ve önemli katkılar sağlamaya yetmeyecek kadar da yetersiz bilgiyle donatılmış bir şekilde mezun olmaları konusunda endişeler vardır (Luther, 2004).

Nanoteknoloji Eğitiminin Önemi

Nanoteknolojinin özü, 1nm'den 100nm'ye kadar atomik, moleküler ve moleküler altı düzeylerde çalışabilmektir ki; bunun amacı küçük yapıyı aygıt, materyal ve temel özellikteki sistemleri yaratmak, kullanmak ve işlemektir. Eğitim sürecindeki amaç ise, nanoölçekteki işlemleri, nanoyapıları, nanoölçüdeki konuları anlamaktır. DNA'nın yapısına baktığımızda, ortaya çok uyumlu bir mimari yapı çıkmaktadır. Bu şeklindeki yapılar, günümüzde kullanılan makinelerin daha farklı yapılabilmesi için ilham verir. Çünkü tüm maddelerin oluşumu aslında nanoölçekteki ve onların özellikleri bu skalada biçimlendirilir. Bu nedenle nanoteknoloji tüm insan yapımı maddelerin devrimleşmesini sağlayabilir (Roco, 2002).

Bilim; fizikten kimyaya ve mühendisliğe kadar hepsi temel yapılar, prensipler ve araştırma araçları nanoölçek üzerinde birleşmektedir. Nanobilim, ortak çalışma alanlarının temel araştırma ve eğitimlerin ortaya çıkmasını sağlar. Geçen yüzyıldaki mekaniksel aygıtlar, insanlığa fiziksel uzunluğun ötesine ulaşabilmeyi sağlamış ve teknolojik uygarlık getirmiştir. Nanoteknoloji de, maddelerin yapıtaşları üzerinde çalışılabilmeyi ve maddelerin yapıtaşlarının belirlenip değiştirilebilmesini mümkün kılmıştır (Roco, 2002).



Nanoteknoloji Eğitiminin Ortaya Çıkmasındaki Nedenler Nelerdir?

Meyyappan (2004)'a Gore 21. yy teknolojileri içerisinde nanoteknoloji, dünya çapında ilgiyi üzerine toplamıştır. Bundan dolayı, yeni kuşağın fen ve mühendislik eğitimleri de nanoteknoloji alanında olacaktır. Roco (2002)'ya Gore nano ölçekteki bilim ve mühendislik, bireylere tüm endüstriyi yeniden yapılandırmayı, doğayı kapsamlı bir şekilde yeniden şekillendirmeyi, kalabalıklaşan ve enerji kaynakları azalan bir dünyada hayat kalitesini nasıl arttırabileceğimiz hakkında insanlara fikir vermektedir. Bundan dolayı eğitim programlarının, mikro analizlerden-nanoölçeği anlamaya ve nanoölçekteki maddeleri yaratıcı şekilde kullanmaya kadar tümüyle yeniden yapılanmaya ihtiyacı vardır.

Birleştirilmiş bir eğitim sistemi; nano, mikro ve makro ölçeklerin anlaşılmasını öngörmektedir. 10-15 yıl içinde Dünyada yaklaşık 2 milyon (0,8 - 0,9 milyon US, 0,5 milyon – 0,6 milyon Japonya, 0,3 milyon – 0,4 milyon Avrupa, 0,1 – 0,2 milyon Asya [Japonya olmadan], 0,1 milyon diğer bölgeler) nanoteknoloji çalışanına ihtiyaç duyulacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle de, nanoteknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi ve gelişmesi için, yetenekli yeni bir kuşağın eğitimi ve öğretimi şarttır. Benzer şekilde, nanoölçekteki kavramlar (atomik, moleküler ve atom altı parçacıklarda) da eğitim sistemi içine nüfus etmelidir. Nanoteknoloji eğitim ve öğretimi, öğretimin bütün kademelerine tanıtılmalıdır (Roco, 2002).

Nanoteknoloji Eğitimindeki Zorluklar Nelerdir?

Nanoteknoloji eğitiminin su anki tasarımı için fiziksel altyapısında bazı zorluklar bulunmaktadır. Temel zorluk, nanoteknolojinin disiplinler arası olmasıdır. Bir diğer zorluk ise nanoteknoloji eğitiminin ilkökul, ortaokul, lise, üniversite ve üniversite sonrasında desteklenme problemidir. ABD, bu zorlukları kaldırmak amacıyla Northwestern Üniversitesi, Cornell Üniversitesi, California, Los Angeles gibi üniversitelerden yardım almaktadır (Roco, 2003).

Ortaokul ve lise sınıflarında nanoölçeği öğretme fikri güçlendiği gibi, nanoölçeğin bu alana nasıl entegre edileceği ile ilgili sorular gelmeye başlamıştır. ABD'deki Ulusal Merkezde bu yönde bir çalışma yapılmaktadır. Çalışma, sınıf materyallerini geliştirmeyi, profesyonel gelişim fırsatlarını sunmayı, fenomen nanoölçeği anlamada öğrenci kapasitesini ve daha önce anlatılanların sorulmasını ve araştırılmasını içermektedir. Nanoölçekteki malzemeler Fen, Teknoloji, Mühendislik ve Matematik (STEM) eğitimini etkilemek için tasarlanmaktadır. Bu yüzden, nanoölçeğin günümüzdeki fen müfredatına entegrasyonuna izin verilmektedir (Stevens ve diğerleri, 2007).

Birleştirilmiş bilim dallarının sınıflarda sunumu birçok sorunu beraberinde getirir. Müfredata bazı eklemeler olarsa, öğrenci başarısını desteklemek için sırayla yeni malzemeler geliştirilmeli ve profesyonel gelişimler uygulanmalıdır. Nanoteknoloji gibi daha önce müfredata girmemiş bir konunun veya dersin, eğitim sistemine girebilmesi için bazı soruların cevaplanması gerekir. Bu sorular;

- _ Hangi konular önemlidir?
- _ Hangi konular müfredat programına dahil edilmelidir?
- _ Belirli kavramları tanıtmak için ne düzeyde bilgi verilmelidir?
- _ Eğitici sıradaki kavramlardan hangisinin önce veya hangisinin sonra verileceği bilinmelidir.
- _ Yeni fikirler geleneksel fen müfredat programına nasıl entegre edilir?
- _ Yeni konuların verililiş sırası nasıl olmalıdır?

Bu sorulara cevaplar belirlemek, araştırmacılar, bilim adamları ve eğitimciler arasında eşgüdümlü bir caba isteyen zor ve karmaşık bir işlemdir. Daha önce de belirtildiği gibi, nano bilimin dallar arası olması, bu eğitimi zorlaştırmaktadır.

Niteliksel yöntemler, konuları ayrıntılarıyla çalışmayı kolaylaştırır. Bu ayrıntılar, geçerli müfredata nanoölçekli kavramların birleştirilmesine kolaylık sağladığı gibi, nanoölçek içeren konuların anlaşılmasında nelere ihtiyaç duyulduğunu da aynen göstermektedir. Tüm bu çalışmalar, nanoteknoloji eğitiminin müfredata entegre edilmesindeki zorlukları ve bu değişimin kolay olmadığını göstermektedir.

Lise Müfredatına Nanoteknoloji Nasıl Entegre Edilir?

Nano bilim ve nanoteknolojinin tahmin edilen ekonomik etkilerine karşılık olarak ve kaliteli işçi ve işgücüne ihtiyaçtan dolayı, ABD hükümeti Ulusal Nanoteknoloji Başlangıcını (National Nanotechnology Initiative - NNI) oluşturmuştur. Uzun süreli araştırma ve geliştirme programlarının amaçlarından biri, eğitim ve öğretimde 'nanoteknolojideki hızlı gelişim için gerekli



multidisipliner perspektiflerde yetenekli işçi kuşağını' oluşturmaktır. Eğitimsel amaçları desteklemek için, NSF (Ulusal Bilim Vakfı) bazı kuruluşlara yatırım yapmıştır. Bu kuruluşlar: Nanoscale Science Engineering Centers (NSECs), Materials Research Science and Engineering Center (MRSECs), National Nanotechnology Infrastructure Network sites (NNIN), Nanoscale Informal Science Education Network (NISE) ve National Center for Learning and Teaching Nanoscale Science and Engineering (NCLT)'dir. Bu kuruluşlar, halkı (ve tabi daha sonra öğrencileri) nano bilim hakkında bilgilendirmek için projeler oluşturmışlardır.

Bu grubun üyeleri 7.-12. seviyedeki eğitimle ilgili materyallere nano bilim kavramlarının dahil edilmesini araştırmışlardır. Katılımcılar, nano kavramların öğrenme hedeflerine Gore nasıl uyarlandığını ve nano bilimdeki öğrenme hedeflerin ulusal standartlarla nasıl birleştirilebileceği üzerinde çalışmışlardır. Buradaki asıl soru, nano bilimin nasıl tanıtıldığı ile ilgilidir. Bununla birlikte, nano bilimi müfredatta baslı başına bir konu olarak düşünmemek gerekir. Yapılması gereken nano bilim kavramlarını müfredatın uygun noktalara entegre etmektir. Dikkatli ve sistemli olarak yeni bilimsel fikirlerin müfredata entegre edilmesi, nanoteknoloji eğitimi daha fazla disiplinler arası yapmak açısından daha iyi bir strateji olarak görülmektedir. Ayrıca, geleneksel matematik, fen ve nano bilim arasındaki bağlantılar öğrenciler için açık ve net olmalıdır. Bunu gerçekleştirmek amacı ile materyaller, esas ilkeleri öğretmek amacıyla geliştirilmelidir [Stevens ve diğerleri, 2007].

Nano bilim için öğrenme hedeflerinde aynı fikirde olmak, müfredatı içeren eğitimsel sistemin parçalarını korumaya yardımcı olabilir ve buna Gore yönergeler düzenlenebilir. Öğrenme hedefleri, materyallerin ve öğretmen hedeflerinin gelişmesini sağlar. Nanoteknoloji eğitimi amaçlarına uygun müdahale öğrencilere yönelik fen eğitiminin gelişmesine müsaade edecektir [Stevens ve diğerleri, 2000].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu araştırmada, nanoteknoloji eğitiminin lise düzeyine uyarlanması üzerinde durulmuştur. Bu nedenle, bazı ülkelerde yapılan nanoteknoloji eğitiminin lise seviyesine uyarlanmasıyla ilgili çalışmalar incelenmiş ve mevcut durum ortaya konulmaya çalışılmıştır.

_ Nanoteknoloji eğitimi, basta ABD olmak üzere birçok gelişmiş ülkede, lise düzeyinde yerini almaya başlamıştır.

_ Yeni teknolojileri kullanabilme ve geliştirebilme açısından, nanoteknoloji eğitiminin yüksek öğrenim seviyesinden daha alt seviyelere (ortaöğretim seviyesine) inmesi gereklidir.

_ Günümüz müfredatının, mikro ölçekten nano ölçeğe kadar yeniden yapılandırılmaya ihtiyacı vardır.

_ Nanoteknoloji eğitiminin ortaöğretim seviyesinde verilebilmesi için, sınıf materyalleri geliştirilmeli ve uygun müfredatlar hazırlanmalıdır.

_ Legault'a Gore; Amerikan fizik ve kimya müfredatında, nanoteknolojinin bir standart haline gelmemesi durumunda, endüstriyel gelişim gerçekleşemez.

Nanoteknoloji eğitiminin lise düzeyine uyarlanması' adındaki bu araştırma, Türkiye'de proje düzeyinde kalan nanoteknoloji eğitiminin uygulanmasına örnek teşkil edebilecek etkinlikler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu etkinliklerden bir kısmı bilgi niteliğinde olup, bir kısmı da çalışma yapıları şeklindedir. Kazandırılmak istenen hedefler, etkinlikler içerisinde verilmiştir. Etkinliklerin hazırlanmasında yurt dışındaki çalışmalardan faydalanılmıştır.

ETKİNLİK 1. NANOTEKNOLOJİDE HERŞEY ÇOK BÜYÜK

Bu etkinlikteki amaç, farklı fiziksel boyutlara sahip nesneleri bir arada vererek, nesnelerin büyüklük kavramlarına dikkat çekmektir (Web Sayfası 30, 2009)

Resimlerdeki büyüklük farkları bariz bir şekilde kendini göstermektedir. Ancak burada amaç, küçük olarak nitelenebilecek bir büyüklüğün, aslında düşünülen kadar küçük olmadığını göstermektir. Örneğin, kırmızı kan hücrelerini gözle görmek mümkün değildir. Ancak; futbol sahası gibi bir büyüklük, kırmızı kan hücresinin içindeymiş gibi gösterilerek, kırmızı kan hücresinin aslında çok büyük bir yapı olduğuna dikkat çekilmek istenmiştir.



Saç teli bir nehri
kaplayabilecek boyutta



Tavuk dünya büyüklüğünde



Atomlar tuz taneleri
büyüklüğünde



Küçük bir tatlı İngiltere
büyüklüğünde



Kırmızı kan hücresi futbol
sahası büyüklüğünde



Virüs insan
büyüklüğünde

Şekil2. Farklı fiziksel boyutlara sahip nesneler

ETİNLİK 2. RAKAMSAL DEĞERLER VE KAVRAMLAR

Batı uygarlığının bilim dili olan Latince, Yunan bilim dili üzerine kurulmuştur. Bu nedenle rakamları ifade ederken, Yunanca on ekler kullanılmaktadır. Nano Yunanca'dan gelen bir kelime olup, metrenin milyarda biri demektir. Bu değer, rakamsal olarak '10-9' şeklinde gösterilmektedir.

Bu etkinlikte fiziksel büyüklükler, Yunanca on ekleriyle birlikte verilmiştir. Öğrencilerin Yunanca on ekleri bilmesi, ifadelerin sayısal karşılığını anlaması bakımından kolaylık olacaktır.

Yunan önekler	Üslü gösterimi	Rakamlarla gösterimi	Türkçe açıklaması
Exa-	10^{18}	1,000,000,000,000,000,000	Bir Kentilyon
Peta-	10^{15}	1,000,000,000,000,000	Bir Katrilyon
Tera-	10^{12}	1,000,000,000,000	Bir Trilyon
Giga-	10^9	1,000,000,000	Bir Milyar
Mega-	10^6	1,000,000	Bir Milyon
Kilo-	10^3	1,000	Bin
METRE	10^0	1	Bir
Mili-	10^{-3}	0.001	Binde bir
Mikro-	10^{-6}	0.000001	Milyonda bir
Nano-	10^{-9}	0.000000001	Milyarda bir
Piko-	10^{-12}	0.000000000001	Trilyonda bir
Femto-	10^{-15}	0.000000000000001	Katrilyonda bir
Atto-	10^{-18}	0.000000000000000001	Kentilyonda bir

Tablo 1. Sayıların Ön Eklerle Birlikte Gösterimi



Kaynakça

1. Devlet Planlama Teskilatı (1994). **Bilim ve Teknoloji, Yedinci Bes Yıllık Kalkınma Plan Özel ihtisas Komisyonu Raporu**. 12. Ankara: Devlet Planlama Teskilatı Gunesoğlu, Cem. (2006).
2. Luther, W. (2004). **International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology**. echnologiezentrum. 19 Mart.
3. Milli Eğitim Bakanlığı Tebliğler Dergisi (2000), Talim ve Terbiye Kurulu Başkanlığı, Cilt:63 Sayı:2518
4. Roco, M.C. (2002). Nanotechnology – A Frontier for Engineering Education. **International Journal of Engineering Education**, Cilt: 18, Sayı: 5.
5. Roco, M.C. (2003). Converging Science and Technology at the Nanoscale: Opportunities for Education and Training. **Nature Biotechnology**. Cilt: 21, Sayı: 10. Web: http://www.nano.gov/html/res/MCR_03-0912_NatureBiotech_Final.pdf adresinden 10 Nisan 2008’de alınmıştır.
6. Stevens, S., Sutherland, L., Schank, P. and Krajcik, J. (2007). The Big Ideas of Nanoscience. **Draft 20feb’07**. Web: http://hi-ce.org/PDFs/Big_Ideas_of_Nanoscience-20feb07.pdf adresinden 12 Haziran 2008’de alınmıştır.
7. TUSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi (2008). **Nanorapor Son Uluslar Arası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye** (Yayın no.TUSİAD-T/2008-11/474). Web: https://research.sabanciuniv.edu/10919/1/nanorapor_son.pdf adresinden 23 Aralık 2008’de alınmıştır.
8. Uldrich, J. and Newberry, D. (2005). **Sıradaki Büyük Sey Aslında Çok Küçük** (Cev. TolgaAlıcı). İstanbul: Ledo Yayıncılık.
9. Yıldırım, A. ve Simsek, H. (2005). **Sosyal Bilimlerde Nitel Araştırma Yöntemleri**. (5. Baskı).Ankara: Seckin Yayıncılık.
10. Web Sayfası 43, ‘Showcase of NSF Research Experience for Undergraduate (REU Site) on Nanotechnology’ Web: <http://nsfreunano.research.ucf.edu/pdf/NSFREUYearBook.pdf>, Erisim tarihi: 03.04.2008



Mikrodalga Etkileşimli Manyetik $ZnFe_2O_4$ Nano Taneli Kataliz Pelet Üretimi Çinko ferrit nano ve mikro malzemenin Kataliz Etkisi

Yıldırım İsmail Tosun

Şırnak Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 73000, Şırnak; yildirimtosun@sirnak.edu.tr

Özet

Manyetik ferrit nano malzemeler manyetik kayıt, biyomedikal, katalizörler, dahil olmak üzere çeşitli uygulama alanları bulmaktadır. Bir çok araştırmacı tarafından değişik ferrit bileşenleri ve nitelikleri incelenmektedir. Zn ferrit ve benzeri ferritlerin manyetizasyonu uzun süreli kayıt depolama gibi uygulamalarda sabit bir manyetik malzeme olarak değerlendirilmektedir. Metal ferrit nano taneler yüksek kübik anizotropi ile karakterize edilir. Zn ferrit manyetik niteliği $Zn_xFe_{3-x}O_4$ tam olarak ferrit kafes sistemindeki oktahedral düzlemlerde ters parametresi ve Fe^{3+} 'nın nispi varlığı ve mikrodalga etkisi ile değişebilmektedir.

Bu çalışmada çinko ferrit nano ve mikro taneler mikrodalga etkileşime tabi tutulmuştur. Nano sentezinde sitrik asitde çözeltme kalsinasyon ve öğütme ile 28-75 nm boyutunda ferrit nano malzeme üretilmiştir. Ferrit nano ve mikro malzeme ile 0,5-2 mm boyutundaki kil peletleri üretilmiştir. Ürün kil peletlerinin mikrodalga etkisinde ürün niteliğindeki değişimi, manyetik süsseptibilitesi ve kataliz etkisi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, manyetik nano, ferrit kataliz, çinko ferrit malzemeler, mikro kataliz

GİRİŞ

Nanoteknolojinin ferrit ile ilgili çeşitli uygulamaları özellikle, manyetik nanopartiküller MRI, ilaç yayılımı, yüzey modifikasyonu, hipertermi, hücre etiketleme gibi biyomedikal uygulamalar bulmuştur. Hatta teşhis için nanopartiküllerin fonksiyonel özellikleri geliştirilerek hücre tedavisi ve ilaç üretimi mümkün hale gelmiştir [1], [2] ve [3]. Moleküler veya nano taneler olarak inorganik nanoparçacıklar dokuya yayılımı ve [4] fiziksel özellikleri ile doku çözelti içinde birlikte yer alabilmektedir. Bu nedenle nano yapılı malzemeler ilaç yapımı için ideal elemanlardır ve ayarlanabilir fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip cihazlar ile kontrolü kolaylaşır [4] ve [5]. Diagnostik manyetik mikro ferrit tane yaklaşık 40 yıldır uygulanmaktadır [1] ve [6]. Son yirmi yıl içinde, nano ferritler artan araştırmalar sonucunda nano boyutlu manyetik taneler (çoğunlukla maghemit, γ - Fe_2O_3 veya manyetit, Fe_3O_4 , $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, çapı yaklaşık 5-20 nm) farklı kullanım alanlarında bulunmaktadır [7], [8], [9] ve [10].

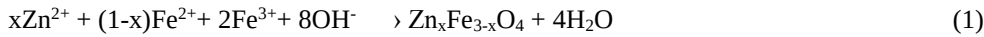
Nanoferritlerin fiziksel özellikleri diğer nano malzemelerden farklılık gösterir. Süper iletkenlik, manyetizma yarı iletkenlik manyetik dalga söndürme gibi değişik fonksiyonları vardır [11]. Ülkemizde de bu teknolojik sektörün canlandırılması gereklidir. Nano ölçekli spinel metal ferrit, çift değerli bir metal atomu kafeste içerir [12], [13] ve [14]. $ZnFe_2O_4$, yüzey merkezli kübik (FCC) birim kafes yapısına sahiptir. Genel metal ferrit yapı, metal katyonları, tetrahedral (A) düzlemleri ve oktahedral (B) düzlemleri tarafından oluşan iki farklı atom yüzeyleri içerir. Bu farklı bir yerel simetri üretir. Oktahedral ve tetrahedral düzlemlerindeki katyonik dağılım oktahedral sitelerinde çift değerli iyonların fraksiyonu dağılıma bağlı olarak kafesteki net mıknatıslanmayı oluşturur. Belirli bir iyonun anizotropisi de, manyetik anizotropi oluşturur [15], [16], [17] ve [18].

Manyetit Fe_3O_4 , iç tetrahedral siteleri ve oktahedral yerleri işgal eden Fe katyonları FCC kafeste paketlenir. Fe oksijen ile bir ters küp spinel yapısına sahip kübik bir manyetik demir oksit nano yapıdır [19]. Elektronlar yarı-metalik malzemelere [20] benzer, oda sıcaklığında oktahedral düzlemlerindeki Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları arasında uyarılır. Bu nano taneler manyetik yüzey kaplaması, manyetik nanopartiküllerden oluşan homojen süspansiyonların oluşturulması ve uygun çözücüler içinde manyetik akı ile kolay dağıtılabilen ve çağrılabilen ferrosivlar olarak kullanılabilir [21] ve [22]. Böyle bir süspansiyon, bir dış manyetik alan ile etkileşime girebilir ve tıbbi tanı ve AC manyetik alan destekli kanser tedavisi [23] için manyetik rezonans görüntüleme kolaylaştıran özel bir bölgeye yerleştirilebilir.

Manyetik nano tanelerin geniş yüzey alanı ile manyetik özelliklerinden bazıları değiştirilmek suretiyle mezoskopik fiziksel, kimyasal, termal, mekanik özelliklerine dayanarak, birçok biyomedikal uygulamalar [23], [24], [25] ve [26]; a. hücre etiketleme, hedefleme ve hücre popülasyonları ayırmak ve saflaştırmak üzere hücre biyoloji araştırmaları için bir araç olarak, hücresel terapi, b. doku onarımı; c. ilaç verme; d. Manyetik rezonans görüntüleme (MRG), e. hipertermi, f. mıknatıs çekim gerçekleştirilebilirler.

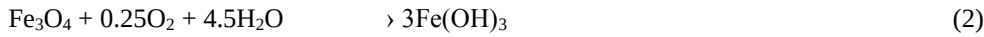
Gaz fazından sprey nano sentezi tane yapışması ve birikimi gibi sorunlara neden olduğu için nano tanelerin boyutu [1] kontrol edilebildiği yaş kimyasal yöntemler oleik asit, sitrik asit, asetik asit gibi asit ve bazlarda çözeltme, kristalleştirme ve ısı kalsinasyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mikro aglomeratlar bilyalı değirmende öğütülerek [13], nanometre boyutlarına [25] ve [26] indirilir. Manyetik ayırma ile de nano taneler kolaylıkla saflaştırılabilir. Yaş kimyasal yöntemler, daha pratik ve basit olup daha ince değerli boyutta, kritik kimyasal yapısının denetimi ve şekli kontrol edilebilmektedir [23] ve [24]. Boyut, şekil ve nanotanelerin bileşimi sentezde kullanılan tuzların (örneğin, klorürler, sülfatlar, nitratlar, perkloratlar, vs.) miktarı, Fe^{+2} ve Fe^{+3} oranı, pH ve ortam iyonik gücü ile kontrol edilebilir [27].

Çinko ferritin yaş kimyasal sentez reaksiyonu aşağıda verilmiştir [26] ve [27]:



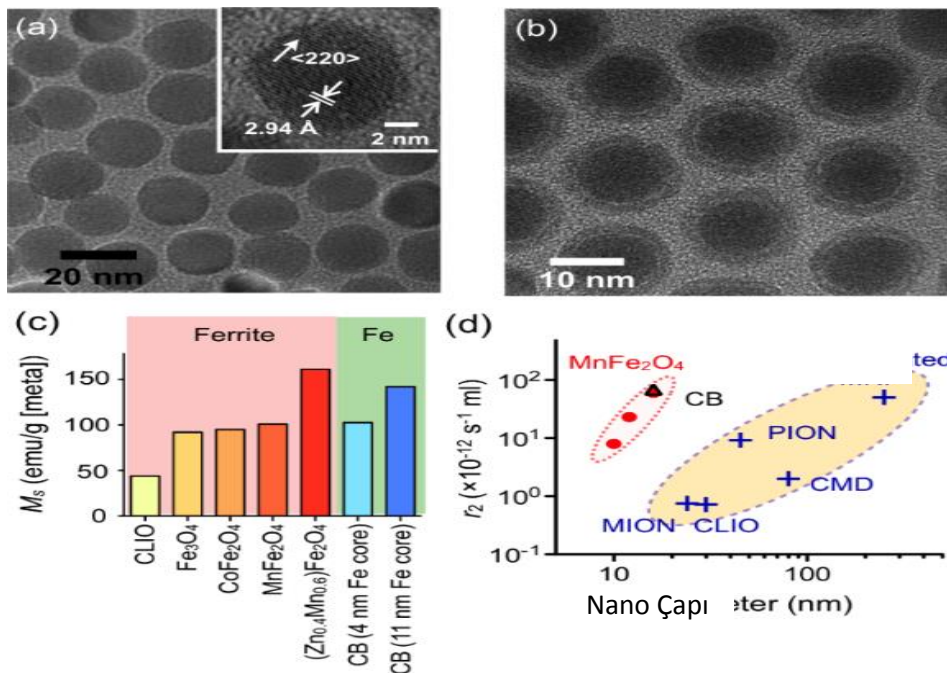
Kristallenme hızı ile Fe^{2+} yerine ve Zn^{2+} sulu çözelti karışımından jel kristale çökler. Çöken nano ve mikro tane rengi de siyahtır.

Fe^{3+} molar oranı muhafaza edilirken, bu reaksiyonun stokiometrisine göre, Zn^{+2}/Fe^{+2} 1:2 çinko içeren ortamda $ZnFe_3O_4$ çökler ve çinko derişimine ve süreye bağlı olarak kusurlu yer değıştirme beklenir. Oksijen içeren ortamda, Fe_3O_4 , aşağıda verildiği gibi oksitlenebilir.



Bu sentez nanoboyutlu manyetik tanelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyecektir. Havada olası oksitlenmeyi ve aglomerasyonu önlemek için, reaksiyon (1) tarafından üretilen $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanopartiküller yaş çökeltme işlemi sırasında, organik ya da inorganik moleküller ile kaplanır. Demir türlerinin oksidasyon hızı ile ilgili reaksiyon kinetiğinin kontrolü için, tanelerin sentezi N_2 gazı geçirilerek, bir oksijen içermeyen bir ortamda yapılması gerekir. Çözelti içinden azot gazı geçirilerek sadece Fe^{2+} kritik oksidasyonu korunur hem de tanecik boyutu kontrol edilir. Ayrıca ters spinel yapısı [28] ile bir manyetik malzeme olarak üretimde manyetik saflaştırılmasında mümkün olmuştur. Ayrıca nano-küçük taneler, nanoçubuklar hazırlanması da soljel kristalleşme ve öğütme ile sağlanmıştır [28]ve [29]. $ZnFe_2O_4$ kübik nano taneler [27], nanotel dizisi [30] ve nanolifler [31] polietilen glikol (PEG) ile de üretilmiştir.

Son zamanlarda metal oksit nanopartiküller, çok ilgi konusu olmuştur. Genellikle farklı optik, elektronik ve manyetik özellikleri, ferriti yüksek olan Co, Ni, Mn, Cu ve $ZnFe_2O_4$ iyi bilinen bir sert manyetik malzeme kohersi ve orta manyetizasyon göstermiştir. Yüksek fiziksel ve kimyasal kararlılık göstermeleri manyetik kayıt için uygun ses ve video kaset ve yüksek yoğunluklu dijital kayıt diskler parçacıkların manyetik karakterine bağlıdır (Şekil 1) [1]. Saf nano faz, yüksek kohersiv ve orta manyetizasyona sahiptir.



Şekil 1. Ferrit nanotanelerin TEM fotoğrafları, manyetik algı ve foto absorbands kıyaslaması[1].

Bazı ferritler UV ve görünür ışığı absorbe yeteneği vardır. Fotoindüklenmiş transformatör, fotoelektrokimyasal hücreler ve fotokimyasal hidrojen üretimi ve çeşitli çevreci sentezler için umut verici bir yarı iletken fotokatalizör olarak değerlendirilebilmektedir [1], [6] ve [7] (Şekil 1).

Alken gazların katalizinde bir kaç çeşit [30] $ZnFe_2O_4$ etkili olduğu bildirilmiştir. Kataliz olarak $ZnFe_2O_4$ çeşitli alanlarda gaz temizleme, metanasyon, hidrosülfürizasyon [30] [31] [32] ve CO 'ün dönüşümünde katalitik etki gösterdiği belirtilmiştir[33]. Bazı araştırmacılar $ZnFe_2O_4$ gaz duyarlılığını araştırılmış ve gaz sensör olarak uçucu gazlara duyarlılığı belirlenmiştir[34], [35] ve [36]. Çeşitli metotlar, bilyalı öğütme tekniği, birlikte çöktürme, aerjel ve hidrotermal [27] gibi çinko ferrit nano tanelerin hazırlanması için kullanılmıştır. Özellikleri güçlü bunların sentezinde kullanılan hazırlama yöntemi duyarlı ferrit parçacıkların bileşimi ve mikro yapısı etkilenmektedir. Sol-jel yöntemi saf maddelerin sentezi için çok yönlü bir çözelti, bir süreçtir ve bu sıcaklık, reaksiyon zamanı, tepkin madde konsantrasyonları, ortamın pH değeri ve benzeri gibi parametreler değiştirilerek malzeme yapısını ve özelliklerini katalizör doğası ve konsantrasyonu değiştirmek mümkündür [38].

Bu çalışmada, homojen nanopartiküllerin oluşumu için nanometre boyutunda kil peletleri çinko ferrit nano ve mikro tanelerle mikrodalgada etkileşime tabi tutulmuştur. Ferrik klorür ve çinko klorür tuzları stokiometrik olarak sitrik asit çözeltisi ile çözeltiye nanotanelerin oksidasyonu engellenmiştir. 400-750°C de kalsine edilmiştir. Ürün nano ve mikro ferritler kil ile 1/10 ağırlık oranında peletlenerek kil 0,2-1 mm lik kataliz mikro peletler üretilmiştir. Mikrodalga sentez özel tekniği ile manyetik ve kataliz nano kristal büyüklüğü ve dağılımı 600°C lik kalsinasyon sıcaklığında kontrol edilmiştir.

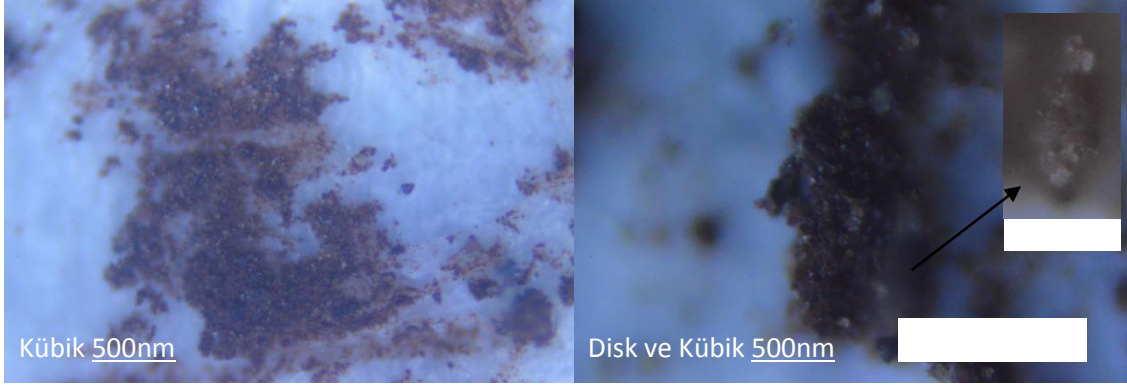
METOT

Nanotanelerin Sentezi

Çinko ferrit nano tanelerin bir $FeCl_3$ çözeltisi (2.0 M), sürekli bir şekilde karıştırarak bir $ZnCl_2$ çözeltisi (1.0 M) ve deiyonize su kullanılarak sitrik asit çözeltiye hazırlanmıştır. Sitrik asitte sürekli bir şekilde karıştırarak, homojen NaOH çöktürme tekniği ile çöktürüldü. Bundan sonra, parçacıklar süzme ile elde edildi; bunlar birkaç kez su ile yıkandı ve son olarak bir fırın içinde 80 °C'de kurutuldu. Elde edilen tanecikler, on saat süreyle 400-750° C 'de kalsinasyon yoluyla spinel yapılara dönüştürülmüştür.

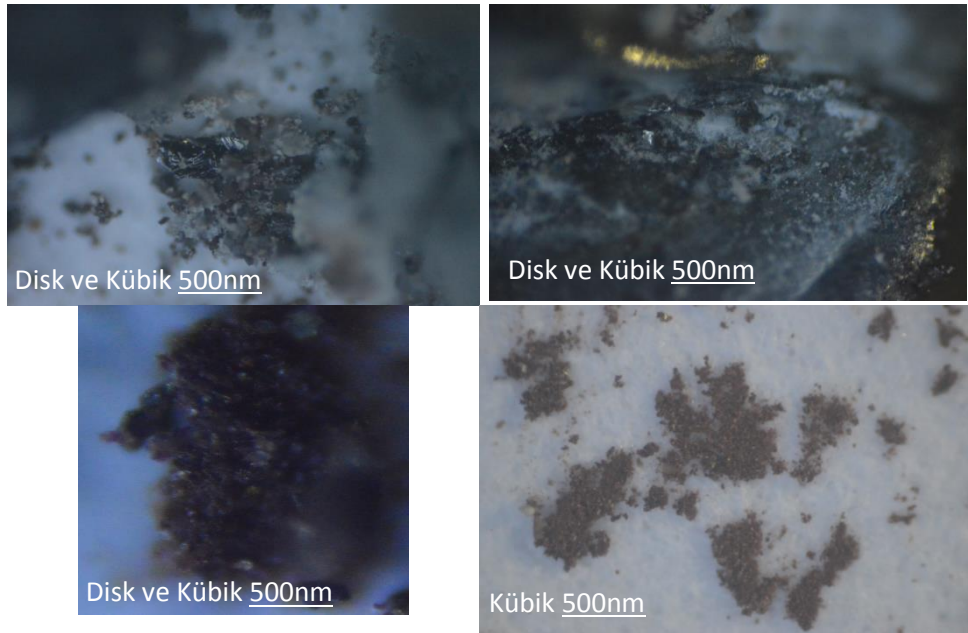
Ferrik klorür ve çinko klorür (%98 saf) ve sodyum hidroksit kullanılmıştır. Sitrik asit yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Tüm malzemeler madde derecesindedir ve daha fazla arıtılmadan kullanılmıştır. İki kez damıtılmış, deiyonize su kullanılmıştır.

Demir klorür 2 M (50 ml) çözeltisi ve çinko klorür çözeltisi bir 1 M (50 ml) iki kez damıtılmış, deiyonize su içinde karıştırılmıştır. nihai ürün içindeki safsız üretimini önlemek için solvent. 3M (50 ml)sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmış ve yavaşça solüsyonuna ilave edilmiştir. NaOH solüsyonu olarak solüsyonun pH değeri sürekli olarak gözlenmiş ve manyetik bir karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. pH 11-12 ulaşılmıştır. Sitrik asit, belirtilen miktar olarak çözeltiye ilave edilmiştir. 80 °C sıcaklıkta bir saat karıştırılmıştır. Daha sonra ürün oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sodyum ve klor bileşiklerinin serbest parçacıklarını almak için, çöktürme daha sonra damıtılmış su ile iki kez yıkandı ve daha sonra yüzey aktif madde etanol ile kalıntı çözeltiden temizlenmiştir. Daha sonra, 3000 rpm'de beş dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Üstte kalan sıvı daha sonra sadece kalın siyah tortu kalana kadar santrifüjden sonra boşaltılmıştır ve çöktürme daha sonra 100 °C de bir gece boyunca kurutulmuştur. Katı madde daha sonra öğütülmüştür. Ürün mikro toz halinde elde edilmiştir ve $ZnFe_2O_4$ içerir. Daha sonra on saat süre ile 400-750 °C de kalsine edilmiştir (ağırlıkça yaklaşık % 10 kadarı uzaklaştırılmıştır). Son ürün daha sonra (Şekil 2) X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir. Ters spinel yapısı aşağıdaki Şekil 2 de görülmektedir. Çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) nanopartiküller daha sonra kil ile nano/kil:1/10 ağırlık oranında yuvarlatılarak peletlenmiştir. Ürün kil peletler 0,2-1 mm boyutta elenerek sınıflandırılmış ve 900W gücündeki Mikrodalga ile 3dk etkileşime tabii tutularak kataliz mikro peletler üretilmiştir.

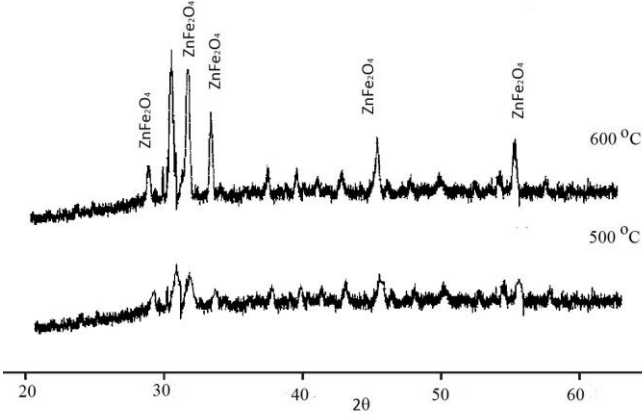


Şekil 2. Ferrit kübik ve disk nanotanelerin SEM fotoğrafı 1000X (Kalsinasyon 600°C)

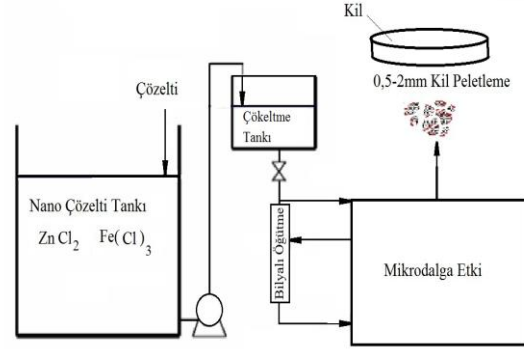
$ZnFe_2O_4$ nano diskler ve aglomere nano taneler 750°C kalsinasyon sonrası iri mikro disk taneleri gözlenmiştir (Şekil 3). Şekilde görüldüğü gibi, çapı ve uzunluğu nano disklerin kalınlığı yaklaşık 38 nm ile 56 nm ve uzunluğu yaklaşık 160-200 nm olmuştur. Mikro ve nano kristallenen çinko ferrit rengi de kahvemsî siyah, kübik ve disk şeklinde olmuştur. Nano sentezinde uygulanan endüstriyel proses yöntemi basitçe Şekil 4 de akım şeması olarak gösterilmiştir. 600°C ve 750°C kalsine olan nano malzeme için XRD analiz pikleri Şekil 5 de verilmiştir.



Şekil 3. Ferrit disk nanotanelerin SEM fotoğrafı 1000X (Kalsinasyon 750°C)



Şekil 4. Kalsinasyon sıcaklığına göre $ZnFe_2O_4$ nano tane XRD pikleri 200, 311, 222, 400, 422 ve 511



Şekil 5. Ferrit disk nanotanelerin Sentez Akım Şeması

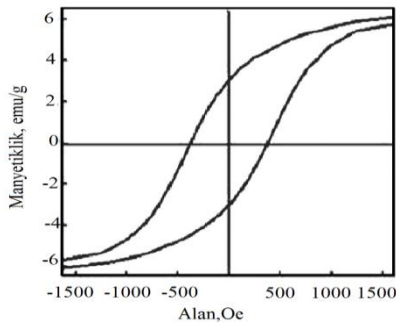
Nanotanelerin İncelenmesi

Nanotaneler Zeiss Polarize Mikroskop, Tane Boyut Analizör, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve termogravimetrik analizi (TGA/DTA) kullanılarak Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. XRD 40 kV eşit ve 30 mA eşit bir elektrik akımı bir elektrik potansiyeli farkı (DDP) kullanılarak bir Shimadzu difraktometre, XRD 6000 kullanılarak gerçekleştirildi. Tarama 0.05°/dak adımlarla, 20 ve 70°C arasında 2° aralığında uygulandı. Kullanılan radyasyon ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) $K\alpha$ Cu idi. TGA/DTA analizleri 5 °C/dk, 25 ila 700 °C'ye kadar bir sıcaklık aralığı ve referans olarak boş bir alüminyum tavaya eşit bir ısıtma hızıyla, azot akışı altında, bir TA Instruments SDT Q600 termoanalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

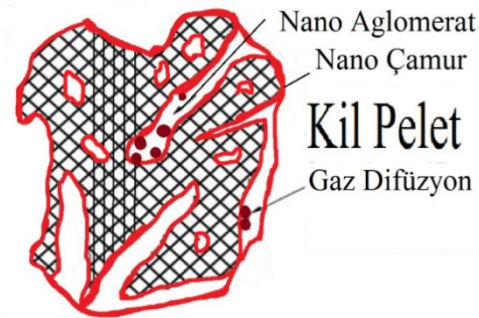
Manyetizasyon alan oda sıcaklığında, titreşimli bir manyetometre (VSM) ve yukarı 15 kOe bir manyetik alan içinde ölçülmüştür. Manyetik süseptibilite 4 Oe lik bir manyetik alan ve 673 Hz arasında Spektrometre kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 3 de görüldüğü gibi ferrite benzer bir mıknatıslanma gözlenmiştir. 600 °C kalsinasyon sıcaklığında $ZnFe_2O_4$ numunelerinin mıknatıslanma niteliği Şekilde görüldüğü gibi 10 kOe aralığında olmuştur. 4 kOe mıknatıslanma histeresis eğrisi değerleri Şekil 6 de görülmektedir. Oda sıcaklığında mıknatıslanmanın nano boyutunda artış ile kısmen azalmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

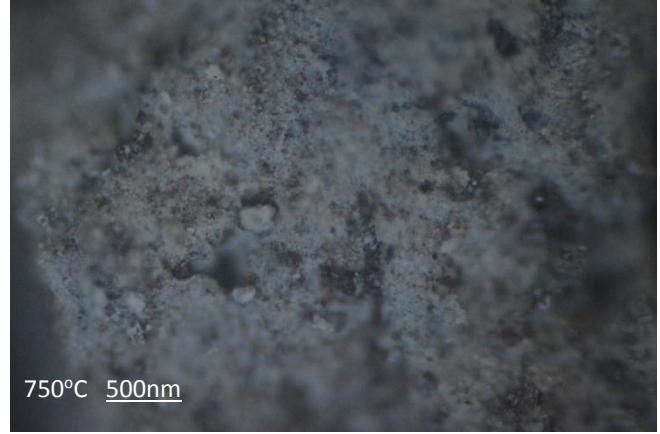
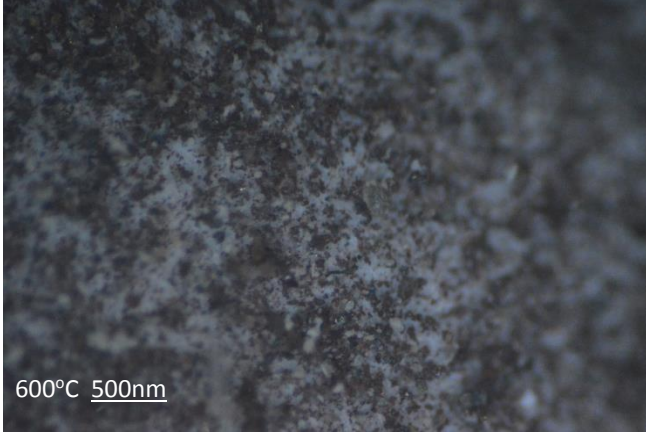
Kalsine edilip öğütülen nano taneli kil peletlerinin temel bileşen kesiti Şekil 7 de görülmektedir. Kataliz kil peletleri mikrodalga ısı etki den sonra(Şekil 8), tüp fırında 600°C piroliz gazında 5dk tutularak gaz analizi ile test edilmiştir. 0,2-1mm boyutlarındaki 10 gr pelet numunesi tüp fırında 50gr kömür numunesinin pirolizinde katalitik etki için test edilmiştir. Bu ölçümlerde %3,3 CO uçucu gaz miktarının piroliz ile elde edildiği daha önceden belirlenmiştir. CO gaz çıkışındaki değişimi süreye bağlı belirlenmiştir. Test sonuçları Şekil 9 ve 10'da sunulmuştur.



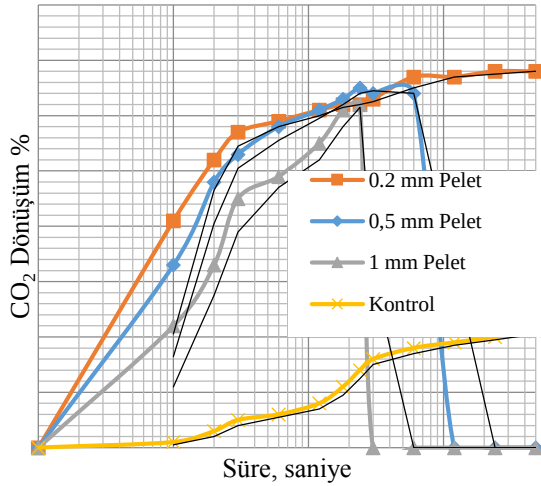
Şekil 6. Ferrit disk nanotanelerin Manyetiklik Histerisiz Eğrisi



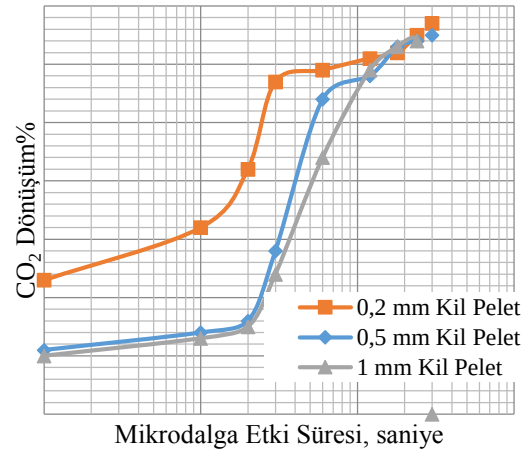
Şekil 7. Ferrit disk nano taneli Mikro Kataliz Kil Pelet Kesiti



Şekil 8. Ferrit disk nanotaneli Mikro Kataliz Kil Pelet SEM fotoğrafı 1000X fotoğrafı, (Kalsinasyon 600°C/750°C)



Şekil 9. Kil Peletin Tane Boyutuna göre Kil Peletin Katalitik Etkisi.



Şekil 10. Mikrodalga Etki Süresine göre Kil Peletin Katalitik Etkisi.

Kalsine toz X-kırınım deseni (Şekil 1) Bu yolu kullanarak sentezlenen ürün $ZnFe_2O_4$ beklenen ters spinel yapısına sahip olduğunu göstermektedir. 600°C de kalsine olan tanelerin ortalama boyutları 27nm, 75nm boyutlarında değişmiştir. oranının kontrol Yüksek kalsinasyon sıcaklıkları büyük boyutta nanotaneler oluşturmuştur. Büyüme oranı çekirdeklenme hızını kontrolünde kalmıştır. 500, 600, 650 ve 700°C sırasıyla 10 saat süre ile yapılan kalsinasyonda 15nm parçacıklar 27, 36, 42 ve 68 ± 3 nm'lik boyutlarda nano taneler elde edilmiştir.

Şekil 2, 10 saat boyunca 600 ° C de kalsine $ZnFe_2O_4$ nanopartiküllerinin TEM görüntüleri gösterir. Yaklaşık 27 nm ortalama kristal büyüklüğü XRD ile belirlenmiştir. Boyut olarak TEM görüntüleri gözlenen bu nano tanelerin kübik ve disk şeklinde dağılımı Şekil 3 de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kübik şekilli tanelerin aglomere uzun disk taneler oluşturarak şekillendiği belirlenmiştir. Bunun karıştırma hızından ve kristallenme hızından kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM görüntüler de orta boyutta uzun aglomere taneler mevcuttur. Aglomerasyon kalsinasyon sıcaklığı ile arttığı belirlenmiştir. 600°C sıcaklık ta aglomerasyon bir dereceye kadar kübik tanelerin çokluğu ile gözlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2 ve 3 tane boyutu ve kalsinasyon sıcaklığı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Kalsinasyon sıcaklığı ile arttığı görülmektedir. 600-750°C arasında hızlı olduğu görülmüştür. Kalsinasyon genellikle kafes büyürken kusurlar ve boşluklar oluşmuştur, ancak aynı zamanda kristallerin kaynaşması buna neden olabilir.

Kafes hataları ve boşluklar yüzey enerjisinin azalması ile azalmıştır ve kafes sabitinin küçülmesine yol açmıştır. Ayrıca, katyon yer değiştirme arttığına ferritlerin kafes sabiti azalmıştır (Şekil 6). Spektrometre manyetik süsseptibilite ölçümleri incelendiğinde düşen süsseptibilite ile kafes sabitleri küçülmüştür.

Şekil 9 de farklı boyutdaki 3dk mikrodalga etki ile tutulan $ZnFe_2O_4$ nanotaneli kataliz kil peletlerin tüp fırın içerisindeki yanma gazı CO_2 dönüşümüne etkisi gösterilmiştir. Bu ölçümlerde %3,3CO uçucu gaz miktarının piroliz ile elde edildiği daha önceden belirlenmiştir. Nano taneli kil peletlerin bunu CO_2 e dönüşümde tam lineer katalitik etki gösterdiği açıkça belirlenmiştir. Şekilde 0,2 mm lik kil peletin 10 sn gibi bir sürede dönüşümü gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca tüm mikrodalga etkileşimli peletlerin standart $ZnFe_2O_4$ mikrotaneli den daha yüksek kataliz etki gösterdiği gözlenmiştir.

Mikrodalga etki süresi $ZnFe_2O_4$ nanotanelerde katyon yerdeğiştirmeyi hatta katalitik etkiyi arttırdığı Şekil 10 de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Katalitik $ZnFe_2O_4$ nano tanelerin 0,2 mm lik kil peletinde 10 sn gibi bir sürede dönüşümü gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

$ZnFe_2O_4$ nano ve mikro taneler hidrotermal ortamda sitrik asitte çözelti olarak sentezlenmiştir. Çinko katyonu Fe^{2+} yerine geçerek dağılmıştır. $ZnFe_2O_4$ manyetik nanokristal oluşumu asidik bir ortamda çöktürmeden etkilenmiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklığı $ZnFe_3O_4$ numunenin nano boyutunu arttırmış ve miknatıslanma da azalmıştır.

Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça, tane boyutu ve kafes boyutu artar. Artan sıcaklık partikül büyüklüğü ve hücre boyutunu arttırmış ve yüksek enerji kafes hatalarında artış sağlamış ve mikrodalga etkileşim daha büyük bir termal enerji var ederek yerdeğiştirmeyi geliştirmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı olarak 600°C sıcaklığın yeterli olduğu bu sıcaklıkta üretilen kil peletlerin katalitik etki gösterdiği ferrit kontrol testleri ile belirlenmiştir. Benzer şekilde, sitrik asit, 28 nm nano taneler halinde bir disk formunda manyetik taneler üretilmiştir. Üretilen nano taneler 400°C'de açıkça amorf olma eğiliminde olmuştur. 600 °C 'de kübik kristaldir.

Düşük kalsinasyon sıcaklığının katalitik açıdan daha büyük bir yarar sağlayacağı düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Shao, H., Yoon, T-J., Liong, M., Weissleder, R., Lee, H., 2010, Magnetic nanoparticles for biomedical NMR-based diagnostics, Beilstein J. Nanotechnol, 2010, 1, 142–154.
- [2] Shah, S. A., Hashim, M.U., Alam, S., Shamim, A.: Magnetic and bioactivity evaluation of ferrimagnetic $ZnFe_2O_4$ containing glass ceramics for the hyperthermia treatment of cancer, J. Magn. Magn., 2010, Mater. 322, 375.
- [3] Wang, A.R., Li, J., Zhang, Q.M., Miao, H.: $ZnFe_2O_4$ Modified by $Fe(NO_3)_3$ for the Synthesis of Ionic Ferrofluids, Adv. Mater. Res., 2011. 177, 32.
- [4] Maletin, M., Moshopoulou, E.G., Kontos, A.G., Devlin, E., Delimitis, A., Zaspalis, V.T., Nalbandian, L., Srdic, V.V.: Synthesis and structural characterization of In-doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles, J. Eur. Ceram. Soc. 2007, 27, 4391
- [5] Jacobo, SE, Duhalde, S, Bertorello, HR., Rare earth influence on the structural and magnetic properties of NiZn ferrites, J Magn Mater., 2004, 272–276: pp. 2253
- [6] Daqiang, G., Zhenhua, S., Yan, X., Jing, Z., Guijin, Y., Jinlin, Z., Xinhua, W., Desheng, X., Synthesis, Magnetic Anisotropy and Optical Properties of Preferred Oriented Zinc Ferrite Nanowire Arrays, Nanoscale Res. Lett., 2010, 5, 1289.
- [7] Tamaura, Y., Kaneko, H., Oxygen-releasing step of $ZnFe_2O_4/(ZnO + Fe_3O_4)$ -system in air using concentrated solar energy for solar hydrogen production, Sol. Energy, 2005, 78, 616
- [8] Hongjin, L., Liang, M., Peng, Z., Dingning, K., Tianyou, P., Synthesis of fluorinated $ZnFe_2O_4$ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light, J. Mater. Chem., 2010, 20, 3665.



- [9] Azam, A., Chaman, M., Naqvi, A.H.: Synthesis of zinc ferrite nanoparticles by sol-gel method and their characterisation, *Int. J. Nanoparticles*, 2009, 2, 388.
- [10] Changwa, Y., Qiaoshi, Z., Goya, G. F., Torres, T., Jinfang, L., Haiping, W., Mingyuan, G., Yuewu, Z., Youwen, W., Jiang, J. Z., *ZnFe₂O₄ Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties*, *J. Phys. Chem. C.*, 2007, 111, 12274
- [11] Yu, S., Fujino, T., Yoshimura, M.: Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, 256, 420
- [12] Li, F., Wang, H., Wang, L., Wang, J.: Magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, 309, 295
- [13] Özcan, S., Kaynar, B., Mutlu Can, M., Fırat, T., Synthesis of ZnFe₂O₄ from metallic zinc and iron by wet-milling process, *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, 121, 278.
- [14] Atif, M., Hasanain, S.K., Nadeem, M.: Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size, *Solid State Commun.*, 2006, 138, 416
- [15] Rezlescu, N., Rezlescu, L., Craus, M.L., Rezlescu, E., Magnetic glass-ceramic containing fine ferrite crystals, *J Magn Magn Mater.*, 1999, 196: pp. 463
- [16] Pal, M., Brahma, P., Chakravorty, D., Bhattacharyya, D., Maiti, H.S., Nanocrystalline nickel-zinc ferrite prepared by the glass-ceramic route, *J Magn Magn Mater.*, 1996, 164: pp. 256
- [17] Uskokovic, V., Drofenik, M., Ban, I., The characterization of nanosized nickel-zinc ferrites synthesized within reverse micelles of CTAB/1-hexanol/water microemulsion, *J Magn Magn Mater.*, 2004, 284: pp. 294
- [18] Pannaparayil, E., Marande, R., Komarneni, S., Magnetic properties of high-density Mn-Zn ferrites, *J Appl Phys.*, 1991, 69: pp. 5349
- [19] Chatterjee, A., Das, D., Pradhan, S.K., Chakravorty, D., Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrite by the sol-gel method, *J Magn Magn Mater.*, 1993, 127: pp. 214
- [20] El-Sayed, A.M., Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites, *Ceram International*, 2002, 28: pp. 363
- [21] El-Sayed, A.M., Effect of chromium substitutions on some properties of NiZn ferrites, *Ceram International*, 2002, 28: pp. 651
- [22] El-Sayed, A.M., Electrical conductivity of nickel-zinc and Cr substituted nickel-zinc ferrites, *Mater Chem Phys.*, 2003, 82: pp. 583
- [23] Sankaranarayanan, V.K., Sreekumar, C., Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles, *Current Appl Phys.*, 2003, 3: pp. 205
- [24] Sorescu M., Diamandescu L., Pelemedub R., Royb R., Yadoji P., Structural and magnetic properties of NiZn ferrites prepared by microwave sintering, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 279, 195–201
- [25] Wang J., Chong P.F., Gan L.M. Microemulsion processing of manganese zinc ferrites *Materials Letters*, 1997, 30, 217-221
- [26] M. Pal, D. Das and S.N. Chintalapudi, D. Chakravorty, 2000, Preparation of nanocomposites containing iron and nickel-zinc ferrite, *J. Mater. Res.*, Vol. 15, No. 3, 683-688
- [27] Cai W. , Duan G., Li Y. (Eds.), 2014, Hierarchical Micro/Nanostructured Materials Fabrication, Properties, and Applications, *Advances in Materials Science and Engineering Series* Ed. Sam Zhang CRC Press Taylor & Francis Group ISBN 978-1-4398-7683-1
- [28] Gopal Reddy C.V., Manorama S.V., Rao V.J., Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19, 775–778.
- [29] Liu Y., Wang H., Yang Y., Liu Z., Yang H., Shen G., Yu R., Hydrogen sulphide sensing properties of NiFe₂O₄ nanopowder doped with noble metals, *Sens. Actuat. B*, 2004, 102, 148–154.
- [30] Satyanarayana L., Reddy K.M., Manorama S.V., Nanosized spinel NiFe₂O₄: a novel materials for the detection of liquefied petroleum gas in air, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 82, 21–26.



- [31] Sreekumar K., Sugunan S., Ferrospinel based on Co and Ni prepared via a low temperature route as efficient catalysts for the selective synthesis of o-cresol and 2,6-xyleneol from phenol and methanol, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 2002, 185, 259–268.
- [32] Ammari, F.; Lamotte, J.; and Touroude, R.. An emergent catalytic material: Pt/ZnO catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *J. Catal.*, 2004, 221, 32–42.
- [33] Van de Krol, R.; Liang, Y.; and Schoonman, J.. Solar hydrogen production with nanostructured metal oxides. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 2311–20.
- [34] Liu, G.; Deng, Q.; Wang, H.; Ng, D. H.; Kong, M.; Cai, W.; and Wang, G.. Micro/nanostructured α -Fe₂O₃ spheres: Synthesis, characterization, and structurally enhanced visible-light photocatalytic activity. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 9704–13.
- [35] Sun, B.; Horvat, J.; Kim, H. S.; Kim, W.-S.; Ahn, J.; and Wang, G.. Synthesis of mesoporous α -Fe₂O₃ nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 18753–61.
- [36] Wang, X.; Cai, W.; Lin, Y.; Wang, G.; and Liang, C.. Mass production of micro/nanostructured porous ZnO plates and their strong structurally enhanced and selective adsorption performance for environmental remediation. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 8582–90.
- [37] Han, C.; Cai, W.; Tang, W.; Wang, G.; and Liang, C.. Protein assisted hydrothermal synthesis of ultrafine magnetite nanoparticle built-porous oriented fibers and their structurally enhanced adsorption to toxic chemicals in solution. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 11188–96.
- [38] Wang, C.-B. and Zhang, W.-X.. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2154–6.
- [39] Shin, S. and Jang, J.. Thiol containing polymer encapsulated magnetic nanoparticles as reusable and efficiently separable adsorbent for heavy metal ions. *Chem. Commun.*, 2007, 4230–2.



Nano Tıp

Müge Bozdağ¹

¹ Kırklareli Üniversitesi, Kimya Bölümü, 39000, Kırklareli
muge.bozdag@gmail.com

Özet

Nanoteknoloji erken aşamada teşhis sağlayarak ve birçok seviyede tedavi sunarak hastalıkların yayılmasını önlemeye katkıda bulunuyor. Tıp alanında nanoteknoloji kullanılarak, varolan hastalıklara ya da canlı anatomisi hakkında çok daha derin analizler yapmak mümkündür. Ayrıca hastalıkların birçoğunun hücresel ya da daha küçük moleküller bazda incelenmesi, nano tıp sayesinde yapılabilmektedir. Nano tıp, nanokürelerden ilaç salımından doku yapılanmasına hatta teşhis ve tedavi amaçlı nanorobotlara kadar çok çeşitli uygulamaları kapsıyor. Önemli gelişmeler genel anlamda diyagnostik sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Bu bağlamda üzerinde en çok yoğunlaşılan, kanser hastalıkları, kardiyolojik, ortopedik ve enfeksiyon rahatsızlıklarının teşhis ve tedavileridir. Nanoyaklaşımların en önemli ortak özelliği nanoölçekler ile çok daha derinlere inilebilecek ve detaylar ortaya çıkarılabilecektir. Böylece her türlü hastalığın erken teşhis ve tedavisinde önemli üstünlükler ve avantajlar sağlanabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Kongre, Özet Şablonu, NanoKon, Bildiri, NanoTıp, NanoBioteknoloji

GİRİŞ

Nanotıbbın, Nano bioteknolojinin insan sağlığına uygulanması olarak tanımlandığını biliyoruz. Veterinerlik uygulamalarında buna dahildir. Bu nedenle nanotıp sağlığı uygulamalı biyoloji olarakta ele alan nanobiyoteknoloji ile hemen hemen aynı anlama gelmektedir. 2011 yılında Tübitak tarafından desteklenerek yapılan Euronanomed topluluğu Türkiye’ye de uzanmıştır. Kabul edilen projeler 2012 yılında yürürlüğe girmiştir.

1.1 İLAÇ TESLİMATI

Harici olarak verilen ilaçların hazırlık aşamasında üç tane fazla veya az öneme sahip problem yaşanır: (i) bir kural olarak, bu ilaçlar sistematik olarak verilmelidir ve tedavi edici etkileri genellikle fark gösteren etkidir, bu durumda ilaç bir zehirdir; (ii) pek çok tedavi edici tesirli bileşen hedef noktaya varmadan önce mikroplara karşı vücudun savunma mekanizmaları tarafından yok edilir; (iii) ökaryot hücrelerde sık rastlanan iki katmanlı yağlı zarlar tıbbi ilaçlar için giderek artan miktarda önemli bir hedef haline gelmektedir ancak zar için yüksek benzerliğin sağlandığı güvence altına almak amacıyla gereken ilaç molekülünün hidrofobik özelliği, ilacın verildiği nokta ile hedef hücrenin zarı arasında bulunan hidrofilik ortam içinde taşınımın gerçekleşmesine uygun değildir.

İlaç teslimatının hedefi tedavi edici bir ajanın özelliklerini hedefine ulaşana ve salgılanana kadar saklamak için, bu ajanı kapsül içine almaktır. Bunlarla beraber, ters bir bağışıklık tepkisinin tetiklenmemesine yönelik genel bir gereksinim de mevcuttur. Kısacası ilaç biyoyumlu olmalıdır. Buna basit bir örnek olarak oyuklu bir kalsiyum karbonat küresinin içine yerleştirilmiş bir mide ilacı verilebilir. Bu malzeme ilacı salmak suretiyle midede bulunan hidroklorik asitin yüksek konsantrasyonunda çözünecektir. Bütün diğer açılardan bakıldığında kapsüllenmiş bir ilaçla uğraşmak kapsüllenmemiş bir türdeşine göre aynı yollarla mümkündür, işte burası nanoteknolojinin devreye girdiği yerdir: Nanoteknolojide bir nanoküre daha büyük bir molekülle aynı şekilde ele alınabilir.

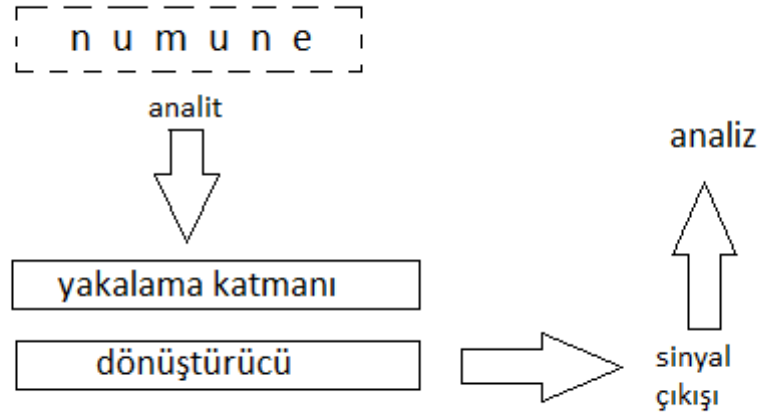
1.2 BİYOALGILAYICILAR

Günümüzde pek çok test için hastadan testle ilgili biyosıvı alınması gerekmektedir. Ancak sıklıkla yapılan ideal ve sürekli bir görüntülemenin hastanın patolojik durumunun daha iyi anlaşılmasını sağlayacağı anlaşılmıştır. Alternatif bir yaklaşım da algılayıcıların, çevresinde bulunanları sürekli olarak görüntüleyebileceği bir ortam olan insan vücuduna yarı kalıcı olarak yerleştirilebilecek kadar küçük boyutlarda geliştirilmesi üzerine kurulur.

Biyoalgılayıcılar içerisinde en ilgi çekicisi herhalde nanorobotlardır. Ancak bunlara nano demek belki yanlış olabilir. Tahmin edilen robotların mikro ölçekli (0,5-3 mikron) ve parçalarının 1-100 nanometre arasında olabileceğidir. Bu arada 1 mikronun metrenin milyonda biri olduğunu da hatırlatmakta yarar vardır. 3 mikron büyüklük en üst düzey olarak kabul edilebilir, çünkü en ince kılcal damarlar yaklaşık bu çaptadırlar. Damar içinde dolaşabilmeleri için ya da kılcal damarı tıkayıp-takılmamaları için bu çap altında olmalıdırlar. Nanorobotların karbondan yapılabileceği tahmin edilmektedir. Sıradan büyük robotlar gibi nanorobotların da iki ortamı olacaktır: kendi iç ortamları ve içindeki bulundukları bedenden kaynaklanan dış, fizyolojik ortam. Dış ortamdan gelen bilgiyi işlemek için saniyede 1 milyon ile 1 milyar arasında bilgi işlemleri gerekmektedir (insan beyni saniyede yaklaşık 10¹³ işlem yapma kapasitesindedir). Hastalık durumlarında bunlardan 1-10 trilyonu damar yolundan enjeksiyonla verilip kan dolaşımına gönderilebilir.

Biyoalgılayıcılara bir örnek de hasta üzerinde bulundurulmuş ve sürekli hastanın fizyolojik bazı parametrelerini (kan oksijen düzeyi, nabız, nabız ritmi) takip edebilecek ve gerektiğinde de uygun yanıtı oluşturacak cihazlardır. Defibrilatörler cihazları bunlardan biridir. Örneğin, devamlı kalp atımını izleyen böyle bir cihaz, geçirilen bir kalp krizi esnasında kalbin ritminin ölümcül bozulması durumunda devreye girerek, kalbe yüksek voltta canlandırıcı uyarı vererek normal ritmi kazanmasını sağlayabilir.

Hali hazırda büyük olan ve giderek daha da büyüyen sayıdaki diyabet hastasından dolayı, diyabet hastalığı bir araştırma konusu olarak aşırı derecede ilgi çekmektedir. Buradaki algılama ihtiyacı kandaki glukozu yöneliktir. Glukoz algılayıcısı klasik bir biyoalgılayıcı olarak tasarlanmıştır. Tasarım analiti (glukozu) kandan alan ve alınmış analitin miktarını bir elektrik sinyaline dönüştüren dönüştürücü üzerine yerleştirilmiş bir tanıma elemanından oluşturmaktadır. Tanıma elemanı tipik olarak biyolojik bir molekül olan glukoz oksidaz enzimidir. Bundan dolayı (eğer yeterince küçükse) bu cihaz hem nanotıpın ve nanobiyoteknolojinin ürünü olarak kabul edilir.^[1,2]



Şekil 1.2 Prototip bir biyoalgılayıcı. Yakalama katmanı dönüştürücünün çevresinde yoğunlaşır. Dönüştürücü numunenin konsantrasyonu ile direkt olarak ilintili olan yakalama katmanındaki analitin konsantrasyonu ile gösterir.

1.3 OTOMATİK TEŞHİS

Nanobiyoteknolojinin klinik olarak hekimlerin elinde kullanıma girmesi henüz gerçekleşmemiştir. Kök hücrelerin kullanımının henüz başladığı bu dönemde, kök hücrelerin farklılaşmasını kolaylaştırmak, uygun uzaysal şekil ve istenildiği ölçüde çoğalmasının temin için yapılan nano-biyoteknolojik deneysel hayvan modelleri çalışmaları vardır. Ancak, hastanelerde ve klinik uygulamada bu çeşit tedavileri görmek için zamana ihtiyacımız vardır.

Biyoalgılayıcıdan gelen ölçümler çıkarımsama motorun girişi olarak verebildiği zaman bu alanda kayda değer miktarda ilerleme kaydedilmiştir. Bu dolaylı nanoteknolojinin bir örneğidir. Uygulamadaki verimlilik, çipler üzerindeki nanoölçek bileşenler sayesinde üretilmesi mümkün olan çok yüksek derecedeki entegrasyona sahip çipleri temel alan fazlasıyla güçlü işlemcilerin var olmasına bağlıdır.

Şekiller sayfaya ortalananarak ilave edilmelidir. Şekiller ile ilgili açıklamalar sadece baş harfi büyük olacak şekilde 10 pt. büyüklüğünde şeklin altına ortalananarak yazılmalıdır.



Tablo 1. Tıbbın önünde bulunan değişik zorluk derecesi olan sorunlar ve bunlara biyoteknoloji ile nano-biyoteknolojinin çözümleri

Zorluk Derecesi	Sorun	Biyoteknolojik Yaklaşım	Nanobiyoteknolojik Yaklaşım
1.	Hafif fiziksel travma	Semptomatik baskılama, farmakoloji	Farmasitler, zippositler, respirositler
2.	Enfeksiyöz ajanlar	Antibiyotikler ve aşılar	Nanobiyotikler ve nanoaşılar
3.	Mutasyon ve hücre hastalıkları	Moleküler tanımlar, tedaviler, gen tedavisi	Nanobiyotikler, hücre düzeltici makineler
4.	Sağlığın devamı ve yaşlanma	Kendini düzeltme ve bağışıklık işlevi için gen tedavisi	Tüm beden hücre değerlendirimi, hücre tamir eden makineler
5.	Büyük organ yerleştirmeleri ve düzeltme	Kök hücreler, doku mühendisliği, embriyonik gen yeniden uyarımı	Hücre üretimi, doku üretimi, organ üretimi, nanocerrahi
6.	Şekil-dış yapı mühendisliği	Doğal şekillendirme sistemlerini kontrol	Nanocerrahi, kromatini düzenleme
7.	Hemeostazı bozulmuş dokunun restorasyonu	Biyolojik tamir ağları, biyomühendislik bağışıklık hücreleri	Travmapodlar, yarabiyostazlar
8.	Doğal yapı ve işlevin güçlendirilmesi	Yapay destekler, çapraz canlı türlerinden destek	Hücre mühendisliği araçları, otojen kontrol

1.4 SİPARİŞ ÜZERİNE SENTEZ

Genetik çeşitliliğinden ve kısmen de moleküler detayları itibarıyla henüz nitelendirilmemiş diğer faktörlerden kaynaklanabilir. Genetik çeşitlilikten kaynaklanması durumunda, neredeyse bütün dünyadaki insan nüfusunda bulunan çeşitlilik için içinde birkaç çeşit dizi türevi bulunan ve 10000 ile 100000 arası sayıda nükleotitli bölgeler olan haplotip bloklarında ilaçla ilintili DNA dizi türevlerinin tamamının olması mümkündür.

Nanoteknolojinin hem nanotıp analitik cihazların geliştirilmesiyle hem de bilginin daha güçlü bir şekilde işlenmesiyle desteklediği DNA sıralama teknolojisindeki ilerlemeler halotiplerin tanımlanmasını rutin hale getirecektir. Ancak bir ilaç üzerinde yapılan ufak kimyasal işlemlerin diğer haplotip türevlerine karşı verimli bir şekilde uyum sağlayıp sağlamayacağı hala bilinmemektedir. Nanaookarıştırmaların geliştirilmesi hasta grupları veya tek tek bütün hastalar için ilaçlarının ekonomik olarak uygun bir şekilde sipariş üzerine sentezini gerçekleştirmede ana bir aşamayı temsil eder.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kanser tedavisinde kemoterapi, cerrahiden sonra en önemli tedavi yöntemlerinden biridir. Ancak bu yöntem kanser tedavisinde her zaman etkili olamamaktadır. Çünkü kemoterapi ilaçları etki edeceği doku veya bölgeye giderken bazı biyolojik ve kimyasal değişikliklere uğramaktadır, bu değişiklikler organizmada zararlı etkilere neden olmakta, hedefe yönelik tedavi eksik kalmaktadır.



Bu noktada nanoteknoloji bilimi yardımımıza koşmaktadır. Nano ölçekli moleküller üretilerek hedefe yönelik tedavide çok büyük adımlar atılmıştır. Özel reseptörleriyle tümöre bağlanıp, tümörün damarlaşmasının dolayısıyla oksijenlenmesinin, tümör büyümesinin, tümör metastazının önüne geçilmesinde büyük adımlar akıllı ilaç olarak adlandırılan nanoilaçlarla sağlanmaktadır. Bu ilaçlardan olan Sutent' in kanser hücrelerinin kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sutent'in uygulandığı Hela hücre kültürlerinde optimum doz seviyesi olarak belirlenen 10 μ M konsantrasyonunda özellikle 72. saatte, hücrelerin apoptoz indeksinde yükselme, mitotik indeksinde azalma ve çoğalma hızında yavaşlama olduğu ve bu elde edilen bulguların da istatistiksel açıdan anlamlı olduğu ($p < 0.001$) saptanmıştır. Ayrıca 72. saatte çok sayıda gözlenen anafaz köprüleri ve tripolar metafaz hücrelerinin varlığı, telomer kısalması sonucu meydana gelen bir kromozom kararsızlığını ortaya koymaktadır. Bu da Sutent'in kanserde telomeraza yönelik tedavilerde kullanılması için, yeni araştırmalara ihtiyaç duyulması sonucunu getireceğini düşündürmektedir.[1]

Başka bir çalışmada ise, altın nanopartikülleri kimyada zengin bir temele sahiptir Antik Roma döneminde dekoratif amaçlı gözlüklerde kullanılmıştır. Michael Faraday modern çağın AuNPs sentezi çalışmalarına 150 yıl önce başlamıştır. Toplu altın ile koloidal altın çözümlerlerinin farklı özelliklere sahip olduğunu gözlemleyen ilk kişi olmuştur. Küresel ve küresel olmayan şekiller olanlar da dahil AuNPs sentezi için güvenilir ve yüksek verimli yöntemler son yarım yüzyılda geliştirilmiştir. Ligandları sabitlemek için bu işlevsel grupları kullanarak, örneğin oligonükleotidlerin, proteinler ve antikorlar gibi ek parçalarda daha büyük bir özellik vermesi için kullanılabilir. Bu tür altın nanokonjugeler gerçekleşmesi programlanan düzeneği ve maddelerin kristalleşmesi, DNA şablonları, biyoelektronik ve algılama yöntemlerindeki dimer ve trimerlerin içindeki nanopartiküllerin düzenlemesini içeren araştırmalara geniş bir yelpaze sağlamıştır. Altın uygulama biyolojik buluşlar için nanokonjugeler ve biyolojik tanımlar baştan gözden geçirilmiştir. Son yıllarda, altın nanokonjugeler ve özellikleri biyoloji ve tıpta büyük bir potansiyele sahip olan yeni ve heyecan verici gelişmelere yol açmıştır. Araştırmalara göre yüksek orandaelektron mikroskobu etiket olarak kullanılan altın nanokonjugeler yaygın kullanımdan sapmıştır. Bizim son çalışmalarımızda altın nanokonjugeler ile uygun fonksiyonlandırılmış canlı hücrelere kolaylıkla girebilirsiniz. Bu gelişmeler, hücre biyolojisinde altın nanokonjugelerin geniş kullanımı ve bunların terapötik maddeler olarak nihai kullanımı için söz de dahil olmak üzere, nanopartiküller araştırmalarında yeni sınırlarını şekillendirir.[2]

Nanotıp ve bu alandaki çalışmalar tedavi edici parçacıkların gelişmesine olanak sağlamıştır. Bu parçacıklar gelişmiş geçirgenlik ve tutunma özellikleri sayesinde tümörleri pasif hale getirmektedir. Buda onları kanser tedavisi için en ideal çözüm olanağı olduğu anlamına gelir. Günümüzde nanotıptaki gelişmeler çok hızlı bir şekilde klinik uygulamalara aktarılmaktadır. Şuana kadar kanser tedavisine yönelik olarak nanoparçacıklarla ilgili 5 ana çalışma vardır. Ayrıca bağımsız birçok çalışmada bulunmaktadır. Buna göre nanoparçacık teknolojisinin daha çok geliştirilmesi ve çeşitliliğinin artırılması gerekir. Sonuç olarak klinik çalışmalarının artırılması ve mevcut bilgilerin gözden geçilmesi gerekmektedir.[3]

Nanobiyoteknolojinin alt başlığı olan Nanotıp için nanoparçacık ve nanoteknolojinin he zaman bir arada bulunması gerekmektedir. Gelecekte bütün bunlara ek olarak insanoğlunun esas istediği uzun yaşamak ve belki de ölümsüzlüğe ulaşmaktır. Nano-biyoteknoloji ile yaşlanan ve eskiyen organ ve dokularımızın yerini yapay olarak yapılmış yenileri almaya başlayacaksa, ölümsüzlük çok uzak değil demektir. Yapılan nano-biyoteknolojik bu yapılar zamanın önüne set çekebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Joseph Wang and Wei Gao, (2012) Nano/Microscale Motors: Biomedical Opportunities and Challenges, PERSPECTIVE, 5745-5751
- [2] David A. Giljohann, Dwight S. Seferos, Weston L. Daniel, Matthew D. Massich, Pinal C. Patel, and Chad A. Mirkin, (2010) Gold Nanoparticles for Biology and Medicine, Analytical Chemistry, 3280-3294
- [3] Andrew Z. Wang, Robert Langer and Omid C. Farokhzad (May 2012) Nanoparticle Delivery of Cancer Drugs, Nanoparticle Delivery of Cancer Drugs, Annu. Rev. Med, 185-194
- Tekişoğulları, K. (2010) Nanoteknolojik bir ilaç olan sutent'in kanser hücrelerinin proliferasyonuna etkisi , Tez Merkezi
- Ramsden, J. (2011) Nanoteknolojinin Esasları
- Erkoç Ş. (2009) Nanobilim ve Nanoteknoloji



Transparan Altlıklar Üzerine TiO₂ Nanotüplerin Yönlendirilerek Kaplanması ve Güneş Pillerinde Elektrot Olarak Kullanılması)

Çiğdem Bakkaloğlu^{1*}, Cansu Noberi¹, Cengiz Kaya¹, Figen Kaya¹

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34220, İstanbul;

*cigdembakkaloglu@hotmail.com

Özet

Son yıllarda ülkelerin enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Güneş panelleri de bu yenilenebilir enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Yapılan araştırmalarda güneş enerjisi, temiz, yaygın ve yenilebilir enerji kaynağı arayışındaki mükemmel çözüm olduğu ortaya çıkmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik eldesi fotovoltaik güneş hücreleri yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada da, güneş hücrelerinde fotokatalitik etkiyi artırarak verimin artırılması amaçlanmıştır.

Titanyum dioksit (TiO₂) nanotüpler mükemmel optik geçirgenliği, yüksek kırılma indisi, kimyasal kararlılığı, yüksek spesifik yüzey alanı, iyon değiştirebilme yeteneği ve fotokatalitik özelliğinden dolayı ince film uygulamalarında ideal olduğu için tercih edilmiştir. İlk olarak sol jel yöntemiyle üretilen titanyum dioksit nanoparçacıklar, hidrotermal yöntem yardımıyla çapları yaklaşık olarak 8-10nm arasında değişen TiO₂ nanotüplere dönüştürülmüştür. Üretilen bu nanotüplerden uygun çözücüler yardımıyla kararlı koloidal süspansiyonlar hazırlanmıştır. Oluşturulan kararlı solüsyon elektrokinetik biriktirme yöntemiyle iletken ITO kaplı cam altlık malzeme üzerine kaplanmış ve manyetik alan yardımıyla da nanotüplerin yönlendirilmesi sağlanmıştır. ITO üzerine oluşan ince filmin nanotüplerin yönlendirilmesinden dolayı fiziksel, kimyasal, optik ve elektriksel özelliklerinde değişme gözlenmiştir.

Güneş hücrelerinde kullanılacak olan elektrodu bu şekilde üreterek foton/elektron çevriminin, kaplamanın pürüzlülüğünün ve yüzey alanının artırılması hedeflenmiştir. Bu şekilde TiO₂ uyarılma enerji seviyesinin düşürülmesi ve gelen ışığın daha yüksek oranda elektrik akımına çevrilmesi beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Güneş Pilleri, Elektrot, TiO₂ nanotüp



GİRİŞ

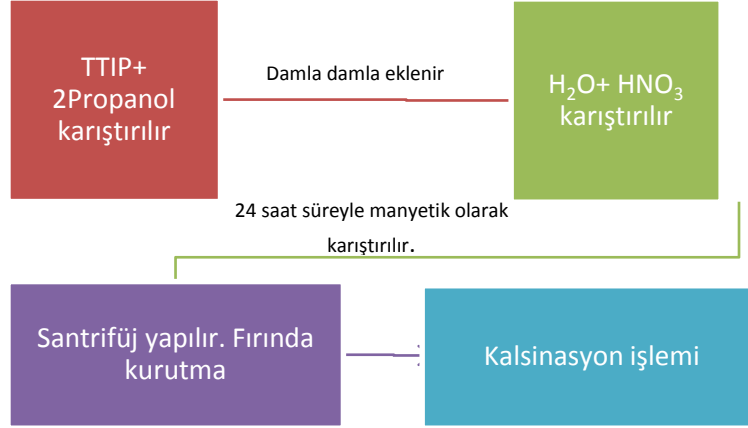
Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle ülkelerin enerji ihtiyaçları her yıl daha da artmaktadır. Gelişmiş ülkeler bu enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü nükleer santrallerle karşılamaya çalışırken, nükleer santrali olmayan ülkeler fosil yakıt tüketimiyle enerjilerini elde etmektedirler. Fosil yakıtların enerji üretim maliyetinin fazlaşması, kaynakların tükenme riskinin olması ve olumsuz çevresel etkilerinden dolayı yeni enerji kaynakları araştırılmaya başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak tanımlanan; güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, biyoenerji, hidrojen, dalga ve rüzgar enerjisi gibi alanlarda gelişmiş ülkeler çok ciddi ARGE çalışmaları yapmaktadır. Özellikle son yıllarda güneş enerjisi üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Türkiye’de bu konu da ciddi çalışmalar yapılmaktadır [1].

Son yıllarda yenilenebilir enerji üretimi için tasarlanan güneş panellerin için bir çok çalışma yapılmıştır[2,3]. TiO_2 (titanyum dioksit) bu araştırmalar sonucunda en uygun malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni ise titanyum dioksitin yüksek verimlilikte fotokatalitik özellik gösterip, metal oksit yarıiletken özellik göstermesidir. Titanyum dioksitin optiksel ve elektriksel özellikleri nedeniyle kullanım alanı oldukça geniştir. Başlıca uygulama alanları; güneş pilleri, lityum iyon pilleri, gaz sensörleri, fotokatalitik ve spintroniktir [4,5,6,7,8].

Bu çalışmada ITO cam üzerine TiO_2 nanotüplerin yönlendirilerek kaplanması amaçlanmıştır. Kaplama yapmak için önce sol-jel yöntemiyle nanoparçacık üretilmiş daha sonra üretilen bu parçacıklar çeşitli sıcaklıklarda ve çeşitli NaOH molaritelerinde hidrotermal yöntemle nanotüpe dönüştürülmüştür. Üretilen nanotüpler kolloidal çözelti oluşturulup ITO cam üzerine manyetik alan yardımıyla elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplanmıştır.

MALZEME ve YÖNTEM

Çalışmanın deneysel kısmında üretim sırası olarak nanoparçacık, nanotüp ve kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. TiO_2 nanoparçacık üretiminde Şekil 1’de gösterildiği gibi sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle 20 ml 2-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) +10 ml TTIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ Titanyum (IV) isopropoksit) karıştırılmıştır. Başka bir kapta saf su ve nitrik asit karıştırılmıştır. pH 1.5 olunca 2-propanol-TTIP çözeltisi, pH’ı 1.5 olan çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Oluşan şeffaf solüsyon saf su ile yıkanarak oluşan tozlar çöktürülmüştür. Daha sonra fırında kurutulmuş ve 500°C ’de 1 saat kalsine edilmiştir. Sol-jel yöntemiyle üretilen nanoparçacıklar hidrotermal yöntemle nanotüpe dönüştürülmüştür (Şekil 2). 2 gr TiO_2 nano toz 10M NaOH çözeltisi içerisinde karıştırılmıştır. Yeterli miktarda karışan çözelti teflon kaba konularak 130°C ’de (130-160 arası çeşitli sıcaklıklarda denenmiştir) 24 saat otoklav içerisinde hidrotermal senteze tabii tutulmuştur. Otoklavdan çıkarılan solüsyon yıkanarak içerisindeki safsızlıklar temizlenmiştir. Saf su ile gerçekleştirilen yıkama işleminden sonra 0.1M’lık hidroklorik asitle yıkanmış ve ardından tekrar saf suyla yıkanmıştır. 350°C ’de 1 saat kalsine edilmiştir. Kaplama işlemini yapmak için ise 0,25 gr Titanya Nanotüp 19 mL 2-propanol($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) ve 6 mL $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ karışımına (75:25 v/v ratio) eklenmiştir. Ardından karışım 60 dk süresince ultrasonik karıştırıcıya konulmuş ve ardından pH değerini 4’e çekmek amacıyla nitrik asit eklenmiştir. Oluşturulan bu kolloidal çözeltiyi bir kaba alarak manyetik alan yardımıyla ve elektrokinetik biriktirme (EKB) yöntemiyle nanotüpleri ITO kaplı cama yönlendirerek homojen bir kaplama yapılmıştır. Oluşturulan numuneler çeşitli analiz cihazlarında incelenmiştir.



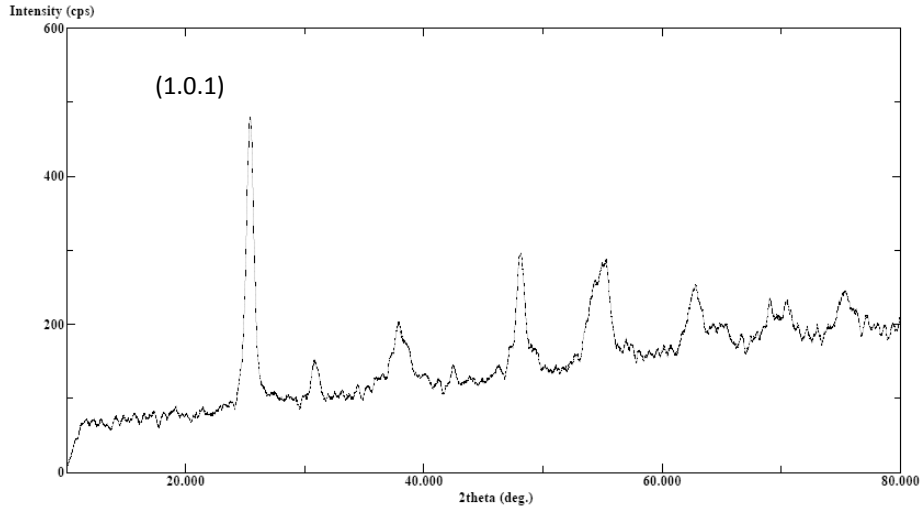
Şekil 1. Sol jel yöntemle Titanyum dioksit nanoparçacık üretim akım şeması



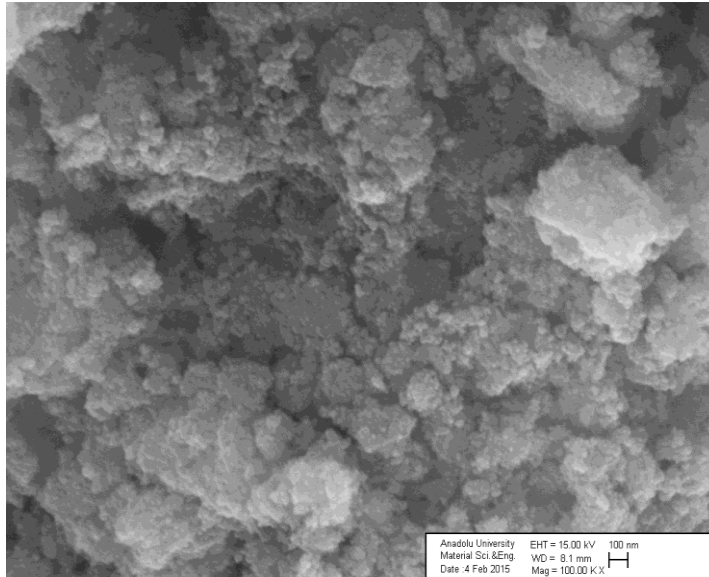
Şekil 2. Hidrotermal yöntemle TiO₂ nanotüp üretim akım şeması.

SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

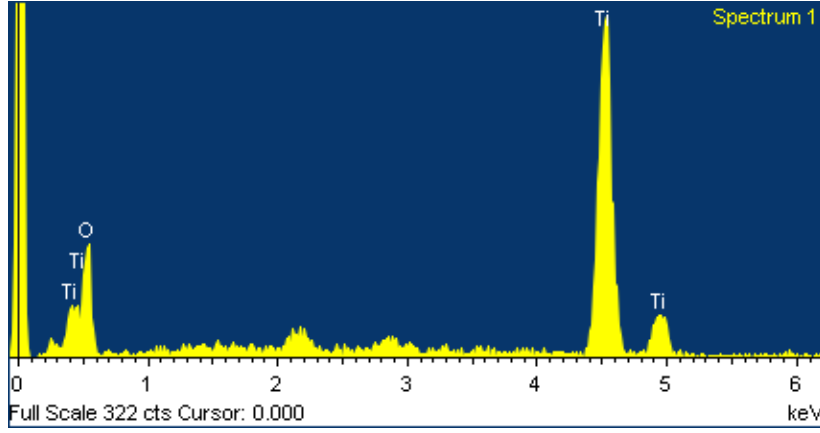
Titanyum dioksit nanotüp üretiminde kullanılan nanoparçacıklar sol jel yöntemiyle üretilmiş olup anataz fazında nanoparçacık çapı yaklaşık olarak 20-26nm büyüklüğündedir. Üretilen nanoparçacıkların kalsine sonrası XRD analizi (Şekil 3), SEM analizi (Şekil 4), EDS analizi (Şekil 5) yapılmıştır.



Şekil 3. TiO₂ nanoparçacığın XRD analizi

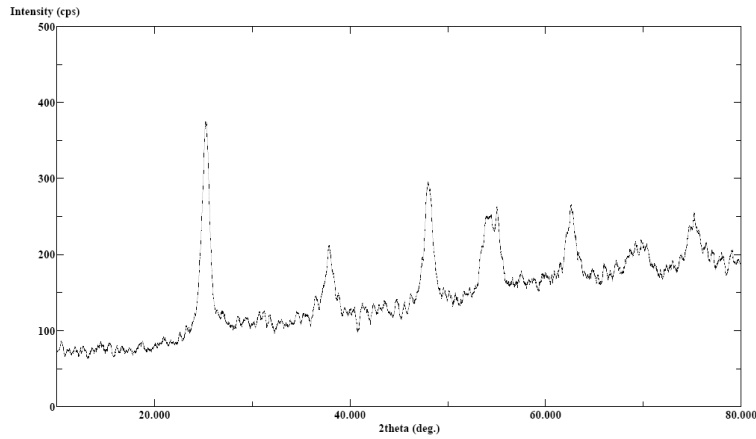


Şekil 4. TiO₂ nanoparçacık SEM analiz görüntüleri

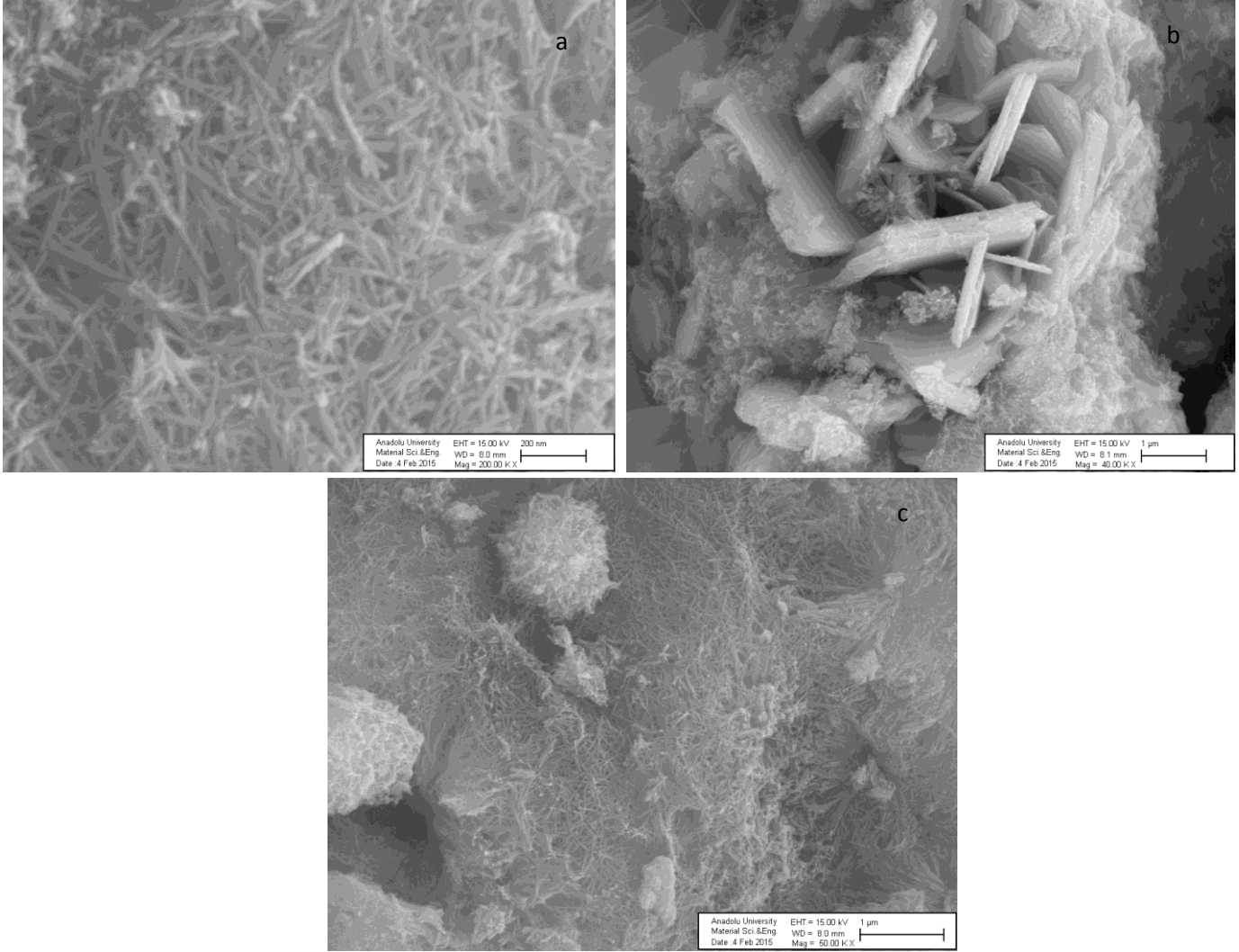


Şekil 5. Üretilen nanoparçacıkların EDS analizi

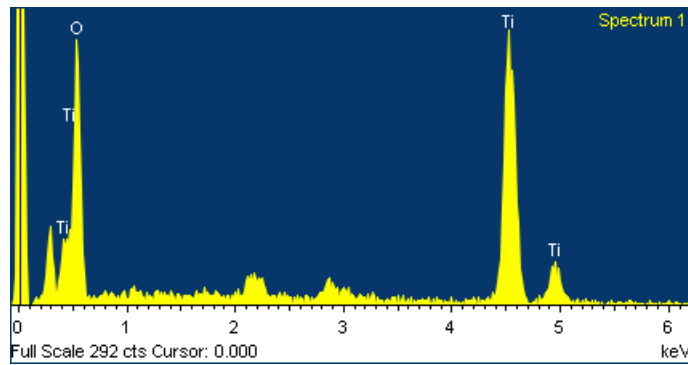
TiO₂ nanotüp dönüşümünde hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemde nanotüp oluşumunu etkileyen çeşitli parametreler vardır. Bunlar NaOH çözeltisinin molaritesi, hidrotermalde işlenme süresi, hidrotermal sıcaklığı, NaOH ile karıştırılan TiO₂ nanotüp miktarı ve kalsine sıcaklığıdır. Yaptığımız bu çalışmada bu parametrelerden NaOH molaritesi ve hidrotermal sıcaklık değerleri değiştirilerek nanotüp oluşumuna etkisi incelenmiştir. Öncelikle hidrotermal sıcaklık değerleri 130, 140, 145, 150 ve 155°C değiştirilmiştir. Referans olarak aldığımız 10M NaOH çözeltisinde 130°C hidrotermal sıcaklığında 24 saat işlenmiş TiO₂ nanotüp kalsine edildikten sonra numunenin XRD analizi (Şekil 6), SEM analizi (Şekil 7) ve EDS analizi (Şekil 8) yapılmıştır. Analizler sonucu iç çapı yaklaşık olarak 8nm dış çapı 10nm olan nanotüpler elde edilmiştir.



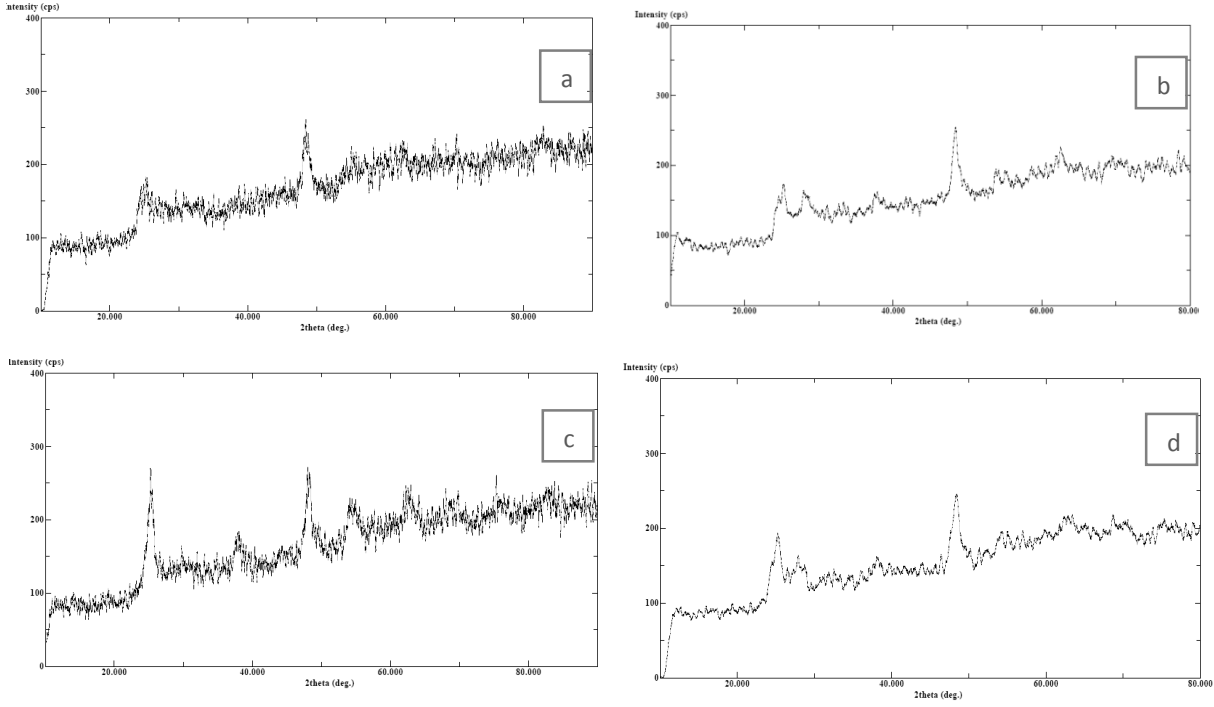
Şekil 6. Hidrotermal sıcaklığı 130°C’de oluşan TiO₂ nanotüpün XRD analizi



Şekil 7. (a,b,c)10M NaOH çözeltisinde 130°C hidrotermalde işlenmiş TiO₂ nanotüp SEM analiz görüntüsü

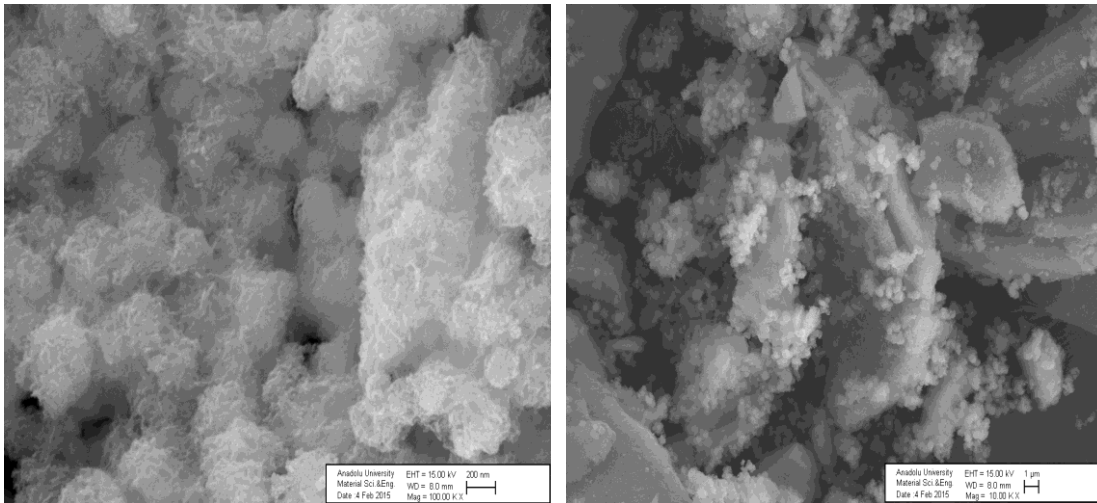


Hidrotermal sıcaklık değiştirilerek 140, 145, 150, 155°C hidrotermalde işlenmiş XRD analiz sonuçları Şekil 9'da gösterilmiştir.



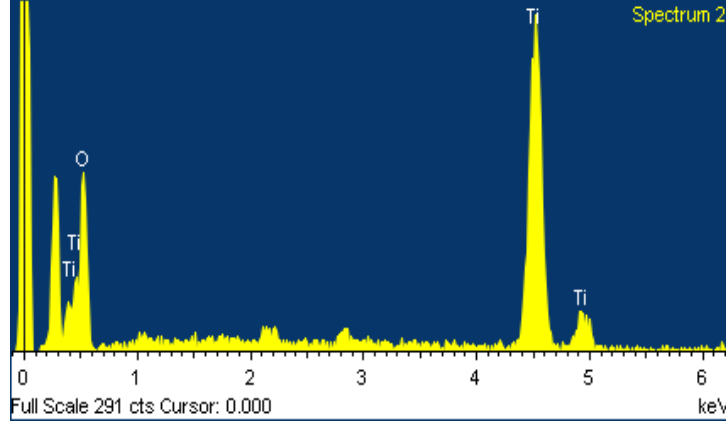
Şekil 9. a) 140°C hidrotermalde işlenmiş TiO₂ nanotüp b) 145°C hidrotermalde işlenmiş TiO₂ nanotüp c) 150°C hidrotermalde işlenmiş TiO₂ nanotüp d) 155°C hidrotermalde işlenmiş TiO₂ nanotüp XRD analizi

Hidrotermal için hazırladığımız 10M NaOH molaritesini değiştirip 15M NaOH çözeltisinde 130°C'de 24 saat sonucunda oluşan



TiO₂ nanotüpleri incelemek için SEM analizi (Şekil 10) ve EDS analizi (Şekil 11) yapılmıştır.

Şekil 10. 15M NaOH çözeltisinde 130°C'de 24 hidrotermalde tutulmuş TiO₂ nanotüp SEM analiz görüntüsü



Şekil 11. NaOH çözeltisinde 130°C’de 24 hidrotermalde tutulmuş TiO_2 nanotüp EDS analizi

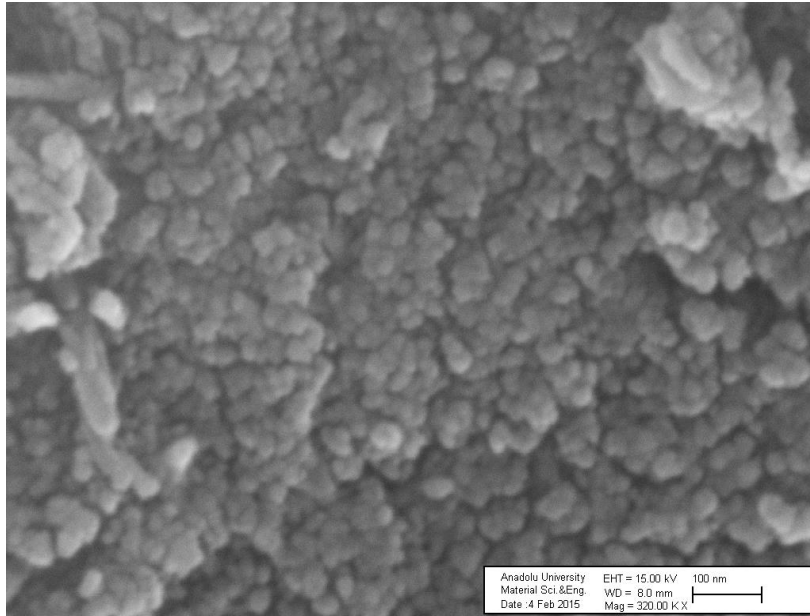
Sentezlenen nanotüpler daha sonra, koloidal solüsyonları hazırlanarak farklı sürelerde ITO kaplı kuvarsa elektrokinetik biriktirme yöntemiyle kaplanmıştır. Yapılan kaplamanın SEM analizi yapılmıştır(Şekil 14). Yapılan çalışmalarda kaplamanın gerçekleşebilmesi için koloidal solüsyonun sahip olduğu pH değerinin, kaplama süresinin, uygulanan voltaj değerinin, uygulanan manyetik alanın gücüne bağlı olduğu saptanmıştır. Kaplama esnasında kullanılan katot yüzey alanları anottan daha fazla tutulduğunda kaplamanın kolaylıkla gerçekleştiği gözlenmiştir. Kaplama sırasında yönlendirme sağlanması için manyetik alan uygulanmıştır. Manyetik alanın yönü ve şiddeti değiştirilerek kaplamadaki değişiklikler gözlemlenmiştir.



Şekil 12. Kaplama için hazırlanan koloidal TiO_2 nanotüp



Şekil 13. Kaplanmış olan numunenin optik mikroskopta görüntüsü



Şekil 14. ITO cam üzerine EKB yöntemiyle kaplanmış manyetik alan yardımıyla yönlendirilmiş TiO_2 nanotüp SEM analiz görüntüsü



SONUÇLAR

Yapılan çalışmada amaçlandığı gibi TiO_2 nanoparçacık ve nanotüp üretilmiş, nanotüp oluşumunda hidrotermal sıcaklık ve NaOH molarite değişiminin etkisi incelenmiştir. Analizler sonucunda hidrotermal sıcaklığın artırılmasıyla nanotüp dönüşüm miktarında azalma görülmüştür. NaOH molaritesinin artırılarak değiştirilmesiyle dönüşüm tam gerçekleşmemiştir. Kaplama sonucunda yönlendirme tam yapılamamış ve yönlendirme üzerine hala çalışmalar devam etmektedir. Yönlendirmenin tam gerçekleşmesiyle ince film kaplama amacımız gerçekleşmiş olacaktır .

Elde edeceğimiz ince film güneş panellerinde elektrot olarak kullanılması planlandığından dolayı bu çalışma güneş panellerinden elde edilen enerjinin gücünün artırılmasına büyük bir katkı sağlayacaktır. Bu da güneş enerjisinden enerji elde etmeyi daha cazip hale getirecek. Fosil yakıtların tüketilmesini azaltacak, çevre kirliliğinin azalmasına katkı sağlayacaktır. Üretimde masraf bir kere yapılacak daha sonra sadece işletme masrafları olacaktır. Bu da maliyetin ucuzlaması demektir.

KAYNAKLAR

1. Ou H., ve Lo S., “Review of Titania Nanotubes Synthesized via The Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification and Application”, Separation and Purification Technology, 58, 2007, 179-191.
2. Wang H., Wang T. ve Xu P., “Effects of Substrate Temperature on the Microstructure and Photocatalytic Reactivity of TiO_2 Films”, Journal of Materials Science, Materials in Electronics, 1998, 9, 327-330.
3. Yao, B.D., Chan, Y.F., Zhang, X.Y., Zhang, W.F., Yang, Z.Y. ve Wang, N., “Formation Mechanism of TiO_2 Nanotubes”, Applied Physics Letters, 2003, 82, 281-283.
4. Zhu H.Y., Lan Y., Gao X.P., Ringer S.P., Zhenger Z. F., Song D.Y., Zhao J.C., “Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions” J.Am.Soc., 127, 2005, 6730.
5. Wang X.W., Gao X.P., Li G.R., Gao L., Yan T. Y., Zhu H.Y., “Ferromagnetism of Co-doped TiO_2 (B) nanotubes.” Appl.Phys.Lett.,91, 2007,143102.
6. Mor G.K., Carvalho M. A., Varghese O.K., Pishko M.V., Grimes C.A., “A room temperature TiO_2 nanotube hydrogen sensor able to self- clean photoactively from enviromental contamination J.Mater.Res., 19, 2004, 628-634.
7. Kim J., Cho J., “Lithium-Reactive $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ Nanoparticle Coating on High-Capacity $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries”, J.Electrochem.Soc., 154, 2007, A542
8. Ngamsinlapasathian S., Sakulkhaemaruethai S., Pavasupree S., Kitiyanan A., “Highly efficient dye-sensitized solar cell using nanocrystalline titania containing nanotube structure”, J.Photochem.Photobiol, 164, 2004,145-151.



Polipropilen Filtre Sistemlerine Antimikrobiyal ve Fotokatalitik Ajanların İmmobilizasyon Uygulamaları

Aybala Doğan¹, Aysun Ekinci²

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Nano Bilim ve Nano Mühendislik A.B.D., 34450, İstanbul; aybala.dogan@gmail.com

²Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği A.B.D., 77200, Yalova; ekinci_aysun@hotmail.com

Özet

İçilebilir su kaynaklarının azalması, dünyadaki temiz su kaynaklarının önemini sürekli arttırmaktadır. Atık yönetiminin yetersiz kalması, biyolojik ve sanayi atıkların yeterince arıtılmadan su kaynaklarına deşarj edilmesiyle su kirliliği kontrol edilememektedir. Şebeke suyunun kalite ve güvenilirliğinin azalması harici filtreleme sistemlerine ilgiyi arttırmaktadır. Filtre sistemlerinin etkinliği ve ömrü gibi kıstaslar vardır. Sanayide kolay uygulanabilir ve etkin filtre sistemlerinin geliştirilmesine ve üretimine çalışılmaktadır. UV yardımıyla antimikrobiyal etkinliği artırılmış filtrelerin üretilmesi, klasik sterilizasyon yöntemlerine göre enerji kullanımının azaltılması amaçlanmaktadır. Polipropilen esaslı filtrelerin yüzeylerine, yüzey aktifleştirilerek, antibakteriyel ajanların ve fotokatalitik ajanların immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda, filtre sistemlerine biyolojik faktörleri parçalama özelliği kazandırılarak, sterilizasyon etkinliğinde artış hedeflenmektedir. Polipropilen filtreler biyolojik faktörlerin parçalaması özelliği kazandırılmasıyla, kullanılabilir su kaynaklarının içilebilir hale getirilmesi ve enerji tasarrufu sağlayacaktır. Atık sularındaki mikroorganizmaların yaşamsal aktivitesinin ortadan kaldırılması sonucu hastalıkların önüne geçilebilecektir. Biyolojik yapılar parçalanmadıklarında çevreye zarar verecek, birikim yaparak doğanın ve temiz su kaynaklarının kirlenmesine neden olabilecektir. Bu filtreler sayesinde biyolojik kimyasallar parçalanarak hem çevresel etkilerinin azalması sağlanacak hem de biyobozunmada düşüş sağlanacaktır. Taşıdıkları genetik mesajla farklı mikroorganizmalarda mutasyona neden olabilecek DNA ve RNA gibi makro molekülleri parçalayarak, oluşacak mutasyon zararlarının önlenmesini sağlayacaktır. Antimikrobiyal ve fotokatalitik etkili modifiye nano taneciklerin hazırlanması ve polipropilen filtre yüzeylerinin soğuk plazma sistemleriyle yüzey aktivasyonu sonucunda immobilizasyon işlemi etkin bir şekilde gerçekleştirilmiştir. FT-IR, UV absorpsiyon ve SEM analizlerinden faydalanılarak laboratuvar ölçeğinde yapılan işlemin sonuçları gözlemlenerek; sanayide verimliliği, yapılışı ve karşılaşılabilecek sorunların tespiti öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Polipropilen filtre, antimikrobiyal, fotokatalitik, sterilizasyon, nanopartikül

GİRİŞ

Su kirliliğinin en büyük nedenlerinden birisi mikrobiyolojik kirliliklerdir. Mikrobiyolojik kirlilikler, hem çevreyi hem de insan sağlığını tehdit etmektedirler. Bu kirliliğin giderilmesi, atık suların mikrobiyolojik faktörlerin temizlenmesi, antimikrobiyal özelliği bulunan kimyasalların atık sulara karıştırılması ile gerçekleştirilebileceği gibi filtrasyon işlemleri gibi pek çok yöntemle gerçekleştirilmektedir. Şehir şebeke sularında yüksek talebi karşılamak için genellikle klorlama işlemi gibi kısa sürede etkinliğini gösteren ve kısa sürede sudan uzaklaşan kimyasallar tercih edilir ancak kullanılan kimyasalların çevreye olumsuz etkisi söz konusudur. Su sterilizasyonu işleminin diğer adımı, bir maddenin bir diğer maddeden ayrılması esas alan filtrasyon yöntemidir. Filtrasyon işlemlerinde su; kum, değişik geçirgenliğe sahip filtreler, aktif karbon ve membranlardan geçirilmektedir[1]. UV ile sterilizasyon işlemi yapılarak, filtrasyon sistemlerinden geçen biyolojik faktörlerin etkisinin azaltılmasına çalışılmaktadır. Kullanılan sistemler su içerisinde bulunan kirlilik faktörlerini hedef alarak sudan kirliliğin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Suda bulunan iri partiküllerin uzaklaştırılması amacıyla farklı geçirgenlik değerlerine sahip filtre sistemleri kullanılmaktadır. Suda bulunan ağır metalleri, iyonları ve diğer zararlı kimyasal moleküllerin uzaklaştırılması için geliştirilmiş adsorpsiyon özelliğine sahip aktif karbon gibi malzemeler kullanılmaktadır. Bu işlemleri destekleme ve daha etkili bir şekilde gerçekleştirilmesi için membran sistemlerinden yararlanılmaktadır[1]. Bu sistemler sayesinde su içerisinde bulunan pek çok zararlı faktörden arındırılmış olmaktadır. Su kullanılmadan önce mikrobiyolojik kirliliklerin etkinliğini kaybetmesi amacıyla UV ışınlarına maruz bırakılmaktadır. Bu işlem kullanılan ışığın dalga boyuna ve şiddetine göre oldukça fazla enerji tüketebilen bir proses olmasına rağmen etkinliğinin yüksek olması, bakım gereksiniminin düşük oluşu ve pratik şekilde mikrobiyolojik kirliliğin temizlenmesini



sağlamasından dolayı su sterilizasyon işleminde oldukça önemli bir aşama olup etkinliğinin artırılabilmesi için fotokatalitik aktivite gösteren antimikrobiyal filtrelerin kullanımı uygun olacaktır. Filtre sistemlerinin kullanılan enerjide tasarruf sağlanacağı gibi sterilizasyon işleminin etkinliğinde artış sağlanabilecektir.

Polipropilen filtrelele fotokatalitik ve antimikrobiyal özellik kazandırılmasının en etkin yollarından biri nanopartiküllerin kullanımıdır[2].Kullanılacak nanopartiküllerin özellikleri dikkate alındığında, en uygun nanopartiküller, fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı TiO_2 (Titanyum dioksit) nanopartikülü ile antimikrobiyal özelliğinden dolayı Ag_2O (gümüş oksit) nanopartikülleri kullanılmasıdır[3,4,5]. Bu nanopartiküllerin doğal yapısının polar olmasından dolayı, apolar özellikli polipropilen filtre üzerine immobilize olması oldukça güçtür[6]. Nanopartiküllerin immobilizasyon yapılmadan kullanımı ise kullanım esnasında kolaylıkla filtreden uzaklaşabilecekleri için mümkün olmadığı için immobilizasyon işleminin yapılması zorunludur. Immobilizasyonun yapılabilmesi ve kalıcı olabilmesi için, polar nanopartiküllerin polipropilen filtre ile daha uyumlu ve uygun fonksiyonel grupları bulunan kimyasallarla modifiye edilmesi gerekmektedir.

Modifiye edilmiş nanopartiküllerin apolar özellikli ve kararlı kimyasal yapıya sahip polipropilen üzerine doğrudan yapılacak immobilizasyon işlemi ancak fiziksel bağların etkinliğinde gerçekleşebilir. Ancak, gerçekleşen immobilizasyon işleminin proses şartlarına dayanabilmesi söz konusu değildir. Bu nedenle immobilizasyon işleminden önce polipropilen yüzeyinin aktive edilmesi gerekmektedir[7]. Yüzey aktivasyon işlemi ise aşındırıcı etkinliği yüksek kimyasallarla yapılabilir ancak bu kimyasalların polipropilen yüzeyine etkisi düşük olacaktır [2,8]. Yüzey modifikasyonunda kimyasal yöntemlerin dezavantajlarının fazla olması, korona boşalması, ısıl işlemler, plazmalar, UV ve γ radyasyonu, elektron veya iyon bombardımanı, ozon, lazer gibi fizikokimyasal yöntemlerin ticari anlamda önemini son yıllarda artırmıştır[8]. Bu tekniklerden, plazma uygulaması polimer yüzeylerini değiştirmek için önemli bir endüstriyel süreç haline gelmiştir. Farklı gaz türleri; argon, oksijen, nitrojen, karbondioksit ve su ile çeşitli uygulamalar için gerekli özel yüzey özellikleri üretebilir[8]. Bu işlem, yalnızca polimer yüzeyinin yaklaşık 100nm'lik bir tabakasına etki ederek modifikasyon işlemi sayesinde polimer yüzeyinde uygun gruplar oluşabileceği gibi yüzeyde aktif noktalar oluşturarak polipropilen yüzeyine, modifiye edilen nanotaniciklerin immobilizasyonu mümkün olabilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, immobilizasyon işlemi kimyasal bağların oluşmasına imkân tanındığı takdirde polipropilen filtre yüzeyine nanopartikül immobilize olarak kaplanmasını sağlamaktadır. Bu sayede, nanopartiküller proses sürecinde filtre yüzeyinde kalmakta ve fotokatalitik aktivite göstererek organik moleküllerin ve mikroorganizmaların parçalanmasına olanak sağlayabilecektir.

MALZEMELER ve YÖNTEMLER

MALZEMELER

Çalışma kapsamında, Proses T.İ.M. firmasının homopolimer polipropilen filtreleri kullanılmıştır. Nanopartikül sentezi için; titanyum (IV) izopropoksit (Saflık : $\geq\%97$), gümüş nitrat (Saflık : $\geq\%99$), tartarik asit (Saflık : $\geq\%99,5$), izopropil alkol (Saflık: $\geq\%98$), nitrik asit (Saflık : $\%68-70$), sodyum bor hidrür (Saflık : $\%99$) ve deney sırasında tüm çözücüler (etil alkol, aseton) teknik saflıkta kullanılmıştır.

SİSTEMLER

Çalışmanın gerçekleştirilmesinde ve analizleri aşamasında; dielektrik bariyer deşarj prensipli vakum plazma sistemi (Diener Elektronik firmasının PİCO Model RF cihazı), FT-IR spektrofotometre (Perkin Elmer), Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi sistemi (Shimatzu markasının, UV 1800 modeli) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile enerji dağılım spektroskopisi (EDS) entegre sistemi (JEOL, Model JSM-5910LV, SEM cihazı ve Oxford Instruments-INCA, Model No.7274, EDS cihazı) sistemleri kullanılmıştır.



YÖNTEM

TiO₂ Nanopartiküllerin Sentezi

TiO₂ nanopartikülleri sol-jel yönteminden yola çıkılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle, 50 mL'lik erlen içerisinde bulunan 15 mL izopropil alkol (IPA) üzerine kuvvetli karıştırma altında 5 mL titanyum (IV) isopropoksit ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Geri soğutucu, ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış 500 mL'lik iki boyunlu balon, içerisine 200 mL, 0,01M HNO₃ çözeltisi yüklendikten sonra yağ banyosuna yerleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı 80°C ye ulaşınca manyetik karıştırıcı çalıştırılarak titanyum çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti 48 saat reflüks edilerek peptidleşme süreci tamamlanmıştır. Peptidleşme basamağından sonra nanopartiküllerin yüzeyinde karboksilik asit gruplarının oluşturulması için tartarik asit çözeltisi eklenmiştir. Oluşan TiO₂ nanopartikülleri santrifüj yardımıyla çöktürülmüş ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra tanecikler 50 °C sıcaklıkta vakum altında kurutulmuşlardır.

Ag/TiO₂ Nanopartiküllerin Sentezi

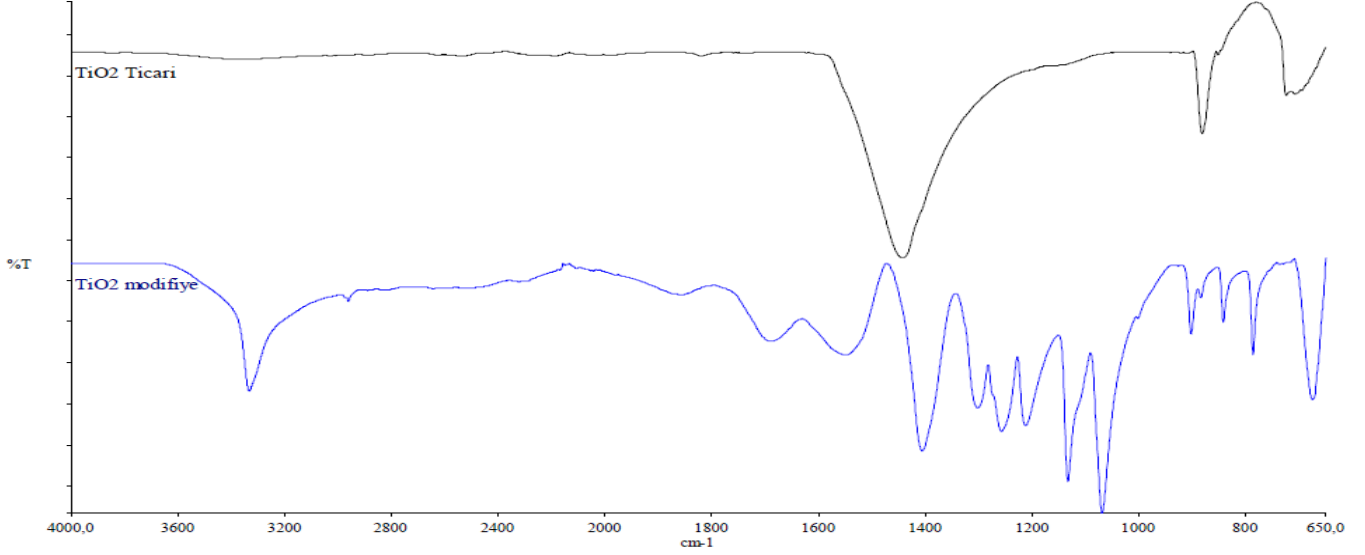
Ag/TiO₂ nanopartikülleri ters misel yönteminden yola çıkılarak hazırlanmıştır. Bu amaçla öncelikle, 0.1 M AgNO₃ çözeltisinden 5 mL alınarak 5g/95 mL Span80/etanol çözeltisine ilave edilmiştir. Diğer taraftan hazırladığımız TiO₂ nanopartiküllerinden 1.95 gr ultrasonik banyo kullanılarak suda dispers edildikten sonra gümüş çözeltisi içerisine ilave edilmiştir. Ardından 5 mL NaBH₄ ün sulu çözeltisi kuvvetli karıştırma altında ortama eklenmiştir. Bu sırada çözeltinin rengi sarıdan siyah bir tona değişmiştir. Karıştırma işlemi sona erdirildikten sonra koyu renkli bir tozun çöktüğü ve berrak bir sıvının oluştuğu gözlenmiştir. Çöken kısım santrifüj edilerek ayrıldıktan sonra aseton/su karışımı ile Span80 kalıntısından tamamen kurtuluncaya dek yıkanmış ve 50°C sıcaklıkta vakum altında kurutulmuşlardır.

Filtrelerin Yüzey Modifikasyonu

Taneciklerin yüzeye tutunmaları amacıyla PP filtreler sırasıyla su ve etanol ile yıkanarak üzerinde bulunabilecek toz ve yağ gibi kirlerden arındırılmıştır. 50 °C sıcaklıkta vakum altında kurutulan filtreler 50 kHz de 2 dk, 100kHz de 1 ve 2 dk plazmaya tabi tutulmuştur. Temas açısı değerlerine göre optimum sonuç elde edilen plazma ile muamele edilmiş filtreler hızla %5'lik sulu TiO₂ ve Ag/TiO₂ çözeltileri içerisine alınarak 24 saat çözelti içerisinde bekletilmiştir. Filtreler ve tanecikler arasındaki bağlanmanın tam olarak sağlanabilmesi için çözeltide bekletilen filtreler 80 °C de 2 saat bekletilerek taneciklerin yüzeye bağlanıp bağlanmadıkları FTIR, SEM ve EDS analizleri ile gözlenmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

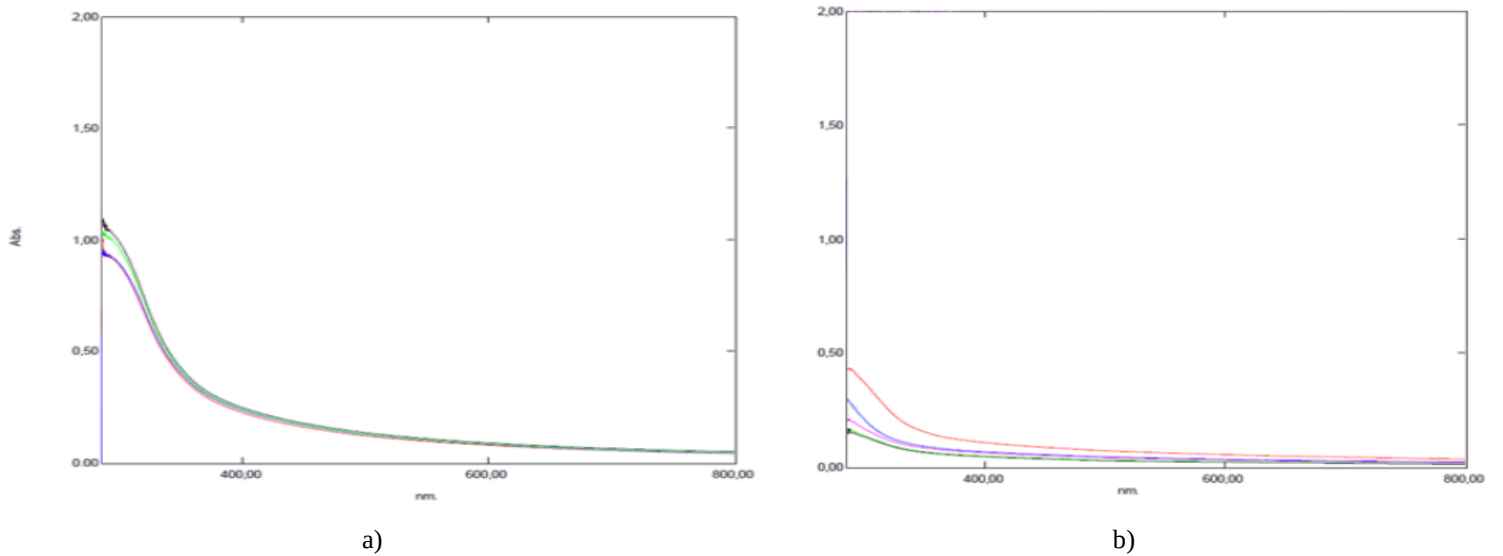
Çalışmanın ilk adımında asit fonksiyonlandırılmış TiO₂ nanopartikülleri modifiye sol jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Titanyum izopropoksitin hidrolizinin ardından kondenzasyon gerçekleşmiş böylece TiO₂ kabukları oluşturulmuştur. Bu basamaktan sonra oluşan partiküller tartarik asitle muamele edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiğini gözlemek için FTIR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Tartarik asit ile muamele edilmemiş TiO₂ nanopartikülleri ile modifiye partiküllere ait FTIR spektrumu şekil 1. de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere TiO₂ nanopartiküllerinin tartarik asit ile graftlandığı doğrulanmıştır.



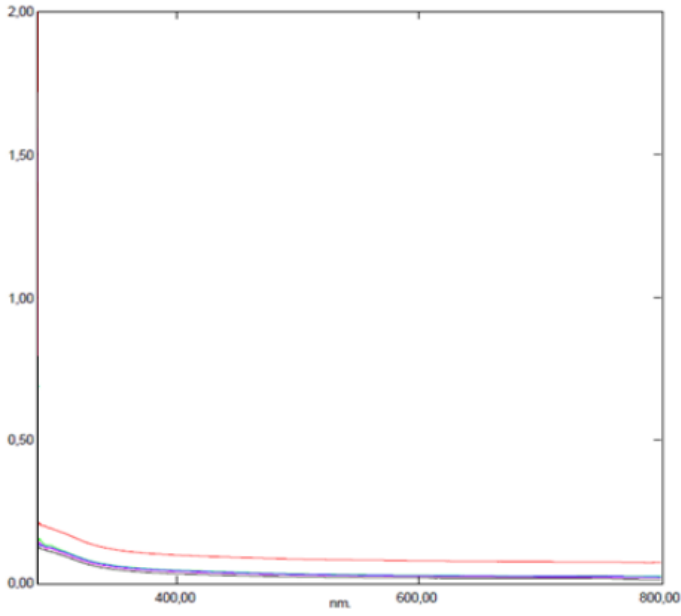
Şekil 1. TiO₂ nanopartikülleri ile modifiye partiküllere ait FTIR spektrumu

Elde edilen asit modifiye TiO₂ nanopartikülleri üzerinde, NaBH₄ ve Span80 varlığında AgNO₃ kullanılarak gümüş nanopartikülleri oluşturulmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi karıştırma işlemi sona erdirildikten sonra koyu renkli bir tozun çöktüğü ve berrak bir sıvının oluştuğu gözlenmiştir. Literatüre göre bu durum gümüş partiküllerinin TiO₂ tanecikleri üzerinde başarı ile biriktiğini açıklamaktadır[2].

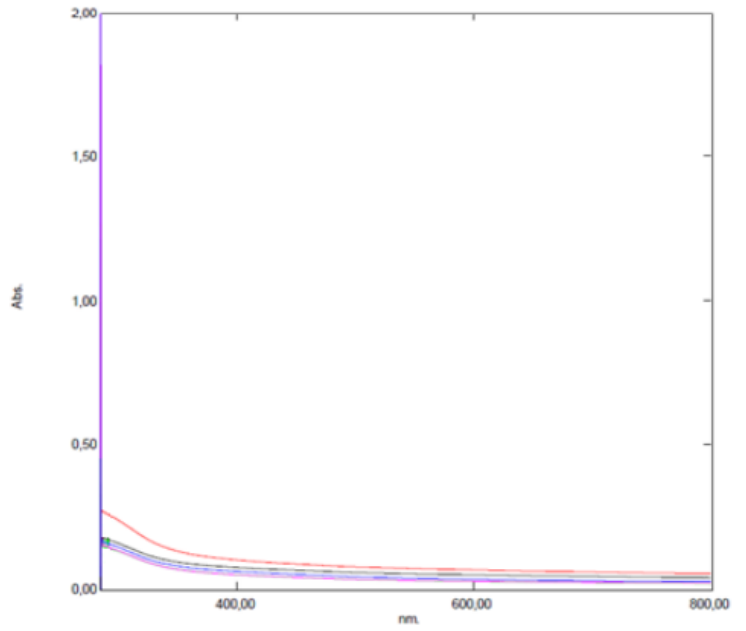
Şekil 2.'deki absorpsiyon diyagramında çalışmada hazırlamış olduğumuz TiO₂ nanopartiküllerinin yaklaşık olarak 280 nm ve altındaki dalga boyuna sahip ışınlarla fotokatalitik aktivite gösterdiği gözlenmektedir. Gümüş nanopartikülü büyütülen TiO₂ nanopartikül örneklerinde ise gümüş miktarı arttıkça fotokatalitik aktivitenin başladığı dalga boyunda artış gözlemlendiği gibi absorpsiyon piki şiddetinde artış gözlenmektedir. Bu durum TiO₂ nanopartikülü için gümüş nanopartiküllerinin yabancı iyon etkisi yaparak fotokatalitik aktiviteyi destekleyici yönde etki yaptığının göstergesidir.



Şekil 2. a) 720 kat seyreltilmiş TiO₂/Ag nanopartikül karışımı b) TiO₂ nanopartikülü immobilize edilmiş PP filtre örneğine ait UV-Vis absorbans diyagramı



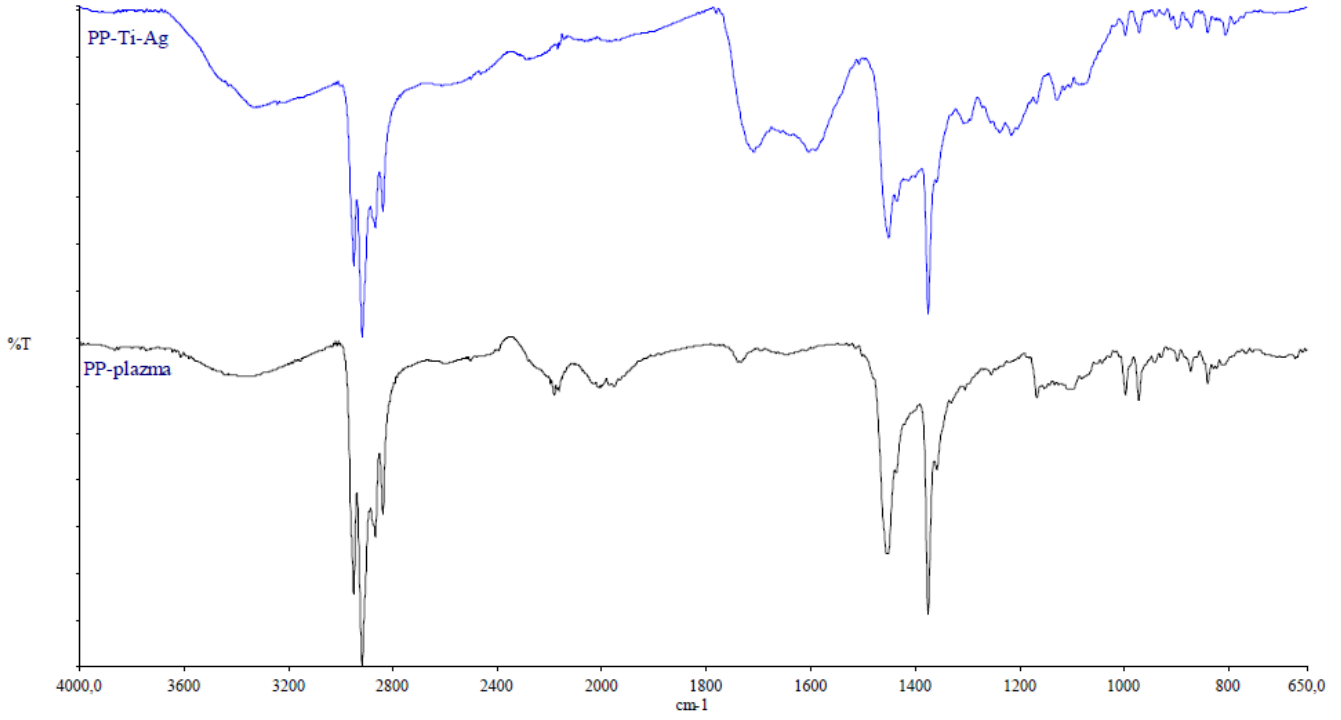
a)



b)

Şekil3. a) TiO_2/Ag % 5'lik nanopartikülü immobilize edilmiş PP filtre örneğine b) TiO_2/Ag % 10'luk nanopartikülü immobilize edilmiş PP filtre örneğine UV-Vis absorbans diyagramı

Nanopartikül immobilizasyonu yapılan polipropilen filtreler kurutma işleminin ardından yıkama testine tabi tutulmuştur. Bu test, filtre numunesinden 1cm^2 'lik kesit alınarak bu parçaların 10mL'lik deiyonize suda 5'er kez yıkanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yıkama suları ile doğrudan UV-Vis absorpsiyon spektroskopileri çekilmiştir. Şekil3' de çıkan diyagramlarda beklenildiği üzere ilk yıkama suyunda daha fazla nanopartikülün suya geçtiği sonraki yıkamalarda ise sudaki nanopartikül miktarının neredeyse aynı düzeyde olduğu görülmektedir. Bu suya geçen nanopartiküller filtre yüzeyine fiziksel bağlarla bağlanan nanopartiküller olmakla birlikte, yüzeye kimyasal bağlarla immobilizasyon gerçekleştiren nanopartiküllerin yüzeyden ayrılmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4. Plazma ile muamele edilmiş ve nanopatikül immobilize edilmiş PP filtreler ait FTIR spektrumları

Şekil 4. de verilen ATR-FTIR spektrumunda 1730 cm^{-1} de karbonil gruplarına ait bandın görülmesi yüzey ile tanecikler arasında ester bağlarının oluşmasına bağlıdır.

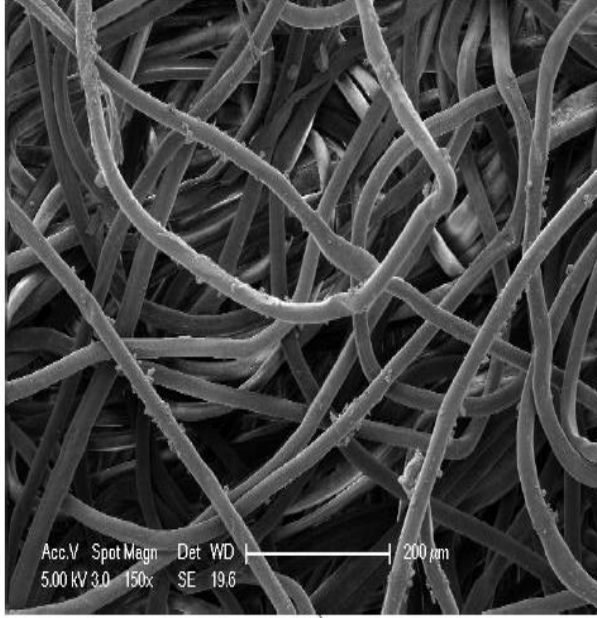
Tablo 1. EDS Analiz sonuçları

% 5'lik TiO_2/Ag nanopatikülü immobilize edilmiş PP filtre örneği			% 10'luk TiO_2/Ag nanopatikülü immobilize edilmiş PP filtre örneği		
Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
C	35.67	54.54	C	62.34	81.67
O	27.07	31.07	O	9.28	9.13
Ag	0.92	0.26	Ag	1.82	0.27
K	1.26	0.59	K	2.90	1.17
Ti	33.89	12.99	Ti	23.67	7.78
Ca	1.19	0.54			
Toplam	100.00	100.00	Toplam	100.00	100.00

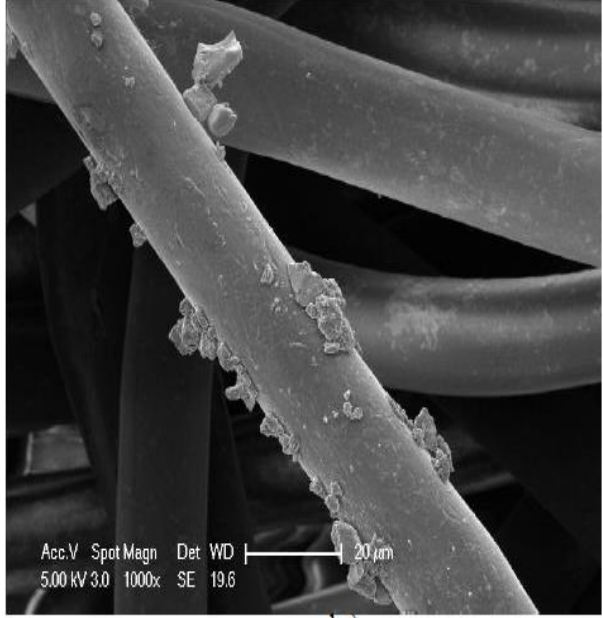
Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılarak PP filtrelerin yüzeyleri ile nanopartiküllerin etkileşimleri gözlenmiştir. SEM analizi için immobilizasyon işleminden sonra kurutulmuş ve 5 kez yıkanmış numuneler kullanılmıştır. Böylece filtre üzerinde tam anlamıyla tutunan partiküller gözlenmiştir. SEM analizleri sonucunda sadece modifiye TiO_2 immobilize edilen filtrelerde TiO_2 partiküllerinin yüzeye kümeler halinde tutulduğu görülmektedir. Buna karşın reaksiyon çözeltisine üzerinde gümüş nanopartikülleri büyütülmüş TiO_2 katılması ile PP lifler üzerinde daha fazla immobilize tanecik olduğu görülmüştür. Filtre üzerine yapılan EDS analizlerine ait sonuçlar Tablo 1 de verilmiştir. Analiz sonucu yüzeyde var olduğu gözlenen K ve Ca elementlerinin numune hazırlama sürecinde kullanılan pudralı eldivenlerden bulaştığı düşünülmektedir.



Şekil 5. Plazma ile muamele edilmemiş PP filtrelerin a) x100 büyütme b) x500 büyütmede SEM görüntüleri

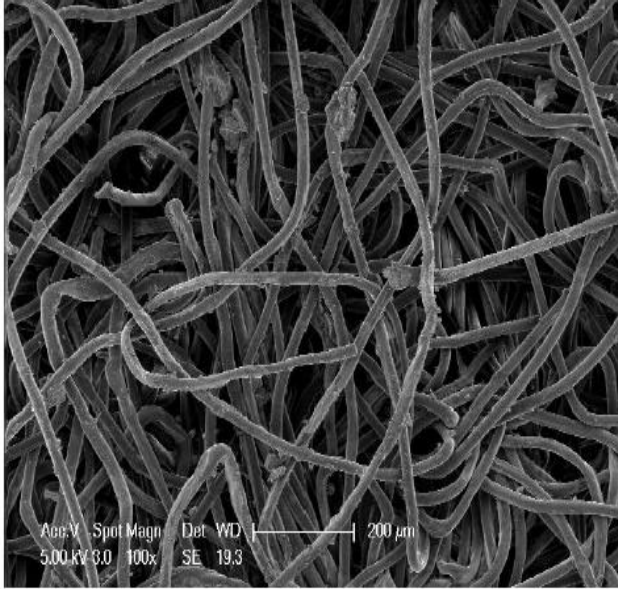


a-)

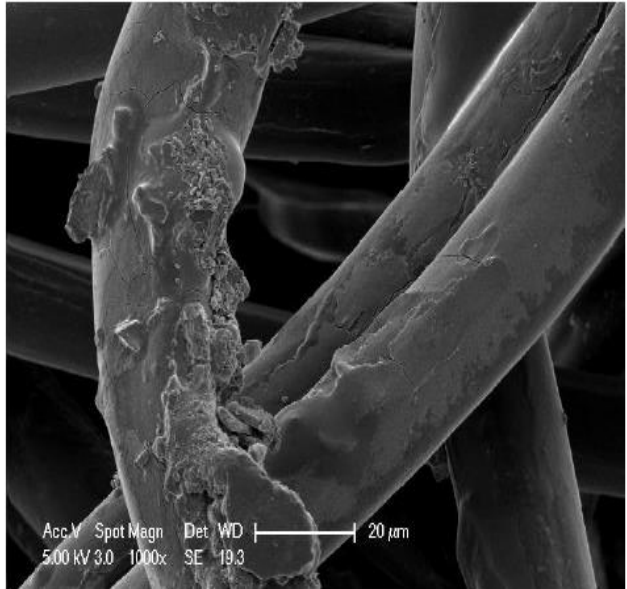


b-)

Şekil 6. TiO_2 nanopartikülü immobilize edilmiş PP filtre örneğine ait a) x150 büyütme b) x1000 büyütmede SEM görüntüleri

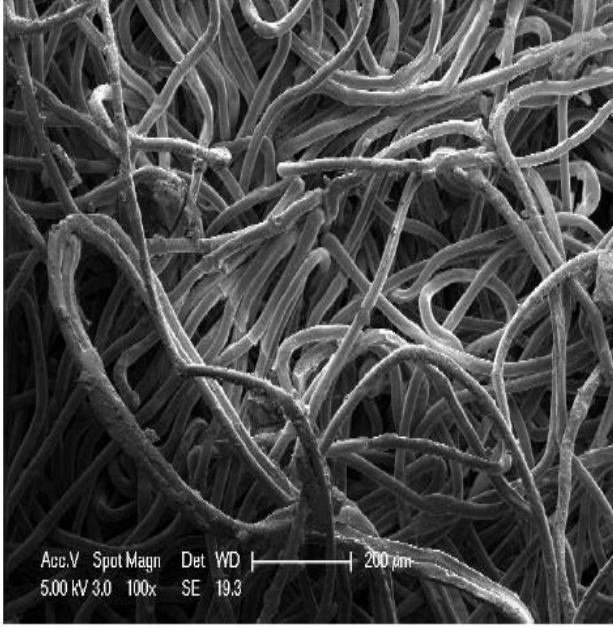


a-)

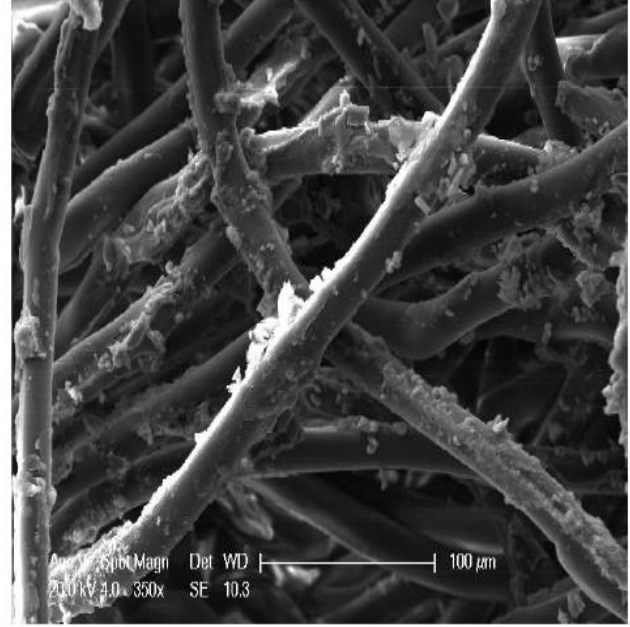


b-)

Şekil 7. %5'lik TiO_2/Ag nanopartikülü immobilize edilmiş PP filtre örneğine ait a) x100 büyütme b) x1000 büyütmede SEM görüntüleri



a-)



b-)

Şekil 8. %10'luk TiO₂/Ag nanopartikülü immobilize edilmiş PP filtre örneğine ait a) x100 büyütme b) x350 büyütmede SEM görüntüleri

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Proje için yapılan çalışmaların sonucunda öncelikli olarak filtre yüzeyine tutunan nanotaneceklerin çoğunun immobilize hale gelmesi sağlanmıştır. Ayrıca çalışma sonucunda gerçekleşmesi beklenen durumlardan;

- Filtre yüzeyine uygulanmak üzere yüksek fotokatalitik aktivite gösteren TiO₂ nanopartikülleri, yüzeyleri organik yapılarla modifiye edilmiş halde oluşturulmuştur. Bu taneciklerin üzerinde antimikrobiyal etkinliğin artırılması amacıyla gümüş nanopartikülleri büyütülmüştür.
- Filtre yüzeyinin kullanılacak soğuk plazma sisteminin etkisiyle, yüzey kısımlarda polar grupların, radikal grupların ve reaktif grupların oluşması sağlanmış olup, yüzeyin aktif hale gelmesi sağlanmıştır.
- Filtre yüzeyine antimikrobiyal ve fotokatalitik özellik gösteren ajanların immobilize edilmesiyle beraber filtre yüzeyinin antimikrobiyal özellik göstermesi ve UV ışınları etkisiyle yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi sağlanmıştır.
- Kullanılan filtrenin gözeneklerde immobilizasyona bağlı olarak por küçülmesi meydana gelmemiştir. Immobilizasyon işlemi filtre fiberleri üzerinde ince bir kaplama olmasını sağlamıştır.
- Filtre yüzeyinin hidrofobik özelliği plazma aktivitesi nedeniyle hidrofilik bir özellik kazandırmıştır.

Proje kapsamında yapılan çalışmalardan, alınan sonuçlardan ve yapılan literatür çalışmaları neticesinde; projenin yönelebileceği çalışma kapsamı dışında kalan bazı öneriler aşağıda verilmiştir.

- Bu projeden elde edilen sonuçlara göre, tartarik asit kullanılarak sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin maliyetini düşürmek amacıyla farklı organik asitler tercih edilerek sentezlenebilir.
- PP filtreye fotokatalitik özellik kazandıran yüksek UV absorpsiyon değerine sahip olan modifiye TiO₂ nanopartikülleri yerine fotokatalitik özelliğe sahip olan farklı bir metal nanopartikül tercih edilebilir.
- Modifiye TiO₂ nanopartikülleri üzerinde Ag nanopartikülleri büyütülerek sentezlenen fotokatalitik ve antimikrobiyal özelliğe sahip olan nanopartiküller PP filtre yüzeyinin yanında, farklı malzeme yüzeylerine de immobilizasyon uygulanması mümkündür.



KAYNAKLAR

- [1] Hutten , I.M., “ Handbook of Nonwoven Filter Media “, Burlington,USA, (2007).
- [2] R. Szabová, E. Černáková, M. Wolfová, M. Černáka,” Coating of TiO₂ nanoparticles on the plasma activated polypropylene fibers. Acta Chimica Slovaca”, 2(1), 70 – 76, (2009)
- [3] S. Bonetta, S. Bonetta, F.Motta, A. Strini, E. Carraro. "Photocatalytic bacterial inactivation by TiO₂-coated surfaces". AMB Express. 3, 59, (2013).
- [4] PerelshteinI., ApplerotG., PerkashN., GuibertG., Mikhailov S. and Gedanken A., ”Sanochemical coating of silver nanoparticals on textile fabrics (naylor polyesters and cotton) and their antibacterial activity“, Nanotechnology19, (2008), 245705.
- [5] J. S. Kim, E.K., K.N. Yu, J. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho. "Antimicrobial effects of silver nanoparticles". Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 3(1), 95–101, (2007).
- [6] L. Carrino, G. Moroni, "W. Polini. Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion". Journal of Materials Processing Technology 121(2– 3), 373–382, (2002).
- [7] N. Liang, L. Chang," Methods of fabricating photocatalytic antibacterial polyester grains and textiles". US PATENT US20060024228-A1, (2006)
- [8] Karahan H.A., “Atmosferik Plazma Kullanılarak Doğal Liflerinin Yüzeysel Özelliklerinin Değiştirilmesi Üzerine Bir Araştırma”, Lisansüstü Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, Bornova, İZMİR, (2007).