

SU VE ATIK SU ARITIMINDA ÇEVRE NANOTEKNOLOJİSİ DERS NOTLARI

DOÇ.DR. BURÇİN YILDIZ SEVGİLİ

Ders notları hazırlanırken İngilizce yayınlardan ve Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Nanoteknolojisi ders notlarından yararlanılmıştır.

ÇEVRE NANOTEKNOLOJİSİ

- 1. Bu yeni teknoloji ile potansiyel çevresel ilişkiler nelerdir?
- 2. Nanopartiküllerin Karakterizasyonu
- 3. Nanopartiküllerin toksisitesi
- 4. Organik Bileşiklerin Gideriminde Nanomateriyallerin Uygulanması-Atıksu ve Çamurda Potansiyel Kaynağı
- 5. NZVI ve bimetalik partiküllerin çevresel uygulamalarındaki yeri
- 6. Arıtma tesisinde nanopartiküllerin akıbeti

- Gelişen insan popülasyonu tüketici ürünleri üzerinde aşırı bir baskı uygulamaktadır. Toplumun gelişen ihtiyaçlarını karşılamak için, **Nanoteknoloji**;
- Tüketici ürünleri
- Sağlık
- Kişisel bakım,
- Enerji ve tarım gibi birçok alanda yer almaktadır.
- Nanoteknolojiler küçük objelerin üretimini ve manipülasyonunu sağlar ve bir metrenin milyarda biri (**nanometre**) kadar küçük olarak ölçülmüştür.
- Nanoteknoloji 1980'lerde yeni bir mikroskop tipinde görülmesiyle başladı. Bu mikroskopta sadece atom ve molekül parçaları gözlenmiştir.
- 1991'de dizili karbon atomlarının **celikten 6 kat daha hafif ve 100 kat daha güçlü** olarak ilk nanotüplerin yapılmasına neden olmuştur.

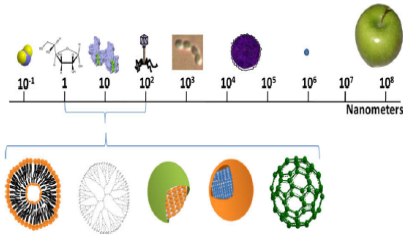


Fig. 1. Comparison of nanoparticles with macroscale particles (Modified from: National Nanotech Initiative, US EPA White paper, 2005).

Farklı kaynaklardan ve ilgili uygulamalardan nanopartiküllerin üretimi.

Kaynak	Nanopartiküllerin türü	Yeniden kullanıma uygun miktarda / kullanımlar	
Metaller ve alkali toprak metalleri	Ag	Yüksek	
	Fe	Yüksek	
	Pt grubu metalleri	Yüksek	
	Sn	Bilimsel	
	Al	Yüksek	
	Cu	Bilimsel	
	Zr	Yüksek	
Metal oksitler	Se	Yüksek	
	Ca	Düşük	
	Mg	Düşük	
	TiO ₂	Yüksek	
	ZnO	Düşük	
	CoO	Yüksek	
	SiO ₂	Yüksek	
Karbon malzemeleri	Al ₂ O ₃	Düşük	
	Karbon nanotüpleri	Orta-Yüksek	
	Fullerenler (C60-C80)	Orta-Yüksek	
	Çeşitli	Nanoclay	Yüksek
		Seramik	Yüksek
		Kuantum noktalar	Düşük
		Organik nanopartiküller	Düşük

NANOMATERİYALLERİN TİCARİ UYGULAMALARDAKİ YERİ

- Yarı-iletken çipler ve diğer mikroelektronik uygulamalar
- Yüksek yüzey/hacimli katalizörler; kimyasal reaksiyonları daha etkili ve seçici olarak hızlandırır
- Seramikler, daha hafif ağırlıklı alaşımlar, metal oksitler ve diğer metalik bileşikler
- Kaplamalar, boyalar, plastikler, astar ve gıda paketlenme uygulamalarında
- Polimer-kompozit materyaller; mekanik özellikleri geliştirilmiş lastikler gibi
- Şeffaf kompozit malzemeler; nanoölçekli titanyum dioksit ve çinko oksit partiküllerini içeren güneş koruyucu kremleri gibi
- Yakıt hücrelerinde, pil elektrotlarda, iletişim uygulamalarında, fotoğrafik film ve gaz sensörlerde
- Tarayıcı prob mikroskopların ucu

ÇEVRESEL KİRLİLENMEYİ ÖNLEMEDE;

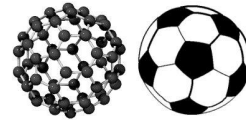
- Çevresel kirlenmelerin arıtımı için UV ile aktiflenen **katalizörler**
- Pestisit, PCB (poliklorlu bifeniller) ve TCE (trikloretilen) gibi klorlu organik solventler ile kirlenmiş ortamların ıslahında
- Kirlenmiş toprakların, sedimentlerin ve katı atıkların post-arıtımında
- Hava ve su kirliliği kontrolü için kirlenmelerin **sorbsiyonu** (aktif karbondan bir hayli üstün)
- Polimer destekli ultrafiltrasyonlar için **şelatlayıcı kimyasal**
- Yağ-su ayırımında
- Bakterilerin parçalanmasında
- Klorlama ihtiyacı olmadan içme suyunun arıtımı

KARBON

- Karbon elementi canlıların temel taşıdır. Bütün canlıların karbon esaslı hayatı olduğundan ve organik maddelerde karbon vazgeçilmez olduğundan nanoteknoloji açısından da karbon atomu çok önemlidir.
- Nanoteknolojide önemli iki unsur vardır. Bunlardan biri uygun malzeme ve diğeri ise onu işleyebilecek teknik düzeneğdir. Karbon bu bakımdan da rakipsizdir. Karbon atomlarından oluşan malzemeler karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Karbon atomunun böyle bir özelliğe sahip olmasının sebebi, 6 tane elektronunun olmasıdır. Karbon atomu 6 elektronu ile periyodik tabloda IV. grup elementlerinin ilk elemanıdır. Karbon atomunun elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya hiç etkisinin olmaması, ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın da büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturunabilmesini sağlamaktadır. Bu özelliklerde başka bir elementin olmaması karbon atomunu rakipsiz yapmaktadır.

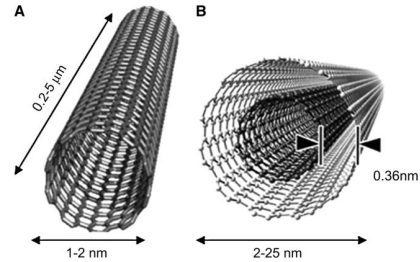
KARBON NANOTOP (FULLEREN (=C₆₀))

- Nanobilimde atılan ilk adım, 1985 yılında C₆₀ molekülünün deneysel olarak ilk defa elde edilmesidir. C₆₀ molekülü, 60 tane karbon atomunun futbol topu şeklinde bir kafes yapısı halini alarak oluşturduğu moleküldür.



KARBON NANOTÜPLER (CNT)

- 1991 yılında elektron mikroskopisti Japon Sumio Iijima tarafından ark boşalması ile keşfedilen karbon nanotüpleri, C₆₀ molekülünün iki eşit parçaya bölünüp aralarına grafit silindir yerleştirilmesi ve —moleküler karbon fiberlerinin her iki ucundan başlıkla kapatılması ile meydana getirilmiştir. Tüp halindeki şekilden dolayı nanotüp olarak adlandırılmıştır. İç içe dizilmiş silindirlere oluşturduğu için nano tüpler tek duvarlı nano tüpler (SWCNT) ve çok duvarlı nano tüpler (MWCNT) olarak iki şekilde geliştirilmiştir. Tek sıra karbon atomundan oluşan bir grafit katmanının, silindir şeklinde bükülerek uçlarının birleştirildiği ve grafit içersindeki bağların aynısından oluşturulduğu düşünülürse bu yapı tek katmanlı bir karbon nanotüple aynı yapı olur.



NANOKİLLER (NANOCLAY)

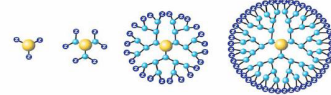
- Tabakalı mineral yapıdaki silikatlardan oluşan nanopartiküllerdir. Kimyasal bileşimi ve morfolojisine bağlı olarak nanokiller birkaç sınıfta adlandırılır;
 - Montmorillonit
 - Bentonit
 - Kaolinit
 - Hektorit
 - Halosit (doğal olarak oluşan sulu bazı alüminyum silikat nanotüpleri)
- Nanokiller adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal ve organik kirleticilerin arıtımında kullanılır. Düşük maliyeti, yeniden kullanılabilirliği, yüksek sorpsiyon kapasitesi, kolay geri kazanımı, geniş yüzey ve poroz hacminden dolayı tercih edilir. Çamur oluşumu en büyük dezavantajdır.

NANOMATERYALLERİN ÖZELLİKLERİ

- Subcolloidal boyutları ve tek molekül ve/veya atomik yapılarından dolayı
- Mekanik, manyetik, optik, elektronik, katalitik ve kimyasal özellikleri makine, enerji, optik, elektronik, ilaç üretimi ve tıbbi tedavide istenilen uygulamalarda katkı sağlamaktadır.
- Nanomateriyallerin geniş yüzey/hacim oranı, şaşırtıcı yüzey ve kuantum boyut etkilerine neden olabilmektedir. Partikül boyutu azaldıkça, yüzeyin ve vanadaki yüzey atomlarının oranı artmaktadır.
- Yüzey atomları daha fazla verine oturmamış ya da dağınık bağlarla eslik ederek daha geniş yüzey enerjisine sahiptir. Yani yüzey atomları yüzey stabilizasyonuna erişilemek için diğer atomlarla veya moleküllerle etkileşim, adsorblama ve reaksiyona girebilme eğilimi vardır.
- Örneğin, karbon nanotüplerinin hidrojeni oldukça yüksek depolama kapasitesine sahip olduğu belirtilmiş ve yakıt hücreleri, enerji depolaması ve nakil için ideal bir materyal olarak kullanılır.

DENDRİMERLER

- Dallanmış yapıdaki büyük ve kompleks moleküllere sahip sentetik polimerlerdir. Genelde küre yada oval olarak nano düzeyde dallı polimer yapılarıdır. Esnek moleküler yapılarından dolayı çoklu-işlevsellik ve spesifik şekillerde daha büyük ve kompleks organizma yapıların elde edilmesinde kullanılır. Klasik polimerlerin aksine 3 boyutlu dallanma gösterir. Şekilde adım adım dendrimerlerin oluşumu gösterilmiştir. Enkapsülasyon yöntemi ile toprak ve sudaki ağır metallerin ve organik kirleticilerin arıtımında kullanılır. Avantajları arasında basit ayırma işlemi, yeniden kullanılabilir, camur oluşumunun gözlenmemesi, ppb seviyesindeki düşük konsantrasyonlarda bile arıtım gerçekleştirilmesi ve maliyet verimliliğine sahip olması vardır. En büyük dezavantajı ise pahalı olmasıdır.



MİSELLER (MİCELLES)

- Sıvı kolloid içinde dağılan yüzey aktif madde agregalarıdır. Adsorpsiyon tekniği ile topraktan organik kirleticilerin arıtımında kullanılır. Yerinde arıtım gerçekleştirilmesi ve suyu seven organik kirleticiler ile yüksek benzerlik göstermesi en büyük avantajlarıdır. Pahalı olması da dezavantajlarından biridir.

- Nanomateryaller doğal ortamda her yerde olabilir.
- DNA ve protein gibi biyomoleküller nano zincirde (1-100 nm) karakteristik boyutlara sahiptir.
- Virüs, smog, aerosoller ve demiroksit ile silikat gibi hava koşulları ile yıpranmış minerallerin partikül boyutları sıklıkla nanoboyuttadır veya nano ölçekli bileşenlere sahiptir. İşlenen (engineered) nanomateryaller çevresel uygulamalarda giderek artmaktadır.
- Örneğin; sorptif ve reaktif özellikli nanomateryaller su ve hava arıtımı, tehlikeli atık arıtımı ve çevresel iyileştirme de kullanılmaktadır. Bu durum çevre teknolojilerinde nanomateryallerin kullanım oranını büyük ölçüde artırmıştır.

- Nanoteknoloji nano-nesneleri ve nanopartikülleri içeren nanomateryalleri içermektedir;
- **Nano-malzemeler** 100 nm'den daha az tek boyutlu,
- **Nano-nesneler** (karbon nanotüpler) 100 nm'den daha az iki boyutlu,
- **Nanopartiküller** ise 100 nm'den daha az 3 boyutlu sahiptir.
- Küçük boyutlarından dolayı, NP klasik formlardan daha geniş yüzey alanına sahiptir. Ayrıca bu küçük boyut daha yüksek reaktiviteye neden olur ve yüzey özellikleri değişerek boya, kozmetik, tıp, gıda kullanılarak direk olarak çevrede ortaya çıkmaktadır.
- İnsan sağlığı üzerindeki potansiyel etkileri ile çevresel etkilerini anlamak için potansiyel kötü etkilerini belirleme ihtiyacı vardır. Biyolojik davranışlarına NP'nin fizikokimyasal karakteristikleriyle ilgili benzer çalışmalara ihtiyaç vardır.
- Nanomateryallerin fizikokimyasal karakterizasyon alanındaki ileri bilgiler ve bu nanomateryallerin özellikleri ve karakteristiklerinin çevredeki durumlarını nasıl etkilediği hakkında daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Nanomateryallerin çevresel çalışmalarıyla karşılaştırıldığında insan nanotoksikolojisi, asbestos, kömür, ocağı tozu, silika ve hava kirliliğini içeren geniş aralıktaki partiküller için partikül çözümüm toksikolojisine göre daha iyidir.

Nanomateryallerin Karakterizasyonu

- 482 toksisite çalışmasını içeren bir derlemede verilen 965 nanomateryalin kimyasal kompozisyonunu yer aldığı bilgide çalışmaların % 66'sı partikül boyutu, % 16'sı yüzey alan ölçümleri hakkında bilgi vermiştir.
- Bu alandaki ilk girişimlerin bir tanesi Kasım 2004'de Florida'da yapılmıştır.
- Karakterizasyon materyalin kendisi kadar çalışma ortamındaki materyal üzerinde de yapılması gerekliliği ortaya konulmuştur.
- İlk olarak tavsiye edilen boyut, şekil, yüzey alanı, yüzey porozitesi, pürüzlülük, morfoloji, kristalleşme, çözünürlük, kimyasal kompozisyon, yüzey kimyası, reaktivite hakkında yoğunlaşmaktadır
- İkinci olarak görünüş, dispersibility ve dozaj hakkındadır.
- Bir minimum dizayn partikülün elemental kompozisyonunu içermelidir: yüzey morfolojisi, kristalleşme derecesi, TEM ile görüntüleme.

- Belirlenebilecek ideal özellikler geniştir ve NM lerin karakterizasyonu zaman alıcı ve pahalıdır. Ayrıca özel teknik deneyimlere ihtiyaç duyulur.
- Tablo 1 de gösterilen çalışmalara göre, yazarlar arasında birkaç değişkenlik bulunmasına rağmen, materyal kompozisyon/safsızlık kadar yüzey alanı, yüzey kimyası, şekil ve morfolojiyi içeren toplam listeler benzerdir.

- Buna ilaveten benzer ölçümlerin deneysel ortama ilave edilmeden önce, ilgili ortamdaki dispersiyon (sıvı veya katı), çalışma süresince farklı zaman aralıklarında ve de sonunda nanomateriyal için yapıp yapılmayacağı hakkında tartışmalar mevcuttur.

Özellik	Obendorfer 2005	Powers 2006-2007	Thomas 2006	Warheit 2008	Klante 2008
Boyut dağılımı	*	**	**	**	**
Yenaklaşım derecesi/dispersiyon	*	**	*	**	*
Kristal yapı	*	*	*	**	
Kimyasal kompozisyon	*	*	*		**
Yüzey alanı ve porosit	*	**	*	**	**
Yüzey kimyası		**	*	**	*
Yüzey yükü		*	*	**	*
Şekil ve morfoloji		**	**		*
Çözünürlük		*	*		**
Fiziksel/kimyasal özellikler(safık)		**		**	
Sentez metotları				**	

- **Önceliklendirme ve referans materyali**
- Birçok kriter önceliklendirme için uygulanabilir. OECD üretimde olan bu materyalleri, üretim hacmini dikkate alarak bir liste oluşturmıştır. OECD listesinde yer alanlar: fullerenes, tek ve multi duvarlı karbon nanotüpler, siyah karbon, polystrene, dendrimers, nanokil ve Ag, Fe, TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , ZnO ve SiO_2 nanopartikülleridir.
- NanoImpactNet Avrupa komisyon FP7 tarafından finandirılan nanobilm alanında multidisipliner bir bilgiadır. Bu bilgiyi 24 farklı Avrupa araştırma grubu nanomateriyallerin çevresel etkileri ve potansiyel sağlık çalışmalarında aktif olarak ver almaktadır. NanoImpactNet konularından biri çevredeki nanomateriyal mağruzyeti, tehlike yanı risk araştırmaları için stratejileri planlamaktır.
- Bu konuları belirlemek için, 42 araştırmacı özellikle ekotoksikolojist, çevre kimyacı, materyal bilimcisi, toksikolojist, risk değerlendircileri içeren bir grup 2 günlük bir periyotta aşağıdaki 3 soruyu tartışmak amacıyla bir araya gelmişlerdir.
- 1.Çevresel ve ekotoksikolojik çalışmalarda kullanılan nanomateriyaller için hangi özellikler karakterize edilmelidir?
- 2.Çevresel ve ekolojik çalışmalar için hangi referans materyal kullanılmalıdır?
- 3.Çevresel çalışmalarda dikkate alınacak kategori/gruplardaki farklı nanomateriyalleri gruplandırma mümkün müdür?

Tablo 2. Çevresel ve ekotoksikolojik çalışmalarda araştırılan nanomateriyaller için karakterize edilen 6 esas özellik.

Agregasyon/yumaklaşma dağılımı
Boyut
Çözünme (dissolution)
Yüzey alanı
Yüzey yükü
Yüzey kompozisyonu/yüzey kimyası

- Soru 2, çevresel ve ekotoksikolojik çalışma alanında kullanım için geliştirilen referans materyaller nedir?
- Gruplar test veya referans materyallerinin gerekli olup olmadığını araştırdılar. Test materyallerinin gelişimi ve kullanımının uygun olduğuna inanıldı ve gruplar bu test materyallerinin bir özünü gelecekte sertifikalı referans materyali olarak geliştirilebileceğini öne sürmüşlerdir. REFNANO tarafından tavsiye edilen 8 nanomateriyalden, fluorescent dyes ve Ag 3 grup tarafından test materyali olarak kullanımının uygun olduğunu belirttiler.
- Çiftis nanopartiküllerin bir çok çalışmada oldukça yüksek toksisiteli olarak seçilen bu partiküller potansiyel pozitif kontrol olarak bazı gruplar tarafından inandır
- Gruplar toksisitenin çözünürlük materyallerden kaynaklanabileceğini ve bu partikül formlarının mağruzyet, biokullanılabilirlik, organizmalar tarafından potansiyel alımı değiştirilebileceğini ortak fikirlerdi.
- Siyah karbonun maddelere adsorblanma eğiliminden ve denemelerdeki girişimlerden ve sonuçları yorumlamayı zor kılacağından dolayı çalışmak için çok zor olacağına inanıldı. ZnO oldukça yüksek çözünürlüğünden dolayı sucul ortamlarda ve organizmalardaki araştırmaları zorlaştıracığından dolayı problematik olarak düşünüldü.
- Diğer metal/metal oksit grupları için CuO oldukça düşük çözünme oranı fakat organizmalara karşı potansiyel olarak oldukça toksik olmasından dolayı 2 grup tarafından faydalı olarak behrlendi. ZVI nanopartiküller yer altı suyunun temizlenmesinde bu ürünün arazi ölçekli uygulanmasından dolayı listeye dahil için aday olarak görüldü.

- Ekotoksikolojik çalışmalar için farklı test materyallerinin yapılan deney tipine, deneyin temsil ettiği ortama (hava, su, toprak) ve araştırılan hedefli organizmaya bağlı olarak farklı amaçlar için gerekli olabileceği öne sürülmüştür. Test materyalinin bulunduğu form tartışılmıştır.
- Örneğin, test materyalinin toz olarak veya sıvıda dağılmış olarak temin edilip edilmeyeceği gibi. Tozlar bazı durumlarda dispersiyonun tekrarlanabilirliği problemlerini yol açabilmektedir. Süspansiyonlar veya dispersiyonlar genelde daha stabil olarak düşünülmektedir fakat toz formlar en uygun olabilmektedir ki hazırlıklar mağruziyetten hemen önce taze olarak hazırlanabilmektedir. Bu durum özellikle nanomateriyallerin çözünbileceği durumlarda önemlidir ve böylece stok çözelti olarak saklanması için uygun olmayabilir.

- Soru 3, çevresel çalışmalarda dikkate alınacak farklı nanomateriyalleri kategorilere gruplandırmak mümkün müdür?
- Son yıllarda nanomateriyaller doğal, antropojenik veya endüstriyel kaynaklı olarak belirlenmiştir ve matrislere bağlı veya serbest olabilir. Ayrıca organik, inorganik veya organik/inorganik karışımı olabilir. (inorganikler: CNT ve fulleren, karışım olanlar fonksiyonize quantum). Sınıflandırmaya karar vermede çevre ve organizmalarda partikül davranışında rol alan hangi özellikleri bilmek ve anlamak gereklidir.
- 3 grup su anda toksisite mekanizmaları gibi parametrelere bağlı nanomateriyalleri kategorize etmenin mümkün olmadığını bulmuşlardır. Bundan başka, normal substances için kullanılan sınıftaki kimyasal sınıflandırma sistemleri yetersizdir çünkü partikül şekli, boyut veya diğer (kimyasal olmayan) fiziksel özellikleri dikkate alınamazlar. Gelecekte, nanomateriyalleri tekrardan sınıflandırmak mümkün olabilecektir. Örneğin; toksisite mekanizması, çevresel davranış, yüzey reaktivitesi veya diğer fiziksel özellikler).
- Nanokilleri nasıl kategorize edileceği hakkında da uzunca tartışma mevcuttu. Metal (metal oksit gruplarına bağlı grup olacağını öne sürdüler çünkü killer özellikle silikon ve alüminyum oksitlerini içermektedir. Ayrıca demir oksit izlerini ve hatta SiO₂'in yerine geçen titanyum oksitlere sahiptir. Yani multiple elementlerden oluşan kompozitler olarak düşünülür.

- Agregasyon/ yumaklaşma/ dispersability, boyut, dissolution (solubility), yüzey alanı, yüzey yükü, yüzey kimyası/kompozisyonu içeren karakterizasyon ihtiyacında çevresel çalışmalar için fizikokimyasal özellikler belirlenerek toplam kimyasal kompozisyon varsayımlar bilinecektir.
- Öncelikli olarak belirlenen test materyallerinin geliştirilmesi ve ekotoksikolojik çalışmalar için faydalı olarak belirlenenler TiO₂, ve Ag.

Su Arıtımında Nanoteknoloji

Su arıtımında nanoteknoloji

- Tüm dünyada, gittikçe artan kuraklık, hızla yükselen nüfus, iklimsel değişikliklerin yarattığı tehlike ve çok sıkı kaliteli su standartları, temiz su için gittikçe artan bir talep oluşmasına sebep olmuştur.
- Kalkınmakta olan ülkelerdeki insan toplulukları, tüketilebilir su kaynaklarının, sınırlı ve yok olmaya yüz tutmuş olması sebebi ile, kullanıma uygun olmayan (su birikintileri, acı su gibi) kullanmaktadır. Hali hazırda var olan su arıtma ve dağıtım sistemleri ve alışla gelmiş harcama alışkanlıkları artık bu şekilde daha fazla devam ettirilebilir durumda değildir. Var olan araştırmalar, sıkılaştırılmış su kalite standartları dahilinde tüm kullanıcılara, eşit bir biçimde kullanma konusunda, hakkıyla yönlendirememektedir.

- Arıtma ve iyileştirme bağlamında, nanoteknoloji, tuzsuzlaştırma ve yeniden kullanımı gibi suyun kalitesini ve miktarını artırmada, daha güçlü bir olanak sağlamaktadır. Membran teknolojisinin, su arıtımında önerilen, etkili bir yöntem olarak kabul görmesi ile birlikte, Nanomateryaller, su arıtımı uygulamalarının geliştirilmesinde, daha etkili ve düşük maliyetli katkılarda bulunmuşlardır.
- Çeşitli özelliklerde birçok nanoparçacıklar, çeşitli Membranların üretimde kullanılmıştır. Hem polimer bazlı hem de inorganik membranlar, kompozit uygulamasında ya da geçirgen membranlardaki nanoparçacıklarla üretilmiştir. Nanomateryallerin örnekleri bu oluşumun içerisinde kullanılmıştır. Örnek olarak, TiO_2 benzeri metal oksit nanoparçacıkları. CNT'ler, bakterilerin etkisizleştirilmesinde rol oynamış ve devam etmektedir.

- Nanosorbentler, nanokatalistler, zeolitler, dendrimerler ve şekilsiz katalitik membranlar gibi farklı nanomateryallerin gelişimi, salgınlar, mikrop oluşumları, toksik metallerin arındırılması ve organik/inorganik çözeltilerin sudan arındırılmasını mümkün kılmıştır.

3. Kirliliğin Ortadan kaldırılması ve Farklı Nanomateryaller

3.1: Dezenfeksiyon

- Biyolojik kirlilik 3 kategoriye ayrılır;
- Mikroorganizmalar,
- doğal organik maddeler (NOM) ve
- biyolojik toksinler.
- Mikrop kirliliği, insan hastalıkları ve dışındaki mikropları da içerir. **Cyanobakteriyel toksinlerin** ortadan kaldırılması, geleneksel su arıtma yöntemlerinin yaptığı bir şeydir. Aktifleştirilmiş karbon kullanımı, güçlü bir arıtma yöntemidir.
- Hem yüzeyel hem de yeraltı sularını bakterilerden, protozamlardan ve virüslerden arındırma, mümkündür. Kanserijen ve çok zararlı ürünlerdeki klor bazlı kimyasal dezenfeksiyondaki kirlilik hali hazırda üzerinde konuşulan bir şeydir.
- Klordioksit pahalı ve üretim sürecinde, klorit ve klorat gibi, zararlılık oranı yüksek ürünlere yol açmaktadır.
- Bir diğer tarafta Ozon, hiçbir tortu bırakmayan fakat, bilinmeyen organik reaksiyonlar ortaya çıkarır.
- UV dezenfeksiyonu için ise çok uzun zamanlı ışınlama uygulaması gerekir ve yine hiçbir tortu bırakmaz.
- Dezenfeksiyon teknolojisindeki gelişmelere rağmen, su kaynaklı enfeksiyonlar hala patlak vermektedir. Artık, ortaya çıkan patojenlerin, önerilen ve gelişmekte olan dezenfeksiyon teknolojileri ile ele alınması geniş çaplı ölçeklerde uygulanmalıdır. Salgınlara sebep olan mikropların dezenfeksiyonlarında kullanılan, Ağ, titanyum ve çinko gibi birçok, nanomateryal bulunmaktadır. Kendi etki kapasitelerine göre, her biri anti-bakteriyel özellikler göstermektedirler. TiO_2 fotokatalizörler, metalik ve metaloksit nano partiküller, antimikrobiyal özellikleri ile en ümit verici nanomateryallerdir.

TABLE I: Examples of potential applications of nanotechnology in water/wastewater treatment.

Applications	Examples of nanomaterials	Some of novel properties
Adsorption	CNTs/nanoscale metal oxide and nanofibers	High specific surface area and assessable adsorption sites, selective and more adsorption sites, short intraparticle diffusion distance, tunable surface chemistry, easy reuse, and so forth.
Disinfection	Nanosilver/titanium dioxide (Ag/TiO_2) and CNTs	Strong antimicrobial activity, low toxicity and cost, high chemical stability ease of use, and so forth.
Photocatalysis	Nano- TiO_2 and Fullerene derivatives	Photocatalytic activity in solar spectrum, low human toxicity, high stability and selectivity, low cost, and so forth.
Membranes	Nano- Ag/TiO_2 /Zeolites/Magnetite and CNTs	Strong antimicrobial activity, hydrophilicity low toxicity to humans, high mechanical and chemical stability, high permeability and selectivity, photocatalytic activity, and so forth.

Gümüş nanopartiküller

- Gümüş Antibakteriyel mekanizmada, sudaki kirliliğin giderilmesinde kullanım alanı en geniş olan ve düşük kirliliğe sahip materyaldir.
- Literatürde yer aldığı üzere, Gümüş nanopartikülleri, gümüş nitrat ve gümüş klorür gibi kendi tuzlarından imal edilmektedir. Her ne kadar antibakteriyel etki boyutuna dayalı olsa da, Ag nanopartikülleri, (8 nm), daha düşük bakteri aktivasyonlarında (11-23nm) en etkili olanıdır. Aynı zamanda üçgen yapıdaki gümüş nano yüzeyler, yuvarlar ya da silindirik biçimli nanoparçacıklardan, sahip olduğu şekil den dolayı daha iyi antibakteriyel etki sağlamaktadır.
- Hareketsiz nanopartiküller, sahip oldukları yüksek antimikrobiyal etkilere dayalı olarak önem kazanmaktadır.
- Gömülü (yerleşik) Ag nanopartiküllerinin, Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerde çok etkili olduğu rapor edilmiştir. Bir çalışmada, Ag nanopartikül gömülü selüloz asetat fiberlerinin, doğrusal elektrokaplama yöntemi ile her iki bakteri tipinde de etkili olduğu gösterilmiştir.
- Ag nanopartikülleri aynı zamanda, antimikrobiyel nanofiberlerin ve nanokompozit maddelerin üretiminde, farklı tipteki polimerler ile de birleştirilmiştir. Ag nanopartiküller, içeren Poly bazı polimer nanofiber materyaller, bir çalışmada, antimikrobiyal nanofiltreler olarak değerlendirilmiştir.

- Uzak mesafelerde ve gelişmekte olan ülkelerde kullanılmak üzere, Ag nanopartikülleri ile entegre edilmiş düşük maliyetli mikro filtrelerle farklı örnekler mevcuttur. Aynı zamanda Ag nanopartiküller, bakteri ve virüslerle karşı, polisülfon gibi su filtre membranlarındaki kullanımlarında kanıtlanmış etkilere sahiptir. Bu Ag nanopartikül yüklü membranlar, E. Coli, Pseudomonas gibi bakterilerde iyi bir antimikrobiyal etki sahibidir.
- Bununla birlikte, Ag nanopartikülleri, membran biyoatığının azaltılması kadar, bakteri ve virüslerin de verimli biçimde, etkisiz hale getirilmesinde kullanılagelmıştır. Membran biyoatıklarına karşı uzun vadeli verimlilikleri, zaman içinde gümüş iyonlarının azalması muhtemeldir ancak buna dayalı olarak etkisinin azalmasına ilişkin bir bildiri bulunmamaktadır. Böylelikle, bu gümüş iyonlarının kayıbdaki oranın azaltılmasına ilişkin devam eden çalışmalar, uzun süreli membran biyokirillliği kontrolü gerektirmektedir. Alternatif olarak, Ag nanopartiküllerinin , diğer metalik nanopartiküller ile desteklenmesi, yada metal-oksit ile birleştirilmesi meseleyi çözümler ve sudaki organik ve inorganik yoğunlukların temizlenmesinde öncülük edebilir.

TiO₂ nanopartiküller

- TiO₂ nanopartiküller, suyun arıtımında kullanılan fotokatalizler arasında en yeni ve gelecek vadeden yöntemdir.
- Düşük maliyetli TiO₂ gibi yarı iletken temelli fotokatalizlerin temel mekanizması, iyi fotoaktivite ve toksik olmamasıdır.
- OH radikali gibi yüksek tepkili oksijen bazlı modeller (oksidantlar), mikroorganizma, bakteriler, mantarlar, algler, virüsler ve daha birçok maddenin temizlenmesinde etkin rol oynar.
- TiO₂ nun 8 saatlik bir temsili solar ısınım neticesinde, protoza, fungusler, ve E. coli gibi, birçok su kaynaklı patojenin ortadan kaldırıldığı yönünde bildiriler mevcuttur.
- TiO₂ nin sınırlı fotokatalitik kapasitesi, Sadece UV ışığı altında sert biçimde iyileştirilen, gözle görülmür ışık alanında, kendi optik soğurmasına dayalıdır.
- TiO₂'nin suyun dezenfeksiyonunda yüksek bir potansiyeli olduğu belirtilmiştir. Örnek olarak, metal-iyon modifiyeli azot katkılı TiO₂ nanopartikül fotokatalizlerinin, görünür ışık aydınlatması altında fotokataliz oksidasyonuna dayalı olarak, E.coli'ye, Pseudomonas aeruginosa'a, ve Bacillus subtilis sporlarına karşı etkili bir dezenfeksiyon gözlemlenmiştir.
- Buna ek olarak, TiO₂ nanopartiküllerinin diğer metal nanopartikülleri ile entegre edilmesi, etki kapasitelerini de ortaya koymuştur ancak, TiO₂ nanofiberlerinin ve filmlerinin uygulamalarının, dezenfeksiyona ek olarak, hem organik hem inorganik bileşiklerin, etkili bir biçimde ortadan kaldırılmasında araştırılması gerekmektedir.

3.1.3 CNT'ler ve diğerleri

- CNT'lerin, bakteriyel hastalıkların ortadan kaldırılmasında oldukça etkili oldukları ispatlanmıştır. CNT'ler sulardaki biyolojik kirliliğin ortadan kaldırılmasında, oldukça dikkate değer, mükemmel bir yeteneğe sahiptir, ve biyolojik kirlenmede dezenfeksiyonda kullanılmaktadır. **CNT'ler, E.coli, Salmonella ve virüsler gibi**, geniş bir alandaki pek çok mikroorganizmaya, karakteristik antimikrobiyal özelliği sayesinde etki eder. CNT'lerdeki, cyanobakteriyel toksinlerin yüzeyde tutulması, aynı zamanda, CNT'lerin dış çapları, geniş yüzey alanı, geniş çaplı gözenekli yoğunluk ve diğerlerine dayalı olarak, karbon bazlı, emici (yüzeyde tutucu) maddelerle kıyaslandığında daha yüksektir.
- Araştırmacılar, CNT'lerin antimikrobiyel etkilerini, eşsiz şekillerine, çyototoksik olmalarına, yüzeydeki işlevsellik özelliklerine, lifli yapılarına, tüplerinin uzunluk ve genişliklerine ve katmanlarının sayısına dayandırmaktadır. CNT'ler bakterilerin öldürülmesi mekanizması aynı zamanda, oksidatif gerilimin üretilmesine, hücre zarının tahrik edilmesine ve diğerlerine bağlıdır. Bununla birlikte, tek duvarlı CNT'ler, mikroorganizmalara karşı, çoklu duvarlı CNT'lerden daha kararlıdır. Birçok araştırmacı, tekduvarlı CNT'lerin bakterilerin yüzeyde tutulmasında çok daha yüksek orana sahip olduğunu tespit etmiştir.

3.2 Tuzdan arındırma

- İşinimsal olarak hizalanmış CNT'ler ihtiva eden membran filtreler, ölçek olarak dışlama ve derinlik filtrelemesi ve bunun gibi esaslara dayalı olarak, hem bakteri hem de virüslerin çok kısa bir sürede etkisiz hale getirilmesinde, oldukça etkilidir. İnce film nanokompozit membranlarının kirlilik kontrolüne bir başka örnek olarak, tek duvarlı CNT'ler, eşdeğerli bir şekilde ince kompozit membran filminin yüzeyine bağlanmak sureti ile, antibakteriyel özelliklerin azalmasını sağlamıştır.
- Mikrobiyel dezenfeksiyon nanomateryalleri arasında, sporların yanı sıra, Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterileri kaplayan E. coli, Staphylococcus epidermidis, ve Bacillus subtilis gibi, hastalığa yol açan bakterilere karşı, çift fonksiyonlu ferrous oxide (Fe₃O₄) @Ag ve Fe₃O₄ @TiO₂ mükemmel bir şekilde çalışmaktadır. Magnezyum oksit nanopartikülleri de, biyosid olarak Hem Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere ve bakteri sporlarına karşı etkili biçimde kullanılmaktadır. Nanotungsten oksit ve palladium bileşiği ZnO nanopartikülleri de, sudan E. Coli arındırılmasında, güzel antibakteriyel özellikler göstermektedir. Nitrojen katkılı ZnO ve zirkonyum oksit nanopartiküllerinin de, nanoboyutlu güzel antibakteriyeller oldukları ispatlanmıştır.

- Tuzdan arındırma, önemli ve etkili bir taze su kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Buna ek olarak, pahalı, membran bazlı tuzdan arındırma süreci, toplam tuzdan arındırma sürecinin, Sadece RO dışında kalan kısmı 41% dir. Tuzdan arındırma maliyetini kontrol eden parametreler, Kirliliği membran ile minimize eden su akıtımını en yüksek seviyeye çıkarmayı içermektedir. Membran teknolojisindeki yeni gelişmeler, RO imalinde enerji etkisinin sonucuna ulaşmıştır. NF'de aynı zamanda, deniz suyunun tuzdan arındırılmasında belirtilmiştir.
- Nanomateryaller, CNT filtreleri gibi su arıtımında ve tuzdan arındırılmasında kullanılan etkili, ucuz, ve nano ölçekli membranların geliştirilmesinde oldukça faydalıdır. Nanomateryaller, tuzdan arındırma sürecinin kontrolü, enerjinin yüksek verimde kullanılması ve CNT'ler, zeolitler ve grafenler arasında fırsatlar sunar. CNT'lerdeki, hem uzunluk hem açılardaki kontrollü sentez, yüksek su akımına erişimde kullanılan RO membranları etkinleştirmiştir.

- Ag ile TiO₂ ihtiva eden, ince filmli nanokompozit membranlar, iyi tuz ayırmasını sergilemiştir. Membran geçirgenliği ve tuz ayırması, demir oksit nanopartikülleri (Fe₂O₃) ile kaplanmış, birkaç TiO₂/Al₂O₃ (alüminyum oksit) kompozit seramik membran kaplaması ile etkilenmiş olarak gösterilmiştir. Yüksek bir sodyum klorid çıkarımı, silika nanopartikülleri ile üretilmiş alüminyum seramik membranları ile elde edilmiştir. RO için Zeolit bazlı membranlar, mükemmel iyon çıkarımı ile yüksek bir akışkanlık ortaya koymuştur. Araştırmalar, suyun tuzdan arındırılmasında kullanılan, grafen membranların, polimer RO membranından daha yüksek akışkanlık gösterdiğini ortaya koymuştur.
- İyotropik likid kristaller ve aquaporinler gibi diğer nanoyapılar da, suyun iletiminde yüksek akışkanlık ve hassasiyet göstermektedir. Zeolite, poliamid ince film nanokompozit membranları, yüksek su geçirgenliği ve yüksek tuz artımı ile yeni NF ve RO tasarımlarında yeni yollar sunmaktadır. İnce film nanokompozit membranlarında nanozeolitlerin kullanımı, geçirgenlik ve tuz artımını güçlendirmiştir.
- CNT'lerin açılışındaki karboksil gibi aşılınmış gruplarla, membranlar daha iyi artıma sahip olurlar ama, bu CNT'lerin yüksek tuz artımına daha direyetsiz bir hale getirmektedir. Artıklar, yüksek tuz artımında CNT ölçülerinin 0.8nm'den daha küçük olmasına sebep olurlar. Nanokompozit membranlar, tuzdan arındırma için uygun membranlar olabilir ama uygun gözenek ölçüleri ekonomik ve ticari açıdan, uygun olmaları gerekmektedir. Deniz suyunun tuzdan arındırılmasında kullanılacak olan farklı nanometaryellerin, membran performansı ve uzun süreli kullanımı açısından araştırmalar gerekmektedir.

3.3. Ağır metal ve iyonların giderilmesi

- Dendrimeler, zolitler, CNT'ler, gibi nanoemici içerikli nanometaryellerin farklı türleri, sudaki ağır metallerin temizlenmesinde kullanılmaktadır ve fevkalade emilim özelliklerine sahiptirler. Cd²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺ [290], ve Zn²⁺ gibi CNT'lerin ve arsenik (As) bileşiklerinin, ağır metal emilimindeki başarıları birçok araştırmacı tarafından kontrol edilmiştir. Birkaç çalışmada da, Fe ve cerium oksit (CeO₂) içerikli CNT'lerin, ağır metal giderilmesinde kullanıldığından bahsedilmiştir. Cerium oksit nanoparçacıkları, CNT'lerde etkili arsenik giderici olarak değerlendirilmiştir.
- Karbonla aktifleştirilmiş metal bazlı nanometaryellerin, ağır metallerin giderilmesinde daha iyi oldukları kanıtlanmıştır. Örnek olarak, TiO₂ nanoparçacıkları ve nano boyutlu magnetit'in arseniği yüzeyde tutması gibi. Fotokataliz olarak kullanılan, TiO₂ gibi nanoparçacıklar, sudaki toksik metal iyonlarının arındırılması konusunda detaylıca araştırılmaktadır.
- Demir oksit nanometaryelleri (Fe₂O₃ ve Fe₃O₄) kullanılarak, As gibi ağır metallerin kaldırılması birçok araştırmacı tarafından, uygun maliyetli olarak değerlendirilmiştir. Fe₃O₄ nanokristallerinin geniş yüzey alanı da, arseniğin kaldırılmasında araştırılmıştır. Polimer ağırlı Fe₂O₃ nanokompozit maddesi de, pH değerleri 3 ile 7 arasında olan, bakır, nikel ve kobalt gibi iki değerlikli ağır metallerin kaldırılmasında etkili bir biçimde kullanılmıştır.

- Bisfosfonat modifiye magnetit nanopartikülleri de radyoaktif metal toksinlerin ve uranyum dioksitinin sudan kaldırılmasında etkin bir biçimde kullanılmıştır. Çalışmalar, sıfır-bileşken demir ve demir nanopartiküllerinin, (nZVI yada Fe⁰), As(III), As(V), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cr(VI) gibi ağır metal iyonlarının dönüşümünde etkili olduklarını göstermiştir. Bir çalışmada da Cr(VI)'dan Cr(III) e indirgeme, nZVI ve bimetalik nZVI nanopartiküllerinin kullanılarak yapıldığı belirtilmiştir.
- Aynı zamanda Demir oksit nanoyapıları gibi, Kendine özgü bileşimi olan 3D serpintillerin de, hem As(V) hem de Cr(VI) lerin emiliminde başarı ile kullanılmıştır. CeO₂'nin 3 boyutlu nanoyapıları hem As hem de Cr için iyi emiciler olarak kullanılmıştır. NaP1 zeolitlerinin, (Cr(III), Ni(II), Zn(II), Cu(II), ve Cd(II)) gibi ağır metallerin sudan izole edilmesinde, kullanıldığı bildirilmiştir. Çok dalı polimerler de toksik metal iyonlarının arındırılmasında kullanılmıştır. Biyopolimerler, sudaki ağır metallerin temizlenmesinde kullanılmıştır. Sitosan nanopartikülleri de emilim amacı ile bir çalışmada kullanılmıştır.
- NF, yüzey ve yeraltı sularının, katyon(artı yüklü) ve arsenikten arındırılmasında değerlendirilmiş ve uranyum (VI) nin deniz suyunun arındırılmasında çok etkili olduğu belirlenmiştir. Kendine has nanofiltre membranları, Ca²⁺ and Mg²⁺'nin yüksek koruması altındaki, gözenekli alüminyuma, pozitif poli (allyamine hydrochloride) ve negatif poli (styrene sulfonate) birleştirilerek uygulanmıştır. Gözenekli karbon materyalleri ile demir hidroksit nanoparçacıklarının bileşimi, hem organik hem de inorganiklerin kaldırılmasını mümkün kılmıştır. Bir dendrimer-UF sistemi, sudaki Cu²⁺'nin tamamen kaldırılması için kullanılmıştır. Netice itibarı ile arsenik, demir oksit nanoparçacıkları, polimerler ve nanokristal titanyum dioksitlerin temizlenmesi için etkili ticari ürünler mevcuttur.

3.4. Organik kirliliğin temizlenmesi

- NOM bir çeşit, hidroforik ve hidrofilik organik bileşik grup, kurmuştur ve bu suyun kirlenmesi yönünde katkı sağlamaktadır. Çeşitli karbon bazlı emiciler NOM'un ham sudan temizlenmesinde ve bu NOM emiliminin etkilerinde kullanıla gelmiştir.
- **3.4.1.CNT'ler**
- CNT'ler, polimerik materyaller ve zeolitler gibi nanosorbentlerin farklı çeşitleri, sudaki organik atıkların temizlenmesinde, mükemmel bir yüzeyde tutma ve temizleme özelliğine sahiptirler. CNT'ler, su arındırma ve yüzeyde tutma özellikleri dolayısı ile, üzerlerinde uzun süreli çalışmalar yapılmış ve geniş kapsamlı araştırmalara tabi olmuşlardır. CNT'ler, NOM'un temizlenmesinde, geniş yüzey ve diğer faktörler göz önünde bulundurulduğunda, karbon bazlı yüzeyde tutuculara oranla çok daha kullanışlıdır. Aynı zamanda CNT'ler, çok halkalı aromatik organik bileşiklerin temizlenmesinde de etkilidir.
- CNT'lerin elektrosprossing ile oluşturulmuş, Nano gözenekle aktifleştirilmiş karbon fiberleri, benzene, toluen, zylene ve etil-benzenin soğurulmasında, Granülle aktifleştirilmiş karbonndan çok daha ve dengeli bir soğurma ortaya koymuştur. 1,2-diklorobenzenin CNT'ler ile soğurulması, bir çalışmada etkili bir biçimde gösterilmiştir. Aktifleştirilmiş karbon ile kıyaslandığında, tek yada çoklu duvarlı CNT'lerin, trihalometan soğurma kapasitelerinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Çoklu duvarlı CNT'ler, klorofenollerin, herbisiderin, DDT'lerin ve diğerlerinin soğurulmasında kullanılmıştır. Son olarak, Kendine has polimer yapısına sahip CNT'ler, organik kirliliğin sudan arındırılmasında etkili olarak değerlendirilmiştir.

- **3.4.2. TiO₂ nanopartikülleri**
- CeO₂'ye ek olarak, TiO₂ gibi metal oksit nanometaryeller, ozonlama yöntemindeki organik kirliliğin azaltılmasında hızlı, ve etki bir kataliz olarak kullanılmıştır. TiO₂ nanopartikülleri gibi fotokatalizler, poliklorine bifenil, benzen ve klorinat alkanlar gibi sudaki organik kirlilik kaynaklarının arındırılmasında, etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bir çalışmada, TiO₂ nanopartiküllerinin eklenmesi ile, kirlisudaki tüm organik bazlı karbonun temizlendiği bildirilmiştir. TiO₂ nanopartikülleri aynı zamanda, sudaki mikrosistinlerin bozulumunda, bir "düşüşteki film" reaktöründe kullanılmıştır. Fe nanopartikülleri ile güçlendirilmiş CNT'lerin, benzen ve toluen gibi aromatik bileşiklerin yüzeyde tutulmasında etkili oldukları ispatlanmıştır.
- Nitrojen ve Fe(III-) ile güçlendirilmiş TiO₂ nanopartikülleri, azotlar ve fenollerin ayrıştırılmasında, bileşik halindeki TiO₂ nanopartiküllerinden daha iyidir.

3.4.3. Sıfır birleşik özellikli demir

- Nanokataliz ihtiva eden, yarı iletkenler materyaller, sıfır bileşen meraler ve bimetal nanopartiküller, daha yüksek yüzey alanı ve şekillerine dayalı olarak, PCB'ler, pestisidler, azotlar gibi çevresel kirlilik kaynaklarının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Manyetik nano yüzey tutucuların, organik kirliliğin temizlenmesinde de etkin oldukları kanıtlanmıştır. Demir oksit nanometaryallerin, çoğu metaryelden daha iyi, organik kirlilik temizleyici olduğu kanıtlanmıştır. Fe₂O₃ nanopartikülleri aynı zamanda, sudaki renkli humus asitlerinin temizliğinde de kullanılmaktadır. Clorinatlı organik bileşikler ve PCB'lerin, nZVI vesilesi ile dönüştürülmesi, nitrat ve perklorat gibi inorganik iyonlar kadar iyidir.

3.4.4. Diğer nanometaryeller

- Bir çalışmada, Nanoyapılı ZnO yarı iletken filmleri organik kirliliğin temizlenmesinde kullanılmıştır (4-klorokatekol). Ag ve amidoksim fiberlerin natokatalizleri, organik renklendiricilerin temizlenmesinde etkili biçimde kullanılmaktadır. Pd-Cu / alüminyum'un bir bimetalik nanobileşigi, bir çalışmada nitratın temizlenmesinde kullanılmıştır. Halojenli organik bileşiklerin bulgusu, hidrojen ve Pd bazlı nanopartiküller ile çözülmüştür.

4. Sonuç ve görüş

- Güvenilir su dünyanın pek çok yerinde, artan nüfus, uzun süren kuraklık, iklim değişikliği, ve bunlar gibi etkenler sebebi ile rekabet konusu haline gelmiştir. Nanometaryeller, sahip oldukları, geniş yüzey alanları, ebat, şekil, öve ölçüleri gibi özellikleri ile arındırma, yüzeyde tutma ve membran ayrımı gibi özellikleri ile, suyun temizlenmesi konusunda ciddi bir etki sahibidir. Araştırmanın eleştirisi, nanometaryellerin kullanımı ile suyun temizlenmesini, günümüz ve gelecekteki araştırmalar için gelecek vadeden, bir unsur olarak belirlemektedir.

- **nZVI**
- Demir nanopartiküller doğada kolloidal haldedir ve toprak ve sediment gibi doğal materyallerin yüzeyine yapışma kadar agrega olma eğilimi gösterir.
- İçi daha çok o değerlikli veya metalik demirden oluşur. Karışık değerlikli oksit kabuk metalik demirin oksidasyonu sonucu oluşur. Demir tipik olarak çevrede demir II ve demir III oksitleri şeklindedir ve de ZVI fabrikasyon materyalidir. ZVI uygulamaları özellikle ZVI'nin elektron verme özelliğine bağlıdır. Çevre şartlarında, ZVI oldukça suyla reaktif ve mükemmel bir elektron vericidir ki bu onu çok yönlü bir remediasyon materyali yapar.
- ZVI kullanımı 1990'ların başında yer altı sularının arıtımında permeabil (geçirimli) bariyer sistemlerde (PRB) remediasyon materyali olarak kullanılmıştır.
- Bir PRB'nin yapısında, yeraltısuyu bir fabrikasyon demir duvardan geçerken, kirlenmiş ZVI yüzeyiyle temas ederek çökeler, adsorblar veya dönüşür. 100'e yakın PRB yapıları 1990'ların başından beri imal edilmektedir. ZVI tozlarını içeren PRB bazı bölgelerde in-situ remediasyonlarda faydalı olsa da pratik uygulamalarında sınırlamalar mevcuttur.
- Örneğin en mütevazı bir PRB'nin yapısı için bile çok yüksek miktarlarda demir tozuna ihtiyaç duyulur.
- Özellikle derin akiferler için PRB'nin inşasıyla ilgili maliyet bu teknolojinin potansiyel birçok kullanıcıları için hala çok yüksektir.
- Bir diğer sınırlama ise PRB'nin kurulmasından sonra esneklik eksikliğidir. PRB altyapısına major modifikasyonlar veya tekrar yerleştirme genelde elverişsizdir.

- nZVI enjeksiyonu oldukça kirlenmiş yüzey alanları veya diğer 'hot spots' ları göstermek için kullanılır.
- Küçük boyutlarından dolayı, sudaki nanopartikül çamurları basınç altında ve /veya yerçekimi akışı ile kirlenmiş alanlara enjekte edilebilir ve belli şartlar altında süspansiyonda kalır ve oldukça uzun süreli periyotta suyla birlikte akar. Bir *in-situ arıtım* bölgesi böylelikle yapılabilir. Alternatif olarak demir nanopartiküller bazı ex-situ uygulamalarda da kullanılabilir.

ZVI nanopartiküllerin etkili olduğu;

- Perkloreten (PCE),
- trikloreten (TCE),
- karbon tetraklorit (CT),
- nitrat, TNT ve RDX gibi enerjistik savaş malzemeleri,
- lindan ve DDT gibi organohalojen pestisitler
- krom ve kurşun gibi ağır metalleri içeren yer altı suyunda yaygın olarak belirlenen birçok kirlenmenin arıtımı için

Demir Nanopartiküllerin Sentezi

- Nanopartikül sentezinde iki genel strateji vardır: top-down, bottom-up. İlki mekanik ve/veya kimyasal aşamalarla nanopartiküllerin oluşumuyla geniş boyutla başlar (granüler veya mikroölçek). İkincisi ise kimyasal sentez, self-birleşme, positional (konumsal) birleşme ile molekülden moleküle veya atomdan atoma nanoyapıların gelişimini gerektirir.



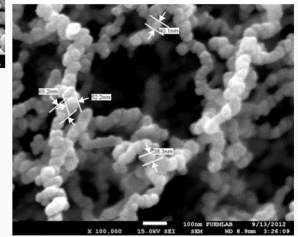
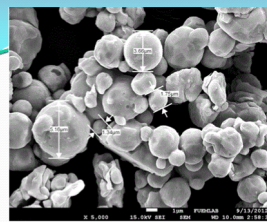
- Her iki yaklaşım nZVI nanopartiküllerin hazırlanmasında başarılı olarak uygulanmaktadır. Örneğin,
- ZVI nanopartiküller vakum püskürtme ile imal edilebilir,
- inorganik solventteki veya argondaki demir pentakarbonil parçalanmasıyla,
- demir (II) tuzlarının elektrodepolanmasıyla,
- yüksek sıcaklıklarda hidrojen gazıyla geotit ve hematit partiküllerin indirgenmesinden sentezlenebilir.
- Sodyum borhidrit ile Fe(II) tuzlarının veya Fe(III)'ün 'bottom-up' indirgenmesiyle nZVI oluşumu birçok araştırmacı grup tarafından kullanılmaktadır.
- Bu metodun major avantajı sadece iki yaygın kimyasal ihtiyacı ve herhangi bir teçhizat/alet ihtiyacının olmaması metodu basit yapar. Tipik olarak 11 hacimsel olarak 0.25 M sodyum borhidrit 0.045 M demir III klorür çözeltisine yavaşça ilave edilir.
- Borhidritin indirgenmesinde sağlık ve güvenlik durumları önemlidir. Sentez, bir buhar başlığında (fume hood) yapılma ihtiyacı gösterir çünkü kimyasal reaksiyonlar ara ürün olarak hidrojen gazını oluşturur. İlaveten patlamaya dirençli karıştırıcılar kıvılcım olasılığını minimize etmek için kullanılmalıdır. Simsiyah nanopartikül agregatlar vakum filtrasyonu ile toplanabilir.
- $4\text{Fe}^{3+} + 3\text{BH}_4^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^0 + 3\text{H}_2\text{BO}_3^- + 12\text{H}^+ + 6\text{H}_2$

- Pd, Ni, Pt veya Ag gibi daha az reaktif ikinci bir metal ile bimetalik demir nanopartiküller ikinci metalin tuz çözeltisinde taze olarak hazırlanan nZVI'nin ısıtılmasıyla basitçe hazırlanabilir.
- İkinci metal elektron transferi ve hidrojenasyon (Kimyasal bir bileşik üzerine hidrojen atomlarının bağlanması.) için katalizör olarak görev yapabilir. Birçok çalışma bimetalik demir nanopartiküllerin daha yüksek parçalanma oranlarına eriştiğini ve toksik ara ürünlerin oluşumunu azalttığını ve da önlediğini kanıtlamıştır.

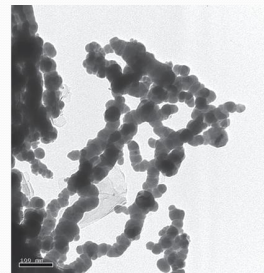
- Son 10 yıldır, ZVI nanopartiküllerin maliyeti giderek azalmaktadır (500 \$/kg'dan 50-100 \$/kg'a kadar). Hala fiyatlar birçok uygulama için yüksektir. Laboratuarda hazırlanan ZVI partikülleriyle kıyaslandığında, ticari olarak elde edilen nZVI ürünlerinin verimi ve kalitesi oldukça değerlidir çünkü kalite güvencesi ve kalite kontrol ve karakterizasyon protokolleri ürünleri desteklemek için mevcuttur.

Demir Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

- ZVI nanopartiküllerin yüzey karakterizasyonu ile ilgili sınırlı sayıda çalışma yayınlanmıştır.
- Yüzey özelliklerinin detaylı bir içeriği göze çarpan reaksiyon mekanizmasını, kinetiğini ve ara ürün/ürün profillerinin anlaşılmasında önemlidir.
- Çevredeki nanopartiküllerin durumu, taşınımı ve dağılımı yüzey özelliklerine bağlıdır.
- Yine de ortalama veya tipik demir nanopartikülleri belirlemek her zaman pratik değildir çünkü farklı metotlarla oluşan ZVI nanopartiküller farklı özellikler sergileyebilir. Esasen demir nanopartiküller reaktif türlerdir ve yüzey özellikleri zamanla ve çözeltisi kimyası ile çevresel şartlarla hızlıca ve zamanla tamamen değişir. Pratikte **aging** terimi genelde demir nanopartiküllerinin gözlenen değişimlerini ifade etmek için kullanılmaktadır.



- Şekil de TEM görüntüsü verilmiştir. Nanopartiküller genelde küre şeklindedir ve zincir benzeri agregatlar olarak mevcuttur. TEM görüntülerinden yaklaşık 400 nanopartikülün toplanmış boyut dağılım araştırmaları; nanopartiküllerin %80'nin 100 nm nin altındaki çaplara sahip olduğunu %50'sinin ise 60 nm'den az olduğunu göstermiştir. Ortalama BET yüzey alanı yaklaşık 30,000-35,000 m²/kg dır.



- Core-shell (nüve-kabuk) modeline göre, karışık değerlikli demir oksit kabuğu normal nötr pH şartlarında oldukça çözünmezdir ve hızlı oksidasyondan ZVI ceperini (core) koruyabilir. Asıl oksit tabakanın belirlenmesi, uzun dizilim ve şekilsiz yapısından dolayı karmaşıktır. Oksit shellin içeriği fabrikasyon işlemlerine ve çevresel şartlara bağlıdır. Kabuk yapısındaki ve kompozisyonundaki değişimin demir nanopartiküllerin reaktivitesine, agregasyonuna ve taşınımına herhangi bir etkisi olup olmadığı mevcut literatürde açık değildir.

- Oksit tabaka esasen demir hidroksitler veya demir oksihidroksitlerden oluşmaktadır. Demir oksidasyonu sonucu, Fe^{2+} yüzeyde ilk oluşur:
- $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^-$ [2]
- $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2OH^-$ [3]
- Fe^{2+} daha sonra Fe^{3+} e okside olur:
- $4Fe^{2+} + 4H^+ + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$ [4]
- $Fe^{3+} OH^-$ veya H_2O ile reaksiyona girer ve hidroksit ile oksihidroksitleri oluşturur:
- $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ [5]
- $Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+$ [6]
- $Fe(OH)_3$ $FeOOH$ oluşturmak için dehidrate de olur:
- $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow FeOOH + H_2O$ [7]

- Suda ZVI nanopartikülleri çözelti kimyasına göre metal-benzeri veya ligand benzeri koordinasyon özellikleri sergiler.
- Düşük pH'da (8'den küçük), demir oksitler pozitif olarak yüklüdür ve sülfat ve fosfat gibi anahtar çevre türlerini içeren anyonik ligandları etkiler.
- Çözelti pH'sı izoelektrik noktadan yukarıda olduğu zaman, oksit yüzey negatif yüklü hale gelir ve kanyonlarla (metal gibi) yüzey kompleksleri oluşturabilirler.
- ZVI oldukça etkili bir elektron vericidir (indirgendir), ZVI (Fe^{0}/Fe) standart bir indirgenme potansiyeline sahiptir (E^0 : -0.44 V) bu da klorlu hidrokarbonlar gibi organik bileşikler kadar Pb, Cd, Ni ve Cr gibi birçok metalden daha düşüktür. Bu bileşikler ZVI nanopartikülleriyle indirgenmeye karşı hassastır.
- nZVI yüzeyindeki reaksiyonlar birçok aşamadan oluşmaktadır:
- Moleküllerin yüzeye taşınımı,
- ZVI'den yüzeyde adsorblanan moleküllere elektron transferi (ET).
- Kinetik analizler PCE ve TCE gibi birçok organik bileşik için, yüzey reaksiyon ve elektron transferinin dominant faktör veya hız sınırlayan bir basamak olduğunu göstermiştir.

Organik Kirlenmelerin Degradasyonu

- Toprak ve yeraltı suyu kirlenmelerinden en fazla belirlenen halojenli hidrokarbonların dönüşümü şu şekildedir. Metalik demir (Fe^0) bir elektron vericisi olarak görev yapar:
- $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ [8]
- Diğer yandan klorlu hidrokarbonlar elektronları alır ve indirgen dekloranlamaya uğruşur:
- $RCI + H^+ + 2e^- \rightarrow RH + Cl^-$ [9]
- Termodinamik açıdan, reaksiyon 8 ve 9'un birleşimi enerjilik olarak oldukça uygundur.
- $RCI + Fe^0 + H^+ \rightarrow RH + Fe^{2+} + Cl^-$ [10]
- Klorlu hidrokarbonların indirgenmesinde elektron vericisi önemlidir.
- Hem biyolojik hem de kimyasal dekloranlama hakkında son 20 yıl içerisinde oldukça fazla araştırma yayınlanmıştır.
- Genelde dekloranlamanın oranı klor yer değiştirme sayısına bağlıdır.
- ZVI ile dekloranlama için, üç potansiyel dönüşüm mekanizması:
- Metal yüzeyinde direk indirgenme
- Yüzeyde $Fe(II)$ 'nin indirgenmesi
- Hidrojenin indirgenmesi

- Pd, Ni, Pt veya Ag gibi bir soy veya katalitik metallerin katılımı nZVI reaksiyon hızını artırır.
- Tetraklormetanın parçalanması için Fe/Pd nanopartiküllerin hız oranının normalize olduğu yüzey alan mikroölçekli demir partiküllerinkinden yaklaşık iki kat daha fazla idi. PCE'nin dönüşümünde Fe/Pd nanopartiküllerin aktivasyon enerjisi 31.1 kJ/mol olarak hesaplandı; bu değer demir nanopartikülleri için ise 44.9 kJ/mol idi. Bimetallik nanopartiküller ile oluşan hızlı reaksiyonlar aynı zamanda toksik yan ürünlerin oluşum ve birikim olasılığını azaltır.

Inorganik Kirlenmelerin Remediasyonu

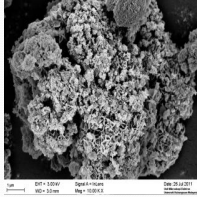
- Perklorat ve nitrat gibi bilinen inorganik anyonlar
- Cd, Ni, Zn, As, Cr, Ag ve Pb gibi metal iyonlarının dönüşümü
- ZVI nanopartikülleri inorganik iyonları hızlıca giderebilir ve/veya indirgeyebilir.
- Klasik sorptif ortam ve granüler demir partiküllerine göre daha yüksek kapasiteye sahiptir. Oldukça konsantre Cr (VI) içeren krom cevher işleme kalıntıları ile yapılan çalışmada nanoboyutlu ZVI mikroölçeğe göre 25-30 kat daha fazla reaksiyon hızına sahipti. Aynı zamanda Cr (VI)'nın reduktif çökmesi hakkındaki çalışma nZVI reaksiyonlarının yüzey ortamı olduğunu göstermiştir. İndirgenme Cr(VI) giderimi için baskın bir mekanizma iken, hem indirgenme hem de yüzey kompleks oluşumu (sorption) Ni(II) giderimi için gözlemlendi. Deneyisel olarak kapasite 0.13 g Ni (II) / g Fe veya 4.43 meq Ni(II)/g olarak belirlendi ki en iyi inorganik sorbentten (zeolit) %100 daha yüksekti. High resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) demir nanopartikül yüzeylerinde zamanla indirgenen Ni (o) miktarının arttığını göstermiştir. Dengede, Ni(II)'nin %50'si yüzeyde Ni(o) olarak indirgendiy ve geri kalan %50'si ise demir nanopartikül yüzeylerinde adsorblandı. Yüzey kompleksi daha çok nikel hidroksit idi.

- Demir nanopartiküller, perklorat ve nitrat gibi oldukça stabil inorganik bileşikler indirgeyebilmektedir. Granüler ve mikroölçekli ZVI partiküllerle nitrat indirgenmesi hakkında birçok çalışma yayınlanmıştır ve indirgenme amonyak son ürününe kadar devam eder:
- $NO_3 + 4Fe^0 + 10H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$ [13]
- Demir nanopartikülleriyle nitrat indirgenmesi oldukça yüksek pH'larda (8-10) hızlıdır
- Perklorat, esaslı kimyasal stabilitesinden dolayı çevrede dirençlidir. Cao ve diğ., ZVI nanopartiküllerin herhangi bir ardışık parçalanma ürünü gözlenmeden perkloratın klorüre indirgediğini gözlemlemişlerdir.

- **Demir Nanopartiküllerinin Taşınımı**

- ZVI nanopartiküllerin giderek saha remediasyonunda kullanılmasından dolayı, teknolojinin gelecekteki gelişiminde yer alan konular;
- nZVI taşınımı, dağılımı ve yer altı ortamındaki durumudur.
- Şu anda, çevrede ZVI nanopartiküllerin taşınım ve durumu hakkında az bir bilgi mevcuttur.
- Laboratuar toprak kolon çalışmalarında, saf demir nanopartiküllerin hareketinin akifer materyalinin kolloidal yapısıyla ve filtrasyon mekanizmasıyla sınırlandığını göstermiştir. Bazı son birkaç arazi testlerindeki datalardan demir nanopartiküllerin sadece enjeksiyon noktasından birkaç adım ya da birkaç inç (2.54 cm) taşındığını göstermiştir.

- Yeraltı ortamındaki nanopartiküllerin hareketliliği partikül boyutu, çözelti pH'ı, iyonik kuvvet, toprak kompozisyonu, yer altı suyu akış hızı gibi birçok faktöre bağlıdır. Örneğin, yeraltı suyu genelde oldukça yüksek iyonik kuvvete sahiptir ki bu durum partiküller arasındaki elektrostatik itmenin azalmasına ve partikül agregasyonunun artmasına neden olur.
- Demir nanopartiküllerin çevre kalitesine pozitif etkisini kanıtlamak için gerçekten değerli fırsatlar verilmelidir. Demir en fazla kullanılan 5. elementtir; sadece hidrojen, karbon, oksijen ve kalsiyum yüksek miktarlarda tüketilir. Yaşayan organizmaların kimyasında önemli rol oynar ve birçok biyolojik molekülün aktif merkezinde bulunmuştur. Vücuttaki demir daha çok demir porphrin veya heme proteinler olarak mevcuttur ki bunlar kanda, myoglobin ve heme enzimlerde hemoglobini içermektedir. Oldukça reaktif ZVI nanopartiküllerinin eko ve insan toksisitesi belirlenmelidir.



Nanopartiküllerin Fiziksel Durumu

Nanopartiküllerin temel parametreleri;

boyutları,

büyükluğu

ve morfolojik yapısıdır.

Nanopartiküller aerosol (daha çok havada sıvı veya katı faz), süspansiyon (daha çok sıvıda katı) veya bir emülsiyon (iki sıvı faz) olarak mevcuttur. Bazı kimyasalların mevcudiyeti (örneğin: surfaktant), ara yüzey özelliklerini modifiye edebilir. Benzer kimyasallar partikül yükünü koruyarak ve partikül dış tabakasını modifiye ederek koagülasyon veya yumaklaşma karşısında stabilize eder. Araştırmalar karbona bağlı nanopartiküllerin atıksu sistemlerinde en yaygın olarak kullanılan materyalleri adsorbladığını göstermiştir.

Eysel atıksularda organik maddeler yaygın olarak askıda ve çözünmüş katı şeklinde bulunur (humik ve fulvik asit gibi). Tüketici ürünleri ve debrislere bu nanopartiküllerde sorulanacağı tahmin edilmektedir.

- Polielektrolitler nanopartikül-sıvı ara yüzeyinde, yüzey özelliklerini ve partikül ile ortam arasındaki etkileşimi modifiye etmek için kullanılmıştır. Adezyon, stabilizasyon ve koloidal dispersiyonun kontrollü flokülasyonunu içeren teknolojilerde kullanılmıştır. Polielektrolitler, atıksu arıtma tesislerinde on yıldır kullanılmaktadır ve benzer özellikler gösterebilir. Yani, atıksudaki nanopartiküller polielektrolitler ile etkileşimden dolayı yük dağılımındaki değişimle karşılaşılabılır ve böylece tamamen yüklü davranışa katkı sağlar.
- Angstrom seviyesi ve mikrometre ölçek arasındaki nanopartikülün su ortamındaki davranışları değişkendir. Örneğin, küçük kümelerin kimyasal reaktivitesi ve elektronik, optikal özellikleri yığındaki ya da genişlemiş yüzeydeki her bir bileşenin bilinen özelliklerinden tamamen farklıdır. Nanopartiküllerin farklı formlarda mevcut olduğu atıksu arıtma tesislerinde bu durum ortaya çıkabilir.

Atıksu Arıtma Tesislerinde İstenilen Partiküller Midir?

- Partiküller proses sularının birçokta istenmeyen kirlleticilerdir.
- Bir taraftan partiküller farklı arıtma proseslerinde ve su temini sistemlerinde negatif olarak girişimde bulunurken, diğer taraftan biyokütle formundaki partiküle madde ikincil arıtım basamağını içeren işlemlerde gerekli birincil şarttır. Oysa ki partiküle maddenin giderimi su ve atıksu arıtımında en önemli aşamalardan biridir. Su ve atıksudaki partikül davranışını anlamak ve verimli arıtım uygulamalarını dizayn etmek için, her bir katının ve tüm partikül popülasyonunun özellikleri bilinmelidir.
- Atıksu arıtımında partiküller boyut, yoğunluk, şekil, kimyasal kompozisyon, kesme kuvveti ve yüzey yüküne göre oldukça heterojen bir yapıdadır.

Tablo 4. Atıksu arıtma tesislerinin içinde nanomateriyalleri içeren farklı türden emülsiyon için kullanılan senaryoları.
 ps "Kıyı boyuna diğer" anlamına gelmektedir.

Uzun türü / Tehlikesi / örneği	Emülsiyon (gr / ps / d)	Yorumlar / Dğer 0.1 g / d'da irtinin % 50 nüfus kullanıma dayanarak	Referanslar / Loetse ve ark., 2005, 2006
Vücut losyonu	1.2	6.0 g / d duvarında irtinin % 20 nüfus kullanıma	Loetse ve ark., 2005, 2006
Vücut şampuanı	0.32	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Temizleyiciler	0.3	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Deterjanlar	0.08	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Yüz kremi	1.64	6.2 g / d duvarında irtinin % 20 nüfus kullanıma	Loetse ve ark., 2005, 2006
Saç kremi	0.47	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Saç köllendirici ürünler	0.10	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Kireçleme öleyiciler	0.11	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Boya	0.09-0.36 ml/psyr	İçerideki kullanımla ilgili veriler ve testlerle sınırlı olarak % 1-4	Avrupa Komisyonu, 2004
Çamaşır deterjanları	10.1-20.5	ABD, İsviçre, Danimarka, Finlandiya ve Norveç için veriler	Eriksson ve ark., 2002
Ağır hijyen ürünleri	0.7	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Parfüm	0.05	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Loetse ve ark., 2005, 2006
Şampuan	1.83-6.30	İsviçre ve Danimarka için veriler	Eriksson ve arkadıkları, 2002, 2003
Tıraş köpüğü	0.07	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Sabun	2.5	İsviçre için veriler	Eriksson ve ark., 2002
Çift bakım ürünleri	1.3	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003
Yarınatıcılar	16.4	Avrupa'da kullanıma dayanan tarihi	Eriksson ve ark., 2002
Güneş koruyucu	3.0	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Loetse ve ark., 2005, 2006
Çam temizleyiciler	0.03	Dünya'da ev kimyasal maddeler kullanımı	Eriksson ve ark., 2003

Atıksu ve Atıksu Çamurundaki Nanopartiküllerin İlgisi

Atıksudaki partiküllerin su kalite ve arıtım konularının tümünde önemli rol oynadığı bilinmektedir. Deniz suyu arıtımı, atıksu geri kazanımı ve su dezenfeksiyonu hızlı büyümekte olan pazarların temel kısımlarından biridir. Nanoteknoloji gelecekte atıksudaki birçok teknolojiye tam bir değişime neden olacaktır.

Nanopartiküller atıksu arıtımı esnasında mikron boyutlu askıda partiküller kadar klasik çözünmüş kirleticilere göre daha farklı davranabilir.

Atıksudaki bütün son ürünler atıksu çamurunda birikebilir.

Ayrıca, nanopartiküller ile atıksu çamur kirliliği tamamen ihmal edilen bir alandır. Sonuçta, arıtma çamuru biyokütle olarak tarımsal alanlara yayılarak yer altı ve yüzeyel sulara potansiyel sızma problemleri oluşturacaktır. Toprak ve doğal sulara ulaşan nanopartiküllerin miktarı verimli olarak arıtılan atıksu kısmına bağlıdır.

- **Ön Arıtım- İzgara ve öğütücü giderimi**
- Nanopartiküllerin mevcudiyetini gösterecek baskın proses; giderimlerine neden olan debris ve diğer büyük partiküllere sorbisyondur. İlaveten, nanopartiküllerin büyük bir kısmının ön arıtım işleminde bulunabilmesi mümkündür.
- **Ön Arıtım**
- Ön çökeltme işlemi askıda, mikron boyutlu veya daha geniş inorganik partiküllerin gideriminin amaçlandığı katı-sıvı ayırma işlemidir. Laminer akım şartlarında, çökeltme tankındaki partikülün çökmesi Stoke's kanunu ile ifade edilebilir.
- Partikül yerkemimi kuvveti, kütlelin yani partikül büyüklüğü ve yoğunluğun bir fonksiyonudur.
- Yüzdürme partikül hacmi (boyut) ve sıvı ortamın yoğunluğunun bir fonksiyonudur.
- Sürüklenme partikül boyutu, akışkan viskozitesi ve partikül viskozitesinin bir fonksiyonudur.

Şekil 5. Atıksu çamurunda nanopartikül birikiminin / bozulmasının muhtemel mekanizmaları.

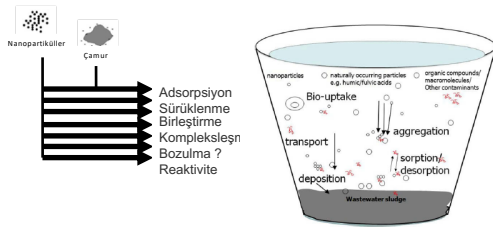


Fig. 4. Hypothetical representation of mechanisms operating in a typical wastewater treatment plant process step (different mechanisms show further concentration into wastewater sludge).

Bundan başka, ön arıtım işlemlerinin birçoğu, aşırı koagülant kullanımını içermektedir ki bu durum bu nanopartiküllerin adsorpsiyonuna ve daha sonra arıtma çamurunda çökmesine neden olabilir. Nanopartiküller Şekil 5 de gösterildiği gibi arıtma çamurundaki olası birçok mekanizmaya mağruz kalabilmektedir.

Cözünür kimyasalların aksine, partiküller boyutlarına, yoğunluğuna ve yüzey fizikokimyasına göre çökebilir, difüze olabilir ve agrega olabilir.

100 nm partiküllerin ve daha küçük partiküllerin çökme hızları çok düşük olmasına rağmen, verçikimi lymesi farklı partikül boyut ve yoğunluğu ile önemli ölçüde değişir.

Nanopartiküllerde, verçikimi etkisi ihmal edilebilir ve atıksuda mevcut diğer kolloidal partiküllere tutunduğu zaman önemli olabilir.

Kolloidal partiküllere ve diğer mikropartiküllere tutunma nanopartiküllerin hidrodinamik çaplarını değiştirebilir ki bu da partikül yoğunluk/yüzümedeki ve sonuç olarak çökme hızındaki değişikliklerle ilişkilidir. Şekil, sürüklenme ve yzüzürmeye etkilerinden dolayı verçikimi ile çökmesini etkiler.

Nanopartiküller aelomerat, küp, çubuk gibi şekle sahip olduklarından, bunların birçoğunun verçikimi çökme hızlarının hesaplanması için küre olarak gösterilir. Genel bir kural olarak örneğin karbon nanotüpler gibi 2 den daha fazla boyuttaki partiküllerin çökme hızlarında küre olarak gösterilmeyebilir ve alternatif stratejiler kullanılmalıdır.

- Yumaklaşma, çekim kuvvetleri veya kimyasal veya mekanik bağlardan dolayı daha geniş kütlelerdeki partiküllerin tek veya küme olarak yapışmasını içermektedir.
- İlk partiküllerin geri dönüşüz yumakları ağır yumaklar olarak adlandırılır. Bu tip yumaklaşma örnekleri metal oksitlerin, C60 fullerenes ve karbon nanotüplerinin elektron mikroskopilerinde görülebilir. Bazı nanopartiküller tek partikül olarak imal edilmiştir örneğin şekilsiz silika ve polisterin bilyeler gibi. Neticede bu partiküller, eğer net bir çekim potansiyeli varsa daha hafif yumakları oluşturmak için birbirlerini etkilerler.
- Birçok nanopartikül hem kuru hem de çözelti formunda (atıksudaki farklı iyon tiplerine sahip çözelti) bazı yumaklaşma derecelerine sahiptir.
- Flokların etkili yumaklaşması ve uygun çökmesi aktif çamur proseslerinde yüksek kaliteli çıkış suyunun oluşması için önemlidir.
- Aynı mekanizma atıksu çamurundaki yumakları oluşturan nanopartiküller içindir. Bu durum, havalandırma ünitesindeki çamurun rastgele taşınmasıyla, çamurun gaz kabarcıklarına yapışmasıyla ve nanopartiküllerin fiziksel yumaklaşmasıyla artar.
- Yumaklaşma, başlangıç formundan daha geniş ve bazı durumlarda daha geniş partikül boyut dağılımı dispersiyonuna doğru partiküllerin boyut sınıf dağılımını değiştirir. Yumaklar tek bir partiküle göre daha fazla kütle ve hacme sahiptir. Sürüklenme de daha yüksek hacimden ve küresel olmayan şekilden dolayı artar. Yumaklar her bir sıkıca partiküller arasındaki boşluklardan dolayı katı değildir bu nedenle primer partiküle göre daha düşük yoğunluğa ve yüzey alanı, kütle oranına sahiptir. Yumaklar için çökme hızlarındaki net etki genelde daha küçük primer partiküllere (ilk kökeltimden kaynaklanan çamur) göre daha yüksektir fakat yumak şekli ve sıkıca yoğunluğuna bağlı olarak tek bir partiküle göre boyut olarak daha yüksek veya daha düşük olabilir.

Yumaklaşma hızını ve büyüklüğünü etkileyen birçok faktör vardır:

- Partikül konsantrasyonu, partikül-partikül etkileşimiyle yumaklaşma derecesi ve hızını etkiler,
- Zeta potansiyeli
- Şekil
- Hidrofobilik/hidrofilik çekme ve itme özelliklerini (yapışma) etkileyerek yumaklaşma hızını etkiler,
- Akışkan özellikleri ve karıştırmanın metodu ve oranı yumaklaşmayı etkiler.

- Partiküllerdeki polielektropların mevcudiyeti (koagülant ilavesinden dolayı ilk arıtım işlemlerindeki durum) itici bir kuvveti oluşturur ve partiküller arasındaki net çekim etkileşimlerini azaltır.
- Mikroflokülasyon (perikinetik floklasma) sıvı moleküllerin rastgele ısı hareketiyle oluşan (Brownian hareket) nanopartiküllerin yumaklaşmasında baskın olabilir.
- Mikroflokülasyon 0.001 den 1 μm boyutları arasındaki partiküllerin taşınımında önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca, süspansiyon; bir sıvıdaki katı partiküllerin dağılımıdır ve nanopartiküller kolloidal bir süspansiyon oluşturabilir.
- Daha büyük partikül süspansiyonlarında örneğin 10 μm veya daha geniş, sadece hidrodinamik etkileşimler süspansiyon akış özelliklerini ve partikül sıkıca davranışında baskındır.
- Yine de, nanopartikülleri içeren kolloidal süspansiyonda, hidrodinamik etkileşimler kadar partikül arası akış ve partikül sıkıca özelliklerinin belirlenmesinde anahtar bir rol oynar.
- Yumaklaşma, çözeltideki diğer iyonlardan da etkilendir (atıksuda oldukça fazladır, Fe^{3+} yaygın olarak kullanılır). Nanopartiküller yüksek iyon konsantrasyonlarında hızlı difüze yumaklaşmaya muhtemelen uğrar. Gerçekten de, fulleren nanopartiküller yüksek tuz içeriğinde daha büyük yumak yapılarını oluşturduğu belirtilmiştir.

İkincil Arıtım Prosesi Fiziksel Etkileşimin Rolü

- İkincil arıtım prosesleri sabit film ve askıda büyüme sistemlerini içerir ki bu da ikincil kökeltme sistemleridir. Her ikisi de organik maddenin mikrobiyal parçalanması için havanın verildiği aerobik sistemlerdir. İkincil arıtım proses ortamı mikroorganizmalardan oluşmuştur ki burada nanopartiküllerin mikrobiyal hücre yüzeylerine veya mikroorganizmayla ilişkili ekstraselüler polimerik maddelere yapışma olasılığı vardır.
- Ayrıca, sabit film sistemler(tutunmalı büyüme sistemler) nanopartiküllerin mevcudiyetiyle tıkanabilir. Gözenekler tıkanırken, sıvı akışından dolayı kesme kuvveti artacaktır. Kesme kuvvetinden dolayı katı partiküller kırılmaya mağruz olacaktır. Nano partikül agregatları parçalanabilir ve katı partiküllere göre tekrardan girişleri daha yüksek olabilir.

- **Mikroorganizmalarla Etkileşimi**
- İkincil artım prosesi süresince nanopartiküllerin önemli diğer bir etkileşimi mikroorganizmalardır. Nanopartiküllerin mikroorganizmalara taşınımında: **difüzyon, yerçekimi etkisiyle çökelme ve yumaklaşma.**
- Difüzyon yüksek kimyasal potansiyelden düşük kimyasal potansiyele doğru partiküllerin pasif ve kendiliğinden olan bir hareketidir. Dengedeki sistemlerde difüzyonla net bir taşınım yoktur.
- Mikrobiyal sistemlerde partiküller zorunlu olarak dengededir. Partiküller mikroorganizmaya yapışır veya mikroorganizmalar tarafından alınarak mikrobiyal hücre üzerinde hızlıca sıyılmamış tabakada bir konsantrasyon gradyenti oluşturur. Bu gradyent partiküllerin dağınık taşınımına neden olur. Dağınık taşınımın hızı, ortamın (atıksu ve atıksu çamuru) vizkozitesinin ve partikül büyüklüğünün bir fonksiyonudur. Daha küçük partiküller geniş partiküllere göre daha hızlı difüze olur. Bundan başka, normalde diğer ortam ve partikül özellikleri (örneğin; yük ve yüzey kimyası) geniş ölçüde difüzyonal taşınımı etkilemez.

Aşağıdakileri değerlendirmek için sistematik çalışmalar yapılmaktadır:

- **İkincil artım proseslerinde nanopartiküllerin giderimi**
- **Nanopartiküllerin biyokütleyle olan etkisi**
- Atıksu arıtma tesislerindeki farklı kirleticilerin gideriminde geniş çapta uygulanan ZVI nanopartiküllerin havalandırılmış şartlarda güçlü bakteriyel etkiye sahip olduğu bulunmuştur. **Tam tersi olarak, hava doygunluğu çözülmüş oksijenle nano-Fe(0) korozyon ve yüzey oksidasyonundan dolayı hava saturasyonu daha fazla nano-Fe0 gerektirir.** Yani bu nanopartiküller ikincil artım proseslerinde inaktivasyona uğrayabilirler ve eğer kaçarlarsa atıksu çamurunun anaerobik çürütülmesi süresince inhibisyona neden olabilir.

- Nano C60 0.4 mg/L konsantrasyonunda gram pozitif ve gram negatif bakterilerin gelişimini engellediği belirtilmiştir. Logaritmik büyüme fazı süresince 4 mg/L nano-C60 eklendiği zaman bakteriyel hücrelerin solunum hızları yavaşlamıştır. Bu çalışmalar **toprak mikroorganizmaları** kullanılarak yapılmasına rağmen, sonuçlar su arıtımı süresince bu nanopartiküllerin aktif çamur prosesinde inhibisyon etki yarattığını göstermektedir.
- Aynı şekilde başka bir çalışmada gümüş nanopartiküllerle mikroorganizma gelişimi azalmıştır. Gümüş nanopartiküllerin kullanımı zararlı bakteriler arasında antibiyotiğe dirençli bakterilerin gelişimine yol açabilir. Bu durum tekrardan atıksu arıtma sularından ayrılmasını gerektirir. Ayrıca ekstrakte olmayan nanogümüş deniz, nehir ve gölleri kirlleterek farklı su organizmalarını zehirler. Balıklarda biyoakümülayon ve akuatik yaşamı öldürme gibi yan etkilere yol açar. C60 fullerenes birkaç aylık uzun bir periyot gibi anaerobik topluluğa etki etmemiştir oysa ki yavaş büyüyen nitrifiye bakteri topluluğu nanopartiküllerden büyük ölçüde etkilenmiştir.

- Gerçekte mikroorganizmalar ve nanopartiküller spesifik çevresel şartlarda simbiyotik veya benzer sinerjistik ilişkiler geliştirebilir. Mikroorganizmalar etkin katalitik kimyasal olma potansiyeline sahiptir. Farklı elementlerin oksidasyon basamağını değiştirebilir. Nanopartiküller içeren spesifik moleküllerin giderimini hızlandırabilirler. Mikroorganizmalar reaksiyonları katalizler bu da nanopartikül agregasyonuna veya molekül konjugasyonuna neden olarak giderime yardımcı olur. Yani bir yünden nanopartiküller mikrobiyal aktiviteye ters etkiye sahipken diğer bir yünden oto-agregasyon ve sonuçta giderime yardımcı olarak mikroorganizmalarla sinerjiktir.
- **Tipik bir atıksu arıtma prosesinde, nanopartiküller diğer nanopartiküller ve veya makro ve mikro kirleticileri adsorblayarak aglomeratlara yol açar bu da ekstraselüler polimerik maddelerle kompleks oluşturabilir.** Biyolojik uptake ikincil arıtma proseslerinde ya proses inhibisyonuna ya da nanopartiküllerin artan sorbsiyon/transformatasyonuna neden olur.
- Nanopartiküller agregatları oluşturur ki bunlar ya atıksu çamurunda depolanır ve proses şartlarına bağlı olarak desorblanır ya da kompleksleşir/iyonize olur.

Biyodegradasyon Prosesleri

- Nanopartiküllerin biyodegradasyonu organik moleküllerin biyodegradasyonunda görüldüğü gibi parçalanmalara neden olabilir veya materyalin yüzey karakteristikleri veya fiziksel yapısında değişikliğe neden olabilir.
- Nanoboyutlu partiküllerin biyodegradasyonunun olası mekanizması ve potansiyeli araştırılmaya başlanmıştır. Diğer proseslerde olduğu gibi, biyodegradasyon potansiyeli partikülün **fiziksel ve kimyasal yapısına oldukça bağlıdır. Nanomateriyaller biyolojik olarak parçalanamayan seramik, metal ve metal oksitler gibi inorganik kimyasallardan oluşur.** Yine de son çalışmalar, C60 ve C70 fullerenler mantar tarafından parçalanmıştır ki bu durum fulleren karbonunun metabolize olduğunu gösterir. Diğer nanomateriyaller için, biyoparçalanabilirlik materyal dizaynı ve fonksiyonu ile alakalı olabilir.
- Son çalışmalar C60 fullerenlerin aerobik ve anaerobik şartlar altında bakteriyel toksikliği kanıtlanmış stabil koloidal yapıların gelişimini göstermiştir.
- Nanopartiküllerin biyoparçalanma hızları ve biyokullanılabilirliğini değerlendirmek için fotoreaksiyon ve diğer abiotik proseslerin potansiyelini dikkate almak gereklidir.

Diğer Kirleticilerle Etkileşimi

- C60 gibi nanopartiküller daha geniş partiküllerle karşılaştırıldığında benzersiz özelliklere sahiptir. **Bu nedenle kirleticilerin toksisitesi ve kullanılabilirliğine çok farklı bir etkisi vardır.** 4 farklı yaygın kirleticili kimyasalın etkisi test edilmiştir: atrazin, methyl parathion, pentaklorofenol ve fenanthrene. C60 nanopartiküllerin mevcudiyeti organizmalara toksik kimyasalların kullanılabilirliğini etkilemiştir. C60 phenantherenin daha düşük konsantrasyonlarda alge olan toksisitesini artırmıştır. Pentaklorofenolün toksisitesini ise azaltmış değerlerinde de önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. **Nanopartiküller aynı zamanda organizmalar tarafından alınan kirleticilerin oran ve miktarlarını da etkiler.**
- **Böylece, atıksu arıtma tesislerindeki nanokirlenmede sadece partiküllerin kendilerinin toksisitesi değil aynı zamanda diğer çevresel kirleticilerle olası etkileşimleri de dikkate alınmalıdır.** İleriki araştırmalar nanopartiküllerin farklı fazlarının etkileri atıksu arıtma tesislerindeki ve daha sonrada sucul ortamdaki potansiyel toksisiteleri için uygundur.
- **Nanopartiküllerin organik maddelere, metaller ve diğer kirleticilere bağlanması diğer istenmeyen sonuçlara neden olabilir. Çamur, artım boyunca giderilen katıların birikmesinin sonucudur.**
- **Fiber nanopartikül katiyonlar, haşlı ise, artım boyunca çökecek ve çamurda konsantre olacaktır. Çürütülmüş süsüzleştirilmiş çamur landfilllere gönderilir ve tarımsal uygulamalar için biyokati olarak kullanılırsa, nanopartiküllerin sızması olasılığıdır. Yani suda ve topraktaki nanopartiküllerin taşınım ve durumunu yöneten mekanizma tartışılacaktır.**