



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKOMPOZİT MALZEMELERİN FARMASÖTİK KİMYASALLARIN
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FULYA KORKUT
175107002**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Didem SALOĞLU DERTLİ

OCAK 2020



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKOMPOZİT MALZEMELERİN FARMASÖTİK KİMYASALLARIN
ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FULYA KORKUT
175107002**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Didem SALOĞLU DERTLİ

OCAK 2020

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 175107002 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Fulya KORKUT** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**BİYOKOMPOZİT MALZEMELERİN FARMASÖTİK KİMYASALLARIN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde sunmuş ve oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

İmza / Kanaati
(Kabul/Red)

Tez Danışmanı :

Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ
Yalova Üniversitesi

 **Kabul**

Jüri Üyeleri :


Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ
Yalova Üniversitesi

 **Kabul**

Prof. Dr. Julide HIZAL YÜCESOY
Yalova Üniversitesi

 **Kabul**

Doç. Dr. Alper AYDIN
İstanbul Teknik Üniversitesi

 **Kabul**

Teslim Tarihi : 25 ARALIK 2019

Savunma Tarihi : 07 OCAK 2020

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, çalışma süresince her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Doç.Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezim süresince yardım ve desteklerinden dolayı sayın Halil DERTLİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkanlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan Yalova Üniversitesi Rektörlüğü'ne, yüksek lisans projesi ile tezimi maddi olarak destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni maddi ve manevi destekleriyle yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ocak 2020

Fulya KORKUT
Kimya Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Antibiyotiklere Genel Bakış	2
1.2 Tetrasiklin	2
1.3 Antibiyotiklerin Çevreye Olan Etkileri	4
1.3.1 Antibiyotik Bertarafında ve Gideriminde Kullanılan Yöntemler	5
1.3.2 Antibiyotik Bertarafında ve Gideriminde Adsorpsiyon Yöntemi	9
1.4 Adsorpsiyon Yöntemine Genel Bakış	10
1.4.1 Fiziksel Adsorpsiyon	11
1.4.2 Kimyasal Adsorpsiyon	11
1.4.3 Değişim Adsorpsiyonu	12
1.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	12
1.5.1. Adsorbanın Yüzey Alanı	12
1.5.2 Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü	12
1.5.3 Çözeltinin pH Değeri	12
1.5.4 Ortam Sıcaklığı	13
1.5.5 Basınç	13
1.6 Adsorpsiyon İzotermi	13
1.6.1 Langmuir İzoterm Modeli	13

1.6.2 Freundlinch İzoterm Modeli.....	14
1.6.3 Temkin İzoterm Modeli	15
1.6.4 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli.....	16
1.6.5 Halsey İzoterm Modeli.....	16
1.6.6 Harkins-Jura İzoterm Modeli	17
1.7 Adsorpsiyon Kinetiği	17
1.7.1 Psödo-Birinci Derece Kinetik Modeli.....	18
1.7.2 Psödo-İkinci Derece Kinetik Modeli.....	18
1.7.3 Elovich Kinetik Modeli	18
1.7.4 Weber-Morris Kinetik Modeli.....	19
1.7.5 Bangham Kinetik Modeli	19
1.8 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	20
1.9 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	21
2. MATERYAL ve METOD.....	22
2.1 Materyal	22
2.1.1 Aljinat.....	22
2.1.2 Aktif Karbon	22
2.1.3 Tetrasiklin.....	22
2.2 Metod	23
2.2.1 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerinin Hazırlanması.....	23
2.2.1.1 Aljinat kürelerinin sentezi	23
2.2.1.2 Aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat kürelerinin sentezi.....	23
2.2.2 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerinin Sıfır Yük Noktasının Bulunması	24
2.2.3 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerinin Karakterisasyonu.....	24

2.2.4 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Küreleri ile Tetrasiklin Kesikli Adsorpsiyonu	25
3. TARTIŞMA ve SONUÇ	26
3.1 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Kürelerinin Karakterizasyonu	26
3.2 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonu	31
3.3 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonunun İzoterm Modelleri	34
3.4 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonunun Kinetik Modelleri	42
3.5 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonu için Termodinamik Çalışmalar	48
3.6 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyon Mekanizması	49
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	52
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	62

KISALTMALAR

q_e	: Denge durumunda birim adsorban üzerinde tutunan adsorbat miktarı (mg.g ⁻¹)
q_m	: Adsorbat için adsorbanın maksimum kapasitesi (mg.g ⁻¹)
q_t	: t süresi sonunda adsorplanan madde miktarı (mg.g ⁻¹)
C_e	: Denge durumunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)
C_o	: Çözeltideki başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg.L ⁻¹)
V	: Çözelti hacmi (ml)
m	: Adsorbat miktarı (mg)
K_L	: Adsorbatın adsorbana gösterdiği seçicilik derecesi (L.mg ⁻¹)
R_L	: Ayırma faktörü
K_F	: Freundlich izoterm sabiti(mg.g ⁻¹)
n	: Heterojenlik faktörü
K_T	: Temkin izoterm sabiti (L.g ⁻¹)
b_T	: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili sabit (J.mol ⁻¹)
R	: İdeal gaz sabiti (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
β	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mol ² .kJ ⁻²)
E	: Adsorpsiyon enerjisi (J.mol ⁻¹)
Epsilon	: Polyan potansiyeli
K_H	: Halsey izoterm sabiti
n_H	: Halsey izoterm üssü
B_{HJ}, A_{HJ}	: Harkins-Jura İzoterm sabitleri
k₁	: Psödo birinci derece hız sabiti (dk ⁻¹)
k₂	: Psödo ikinci derece hız sabiti (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)
A	: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg.g ⁻¹ .dk ⁻¹)
B	: Desorpsiyon sabiti (g.mg ⁻¹)
k_{id}	: Weber-Morris hız sabiti(mg.g ⁻¹ .dk ^{0,5})
k_o	: Bangham kinetik eşitliği sabiti (L.g ⁻¹)
α	: Bangham kinetik eşitliği sabiti
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ.mol ⁻¹)
ΔS°	: Entropi değişimi (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
ΔH°	: Entalpi değişimi (kJ.mol ⁻¹)
K_e	: Denge sabiti
h	: Başlangıç sorpsiyon hızı (mg.g ⁻¹ .dk)
Alg	: Aljinat küreleri
Alg-AK	: Aktif karbon modifiyeli aljinat küreleri
FT-IR	: Fourier dönüşüm infrared spektrometresi
UV	: Morötesi spektrofotometresi
TGA	: Termogravimetrik analizör
DSC	: Diferansiyel teramalı kalorimetre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi



ÇİZELGE LİSTESİ	Sayfa No
Çizelge 3.1 Langmuir izoterm parametreleri.....	35
Çizelge 3.2 Freundlich izoterm parametreleri.....	37
Çizelge 3.3 D-R izoterm parametreleri.....	38
Çizelge 3.4 Temkin İzoterm parametreleri.....	39
Çizelge 3.5 Halsey izoterm parametreleri.....	40
Çizelge 3.6 Harkins-Jura izoterm parametreleri.....	41
Çizelge 3.7 Pseudo birinci dereceden kinetik model parametreleri.....	43
Çizelge 3.8 Pseudo ikinci dereceden kinetik model parametreleri.....	44
Çizelge 3.9 Weber-Morris kinetik model parametreleri.....	45
Çizelge 3.10 Elovich kinetik model parametreleri.....	47
Çizelge 3.11 Bangham kinetik model parametreleri.....	48
Çizelge 3.12 Tetrasiklin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler	48



ŞEKİL LİSTESİ	Sayfa No
Şekil 2.1 Aljinik asit, sodyum tuzu yapısal kimyasal formülü.....	22
Şekil 2.2 Tetrasiklin hidroklorürün yapısal kimyasal formülü.....	23
Şekil 3.1 Alg, AK ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün FT-IR analizi.....	26
Şekil 3.2 Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün TGA ve DTG analizi.....	28
Şekil 3.3 Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün DSC analizi.....	29
Şekil 3.4 Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün SEM analizi.....	30
Şekil 3.5 Adsorban miktarının ve pH'ın tetrasiklin adsorpsiyon üzerine etkisi.....	32
Şekil 3.6 Alg, AK ve Alg-AK kürelerin sıfır yük noktaları.....	33
Şekil 3.7 Langmuir izoterm modeli.....	35
Şekil 3.8 Freundlich izoterm modeli.....	36
Şekil 3.9 D-R izoterm modeli.....	37
Şekil 3.10 Temkin izoterm modeli.....	39
Şekil 3.11 Halsey izoterm modeli.....	40
Şekil 3.12 Harkins-Jura izoterm modeli.....	41
Şekil 3.13 Zamanın adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	42
Şekil 3.14 Pseudo birinci dereceden kinetik modeli.....	43
Şekil 3.15 Pseudo ikincidereceden kinetik modeli.....	44
Şekil 3.16 Weber-Morris kinetik modeli.....	45
Şekil 3.17 Elovich kinetik modeli.....	46
Şekil 3.18 Bangham kinetik modeli.....	47
Şekil 3.19 Alg-AK:3,0 küreleri ve tetrasiklin adsorpsiyonuna ait XPS analizi.....	50
Şekil 3.20 Alg-AK:3,0 küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyon mekanizması.....	51



BİYOKOMPOZİT MALZEMELERİN FARMASÖTİK KİMYASALLARIN ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

ÖZET

Sunulan bu tez çalışmasında, aljinat (Alg) küreleri ve aktif karbonun (AK) biyokompozit haline getirilmesi ile elde edilen adsorban yüzeylerin atıksulardan tetrasiklin adsorpsiyonunda kullanım performansları incelenmiştir. Tez çalışmasının temel amacı, farklı oranlarda aktif karbon ile katkılanmış aljinat kürelerinin tetrasiklin için adsorpsiyon davranışını test etmektir. Sentezlenen AK katkılı Alg kürelerinin karakterizasyonları FT-IR, TGA, DSC, SEM ve XPS analizi ile gerçekleştirilmiş, adsorpsiyon izotermi, kinetiği, termodinamiği, adsorpsiyon mekanizması, yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda, Alg kürelerinin AK ile modifiye edilmesiyle sentezlenen Alg-AK adsorban yüzeyleri ile 5 saat boyunca yapılan adsorpsiyon deneylerinden tetrasiklin giderim performansının %29,0'dan %100,0'e yükseldiği saptanmıştır. Langmuir, D-R, Temkin, Halsey ve Harkins- Jura izoterm modelleri ile tetrasiklin adsorpsiyonu incelenmiş ve izoterm parametreleri tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği, psödo birinci dereceden, psödo ikinci dereceden, Elovich, Weber – Morris ve Bangham modelleri için incelenmiş ve AK katkılı Alg küreleri üzerine tetrasiklin adsorpsiyonunun psödo ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Sunulan tez çalışmasındaki tüm çalışmalar değerlendirildiğinde, düşük maliyetle sentezlenebilen aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat küreleri ilaç hammaddelerini atık sulardan giderimi için yüksek bir potansiyele sahip olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: aljinat; aktif karbon; tetrasiklin; adsorpsiyon



ADSORPTION OF PHARMACEUTICAL CHEMICALS USING BIOCOMPOSITE COMPOUNDS

ABSTRACT

The present thesis considered the collaboration of alginate (Alg) beads and activated carbon (AK) on the adsorption performance of tetracycline from wastewater. The main aim of the current thesis is to test adsorption behaviour of different amount of activated carbon dopped alginate beads for tetracycline adsorption. The characterization of synthesized AK dopped Alg beads were determined using FT-IR, TGA, DSC, SEM and XPS analysis, adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, adsorption mechanism, reusability were carried out.

The experimental results showed that when AC was dopped into the raw ALG beads, the tetracycline removal performance increased from 29.0% to 100.0% within 5 hours. Langmuir, D-R, Temkin, Halsey, and Harkins-Jura isotherm models were applied for tetracycline adsorption and model parameters were determined. Adsorption kinetics was investigated by pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, Weber–Morris, and Bangham models and tetracycline adsorption onto activated carbon dopped alginate beads represented by pseudo second-order kinetic model.

It can be concluded from all results of the presenting thesis that the low-cost activated carbon dopped alginate beads as an easily recoverable biocomposites have a considerable potential on the adsorption of pharmaceutical compounds from wastewater.

Keywords: alginate; activated carbon; tetracycline; adsorption



1. GİRİŞ

Mantar veya benzeri mikroorganizmalar tarafından oluşturulan, hedef mikroorganizmaların gelişmesini durdurma veya öldürme gücü bulunan doğal ya da kimyevi biyoaktif maddelere antibiyotik adı verilmektedir [1]. Antibiyotiklerin keşfedilmesi ve tıp pratiğinde kullanılmaya başlanması devrim niteliğinde olmuş ve kullanılmaları ile mutlak ölümcül seyreden birçok hastalık tedavi edilebilir hale gelmiştir. 20 yy.'ın ortalarında klinik uygulamalarda kullanılan ilk antibiyotik penisilinden günümüze kadar geçen sürede, gerek yapı gerekse etkinlik açısından farklı birçok antibiyotik türetilmiştir. İlk olarak 1950'lerde üretilmeye başlanan tetrasiklin grubu antibiyotiklerin maliyetlerinin düşük olması sebebiyle sağlık bütçesi sınırlı olan gelişmekte olan ülkelerde sıklıkla kullanılmış ve böylece dünyada kullanılan en yaygın ikinci antibiyotik konumuna gelmiştir [2].

Tetrasiklin grubu antibiyotikler insanlarda bakteri ve mikroorganizmaların neden olduğu hastalıklarda hem önleyici hem de tedavi edici ilaçlar olarak kullanılmaktadır. Günümüzde birinci kuşak tetrasiklinler, göğüs, üretral, pelvik ve cilt enfeksiyonları dahil olmak üzere çeşitli enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılırken ikinci kuşak tetrasiklinler ise yamuk el sendromu, ısırık enfeksiyonlarında ve akut sinüzit tedavilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Bakteriyel direnç ve diğer antibakteriyellerin gelişimi son yıllarda antibiyotik kullanımlarını sınırlanmış olmasına rağmen tetrasiklinler gastrit, peptik ülser ve sıtma hastalığının oluşumunun ve ilerlemesinin engellenmesinde de beklenmedik bir etki göstermektedir [4].

Tetrasiklinlerin en yoğun olarak kullanıldıkları alanların başında hayvancılık sektörü gelmektedir. Tetrasiklinler özellikle hayvanlarda, kanatlı, sığır, koyun ve domuzlarda oluşan enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. Ayrıca büyüme destekleyici olarak kullanılmaları önemli ekonomik katkılar sağlamaktadır. Tetrasiklinlerin bitkilerde kullanımı ise insan ve veteriner tıbbındaki ve hayvansal üretimdeki uygulamalara göre daha azdır. Nispeten pahalı olduklarından, antibiyotikler öncelikle maliyetlerinin büyük olasılıkla telafi edileceği yüksek değerli meyve ve sebze mahsulleri ve süs bitkilerinde kullanılırlar [5].

Çoğu antibiyotik gibi tetrasiklin de, insan ve hayvanlar tarafından zayıf bir şekilde metabolize olduklarından vücuda alımından sonra değiştirilmemiş bir şekilde (boşaltım yolu ile) alıcı ortamlara bırakılır. İlaç üretim proseslerinden, hastane

atıklarından ve hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıkların arıtımında, şu anda uygulanan konvansiyonel yöntemlerin yetersiz olması çevrede antibiyotik kirliliğine neden olmaktadır. Yeterince giderilemeyerek çevreye salınan antibiyotik atıklarının toprakta, yer altı sularında ve yüzey sularında zamanla birikmesi doğal biota için tehdit oluşturacak ve yerli mikrobiyal popülasyonların bozulmasına neden olabilecektir. Bugüne kadar, tetrasiklinlerin su ortamından giderimi için, gelişmiş oksidasyon, aktif çamur, fotokatalitik bozunma, membran filtrasyonu, iyon değişimi, filtrasyon ve adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Tüm bu yöntemlerle karşılaştırıldığında, kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon tetrasiklinlerin sulu ortamlardan giderilmesi işleminde en etkili tekniklerden biri olarak kabul edilmektedir [6].

Tetrasiklinlerin atık sulardan giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmalarında; biokütle, aktifleştirilmiş karbonlar, hidrojel, deniz sedimenti, kil-hümik kompleksi, grafen oksit ve grafen gibi karbonlu bileşikler, polimerik yapılar, biyokompozitler ve biyopolimerler adsorbent olarak verimleri değerlendirilmektedirler. Son zamanlarda, atık su arıtımı için adsorban olarak poliglikolit, polilaktit, jelatin, kollajen, aljinat, kitosan veya hiyalüronat gibi doğal polimerlerin kullanımı büyük ilgi görmüştür [7]. Bu ilginin asıl nedeni bu biyopolimer adsorbanların verimli, ucuz, biyolojik olarak parçalanabilen ve çevre dostu olmalarının yanında toksik özellik göstermemeleridir.

1.1 Antibiyotiklere Genel Bakış

Antibiyotikler, bakteriyel enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde kullanılan ve insan, hayvan ve bitkilerin sağlığı açısından çok büyük öneme sahip ilaçlardır ve bu ilaçlar, bakterilerin çoğalmasını önlemekte ve bazı vakalarda da bakterileri yok etmektedir. Bazı çeşit antibiyotikler, sınırlı sayıda bakteri çeşidi ile savaşabilecek özellikte geliştirilmiştir. Bunlara “dar spektrumlu antibiyotikler” adı verilir.

Dar spektrumlu antibiyotiklerin dışında kalanların geniş spektrumlu etkileri vardır ve pek çok bakteri türüne etki ederler. Ancak bu antibiyotiklerin sakıncası, yararlı veya zararsız bakterileri de öldürme eğiliminde olmalarıdır.

1.2 Tetrasiklin

Tetrasiklinler, insan ve özellikle çiftlik hayvanlarının hastalıklarını önlemek ve gelişimlerini arttırmak için uygulanan geniş spektrumlu antibiyotiklerdendir.

Günümüzde hayvan yetiştiriciliği faaliyetleri sonucunda sulu ortamlarda antibiyotik kirliliği önemli bir sorun haline almıştır. Sulu ortamlarda farmasötiklerin miktarı düşük olmasına rağmen, sürekli su ortamlarına girişleri nedeniyle uzun dönemde organizmalar için potansiyel bir risk oluşturmaktadır.

Eser miktarlarda bile insanlar ve hayvanlar üzerinde fizyolojik etkilerinden şüphelenilen tetrasiklin, biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olduğundan klasik arıtma tesislerinde bertaraf edilememektedir. Bu nedenle, biyolojik evsel atıksu arıtma tesislerinden önce veya sonra alternatif arıtım proseslerinin uygulanması gerekir [8]. Günümüzde beşeri ve veteriner hekimlik alanında ticari olarak piyasada bulunan tetrasiklin grubu antibiyotikler, tetrasiklin, oksitetrasiklin, klortetrasiklin, doksisisiklin, minosiklin, metasiklin, demeklosiklin ve rolitetrasiklin'dir. Bu antibiyotikler veteriner hekimlikte bakteriyel enfeksiyonların izlenmesi, önlenmesi ve tedavisi için ve ayrıca büyüme ve kilo alımını teşvik etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ülkemizde tetrasiklin grubu antibiyotiklerden veteriner hekimlikte kullanılmak üzere ruhsatlı tetrasiklin, oksitetrasiklin, klortetrasiklin ve doksisisiklin bulunmaktadır. Tetrasiklinlerin en ucuz antibiyotik gruplarından biri olması, sınırlı sağlık bütçeleri ile gelişmekte olan ülkelerde kullanımlarını cazip hale getirmektedir. Dünyada herhangi bir sektörde yıllık tetrasiklin kullanım miktarlarını belirlemek çoğu zaman oldukça zordur. Ancak, Avrupa Birliği raporlarına göre, antibiyotikler içinde en fazla kullanılan grup tetrasiklinlerdir. Ayrıca, tetrasiklinlerin insanlarda ve hayvanlarda kullanımının yanı sıra çoğu zaman göz ardı edilmekle beraber tarım sektöründe bitkileri korumak amacıyla da kullanıldığı bilinmektedir. Sebzelerde çeşitli bakteriyel hastalıklara ve elma, armut gibi meyvelerde görülen *Erwinia amylovora*'nın neden olduğu ateş yanıklığı hastalığına karşı tetrasiklinler kullanılmaktadır. Ayrıca oksitetrasiklin, şeftalide bakteriyel leke hastalığına neden olan *Xanthomonas arboricola*'nın kontrolü amacıyla da kullanılmaktadır [9].

Tetrasiklinler insanlar, kümes hayvanları, sığır, koyun, domuz gibi evcil hayvanlarda ve su ürünleri yetiştiriciliğinde somon, yayın balığı ve ıstakoz enfeksiyonlarını kontrol etmek için kullanılırlar. Yine oksitetrasiklin, bal arılarında *Bacillus* larva veya *Streptococcus pluton*'un neden olduğu yavru çürüklüğü hastalıklarını tedavi etmek için de kullanılır. Tetrasiklinlerin diğer uygulama alanları ise; *Erwinia amylovora* tarafından enfekte edilen meyve ağaçları, mycoplasma tarafından enfekte edilen palmye ağaçları, *Xanthomonas campestris* tarafından enfekte edilen tohumların

tedavisinde kullanılırlar. Balıkları tedavi etmek için klortetrasiklin, oksitetrasiklin, tetrasiklin, doksisisiklin ve tigeksilin kullanılmaktadır. Türkiye’de balıklarda sadece oksitetrasiklinin kullanımı ruhsatlandırılmıştır [10].

1.3 Antibiyotiklerin Çevreye Olan Etkileri

Çevresel ortamlarda düşük parçalanma hızından dolayı ve vücutta eser konsantrasyonlarda bile bulunması nedeniyle insanlar ve hayvanların bu tür bileşiklerden fizyolojik olarak etkilendiği bilinmektedir. Ayrıca, karışım halinde diğer kimyasallarla birlikte mevcut olduğu zaman, insan ve sulu ekosistemlere olan potansiyel etkileri halen bilinmemektedir. İçme ve kullanma suyu temin edilen kaynakların biyolojik parçalanmaya dirençli yapıdaki organik kirleticilerle kirlenmesi günümüzde beklenen bir durumdur. Üstelik bu tür kirleticilerin doğal yollarla parçalanması ve su ortamından uzaklaşması mümkün olmadığından sulu ortamlarda birikebilirler. İnsan ve hayvan kaynaklı atıksuların önemli bir kısmı arıtma tesislerine diğer kısmı ise yüzeysel veya yeraltı suyu kaynağına ulaşmaktadır. Ayrıca son yıllarda sudaki kalıntı antibiyotikler nedeniyle atıksuların tekrar kullanımı üzerinde oluşan şüpheler ancak etkili bir arıtma tekniğinin kullanılmasıyla giderilebilmektedir. Bu nedenle, etkili bir arıtma alternatifi arayışları artmıştır.

Antibiyotiklerin toksik etkilerine ilaveten çok düşük konsantrasyonlarda bile mikroorganizma genomlarında uzun süreli ve dönüşümsüz değişikliklere neden olduğundan dolayı çevrede ve sucul sistemlerde kalıntılarının mevcudiyeti ciddi problemler oluşturur. Çünkü bu bileşikler;

a)Biyolojik parçalanma proseslerine oldukça dirençlidir ve genel olarak klasik arıtma tesislerinden bozunmadan çıktıkları için atıksuların tekrar kullanımını kısıtlamaktadırlar.

b)İnsan ve diğer yaşayan organizmalara belli belirsiz birçok toksik etkileri vardır.

c)Düşük konsantrasyonlarda bulduklarından bileşiklerin belirlenmesi oldukça zordur.

Birçok araştırmacı, antibiyotik gibi eser kirleticileri içeren çıkış sularıyla alakalı risklerin belirlenmesine yönelik çalışmalarını devam ettirmektedirler. Flaherty ve Dodson [11], yüksek konsantrasyonlardaki farmasötiklerin erkek balıklarda dişilere ait özelliklerin gelişmesine neden olduğunu, fluoksetin ve klofibrin asit karışımının

ölüm ve sakatlıklara yol açtığını belirtmiştir. Antibiyotiklerin parçalanma ürünleri de kompleks karışımlarda yer alan kirleticiler gibi düşünülmektedir. Bazı çalışmalar bu parçalanma ürünlerinin kendi kökenleri gibi aktif ve/veya toksik olabileceğini göstermiştir [8].

Geleneksel atık su arıtımı, genel olarak arıtma işleminin her aşaması için mevcut olan farklı biyolojik ve fizikokimyasal işlemlerle birincil, ikincil ve bazen üçüncül aşamalardan oluşur. Birincil arıtma, atık suyun katı içeriğini azaltmayı amaçlamaktadır. Bu adım tamamen mekanik olarak filtrasyon ve sedimentasyon yoluyla gerçekleştirilir ve tüm evsel atıksu arıtım tesislerinde yaygındır. Bununla birlikte, tipik olarak aerobik veya anaerobik sistemlerdeki organik maddeleri ve/veya besinleri çıkarmak için biyolojik bir işleme dayanan ikincil işlem, büyük ölçüde farklılık gösterebilir. Modern belediye evsel atıksu arıtım tesislerinde çeşitli biyolojik arıtımlar kullanılmaktadır, ancak en yaygın yöntem geleneksel aktif çamurdur. Membran biyoreaktörler, hareketli yatak biyofilm reaktörü veya sabit yatak biyoreaktörler daha az yaygındır. Aktif çamur prosesi, verilen koşullarda organik materyali ve azotu önemli ölçüde gideren biyolojik bir topağın büyümesini desteklemek için çözülmüş oksijen kullanır. Son aşamada, bir fosforun çökeltilmesi ve bir filtre üzerindeki partiküllerin giderilmesi için üçüncül atık su arıtma işlemleri uygulanabilir. Bazı evsel atıksu arıtım tesislerinde atık, çevreye salınmadan önce, tipik olarak klorlama veya ultraviyole ışınmasıyla dezenfekte edilir [12].

1.3.1 Antibiyotiklerin Bertarafında ve Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Antibiyotiklerin atıksulardan membran prosesi ile giderimi çoklu mekanizmalar sayesinde meydana gelmektedir. İlk olarak giderim işlemi adsorpsiyon prensibine dayanır bu da özellikle hidrofobik veya güçlü hidrojen bağ karakterinde olan antibiyotiklerin ayırma işleminin ilk basamaklarında hızlıca tutunmaları ile sonuçlanır. Pekçok durumda, giderim işlemi, yüksüz çözücüler için sterik etkiler veya yüklü çözücüler için birleştirilmiş sterik ve elektrostatik etkiler nedeniyle gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar bileşiğin fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Mikro ve ultra filtrasyonda por boyutları mikro kirleticilerin geçebilmesi için çok büyük olurken, daha küçük boyutlu porları olan membranlar, nanofiltrasyon ve ters osmoz kullanılarak düşük molekül ağırlıklı farmasötik bileşiklerin (antibiyotik) atık sulardan etkin giderimi için uygulanmaktadır. Pekçok çalışmada, tetrasiklinler de

dahil olacak şekilde antibiyotiklerin %90 oranında giderildiğini göstermektedir. Membran biyoreaktör ve nano filtrasyon/ters osmoz yöntemleri ile membran filtrasyonunun tamamlayıcı arıtım kapasitesi göz önüne alındığında, bu iki arıtım işleminin birleştirilmesi giderim verimini daha da arttırmaktadır. Membran biyoreaktör ve nano filtrasyon/ters osmoz yöntemleri birleştirilerek %99'un üzerinde giderim sağlandığı görülmektedir [12].

Antibiyotiklerin giderilmesi temel olarak atık su çamurunda emilimine ve arıtma sırasındaki bozulmasına veya transformasyonuna bağlıdır. Antibiyotikler ayrıca iyon çözeltileri, metal iyonları ile kompleks oluşumlar ve polar hidrofilik etkileşimler yoluyla sulu çözeltilerden katı tanecikler üzerine çıkarılabilir. Floklara, askıda katı maddelere ve aktif çamura tutunan antibiyotikler, sulu fazdan çökeltme ile giderilir ve sonradan fazla çamur bertaraf edilir [13].

Antibiyotikler çoğunlukla hidrofiliktir ve biyolojik olarak dirençli olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle, çoğunlukla atık suyun sulu fazında kalmaları beklenir. Atık su arıtımında antibiyotik kalıntılarının biyolojik olarak uzaklaştırılmasını etkileyebilecek başlıca operasyonel faktörler biyokimyasal oksijen ihtiyacı, anoksik ve anaerobik bölmelerin varlığı ve büyüklüğü, askıda katı madde yükleme, hidrolik tutma süresi, çamur tutma süresi, pH ve sıcaklıktır [14].

Tetrasiklin, atık sularda en sık rastlanan antibiyotiklerden biridir. Yang ve arkadaşlarının [15] yaptığı araştırmaya göre, Colorado'daki bir evsel atıksu arıtım tesislerinde tetrasiklin % 85 oranında uzaklaştırılmıştır. Li ve Zhang [16]'ın yaptıkları çalışmada % 24-36 oranında bir giderim olduğunu bildirirken, Karthikeyan ve Meyer [17] iki ayrı evsel atıksu arıtım tesisinde yürütülen arıtım işleminde % 67,5-%100 giderim sağlarken ve Lin ve arkadaşları [18] Tayvanda bulunan dört ayrı evsel atıksu arıtım tesisinde ise % 66-90 oranında giderim verimi elde edildiği raporlamışlardır [12].

Sonoliz (ultrason ışınması), su ve atık su arıtımında nispeten yeni bir işlemdir ve bu nedenle şaşırtıcı şekilde diğer geliştirilmiş oksidasyon prosesleri içerisinde daha az dikkat çekmiştir. Bu, farmasötik bileşiklerin tedavisi ile ilgili az sayıda yayın tarafından da yansıtılmaktadır. Ultrason, sıvı ortamında kavitasyon kabarcıklarının oluşması ve ardından imha edilmesi yoluyla kimyasal ve fiziksel değişiklikleri artırır. Bu kabarcıklar, uygulanan belirli bir frekans için denge döngüsüne kadar

birkaç devirlik bir sürede büyür. Etkili sıkıştırma çevrimlerinde patlayacak olan bu kabarcıkların asıl işlevi kimyasal ve mekanik etkiler için enerji üretmektir. Sulu fazdaki sonokimyasal bozunma, kabarcığın içindeki ve / veya kabarcıklı arayüzde piroliz ve kabarcıklı arayüzde ve / veya sıvı kütlede hidroksil radikal aracılı reaksiyonlar gibi birkaç reaksiyon yolu ve bölgesi içerir. Solüsyon radikal kimyasının yanı sıra kabarcığın içinde veya yakınında bulunan pirolitik reaksiyonlar, sonokimyasal bozulmanın iki ana yoludur [19].

Tetrasiklinler kompleks özelliklere sahiptir ve kolayca kalsiyum ve benzeri iyonlara bağlanabilir, böylece askıya alınmış maddeye veya atık su çamuruna bağlanabilen kararlı kompleksler oluşturur. Kim ve arkadaşları [20] biyobozunurluk testi sırasında tetrasiklin biyobozunması kanıtı bulamamışlardır, ancak tetrasiklinin temel giderim mekanizmasının akrif çamura adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Bu özellikler, tetrasiklinlerin ikincil atık su arıtım çıkış sularında neden düşük konsantrasyon seviyelerinde tespit edildiğini açıklayabilir.

Oksidasyon prosesleri su ve atık su arıtımı için oldukça etkili yeni yöntemlerdir. Bu süreçler, esas olarak hidroksil radikalını güçlü geçici türlerin kullanımını ve üretilmesini içerir. Hidroksil grupları, organik maddenin oksidasyonuna ve mineralleşmesine yol açan güçlü oksitleyici ajanlardır. Çeşitli araştırmalar, atık su deşarjlarında antibiyotiklerin uzaklaştırılması için etkili yöntem olarak oksidasyon proseslerini bildirmiştir. Çoğu araştırmanın, oksidasyon uygulaması sırasında oluşan yan ürünler veya yan ürünlerin antibiyotik aktivitesi ile ilgili herhangi bir bilgiyi içermediği gerçeğine dikkat çekmek önemlidir. Bu nedenle, oksidasyon prosesleri dikkatle izlenmeli ve potansiyel olarak toksik dönüşüm ürünlerinin oluşumunu araştırmak için ekotoksikolojik araştırmalar yapılmalıdır. Antibiyotiklerin parçalanmasında oksidatif işlemlerin etkinliği büyük oranda spesifik su matrisi ile belirlenecektir. Bununla birlikte, su matrisi kalitesinin antibiyotiklerin uzaklaştırılması üzerindeki etkileri diğer teknolojilerden daha az anlaşılmıştır. Örneğin, doğal çözünmüş organik maddenin mevcudiyeti, su kalitesinin başlangıçtaki kirlenme durumunun ötesinde, bozulmasına neden olabilecek oksidasyon yan ürünlerinin oluşmasına neden olabilir. Benzer şekilde, nitratların, karbonatların ve doğal çözünmüş organik maddenin varlığı, hedef antibiyotiklerin yok edilmesini engelleyebilir ve sonuçta seçilen oksidasyon proseslerinin etkinliğini azaltabilir.

Ozon güçlü bir oksidandır ve atık su arıtımı için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Tetrasiklin 5 mg L⁻¹ 'lik ozon dozu ile % 100 oranında giderilmiştir. Birçok yazar örneğin Balcıoğlu ve arkadaşları [21] ozonlama sürecinde pH'ın kritik bir parametre olduğunu ve pH'ın azalmasının genellikle reaksiyon hızını ve absorpsiyon oranlarını etkilediğini öne sürdü. Şimdiye kadar yapılan araştırmalar, ozonlamanın antibiyotiklerin parçalanmasında umut verici bir yaklaşım olduğunu göstermektedir. Bautitz ve Nogueira [22] tarafından yapılan bir çalışma, iki tip demir ve ışınlama kullanılarak foto-Fenton tedavisi sırasında tetrasiklinin % 80 oranında giderildiğini göstermiştir. Fenton işlemi, b-laktamlar, kinolonlar, trimetoprim ve tetrasiklinler dahil olmak üzere birçok antibiyotik sınıfının oksidasyonu için başarıyla kullanılmıştır.

Sınırlı çalışmalar, klor ile atıksu arıtımı sırasında antibiyotiklerin uzaklaştırılmasına odaklanmıştır. Klorlama, şimdiye kadar kullanılan en yaygın atık su dezenfeksiyon yöntemidir ve dünyayı, akarsular, nehirler veya okyanuslar içine deşarj etmeden önce patojenlerin dezenfeksiyonu için kullanılır. Klorlu türlerden hipoklorit en yüksek standart oksidasyon potansiyelini, ardından klor gazı ve klor dioksit [23] izlemektedir. Klor bazlı dezenfektanların kullanılmasının iki büyük dezavantajı: (i) klorun depolanması, taşınması ve kullanılmasıyla ilgili güvenlik tehlikeleri ve (ii) dezenfeksiyon yan ürünlerinin potansiyel oluşumudur. Antibiyotiklerin atıksudan klorlama yoluyla etkin bir şekilde uzaklaştırılması için yeterli serbest klor konsantrasyonu ve temas süresi gerekir.

Ultraviyole dezenfeksiyonu evsel atıksu arıtım tesislerinde giderek daha fazla uygulama bulmaktadır. Fotolitik bozulma doğrudan veya dolaylı olabilir. Doğrudan fotolizde, hedef kirletici madde, bir güneş fotonunu emerek molekülün parçalanmasına yol açar. Dolaylı bir fotoliz mekanizmasında, çözünmüş organik madde gibi sistemde doğal olarak oluşan moleküller, kuvvetli reaktif ajanlar, hidroksil radikalleri veya alkil peroksil radikalleri ve hidrat elektronları güneş ışınması altındadır [24, 26]. Genel olarak, bir bileşiğin ultraviyole ışınmasıyla bozunması UV enerjisi emiliminden ve bileşiğin kuantum veriminden etkilenir. Ultraviyole ışınmasıyla enerjisi emilimi, bir kimyasal türün, bozunması için kullanılacak belirli bir dalga boyunda ışığı ne kadar güçlü bir şekilde emdiğini ölçen molar tükenme katsayısı olarak ifade edilir [27]. Ultraviyole ışınlama, dünyadaki suların ve atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli araştırmalar, atık su

atıklarındaki antibiyotiklerin uzaklaştırılması için ultraviyole ışınlamasının etkin bir şekilde artıldığını bildirmiştir. Son zamanlarda, yaklaşık 11.000-30.000 mJ.cm² yüksek UV dozlarında, neredeyse tamamen tetrasiklin ve siprofloksasinin yok edilmesinin sağlandığı bildirilmiştir [25].

Antibiyotiklerin birçoğu aromatik halkalara, yapısal kısımlara (fenol ve nitro grupları gibi) heteroatomlara ve güneş ışınlarını emebilen veya doğal sularda fotojenlenmiş geçici türlerle reaksiyona girebilen diğer fonksiyonel kromofor gruplarına sahiptir [26]. Organik madde, ultraviyole ışın dozu, temas süresi ve bileşiğin kimyasal yapısı, doğrudan fotoliz sırasında antibiyotiklerin çıkarılma verimliliğini düzenleyen önemli faktörlerdir. Bu teknoloji sadece ışığa duyarlı bileşikler içeren ve düşük COD (kimyasal oksijen ihtiyacı) konsantrasyonuna sahip sular (örn. Nehir, içme suları) için kullanılabilir. Ayrıca, atık su atıkları oksidan türlerin (çözünmüş metaller gibi hümik ve inorganik maddeler) uzaklaştırılması veya üretilmesi yoluyla işlemi engelleyebilen veya arttırabilen farklı organik bileşiklere sahiptir. Genel olarak, fotolizi, atık su atıklarındaki antibiyotiklerin parçalanmasında daha az etkili olduğu ve örneğin ozonlamaya göre daha fazla enerji talep ettiği kanıtlanmıştır [12].

1.3.2 Antibiyotiklerin Bertarafında ve Gideriminde Adsorpsiyon Yöntemi

Antibiyotiklerin adsorpsiyon yöntemi ile giderim çalışmaları ile ilgili literatür bilgileri incelenmiştir. Mikro boyutlu Fe ile tetrasiklinin giderim verimliliğini ve adsorpsiyon kinetiklerini değerlendirmek amacıyla ortam pH'sı, adsorban dozu ve reaksiyon sıcaklığı, kesikli deney serileri ile incelenmiş, mikro boyutlu Fe ile pH 3,0'de tetrasiklin giderim veriminin yaklaşık %100,0'e ulaştığı bildirilmiştir. 0,4-0,6 g.L⁻¹ arasında değişen adsorban dozajları ile 8 saatlik reaksiyon süresi tetrasiklini etkin bir şekilde giderimi için yeterli olduğu bulunmuştur. Yine yapılan giderim çalışmalarında reaksiyon sıcaklığının 30°C'den 60°C'ye yükseltilmesi tetrasiklin giderim verimini arttırdığı fakat yine de çok büyük değişikliklere neden olmadığı bildirilmiştir [28].

Tetrasiklinin demir yüklü çok katmanlı karbon nanotüp metal organik kafes sistemli kompoziti ile adsorpsiyonu incelenmiş, başlangıç pH değeri 7,0'de maksimum tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesinin katkısız çok katmanlı karbon nanotüpe göre 1,25 kez daha fazla olduğu belirtilmiştir [29].

Adsorbent olarak mikrodalga enerjisi kullanılarak sentezlenmiş zeolitlerin kullanıldığı tez çalışmasında Doğan H. adsorbentler için maksimum adsorpsiyon değerlerini pH 5,0; 20°C sıcaklık ve başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu 50 mg.L⁻¹ olduğu ortamda gözlenmiş ve tetrasiklinin en yüksek adsorpsiyon verimi % 93,80 olarak elde etmiştir [30].

Adsorban olarak kızılıçık çekirdeğinden karbonizasyonla üretilen aktif karbonun kullanıldığı bu çalışmada aktif karbon çinko klorür ile aktive edilmiştir. Farklı sıcaklık ve farklı doyurma oranlarında üretilen adsorban uygun pH, aktif karbon miktarı ve sıcaklık parametreleri ile yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonucunda tetrasiklin için % 99,97'lik bir giderim sağlanmıştır [31].

Bir başka tez çalışmasında halloysit/ kitosan kompozitler ve halloysit/aljinat hidrojel küreler kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçları, halloysit, kitosan nanopartiküller ve aljinat kürelerin tek başına sorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Halloysit nanotüplerin sorbent olarak kullanıldığı sistemde en yüksek tetrasiklin adsorpsiyon verimi % 73,53 olarak pH 5,0 ortamında saptanmıştır. Kitosan nanopartiküller ve aljinat hidrojel kürelerin sorbent olarak kullanıldığı sistemlerde ise adsorpsiyon verimleri oldukça düşüktür. Maksimum tetrasiklin adsorpsiyon verimliliği, pH 8,5'de, halloysitin kitosana kütle oranının 3:1 olduğu kompozit ile % 88,28 olarak elde edilmiştir. Halloysit nanotüpler ile aljinatın farklı kütle oranlarda birleştirilmesiyle sentezlenen kompozit hidrojel kürelerin sorbent olarak kullanıldığı sistemlerde halloysitin aljinata en uygun kütle oranı 3:1 olarak belirlenmiş ve pH 2,8'de % 73,06 adsorpsiyon verimine ulaşıldığı belirtilmiştir [32].

1.4 Adsorpsiyon Yöntemine Genel Bakış

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir veya birden fazla iyon ya da moleküllerin birikmesi ve derişimlerinin artması olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak maddenin bir ortamda tutulmasına “sorpsiyon” denir. Gaz, buhar, çözünmüş maddelerin ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması/toplanması olayına veya derişim değişimine “adsorpsiyon”, yüzeyde tutunan maddeye “adsorblanan adsor veya adsorbat veya soğurulan”, maddeyi tutan yüzeye “adsorbent veya adsorban veya soğuran”, tutunan tanecik veya moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise “desorpsiyon” adı verilir. Sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeylerindeki

derişimin artışı ve azalışı halinde gerçekleşen adsorpsiyona sırasıyla pozitif adsorpsiyon ve negatif adsorpsiyon adı verilir. Sıvıların yüzeydeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında İsveç’li C.W.Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında da Rus bilim adamı J.T. Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir [33].

1.4.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerini adsorplayıcı yüzeyine bağlayan kuvvet, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve buna bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir [34].

1.4.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, ya da kemisorpsiyon, adsorplanan madde molekülleriyle adsorban molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyondan ileri gelir. Bir kimyasal veya valens bağ kuvveti çok güçlüdür ve gaz veya sıvı moleküllerini katı yüzeyine hareket edemeyecekleri şekilde bağlar. Kimyasal kuvvetlerin etkin aralığı, adsorbe edilen molekülün boyutlarındadır. Yüzeyin kemisorpsiyona uğraması tek molekül tabakasına sahipse, bundan sonra sıvı ya da gaz fiziksel olarak adsorbe olur. Bir molekül kimyasal olarak adsorlandığında adsorbanın bir kısmı ile molekülün bir kısmı elektron alışverişi ile birbirine bağlanır.

Kemisorpsiyon düşük gaz basınçlarında oluşur ve eğer tek tabaka adsorplanmış ise, adsorplanan miktar gaz basıncından bağımsız olur. Kimyasal olarak adsorplanmış gaz veya sıvıyı uzaklaştırmak genellikle çok güçtür [35].

Birçok adsorpsiyon hallerinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedirler. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle gaz ile

katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini göstermektedir [36].

1.4.3 Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu, adsorlanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelmektedir. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ile küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar [36, 37]. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur [37].

1.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.5.1 Adsorbanın Yüzey Alanı

Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söylenebilir. Adsorbanın yüzey alanının artmış olması adsorpsiyon kapasitesini arttıracaktır.

1.5.2 Adsorbanın Gözenek Büyüklüğü

Adsorpsiyon işleminin temeli, adsorbatın adsorban üzerine yeterli miktarda tutunabilmesi esasına dayanmaktadır. Adsorbanda gözenek büyüklüklerinin artması demek adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması demektir.

1.5.3 Çözeltinin pH Değeri

Adsorban yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

1.5.4 Ortam Sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon derecesi sıcaklığın artması ile artacaktır. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir [38].

1.5.5 Basınç

Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplar [36].

1.6 Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorpsiyon izotermi, çözelti içerisindeki adsorbat konsantrasyonu ile adsorplanan adsorbat konsantrasyonu arasındaki dengeyi tanımlayan kantitatif bir ilişkidir. İzoterm kavramı; belirli bir sıcaklıkta elde edilen ilişkiyi ifade etmek için kullanılır. Hangi izotermin kullanılacağı koşullar, adsorbatın yapısı, konsantrasyonu ve sayısı, adsorbanın türü ve pH, iyonik şiddet gibi birçok faktöre bağlıdır.

1.6.1 Langmuir İzoterm Modeli

Bu izoterm, adsorban üzerinde tek bir alana bağlanan tek bir adsorbatın olduğunu ve adsorban üzerindeki tüm yüzey alanların adsorbata karşı aynı seçiciliğe sahip olduğunu kabul eder. Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır. Langmuir izotermi denklem (1)' de verilmiştir [39].

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

Burada,

q_e =Denge durumunda birim adsorban kütlesi başına adsorplananın adsorbat miktarı (mg.g⁻¹).

q_m = Adsorbat için adsorbanın maksimum kapasitesi (mg.g⁻¹).

C_e = Adsorbatın sıvı fazdaki konsantrasyonu (mg.L⁻¹).

K_L = Adsorbatın adsorbana gösterdiği seçicilik derecesidir.

C_e arttıkça, adsorpsiyon alanları giderek dolar ve q_e de q_m 'ye yaklaşır.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

Langmuir izotermi, birden fazla adsorbatın rekabetli adsorpsiyonunu ve belli bir adsorbat için farklı seçici alanlara sahip adsorbanları açıklamak için yeniden düzenlendiğinde denklem (2)'deki şeklini alır [40]. Langmuir izoterminin temel özellikleri, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuz bir sabit olan denge parametresi R_L ile ifade edilebilir.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (3)$$

Burada, C_0 adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonunu gösterir. R_L değeri, adsorpsiyon niteliğinin $R_L > 1$ ise olumsuz, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise uygun ve $R_L = 0$ ise tersinmez olduğunu gösterir [41].

1.6.2 Freundlinch İzoterm Modeli

Freundlinch izoterm eşitliği, istatistiksel mekanik alanının teorik bir aracı gibi davranan adsorpsiyon sisteminde iki önemli faktöre vurgu yaparak birbiriyle yatay etkileşimde olan adsorbat molekülleri ve enerji adsorban yüzeyi arasında kurulur [42].

Freundlich, izotermi meydana gelen adsorpsiyonu denklem (4)'de gösterilmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Freundlich izoterm, adsorban üzerinde her bir Langmuir izotermine göre davranan ve farklı adsorbata karşı farklı seçiciliği olan alanların bir dağılımı olduğu kabul edilerek, Langmuir izoterminden türetilir. Denklem (4)'deki K_F adsorban kapasitesinin (mg.g^{-1}) bir ölçüsü ve n ise adsorpsiyon yoğunluğunun değişimi ile adsorbata karşı seçiciliğin nasıl değiştiğinin ölçüsüdür. n 'nin 1'e eşit olması durumunda Freundlich izotermi lineer izoterm haline gelir ve adsorban üzerindeki tüm alanların adsorbata/adsorbanlara karşı eşit derecede seçiciliğinin olduğunu gösterir. n 'nin 1'den büyük olduğu değerler, adsorpsiyon yoğunluğunun artmasıyla seçiciliğin azaldığını işaret eder. Denklem (4)'ün doğrusallaştırılmış hali denklem (5) kullanılarak K_F ve n katsayıları belirlenebilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Langmuir ve Freundlich izotermelerinin her ikisinin de katsayılarının belirlenmesi için aynı deneysel veriler kullanılabilir. Tipik olarak, ilgili adsorbata/adsorbatların bulunduğu bir çözeltiye farklı adsorban kütleleri eklenir. Bu çözeltiler karıştırılır ve denge haline gelmesi beklenir. Kalan adsorbata/adsorbatların konsantrasyonu ölçülür. Başlangıç konsantrasyonunun bilinmesi ile q_m (mg.g^{-1}) hesaplanabilir. Daha sonra q_m , K_L , K_F ve n değerlerini belirlemek için doğrusal en küçük kareler regresyonu gibi tekniklerin uygulanması ile denklem (2) ve (5) kullanılabilir. Bu regresyonların istatistiksel analizi belli bir durum için hangi izoterm en iyi çalıştığını belirlemeye olanak sağlar [40].

1.6.3 Temkin İzoterm Modeli

Temkin izotermine göre adsorpsiyon ısısı, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki etkileşimin artması ile doğrusal olarak azalır. İzoterm varsayımında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimler göz önüne alınmaktadır.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T - C_e) \quad (6)$$

eşitliğiyle ifade edilen izotermde q_e (mg.g^{-1}) denge durumunda adsorplanan molekül miktarı, C_e (mg.L^{-1}) denge durumunda konsantrasyon, K_T (L.g^{-1}) Temkin sabiti, b_T (J.mol^{-1}) adsorpsiyon ısısıyla ilgili sabit, R ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$) ideal gaz sabiti, T (K) sıcaklıktır. Lineer hale getirilen denklem aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} q_e \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (7)$$

Doğrusal denklemin (Denk.7), q_e 'ye karşılık $\ln C_e$ grafiğinin eğimiyle b_T , kesime noktasıyla da K_T sabitleri bulunabilmektedir [39].

1.6.4 Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin Radushkevich (D-R) modeli (Denk. 8-10), heterojen adsorban yüzeylerine, karakteristik adsorban porozitesine ve adsorpsiyon serbest enerjisine dayanmaktadır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin değeri, adsorpsiyon işleminin doğada fiziksel veya kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir [39].

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta(\epsilon)^2 \quad (8)$$

$$(\epsilon) = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

$$\text{Energy}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

Burada, ϵ polyan potansiyeli, β Dubinin-Radushkevich sabiti, R ideal gaz sabiti ($8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T mutlak sıcaklık ve E ise adsorpsiyon enerjisini temsil etmektedir [43].

1.6.5 Halsey İzoterm Modeli

Halsey adsorpsiyon izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyonu yüzeyden nispeten büyük bir mesafede tartışmak için uygundur. Deneysel verilerin bu denkleme uygun olması, adsorbent heterojen doğasını kanıtlar. Halsey adsorpsiyon izoterm modeli denklem (11)'de verilmiştir,

$$\log q_e = \frac{1}{n_H} \log K_H - \frac{1}{n_H} \log C_e \quad (11)$$

Burada, K_H Halsey izoterm sabitidir, n_H Halsey izoterm üssüdür [44].

1.6.6 Harkins-Jura İzoterm Modeli

Harkins-Jura izoterm modelinin esas olarak çok katmanlı adsorpsiyonu ve adsorban yüzeyindeki heterojen gözenek dağılımının varlığını tanımladığı bildirilmektedir. Harkins-Jura izoterm modeli denklem (12) ile ifade edilir,

$$\frac{1}{q_e^2} = \left(\frac{B_{HJ}}{A_{HJ}}\right) - \left(\frac{1}{A_{HJ}}\right) \cdot \log C_e \quad (12)$$

Burada, B_{HJ} ve A_{HJ} Herkins-Jura sabitleridir. Her iki sabitte $1/q_e^2$ 'ye karşı $\log C_e$ için çizilen doğrusal grafiğin eğim ve kesim noktaları kullanılarak bulunabilir [45].

1.7 Adsorpsiyon Kinetiği

Bir çözeltide adsorpsiyon işlemi dört temel basamakla gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ile, adsorbat ile adsorbanın temas süresi tespit edilir. Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması, adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi açısından önem taşır. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur [46].

İlk kademede gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Ancak eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir.

Film tabakasına ulaşan adsorplanacak madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılır.

Adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu adı verilmektedir. Adsorpsiyon hızına genellikle sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri birlikte etki etmektedir.

En son olarak adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak adsorplanır. Bu adsorpsiyonun en hızlı kademesidir [47].

1.7.1 Psödo-Birinci Derece Kinetik Modeli

Adsorpsiyon süresi, basit bir kinetik model olan psödo birinci derece kinetik model ile denklem (13)'de ifade edilmiştir [48]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

Burada $k_1(\text{dk}^{-1})$ adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti; q_e , dengede adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

1.7.2 Psödo-İkinci Derece Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kapasitesinin aktif bölge sayısı ile orantılı olduğu düşünüldüğünde (Denk.14) şu hale gelir [49, 50]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Burada k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$), psödo ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti; q_e , denge durumunda adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir [49].

Denklem (14) yeniden düzenlenip, $t = 0$ anında $q_0 = 0$ ve $t = t$ anında $q_t = q_t$ koşulları için integrali alınır, denklem (15) elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (15)$$

Denklem (15)'deki $k_2 \cdot q_e^2$ ifadesi başlangıç sorpsiyon hızını (h) göstermektedir [47, 51].

1.7.3 Elovich Kinetik Modeli

Elovich kinetik modeli, Chien ve Clayton tarafından 1980 ve Sparks tarafından 1986 yılında ortaya konmuş olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [47, 51].

$$\frac{dq_t}{dt} = A \exp(-Bq_1) \quad (16)$$

Burada A ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), başlangıç adsorpsiyon hızı; B (g.mg^{-1}), desorpsiyon sabitidir. Denklem (16)'da $A.B.t \gg t$ kabulü yapılmıştır ve $t = 0$ 'da $q_t = 0$ ve $t = t$ 'de $q_t = q_t$ sınır koşullarını uygulayarak denklem (17) elde edilmiştir [51].

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(AB) + \frac{1}{B} \ln(t) \quad (17)$$

1.7.4 Weber-Morris Kinetik Modeli

Parçacık içi difüzyon modeli, Weber ve Morris ve Srivastava tarafından denklem (18)'de ifade edilmiştir [47, 49, 52].

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (18)$$

Burada q_t , t süresi sonunda adsorplanan miktar; k_{id} , parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dk}^{-1/2}$); C, kayım noktasıdır.

Parçacık içi difüzyon bir başka ifade olarak yüzde adsorpsiyon cinsinden gösterilebilmektedir:

$$R = k_{id}t^\alpha \quad (19)$$

Burada R, adsorplanan madde yüzdesi (%); t, adsorpsiyon süresi; α , çizimin eğimi; k_{id} , hız sabiti (h^{-1})'dir.

Büyük α değeri daha iyi adsorpsiyon mekanizmasının olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda adsorplanan madde ile adsorban arasında daha iyi bir bağlanma olduğunun da işaretidir. $\alpha < 0,5$ değeri, intraparticle difüzyonun hız kontrol eden adım olmadığını göstermektedir [53].

Kinetik verilerden elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun dış veya intraparticle difüzyon mekanizması ile gerçekleştiğinin anlaşılması için Boyd eşitliği de kullanılmaktadır.

Boyd eşitliği denklem (20)'de ifade edilmektedir [47, 54].

$$B_b t = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (20)$$

Burada, q_e ve q_t dengede adsorplanan madde miktarı ve t anında adsorplanan madde miktarını göstermektedir.

1.7.5 Bangham Kinetik Modeli

Kinetik veriler kullanılarak sadece gözenek difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olup olmadığını kontrol edilmesinde Bangham Eşitliği uygulanmaktadır. Bangham kinetik modeli denklem (21)'de ifade edilmektedir:

$$\log \log\left(\frac{C_o}{C_o - q_t m}\right) = \log\left(\frac{k_o t}{2,303 V}\right) + \alpha \log(t) \quad (21)$$

Bu eşitlikte $\alpha < 1$ ve k_o sabit, V çözeltili hacmi(ml), m adsorban miktarı ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)'dir [47, 55].

1.8 Adsorpsiyon Termodinamiği

Literatürde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabildiği ifade edilmektedir:

Gibbs serbest enerji değişimi ΔG , adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu gösterir. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir yani önemli bir adsorpsiyonun meydana gelmesi için, adsorpsiyonun serbest enerji değişimlerinin ΔG negatif olması gerekmektedir [47, 55].

$$\Delta G = \Delta T - T\Delta S \quad (22)$$

veya

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (23)$$

Burada ΔG^o , Gibbs serbest enerji değişimi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔH^o , entalpi değişimi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); ΔS^o , entropi değişimi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); T, mutlak sıcaklık (K); R gaz sabiti; K_e denge sabitidir.

Denklem (23)'den yararlanılarak $\ln K_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden ΔH^o ve kayımdan ΔS^o değeri elde edilir. Bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir.

Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranımı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi ΔH , Gibbs serbest enerji değişimi ΔG ve entropi değişimi ΔS denklem (24)-(27) hesaplanabilmektedir.

$$\ln K_L = \ln K_L' - \frac{\Delta H}{RT} \quad (24)$$

$$\ln K_L' = - \frac{\Delta G}{RT} \quad (25)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (26)$$

$$K_L = \frac{\Delta S}{R} \quad (27)$$

ΔH^o 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik bir davranım gösterdiği ve ΔG^o 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS^o 'in

negatif değeri ise çözünen-çözelti arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS° 'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir.

Adsorpsiyon ısılarının belirlenmesinde önemli hesaplamalardan birisi de izosterler ve izosterik ısılardır. Adsorpsiyonun izosterik ısısı, bir adsorban-adsorbat kombinasyonunun spesifik bir özelliğidir. Bir adsorpsiyon sürecinin karakterizasyonu ve optimizasyonu için temel gereksinimlerden biridir ve absorptif ayırma işleminin performansını tahmin etmede kritik bir tasarım değişkenidir. Aynı zamanda yüzey enerjik heterojenliği hakkında bazı bilgiler verir. İzosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanması için önce $1/T$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri çizilerek izosterler elde edilmektedir. İzosterik adsorpsiyon ısısının hesabı için temel Clasius-Clapeyron denklemi (Denk. 28) kullanılmaktadır.

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (28)$$

Burada ΔH izosterik ısı, T adsorpsiyon sıcaklığı ve C_e adsorplanan maddenin derişimidir [47, 56].

1.9 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Sunulan bu tez çalışmasında aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat küreleri kullanılarak sulu çözeltilerden tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi hedeflenmiştir. Aljinat kürelerinin aktif karbonla modifiye edilmesinde, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin yüksek, maliyetinin düşük ve modifikasyonunun kolay olması etkili olmuştur. Aktif karbonla modifiye edilmiş aljinat biyokompozitleri FTIR, TGA, DSC, SEM ve XPS analizleri ile karakterize edilmiş ve bu biyokompozitler kullanılarak adsorpsiyon izotermeleri; Langmuir, D-R, Temkin, Halsey ve Harkins-Jura ve adsorpsiyon kinetik modelleri olarak da; yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich, Weber–Morris ve Bangham modelleri incelenmiş, termodinamik çalışmaları yapılmış elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş, tetrasiklinin aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat molekülleri üzerine adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmıştır.

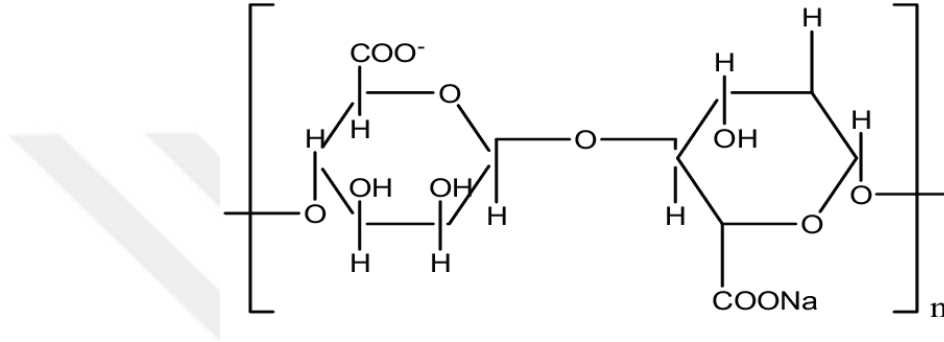


2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Aljinat

Acros marka aljinik asit, sodyum tuzu şeklinde ticari olarak satılan aljinatın moleküler formülü $(C_6H_7O_7)_nNa$ olup molekül ağırlığı $216,12 \text{ g.mol}^{-1}$ 'dir. Aljinatın kimyasal formülü Şekil 2.1'de verilmiştir. 20°C ' de hazırlanan %1,0'lik çözeltisi pH 5,5 ila 7,5 arasında değişir. Erime sıcaklığı 300°C 'nin üstündedir.



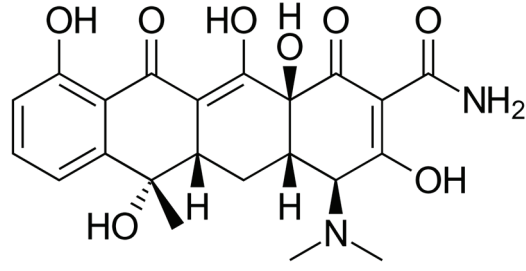
Şekil 2.1: Aljinik asit, sodyum tuzu yapısal kimyasal formülü.

2.1.2 Aktif Karbon

Tüm deneylerde kullanılan Zag marka aktif karbonun molekül ağırlığı $12,01 \text{ g.mol}^{-1}$, erime noktası 3500°C 'dir. BET yüzey alanı $850 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ iken mikroporlar hacim dağılımı $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ve mezoporlar/mikroporlar oranı ise $0,44 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ şeklindedir. Burada mikroporlar, çapı 10 nanometreden az olanlardır. Mezoporlar ise çapları 10-50 nm ve 50-100 nm makro gözeneklere sahiptir.

2.1.3 Tetrasiklin

Tetrasiklinin kimyasal formülü, $C_{22}H_{24}N_2O_9.2H_2O$, moleküler ağırlığı $444,435 \text{ g.mol}^{-1}$, yarılanma ömrü ise 6-11 saat olup kimyasal yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2 Tetrasiklin hidroklorürün yapısal kimyasal formülü [30].

Tetrasiklin sarı renkli, acı tada sahip bir sodyum tuzudur. Kuru ortamda dayanıklı amfoterik bir madde olmasına rağmen, sıcak ve nemli yerlerde esmerleşmekte ve nefrotoksik özellik kazanmaktadır [57].

Diğer kimyasallar(CaCl₂, NaOH, HCl, NaCl gibi)VWR'dan temin edilmiştir.

2.2 Metod

2.2.1 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerinin Hazırlanması

2.2.1.1 Aljinat kürelerinin sentezi

%2(ağırlık/hacim)'lik sodyum aljinat çözeltisi 2,0 g sodyum aljinat tozunun 100 ml, 0,1 M NaCl çözeltisi ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Karışım homojen bir hale gelinceye kadar karıştırılmış, homojenizasyon sağlandıktan sonra karışım 0,1 M CaCl₂ çözeltisi içerisine 1,0 ml' lik enjektör ile damlatma yöntemi ile eklenmiş ve 25°C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Jelleşmiş kalsiyum aljinat küreleri (Alg) distile su ile yıkanarak, etüvde 60°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

2.2.1.2 Aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat kürelerinin sentezi

%1,0, %2,0 ve %3,0'lük Aktif karbon-aljinat (Alg-AK) kompozit kürelerini hazırlamak için önce %1(ağırlık/hacim)'lik sodyum aljinat çözeltisi 1,0 g sodyum aljinat tozunun 100 ml, 0,1 M NaCl çözeltisi ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Homojen bir karışım haline gelen aljinat çözeltisi içerisine %1,0-%3,0(a/h) aralığında Alg-AK karışımlarını üretebilmek için aktif karbon eklendikten sonra karışım homojen bir hale gelene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Alg-AK kürelerinin hazırlanma işlemi Bölüm 2.2.1.1'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

2.2.2 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerinin Sıfır Yük Noktasının Bulunması

Aljinat ve aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat kürelerinin sıfır yük noktasının bulunabilmesi için önce ortam pH'ının hazırlanmasını sağlayan 0,1M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ortamda yük alışverişini sağlayan tuz köprüsü görevi gören 0,01 M NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Aljinat küreleri ile aktif karbonlu aljinat küreleri iki gruba ayrıldıktan sonra her bir grup için 6'şar adet erlen içerisinde 50 ml 0,01M NaCl konulmuş, sırasıyla erlenlere 0,01 M NaOH ve 0,1 M HCl katılarak ortam pH' ları 2,0-12,0 olacak şekilde iki set hazırlanan çözeltilere her biri 100 mg olacak şekilde aljinat ve aktif karbonlu aljinat küreleri ilave edilmiştir. Erlenler 48 saat boyunca çoklu orbital çalkalayıcı kullanılarak 140 rpm'de karıştırılmıştır. Sürenin sonunda kürelerin içinde buldukları ortamların pH değerleri tekrar ölçülmüştür. Başlangıç pH değerlerine karşı okunan son ortam pH'ları için çizilen grafikten adsorban kürelerin sıfır yük noktaları bulundu.

2.2.3 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerin Karakterizasyonu

Sentezlenen Alg küreleri ile Alg-AK kürelerinin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesinde FT-IR (Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi) spektrofotometresi (Perkin Elmer, modeli ise Spectrum 100) kullanılmıştır.

Senetzlenen Alg küreleri ile %1,0-3,0 oranında AK eklenmesi ile modifiye edilen Alg kürelerinin SEM (Taramalı elektron mikroskopu) (FEI Inc. marka, Inspect S50 model) analizi yapılarak yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinilmiştir.

Termal analiz için DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) (Seiko) ve TGA (Termogravimetrik Analiz Cihazı)(Seiko TG/DTA 6300) cihazlarından yararlanılmıştır. Cihazlara uygulanan kontrollü bir sıcaklık programı ile sentezlenen Alg ve %1,0-3,0 aktif karbonlu Alg kürelerinin yapısal değişimleri sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. DSC analizi, akış hızı 200 ml.dk⁻¹ olacak şekilde azot gazı ortamında -50°C ile 350°C sıcaklıkları arasında ısıtma hızı 10°C.dk⁻¹ olarak ayarlanmış ve 3 adımda gerçekleştirildi. TGA analizi ise yine akış hızı 200 ml.dk⁻¹ olacak şekilde azot gazı ortamında maksimum sıcaklık 800°C olacak şekilde ısıtma hızı 10°C.dk⁻¹ olarak ayarlanmış ve tek adımda gerçekleştirildi.

2.2.4 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Küreleri İle Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonu

Sulu ortamdan tetrasiklin giderim çalışmaları için 20-100 mg.L⁻¹'lik tetrasiklin çözeltileri saf su kullanılarak sentetik olarak hazırlanmıştır. Deney için UV-Vis Spektrometre'de (Shimatzu-UV1800) 360 nm dalga boyunda ölçümler yapılarak tetrasiklin antibiyotiği için kalibrasyon eğrisi belirlenmiştir.

Tüm adsorpsiyon deneylerinde tetrasiklin çözeltileri 25 ml'lik hacimler halinde kullanılmıştır. Deneylerde adsorban olarak üretilen saf aljinat küreleri ile %1,0-3,0 arasında değişen aktif karbon katkılı aljinat küreleri 20-100 mg arasında değişen miktarlarda kullanılmıştır. Adsorpsiyon süreleri 1,3 ve 5 saat olarak uygulanmış veeş zamanlı yapılan adsorpsiyon deneyleri çoklu orbital çalkalayıcı ile 140 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon deneylerinde ortam pH'ları 4, 7 ve 10 olacak şekilde 0,1M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri ile hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda çözeltideki tetrasiklin konsantrasyonu belirlenen sürelerin sonunda UV spektrofotometre kullanılarak tespit edilmiştir. Tetrasiklin kalibrasyon eğrisi ile hesaplanan C_e ile (denklemler kullanılarak q_e ve % giderim değerleri belirlenmiş ve optimum adsorpsiyon koşulları için tespit edilmiştir.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (29)$$

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (30)$$

Burada;

C₀ : Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

C_e : Denge halinde tetrasiklin konsantrasyonu (mg.L⁻¹)

q_e : Denge de adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan tetrasiklin miktarı (mg.g⁻¹)

m : Adsorbentin kütlesi (mg)

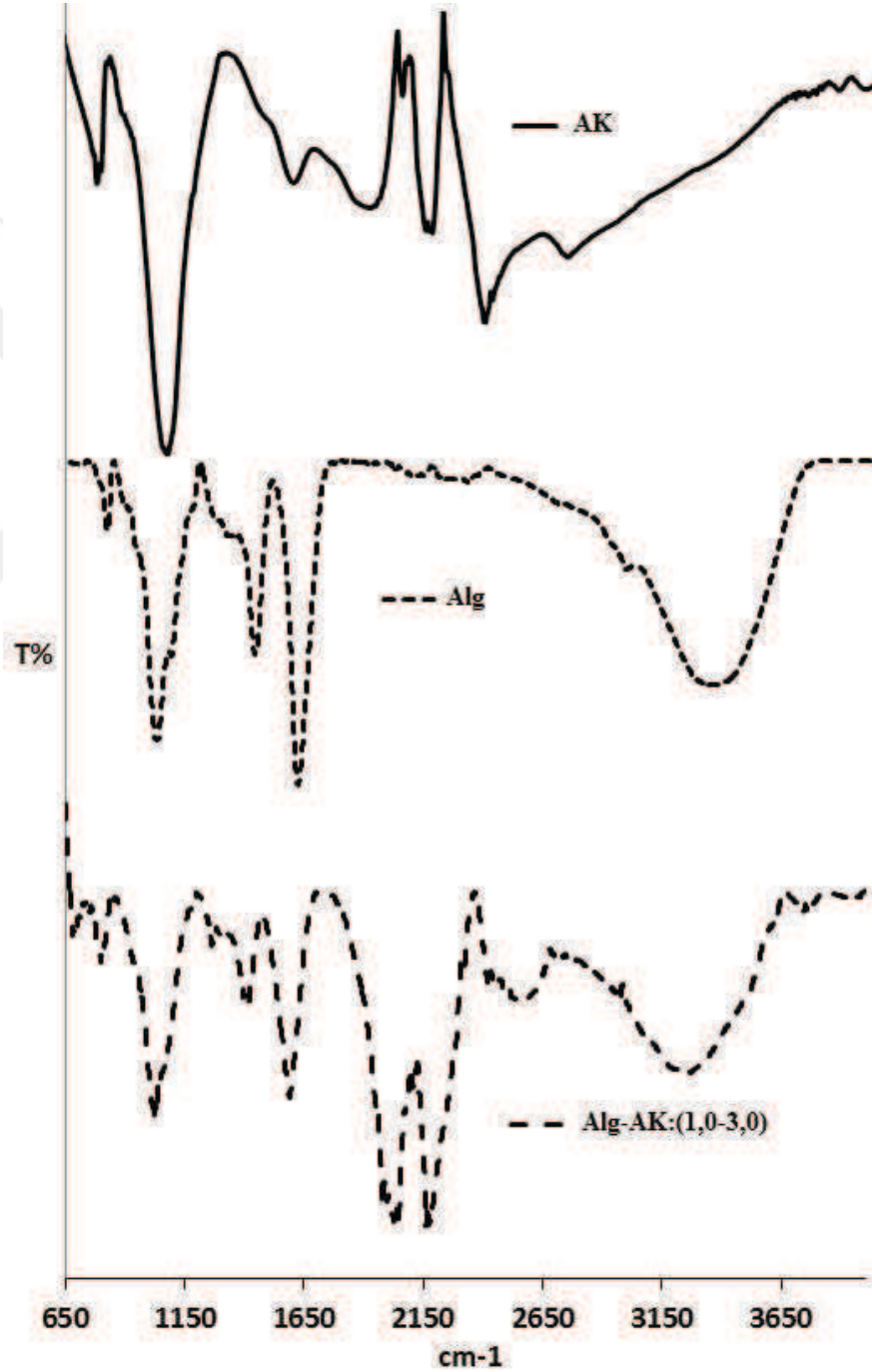
V : Çözeltimin hacmi(L)

% Giderim : Çözelti ortamından % adsorbat giderimidir.

3. TARTIŞMA ve SONUÇ

3.1 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Kürelerin Karakterizasyonu

Aktif karbon, Alg küreleri ve Alg-AK küreleri üzerindeki fonksiyonel grupların 650 ve 4000 cm^{-1} aralığında incelenmesi amacıyla FT-IR analizi yapılmış ve spektrum Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Alg, AK ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün FT-IR analizi

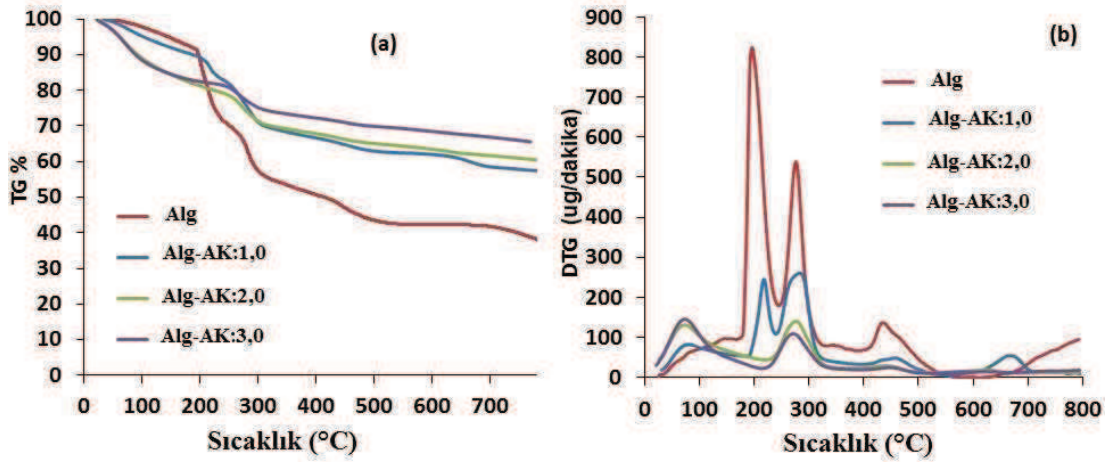
Aktif karbon spektrumu incelendiğinde, sırasıyla 2850 ve 2450 cm^{-1} bantlarındaki pikler sırasıyla CH_2 'den ve CH_3 'den kaynaklı C-H gerilmesi temsil etmektedir. 2300 cm^{-1} 'e yakınlarında görülen keskin pik, C-O bağlarına karşılık gelmekte, 2100 cm^{-1} 'e yakın olan diğerlerine göre nispeten geniş başka bir pikte alken ($\text{C} = \text{C} = \text{C}$) grubunu ifade etmektedir. 1700 cm^{-1} yakınındaki bant, karboksil gruplarının $\text{C} = \text{O}$ gerilmesini, 1000 cm^{-1} 'e yakın olan geniş bant ise oksitlenmiş karbonlarını ve asitlerdeki $\text{C} = \text{O}$ gerilmeleri ile tanımlanmaktadır.

Alg kürelerinin FT-IR spektrumu bir dizi spesifik absorpsiyon piki ile temsil edilmektedir. 3300 cm^{-1} 'e yakın geniş absorpsiyon piki O-H gruplarını, 1610, 1450 ve 1025 cm^{-1} 'deki karakteristik pikler, sırasıyla C-O-O (asimetrik), C-O-O (simetrik) ve C-O-C (asimetrik) bağlarının gerilmesini belirtmektedir. 1095, 1075 ve 1035 cm^{-1} civarında yer alan bantlar C-O bandının deformasyon titreşimine, C-C çekilme gerilmesine ve C-C gerilmesine ait olup ve aljinat molekülünü spesifik bağlarını temsil etmektedir (Şekil 3.1).

Alg-AK kürelerinin FT-IR spektrumlarında aktif karbon ve aljinat küreleri ile karşılaştırıldığında çeşitli farklılıklar görülmüştür. 3300 cm^{-1} 'de bulunan O-H piki ile 1650 ve 1450 cm^{-1} 'de bulunan COO^- ($\text{C}=\text{O}$ 'dan kaynaklanan) pikleri saf Alg FT-IR spektrumundaki piklere oranla son derece düşük şiddettedir. Bu durumun AK ve Alg moleküllerinin O-H ve COO^- bağlarında meydana gelen etkileşimden kaynaklandığı açıktır. AK ve Alg arasında oluşan bu etkileşim Alg'nin şelat yapısına bağlanabilir. Bantlardaki değişim, aktif karbon ve aljinat arasındaki etkileşimin bir kanıtıdır ve Alg-AK kürelerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği güvenle belirtilebilir.

Alg ve Alg-AK kürelerinin termal stabiliteleri, TGA ile analiz edilmiştir. TGA analiz sonucunda görülebileceği gibi (Şekil 3.2) 25°C ila 800°C sıcaklık aralığında, tüm Alg-AK küreleri saf Alg kürelerinden daha yavaş bir hızda bozunmuştur. Tüm Alg-AK kürelerinde 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal bozulmanın geciktiği açıktır. Tüm Alg-AK kürelerinin termal olarak bozunmadan kalan kısmının saf Alg kürelerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Alg küreleri, sıcaklık arttığında termal olarak kararlı olmamasına rağmen, 500°C'den önce bozunduğu ve kürelerin % 60'ının 25°C ila 300°C arasında bozunduğu ve başlangıç kütlelerinin %40'ının bozunmadan kaldığı izlenmiştir. Genel olarak, tüm kürelerin bozunmadan kalan

miktarları sırasıyla Alg, Alg-AK:1,0, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için, % 40, % 57, % 60 ve % 65 olarak görülmüştür.



Şekil 3.2 Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün TGA ve DTG analizi

TGA ve DTG eğrilerinden görülebileceği gibi (Şekil 3.2a&b) tüm Alg-AK kürelerinin, 25-800°C sıcaklık aralığında saf aljinata oranla çok daha düşük bozunma hızları sergilemişlerdir. Yapılan analiz sonucunda, en düşük bozunma hızı ve en fazla miktarda bozunmadan kalan maddeyi Alg-AK:3,0 kürelerinin verdiği görülmüştür. Alg-AK:3,0 için gözlemlenen en düşük bozunma hızı ile en yüksek termal kararlılık; yüksek aktif karbon içeriğine bağlı aktif karbon ve aljinat küreleri arasındaki etkileşim ile tanımlanabilir. Aktif karbonun saf aljinatın polimer matrisine katılmasıyla Alg-AK kürelerinin polimer zincirlerindeki moleküler esnekliğini azalmıştır. DTG grafiğinden görülebileceği gibi (Şekil 3.2b), saf aljinat kürelerinin, tüm Alg-AK küreleri ile karşılaştırıldığında 25-800°C sıcaklık aralığında çok daha hızlı bir şekilde bozunduğu tespit edilmiştir. Alg küreleri için 200, 250 ve 450°C civarında üç bozulma aşaması tespit edildi. Ağırlık kaybının aljinatın yapısındaki suyun uzaklaşması ve aljinat polimer matrisinin uç zincir gruplarının bozunmasından kaynaklandığı öngörülmüştür.

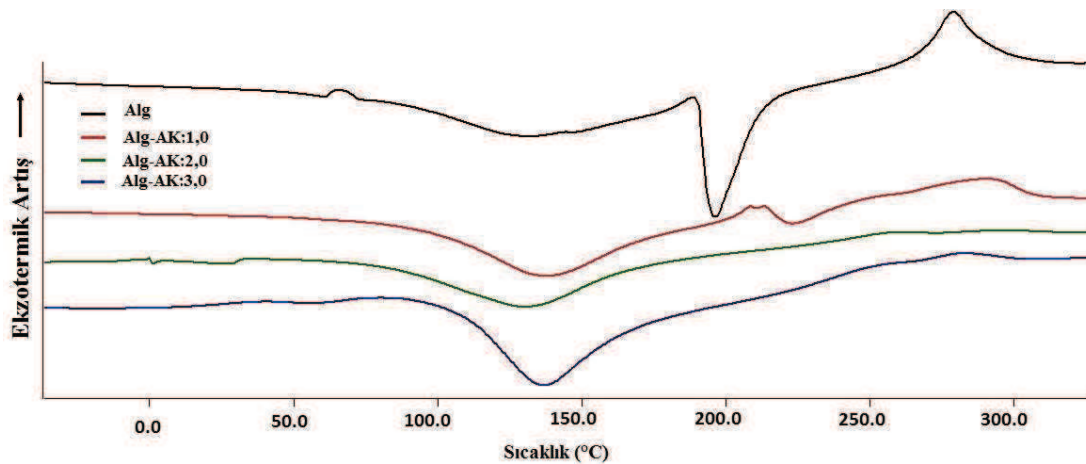
Ayrıca, Şekil 3.2b'den de görüleceği gibi Alg-AK:1,0 kürelerinin 200°C'nin üzerinde uç gruplarının dört aşamada bozunduğu izlenmiştir. İlk aşama 180-230°C, ikinci aşama 230-310°C, üçüncü kısım yaklaşık 400-500°C ve son kısım 600-700°C arasındadır. Ayrıca, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için üç bozunma bölgesi tespit edilmiştir. İlk bölge 100°C, ikinci bölge 250-320°C arasında ve üçüncü bölge yaklaşık 400-480°C aralığındadır. Alg-AK küreleri, Alg kürelerine kıyasla daha

düşük bir bozunma hızına ve daha yüksek bozunma sıcaklığına sahiptir. Saf aljinat küreleri, %3,0 ve %1,0 (ağırlık/hacim) aktif karbon katkılı kürelerden 5,2 ve 3,4 kat daha yüksek bozulma oranına sahiptir.

Bütün Alg-AK kürelerinin, saf aljinat kürelerine kıyasla daha yüksek verim ile daha yüksek bir termal kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Termal kararlılıktaki bu artış, Alg ve aktif karbon arasındaki etkileşimin artması ve polimer zincirlerinin kısıtlı moleküler hareketleri ile ilişkilendirilebilir.

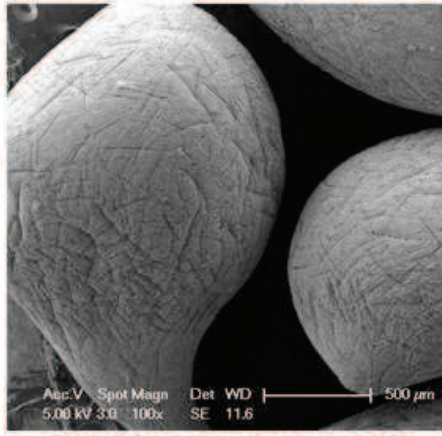
Saf aljinat ve aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat kürelerine ait DSC analizi -80-350°C aralığında azot atmosferinde yapılmıştır. Şekil 3.3’de görülen DSC analizine göre saf aljinat küreleri için sırasıyla 120 ve 180°C arasında iki endotermik pik ve bu iki piki takiben de 300°C civarında bir ekzotermik pik görülmüştür. 120 ve 180°C arasındaki bu endotermik pik aljinat molekülü üzerindeki hidrofilik grupların absorpladığı nemin yapıdan ayrılmasını ifade etmektedir. 180°C’deki keskin pik ise alginatın erime pikidir. Bu iki piki takip eden 300°C’deki ekzotermik pik alginatın dekompozisyon sıcaklığını temsil etmektedir.

Alg-AK-1,0 küreleri 120 ve 220°C’de iki farklı erime piki göstermektedir. Bu pikler AC ile etkileşen aljinat molekülünün erime noktalarını temsil etmektedir. Öte yandan Alg-AK-2,0 ve Alg-AK-3,0 küreleri için DSC analizinde Alg-AK-1,0 ve saf alginat kürelerine kıyasla belirgin bir farklılık görülmüştür (Şekil 3.3). Her iki kürede de 120°C’de tek bir erime piki izlenmiştir. Bu durum, yüksek miktarda aktif karbon içeren aljinat moleküllerinin moleküler zincir düzeninde oluşabilecek değişikliklerle ifade edilebilir. Yüksek fraksiyonda aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat molekülleri için (Alg-AK-3,0) bu durum daha belirgin olarak görülmüştür.

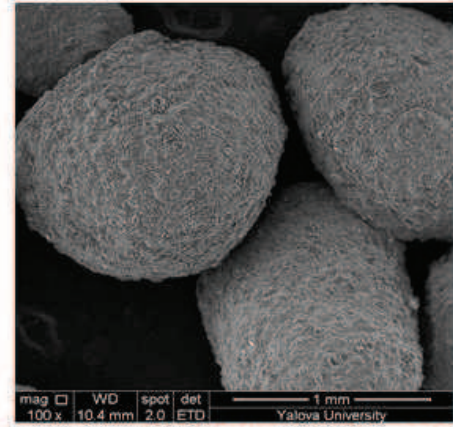


Şekil 3.3 Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0)’ün DSC analizi

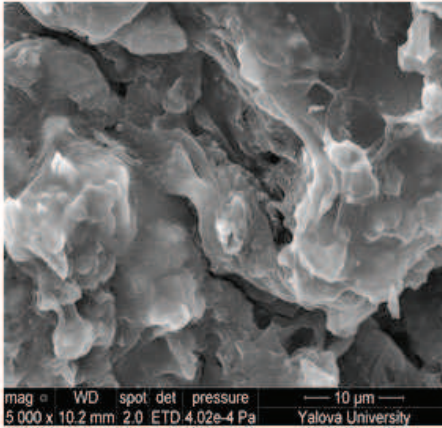
Ham aljinat ve AC katkılı aljinat kürelerinin SEM görüntüleri, Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4'den görülebileceği gibi, saf aljinat yüzeyi pürüzlü ve uzun mikro çatlaklar (mikro kırık, mikro fraktür) görülmüştür. Yüzeyde görülen sayısız mikro kırığın (yaklaşık 500 µm) polimer yüzeyini tamamen kapladığı ve tek biçimli bir alan sağladığı saptanmıştır. Bu morfoloji saf aljinatı, mikrokırıklar ve çatlaklar içine aktif karbon katılması için daha çekici kılmıştır.



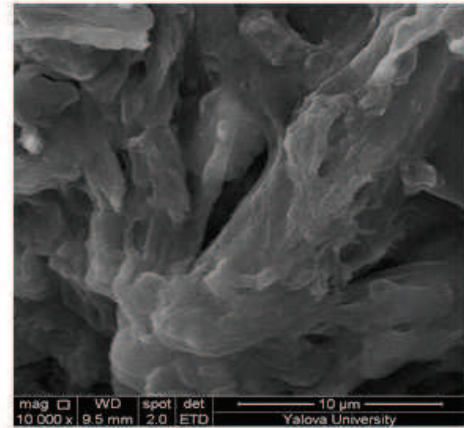
Saf Alg küreleri (x100)



Alg-AK:1,0-3,0 küreleri (x100)



Alg-AK:1,0-3,0 küreleri (x5000)



Alg-AK:1,0-3,0 küreleri (x10000)

Şekil 3.4 Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0)'ün SEM analizi

Saf Alg kürelerinin yüzeyinin, üç boyutlu bir ağ yapısına sahip olan aktif karbon ile modifikasyonundan sonra ayırt edilebilecek bir şekilde değiştiği ve modifikasyon ile kürelerde saf hallerine göre daha kısa ve küçük çatlak ve boşluklara sahip bir yüzeyin olduğu açıktır. Ancak Alg-AK kürelerinin yüzeylerinde bulunan çatlakların boyları ve dağılımları farklılık göstermiştir. Alg-AK:(1,0-3,0) küreleri saf Alg kürelerine oranla daha kısa mikro çatlaklara (yaklaşık 5-50 µm) sahiptir. Aljinattaki aktif karbon içeriğinin artmasıyla, küreler yüzeyindeki boşlukların uzunluğu yaklaşık olarak 500-50 µm'ye düşmüş ve Alg-AK:(1,0-3,0) küreleri, 5-50 µm arasında

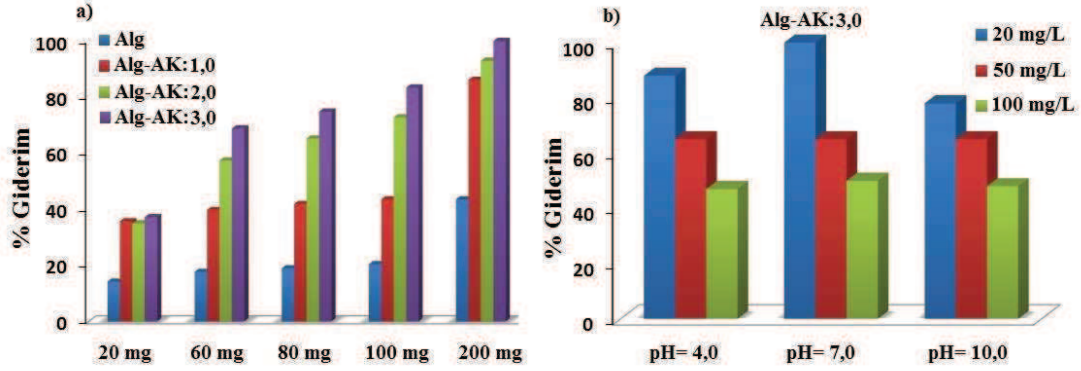
değişen uniform olmayan boşluklarla kaplanmıştır. Benzer bir polimerik yüzeyin varlığı, tüm küreler için belirlenmiş ve bu durum aljinatın uzun çatlaklarına aktif karbonun yerleşmesi ile meydana gelmiştir.

Yüksek magnifikasyondaki SEM görüntülerine göre, Alg-AK:(1,0-3,0) kürelerinin alt-gözenek yapısına sahip olduğu (Şekil 3.4) ve yüzeylerin 10 µm uzunluğunda çok küçük gözenekler ile dolu olduğu izlenmiştir. Ayrıca, kürelerin yüzeyine odaklanıldığında, küçük odaların ve boşlukların sayısı ve boşluklar içerisindeki boşlukların ve mikro çatlakların saf Alg'ye kıyasla çok farklı olduğu görülmüştür. Aktif karbon katkılı aljinat kürelerinin tüm yüzeyini kaplanması ve mikro çatlakların ve boşlukların homojen bir alan sağlaması, oluşan ağ örgüsünün bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle SEM görüntüleri, aktif karbonun aljinat içine eklendiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Alg-AK kürelerinin yüzeylerinde oluşan boşlukların ve çatlakların, tetrasiklin antibiyotiğinin küreler tarafından adsorpsiyonundaki artışa neden olduğu sonucuna varılabilir.

3.2 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonu

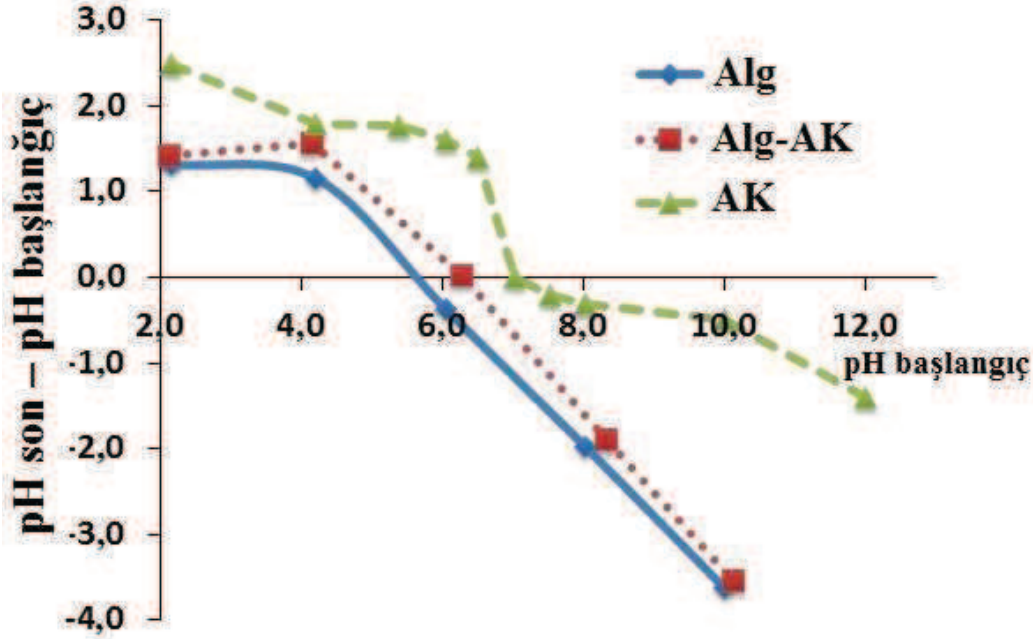
Adsorban miktarının tetrasiklin adsorpsiyonun üzerine etkisi Alg-AK:(1,0-3,0) kürelerinin 20 ila 200 mg aralığında değişen miktarları için incelenmiştir. Adsorban miktarının 20'den 200 mg'a artırılarak tetrasiklinin % giderim değerinin, saf Alg küreleri için %18'den %20'ye, Alg-AK:1,0 küreleri için %35'den %86'ya, Alg-AK:2,0 küreleri için %36'den %92'ye, Alg-AK:3,0 küreleri için ise %37'den %100'e kadar artış gösterdiği saptanmıştır. Tetrasiklinin % giderim değerlerinin kullanılan 100 mg Alg, Alg-AK:1,0, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için sırasıyla %29, %44, %73 ve %83 olduğu bulunmuştur. Ayrıca adsorban miktarının 100 mg'dan 200 mg'a artırılması ile tetrasiklin adsorpsiyonun % giderim değerinin arttığı ve Alg, Alg-AK:1,0, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için sırasıyla %40, %86, %92 ve %100 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.5). Bu nedenle %3,0'lük aktif karbon katkılı aljinat kürelerinin tetrasiklin antibiyotiğinin giderimi için optimum seçenek olduğu tespit edilmiştir. Maksimum tetrasiklin giderimi 200 mg Alg-AK:3,0 için pH 7,0 ortamında yapılan 5 saatlik adsorpsiyon çalışması ile sağlanmıştır. Adsorban miktarı ile tetrasiklin giderim yüzdesindeki artış, adsorban yüzey alanına ve daha fazla adsorpsiyon bölgesi mevcudiyetine dayandırılmıştır. Optimum

adsorban miktarı olarak 200 mg adsorban tercih edilmiş ve pH etkisini gözlemlemek üzere Alg-AK:3,0 kürelerinden 200 mg kullanılarak deneylere devam edilmiştir (Şekil 3.5a).



Şekil 3.5 Adsorban miktarının ve pH'ın tetrasiklin adsorpsiyonun üzerine etkisi.

Genel olarak, bir çözeltinin pH değeri adsorpsiyon kapasitesini arttırabilir veya azaltabilir. Bu özellik çözelti pH'sında yapılacak değişikliklerle adsorban yüzeyinin farklı şekillerde yüklenmesine bağlıdır. Alg-AK küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi için kürelerin sıfır yük noktalarının belirlenmiştir. Saf Alg küreleri için, polimerin -COOH gruplarının mevcudiyeti nedeniyle 5,6'dan daha düşük pH değerlerinde aljinat yüzeyi pozitif yüklenirken, Alg-AK kürelerinin sıfır yük noktası pH 6,3 olarak bulunmuştur (Şekil 3.6). Alg küreleri (pH 5,6) ile Alg-AK kürelerinin (pH 6,3) sıfır yük noktaları karşılaştırıldığında saf Alg kürelerine aktif karbon ilavesinin, aljinatın karboksilik asitlerinin deprotonasyonuna neden olduğu söylenebilir. Alg-AK kürelerinin sıfır yük noktası değerine göre, pH 6,0 ve 12,0 aralığında adsorban yüzeyi negatifken, pH 6,0'nın altında pozitifdir. pH 7,7 'nin üzerinde olduğunda, anyonik gruplar çözeltideki ana tetrasiklin türleridir ve Alg-AK kürelerinin yüzeyi de negatifdir. Dolayısıyla, tetrasiklin ve adsorban yüzey olan Alg-AK(1,0-3,0) arasında meydana gelen elektrostatik itmeler nedeniyle Alg-AK kürelerine adsorbe olamamaktadır. pH'ın 7,0'dan 10,0'a yükselmesiyle tetrasiklin giderim etkinliğinin %100'den %78'e düşmesinin nedeni bu şekilde açıklanabilir (Şekil 3.5a).



Şekil 3.6 Alg, AK ve Alg-AK kürelerinin sıfır yük noktaları

Bilindiği gibi, tetrasiklin iyonize edilebilir üç fonksiyonel gruba sahiptir. Bunlar dimetilamino grubu (pKa 3,3), fenolik diketon grubu (pKa 7,3–7,7) ve tri-karbonilamid grubu (pKa 9,1-9,7). Tetrasiklinin çözünmesi, pH <3,3'teki katyonik form (TCH₃⁺), 3,3 < pH < 7,7'deki zwitteriyonik form (TCH₂), 7,7 < pH < 9,7'deki monovalent anyon (TCH_y) ve pH > 9,7'de iki değerli (divalent) anyon (TC₂) formlarındadır [58]. Çevresel matrislerde pH 4,0-8,0 aralığında tetrasiklin, çoğunlukla yüksüz olarak bulunur ve yüksüz tetrasiklin oranı pH 5,5'de maksimuma ulaşmaktadır. Tetrasiklin çözeltisinin pH değerleri tetrasiklin üzerindeki çeşitli grupların farklı yükler almasını sağlar. Tetrasiklin pH 3,3'ün altında amonyum grubunun protonasyonu ile katyonik moleküle dönüşürken pH 3,3 ile 7,7 arasında her iki gruptan (dimetil amonyum ve fenolik diketon) pozitif ve negatif olarak yüklenir. Tetrasiklin çözeltisi pH 7,7'nin üstünde karbonil grubunun deprotonasyonu ile iyonik bir moleküle dönüşür.

Yukarıdaki bilgiler ışığında, pH'nin Alg-AK kürelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini belirlemek için pH 4,0, 7,0 ve 10,0'da tetrasiklin çözeltileri hazırlanmış ve 20, 50 ve 100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonundaki adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır (Şekil 3.5b). Adsorpsiyonda 200 mg Alg-AK:3,0 kullanılarak 20 mg.L⁻¹'lik tetrasiklin konsantrasyonu için pH 7,0'de % 100'lik bir giderim sağlandığı görülmüştür. Bununla birlikte, pH 7,0'dan 4,0'a düştüğünde tetrasiklin

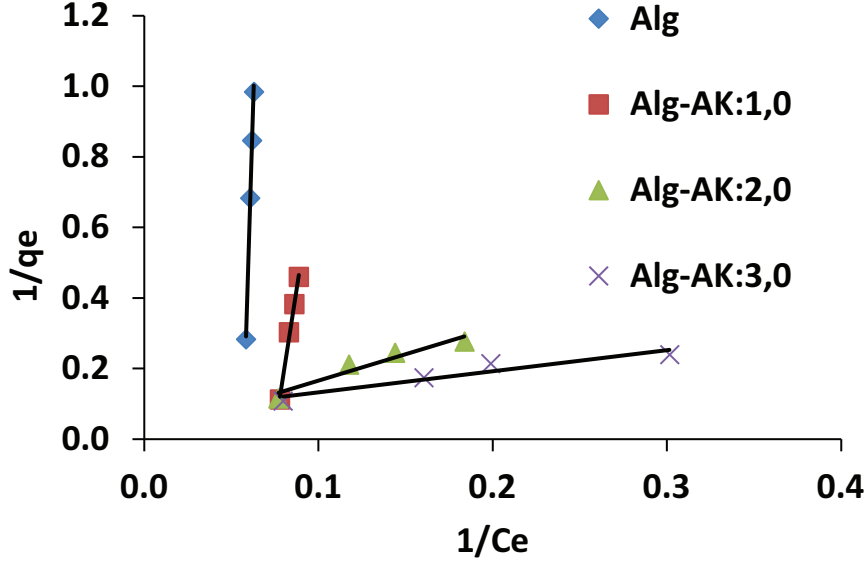
adsorpsiyon oranı % 100'den % 92'ye düşmüştür. Bu nedenle, Alg-AK küreleri ile tetrasiklin antibiyotiğinin giderim çalışmaları nötr pH' da çok daha etkili olmuştur. pH 7,0'da (>Alg-AK'nın sıfır yük noktası), Alg-AK kürelerinin yüzeyi deprotonlanmıştır; böylece yüzeyde negatif bir yük oluşmuş ve Alg-AK kürelerinin -OH ve -COOH grupları ile protonlanmış tetrasiklinin fenolik diketon grupları arasında hidrojen bağları oluşmuş ve adsorpsiyon verimi önemli ölçüde artmıştır.

Bazık tetrasiklin çözeltilerinde (pH 10,0) ise, Alg-AK kürelerinin -COOH gruplarının tamamen iyonize olması ve tetrasiklinin deprotonasyon olmuş karbonil grupları arasında elektrostatik itme kuvveti meydana gelmiş ve böylece adsorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde azalmıştır. Bu nedenle, tetrasiklin Alg-AK kürelerine adsorpsiyonu, hidrojen bağı, elektrostatik itme, Van der Waals kuvvetleri nedeniyle olabilir.

3.3 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonunun İzoterm Modelleri

Alg ve Alg-AK küreleri kullanılarak yapılan tetrasiklin denge izoterm eğrileri Şekil 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12'de verilmiştir. Tetrasiklin adsorpsiyonu ve denge konsantrasyonları arasındaki ilişki Langmuir, Freundlich, Harkins Jura, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Halsey izoterm modelleri ile karakterize edilmiş ve izoterm modellerinin parametreleri ilgili eğrilerin eğim ve kayım değerleri kullanılarak bulunmuştur.

Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı katman ile kaplanmış ve homojen aktif bölgesi olan bir adsorban olgusuna dayanmaktadır. Adsorbanlar yapısal olarak homojendir ve adsorbanlardaki aktif siteler enerjik olarak eşdeğerdir. Burada adsorban molekülleri ile adsorplanmış aktif bölgeler arasında bir etkileşim bulunmamaktadır [59].



Şekil 3.7 Langmuir izoterm modeli

Çizelge 3.1’de belirlenmiş olan Langmuir parameterelerine göre, K_L ($L \cdot mg^{-1}$), bağlanma bölgesi afinitesi ve serbest adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitidir. Boyutsuz bir sabit olan R_L , elverişsiz ($R_L > 1.0$), elverişli ($0 < R_L < 1.0$), doğrusal ($R_L = \text{doğrusal}$) ve geri dönüşümsüz ($R_L = 0$) olan adsorpsiyonu temsil eder.

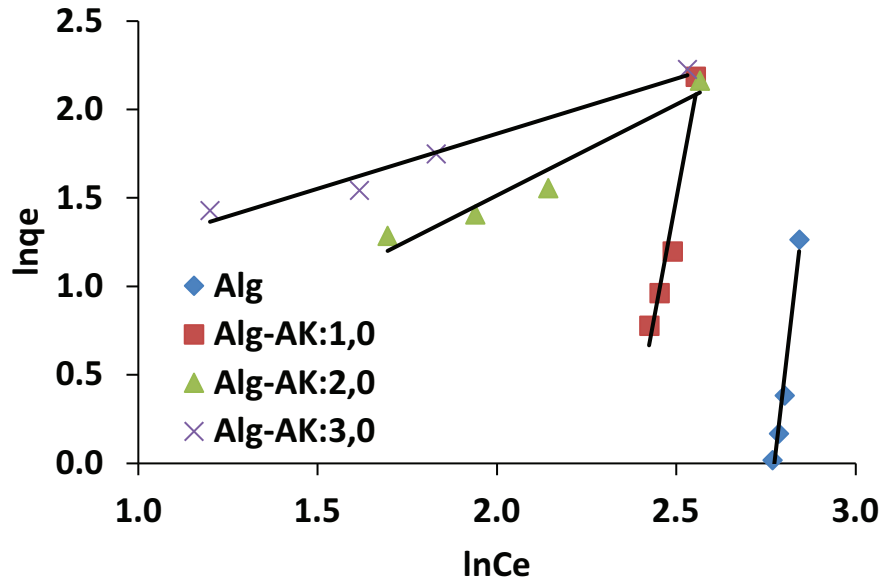
Çizelge 3.1: Langmuir izoterm parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{deneysel} (mg \cdot g^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
$q_m (mg \cdot g^{-1})$	0,1	0,4	62,5	13,7
$K_L (L \cdot mg^{-1})$	0,05	0,07	0,01	0,12
R_L	1,0	1,0	1,0	1,0
R^2	0,99	0,99	0,92	0,92

Çizelge 3.1’den görüldüğü gibi, doğrusal regresyon katsayısı (R^2) değerleri, 0,99-0,92 aralığında değişmiştir ve bu sonuçlara göre tetrasiklin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygun olarak kabul edilebilir. K_L değerleri, Alg-AK:2,0 için $0,01 L \cdot mg^{-1}$, Alg-AK:3,0 boncuklar için $0,12 L \cdot mg^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Tüm Alg-AK küreleri için R_L değerleri 1,0 olarak hesaplanmıştır ve bu nedenle Alg ve Alg-AK kürelerine tetrasiklin adsorpsiyonunun lineer bir adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. q_m hesaplanan

ve $q_{mdeneyysel}$, sırasıyla Alg için 0,1 ve 3,5 $mg.g^{-1}$; AlgAK:1,0 için 0,4 ve 8,9 $mg.g^{-1}$; Alg-AK:2,0 için sırasıyla 62,5 ve 8,7 $mg.g^{-1}$ ve Alg-AK:3,0 için 13,7 ve 9,2 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur. Deneysel ve modelden hesaplanan q_e değerleri arasındaki büyük farklar nedeniyle, Langmuir modeli, Alg-AK kürelerinin tetrasiklin adsorpsiyonuna yeterince uymadığı tespit edilmiştir.

Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonlara uygulanır. Çizelge 3.2’de de belirtilmiş olan K_F ve $1/n$ model parametreleri, sırasıyla kısmi adsorpsiyon kapasitesini ve yüzeyin heterojenite faktörünü temsil etmektedir. $1/n$ değeri, adsorpsiyonun uygun ($1/n < 1,0$), zor ($0,5 < 1/n < 1,0$) ve olumsuz ($1/n > 1,0$) olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.8 Freundlich izoterm modeli

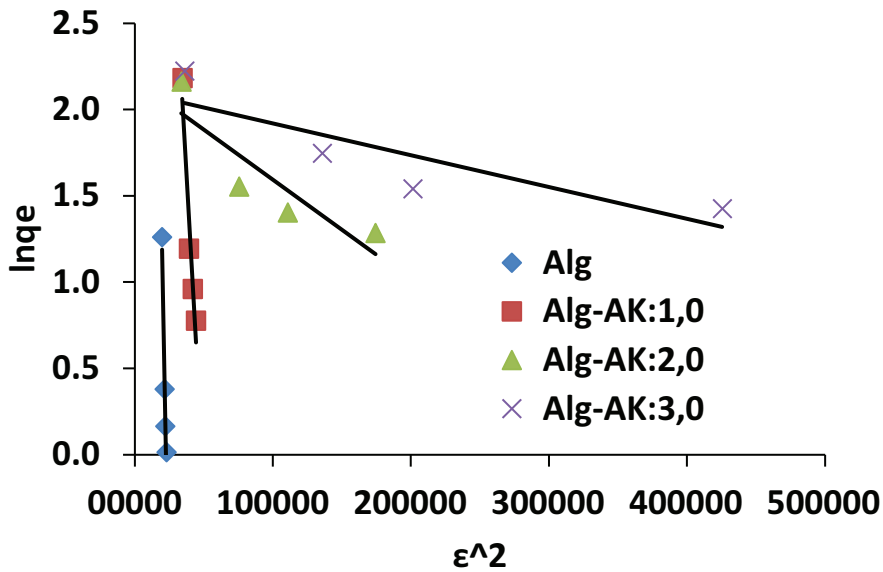
Modeldeki K_F ve $1/n$ değerleri Çizelge 3.2’de gösterildiği gibi Alg küreleri için 110 $mg.g^{-1}$ ve 17,2; Alg-AK:1,0 küreleri için 221 $mg.g^{-1}$ ve 1,0; Alg-AK:2,0 için 12,1 $mg.g^{-1}$ ve 10,9 ve Alg-AK:3,0 küreleri için 1,9 $mg.g^{-1}$ ve 0,6 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2: Freundlich izoterm parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{deneysel (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,5	8,9	8,7	9,2
$K_F \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	110	221	12,1	1,9
1/n	17,2	1,0	10,9	0,6
R^2	0,96	0,92	0,94	0,96

Alg-AK:3,0 kürelerinin tetrasiklin adsorpsiyonu için hesaplanan 1/n değerleri 1,0' dan düşük olması adsorpsiyonun Freundlich modeli için elverişli olduğu anlamını taşımaktadır. Aktif karbon ile modifiye edilmiş aljinat küreleri için elde edilen korelasyon değerlerinin (R^2), 0,94 ile 0,98 arasında değişmiştir ve bu değerler Langmuir izotermininkinden daha yüksektir. Alg-AK:3,0 kürelerinin 1/n değerlerinin 1,0'dan düşük olduğu ve böylece Freundlich modeline etkili bir şekilde uygulanabileceği tespit edilmiştir.

Dubinin Radushkevich (D-R) modeli, heterojen adsorban yüzeylerine, karakteristik adsorban porozitesine ve adsorpsiyon serbest enerjisine dayanmaktadır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin değeri, adsorpsiyon işleminin doğada fiziksel veya kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir [39].



Şekil 3.9 D-R izoterm modeli

Şekil 3.9'daki grafiklerin eğim ve kayım değerlerinden D-R izoterm modeline ait parametreler tespit edilmiştir (Çizelge 3.3)

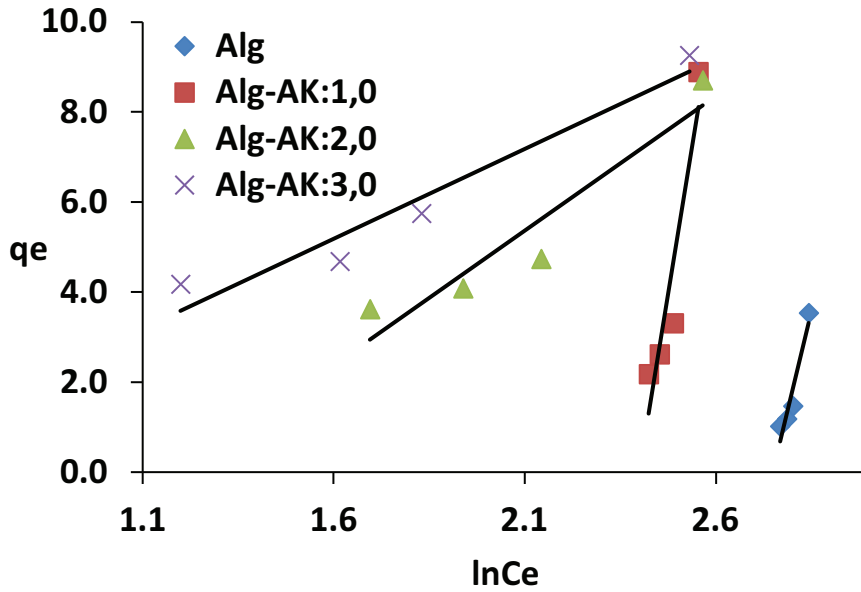
Çizelge 3.3: D-R izoterm parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{deneysel (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,5	8,9	8,7	9,2
$q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	--	--	8,8	8,2
$\beta \text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$	4×10^{-4}	1×10^{-4}	6×10^{-6}	2×10^{-6}
Energy (J.mol ⁻¹)	35	70	280	500
R ²	0,96	0,93	0,78	0,75

q_m hesaplanan ve β değerleri (Çizelge 3.3) sırasıyla, Alg-AK:2,0 için $8,8 \text{ mg.g}^{-1}$ ve $6 \times 10^{-6} \text{ mol}^2\text{.kJ}^{-2}$ ve Alg-AK:3,0 için $8,2 \text{ mg.g}^{-1}$ ve $2 \times 10^{-6} \text{ mol}^2\text{.kJ}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Alg-AK:3,0 kürelerinin hesaplanan regresyon katsayısı 0,75 olup Freundlich modeline kıyasla büyük bir uyum göstermiştir. Enerjinin değeri 8 kJ.mol^{-1} 'in altında olduğu bir adsorpsiyon işlemi fiziksel ve enerji değerleri 8 ila 16 kJ.mol^{-1} arasında olduğunda ise kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Ortalama serbest enerjiler, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için 280 ve 500 J.mol^{-1} olarak tespit edilmiş ve bu değerler tetrasiklin adsorpsiyonunun fizisorpsiyon olduğunu bildirmiştir.

Temkin modeli, tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının denge adsorpsiyon kapasitesi arttıkça doğrusal olarak azaldığını kabul eder. Ayrıca bu izoterm modelinde adsorpsiyon sırasında bağlanma enerjilerinin düzgün bir dağılımı gösterdiği varsayılır [60].

Tetrasiklin adsorpsiyon işlemine Temkin modeli uygulanmış izoterm eğrileri Şekil 3.10'da sunulmuştur.



Şekil 3.10 Temkin izoterm modeli

İlgili eğrilerin eğim ve kayım değerlerinden hesaplanmış olan K_t ($L.g^{-1}$) Temkin izotermi denge bağlanma sabitidir, b_T ($J.mol^{-1}$) adsorpsiyon ısısını belirtmektedir. Çizelge 3.4’de gösterildiği gibi, K_t değerleri Alg, Alg-AK:1,0, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 için sırasıyla 8,62; 7,66; 2,60 ve 5,04 $L.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

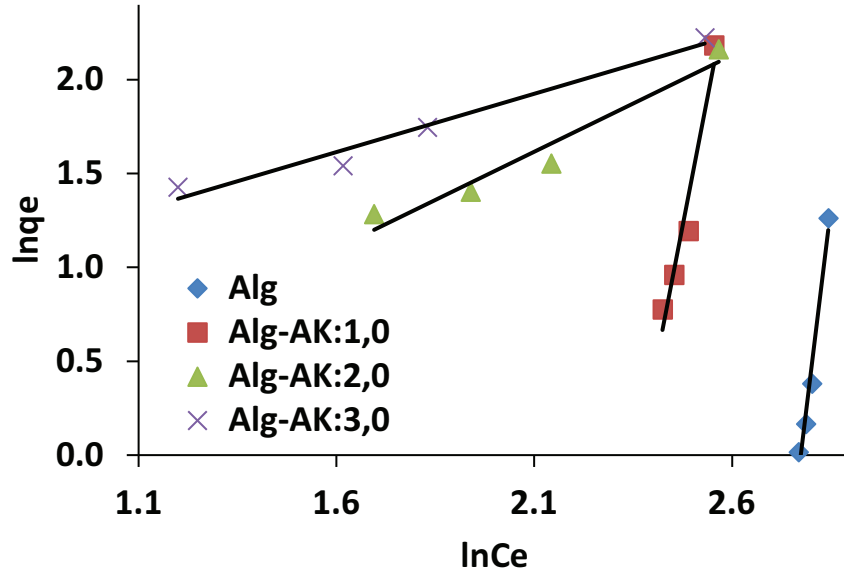
Çizelge 3.4: Temkin izoterm parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{deneysel} (mg.g^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
$K_T (L.g^{-1})$	8,62	7,66	2,60	5,04
$b_T (J.mol^{-1})$	392,9	320,9	335,7	88,73
R^2	0,87	0,93	0,99	0,98

Ayrıca, adsorpsiyon ısısı (b_T) değerlerinin, % 1,0, % 2,0 ve % 3,0 (h/a) aktif karbon katkılı alginat küreleri için 320,9; 335,7 ve 88,73 $J.mol^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. R^2 değerlerine dayanarak, Temkin modelinin denge verilerine iyi uyduğu sonucuna varılmıştır.

Halsey izotermi, heterojen bir adsorban yüzeyinde çok katmanlı adsorpsiyonu kabul eder [44].

Alg ve Alg-AK küreleri üzerine tetrasiklin adsorpsiyon işlemine Halsey modeli uygulanmış izoterm eğrileri Şekil 3.11’de sunulmuştur.



Şekil 3.11 Halsey izoterm modeli

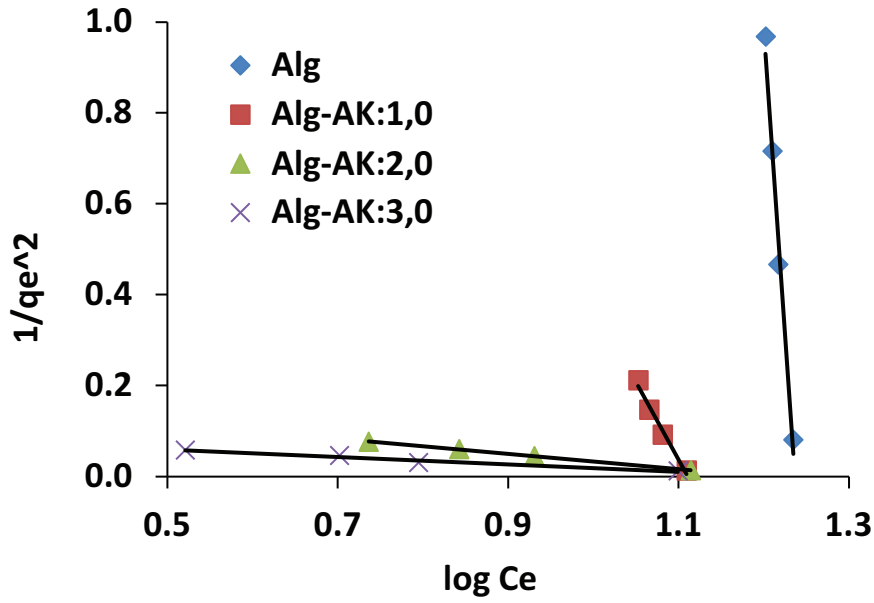
Eğim ve kayım değerlerinden hesaplanmış olan izoterm parametreleri Çizelge 3.5’de sunulmuştur.

Çizelge 3.5: Halsey izoterm parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, deneysel (mg.g^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
n_H	-0,06	-0,09	-0,97	-1,60
$K_H (mg.g^{-1})$	16	10	1,7	2,7
R^2	0,97	0,95	0,94	0,97

Çizelge 3.5’deki adsorpsiyon izoterm parametrelerine göre regresyon katsayısının 0,94 ve 0,97 aralığı için Halsey modeline uyumluluk görülmüştür. Bu sonuç, Alg ve Alg-AK kürelerinin tümü için heterojen yüzey fikrini doğrulamış ve Freundlich model sonuçları ile de uygun olduğu görülmüştür.

Harkins-Jura izotermi, heterojen bir gözenek dağılımına sahip olan adsorban yüzeyinde adsorpsiyonun çok katmanlı bir şekilde meydana geldiğini varsayar [61].



Şekil 3.12 Harkins-Jura izoterm modeli

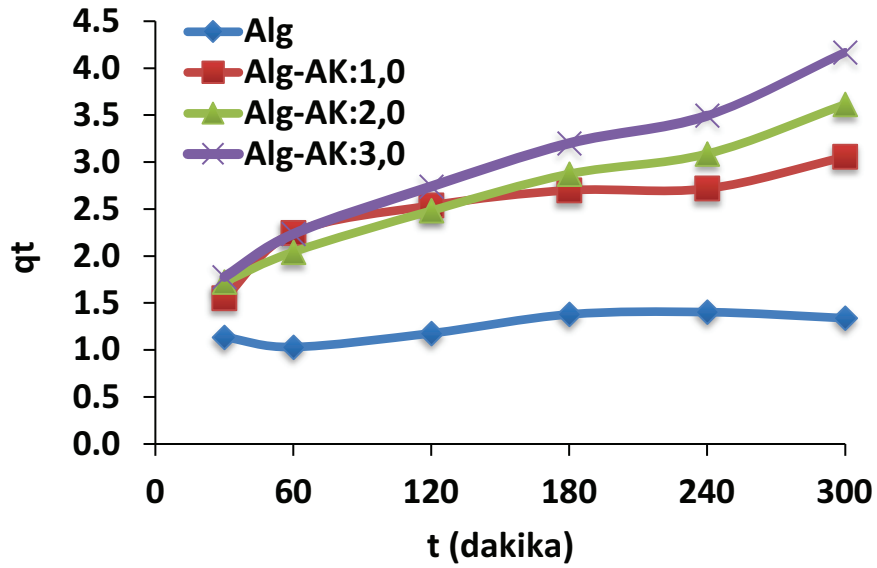
İzoterm A_{HJ} ve B_{HJ} sabitlerinin değerleri sırasıyla, Alg-AK:2,0 için $5,9 \text{ g.mg}^{-1}$ ve $1,2 \text{ mg.g}^{-1}$; ve Alg-AK:3,0 için $12,5 \text{ g.mg}^{-1}$ ve $1,2 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3.6). Bu model, adsorpsiyon verilerine göre Langmuir, D-R ve Halsey modellerinden daha iyi uyduğunu R^2 değerleri 0,97 ve 0,99 ile gösterdi.

Çizelge 3.6:Harkins-Jura izoterm parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{ deneysel (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,5	8,9	8,7	9,2
$A_{HJ} \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	0,04	0,3	5,9	12,5
$B_{HJ} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	1,23	1,11	1,19	1,23
R^2	0,98	0,98	0,99	0,97

Tüm izoterm modellerinden elde edilen model parametreleri karşılaştırıldığında, korelasyon katsayıları, q_m değerleri ve modellerin parametrelerine dayanarak, Freundlich, D-R, Temkin, Halsey ve Harkins-Jura modellerinin heterojen Alg-AK küreleri ile gerçekleştirilen tetrasiklin adsorpsiyonu için Langmuir modelinden daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tetrasiklin adsorpsiyonunun çok katmanlı bir fazda heterojen küre yüzeylerinde meydana geldiği tespit edilmiştir. Kürelerin aktif bölgeleri, meydana gelen çok katmanlı adsorpsiyon nedeniyle, adsorpsiyon işlemi sırasında logaritmik olarak artmıştır yorumu yapılabilir.

3.4 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonunun Kinetik Modelleri



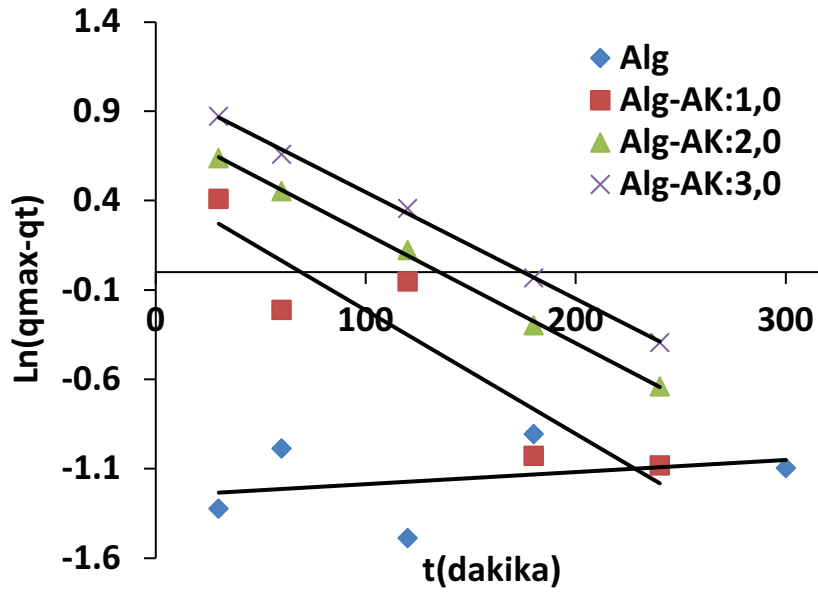
Şekil 3.13 Zamanın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon kinetiği, pseudo birinci derece, pseudo ikinci derece, Weber-Morris, Elovich ve Bangham modelleri kullanılarak tanımlanmıştır.

Pseudo birinci dereceden model, katı-sıvı sisteminin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır [62].

Alg ve Alg-AK küreleri üzerine tetrasiklin adsorpsiyon işlemine Pseudo birinci dereceden kinetik modeli uygulanmış model eğrileri Şekil 3.14'de sunulmuştur.

$\ln(q_e - qt)$ 'nin süreye karşı (dk) çizilen grafiğinde ve hız sabitleri k_1 (dk^{-1}) model sabiti olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 Pseudo birinci dereceden kinetik modeli

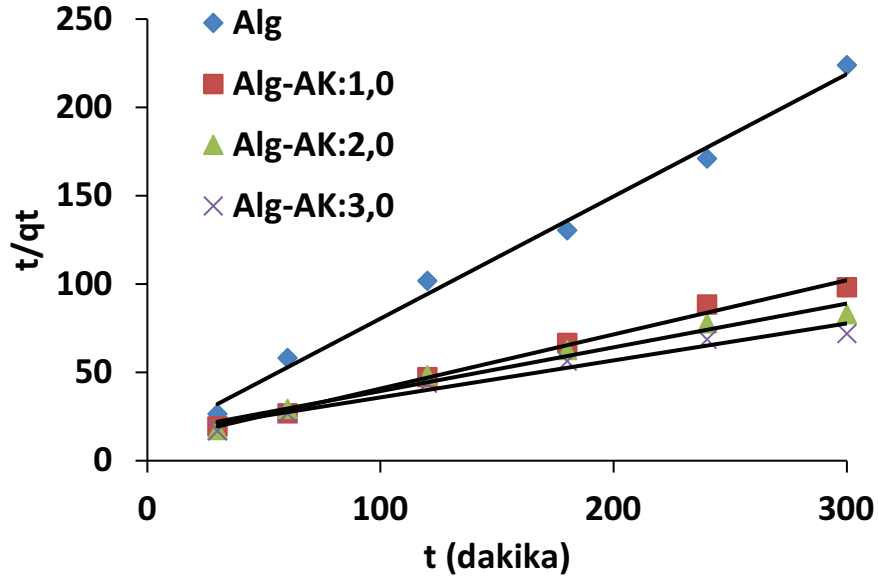
Pseudo birinci dereceli kinetik modeli için, deneysel $q_{e,deneysel}$ değerler % 1, % 2 ve % 3'lük aktif karbon katkılı aljinat küreleri için sırasıyla 8,9; 8,7 ve 9,2 $mg.g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $q_{e,hesaplanan}$ değerler modelde Alg-AK küreleri için 1,6, 2,3 ve 2,9 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiş ve R^2 değerleri 0,88 ile 0,99 arasında değiştiği görülmüştür.

Çizelge 3.7: Pseudo birinci dereceden kinetik model parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, deneysel (mg.g^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
$q_{e,hesaplanan} (mg.g^{-1})$	1,7	1,6	2,3	2,9
$k_1 (dk^{-1})$	0,006	0,006	0,006	0,006
R^2	0,10	0,84	0,99	0,99

Verilere göre $q_{e,deneysel}$ değerlerden oldukça farklı olarak belirlenen $q_{e,hesaplanan}$ değerleri, pseudo birinci dereceden kinetiğin, tetrasiklin adsorpsiyonunu tarif etmek için uygun olmadığını göstermiştir.

Pseudo ikinci dereceden kinetik modelinde adsorpsiyon hız denklemi [63] kimyasal reaksiyonun hız belirleme adımını göz önünde bulundurur. Alg ve Alg-AK küreleri üzerine tetrasiklin adsorpsiyon işlemine Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli uygulanmış model eğrileri Şekil 3.15'de sunulmuştur.



Şekil 3.15 Pseudo ikincidereceden kinetik modeli

Süreye (dk) karşı çizilen t/q_t grafiğinin (Şekil 3.15) eğim ve kayım değerlerinden kinetik parametreler k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$) ve başlangıç adsorpsiyon h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$) hesaplanmıştır (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8: Pseudo ikinci dereceden kinetik model parametreleri

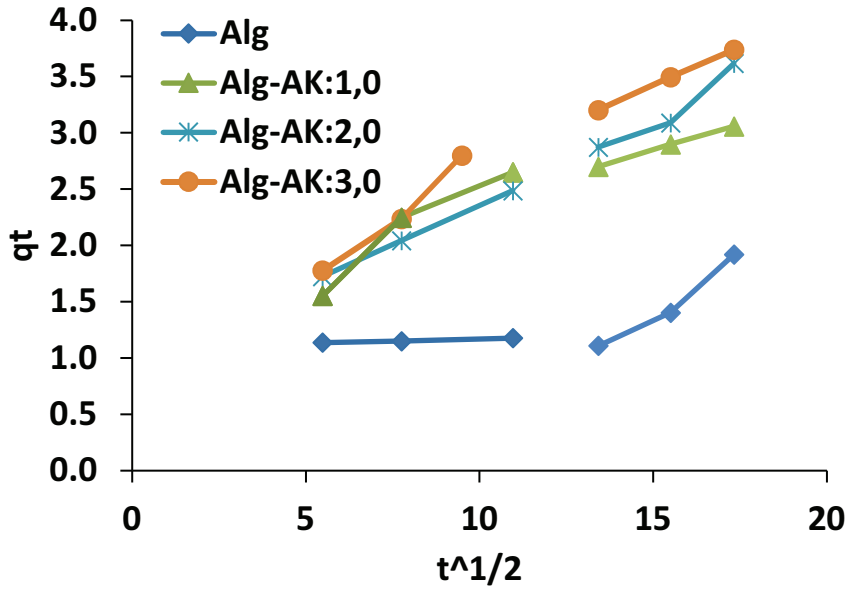
	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{deneysel} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
$q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1,4	8,7	8,9	9,1
$k_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1})$	0,2	$1,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-6}$
$h (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk})$	0,41	0,08	0,07	0,06
R^2	0,97	0,99	0,94	0,98

Pseudo ikinci derece kinetik için deneysel değerler, hesaplanan değerlerden çok farklı bulunmamıştır. Alg-AK:1,0 için $q_{e,\text{deneysel}} = 8,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve $q_{e,\text{hesaplanan}} = 8,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Alg-AK:2,0 için $q_{e,\text{deneysel}} = 8,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve $q_{e,\text{hesaplanan}} = 8,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Alg-AK:3,0 için $q_{e,\text{deneysel}} = 9,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ve $q_{e,\text{hesaplanan}} = 9,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon hız sabiti, h , sırasıyla % 1,0, % 2,0 ve % 3,0 (h/a) aktif karbon katkılı aljinat küreleri için 0,08; 0,07 ve 0,06 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. R^2 değerleri 0,94 ile 0,99 arasında değiştiği görülmüştür. Bu sonuçlar, tüm Alg-AK kürelerinin tetrasiklin

adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece kinetik modeli ile daha uyumlu olduğunu göstermiştir.

Çoklu doğrusallık korelasyonuna sahip Weber-Morris partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyonun kütle transfer olaylarını açıklamaktadır[47, 49, 52].

q_t 'ye karşı $t^{0.5}$ grafiği çizilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 3.16'de sunulmuştur.



Şekil 3.16 Weber-Morris kinetik modeli

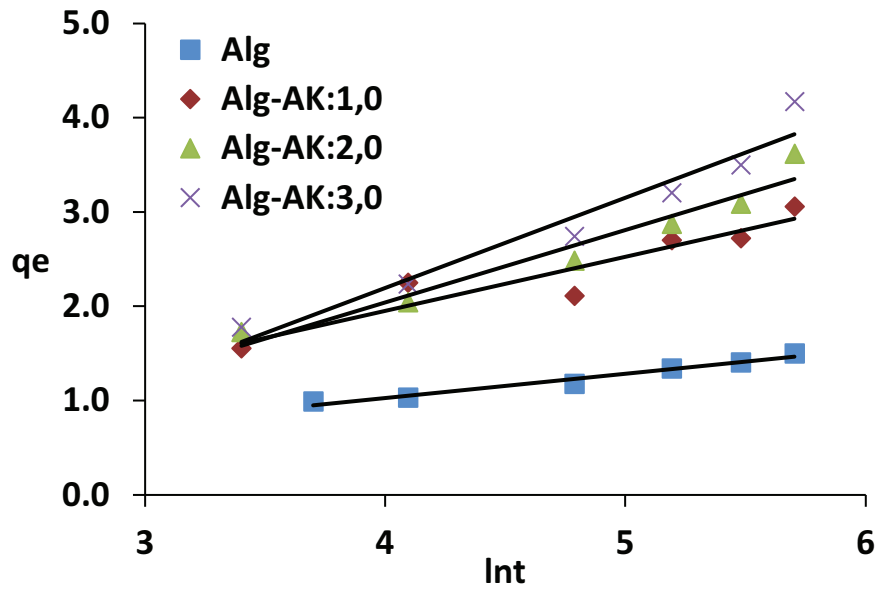
Weber – Morris partikül içi difüzyon için R^2 değerleri, 0,96-0,99 arasında hesaplanmıştır. Şekil 3.16 ve Çizelge 3.9'dan, tüm küreler için farklı kütle transferi mekanizmalarının meydana geldiği görülmüş ve bu durum farklı eğimli iki ayrı doğrusal eğri ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.9: Weber-Morris kinetik model parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, deneysel (mg.g^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
$k_{id1} (mg.g^{-1}.dk^{0.5})$	0,0075	0,119	0,26	0,25
R^2	0,98	0,97	0,97	0,99
$k_{id2} (mg.g^{-1}.dk^{0.5})$	0,206	0,306	0,34	0,135
R^2	0,91	0,99	0,98	0,94

İlk 2 saatteki ilk kısım, sırasıyla tüm kürelerin dış yüzeyi boyunca sınır tabakası kütle transferi ve difüzyon olaylarını ifade etmiştir. 3 ve 5 saat arasındaki ikinci lineer kısım, partikül içi kütle transferini ifade etmiştir. Çizelge 3.9'a göre Alg, Alg-AK:1,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için k_{id1} ve k_{id2} sabitleri sırasıyla: $k_{id1Alg} = 0,0075$ ve $k_{id2Alg} = 0,206 \text{ mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-0.5}$; $k_{id1Alg-AK: 1.0} = 0,119$ ve $k_{id2Alg-AK: 1.0} = 0,306 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$; $k_{id1Alg-AK: 3.0} = 0,25$ ve $k_{id2Alg-AK: 3.0} = 0,135 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, partikül içi kütle transfer hızlarının, Alg ve Alg-AK:1,0 küreleri için sınır tabakası kütle transfer hızından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca, iç kütle transfer hızlarının sırasıyla Alg ve Alg-AK:1,0 küreleri için sınır tabakası kütle transfer hızından neredeyse 3 kat daha yüksek, 27 kat olarak hesaplandığı söylenebilir.

Elovich modeli, adsorpsiyon işlemi için heterojen sistemleri açıklamaktadır. Elovich'in modeli için $\ln t$ 'ye karşı çizilen q_t grafikleri Şekil 3.17'de gösterilmektedir.



Şekil 3.17 Elovich kinetik modeli

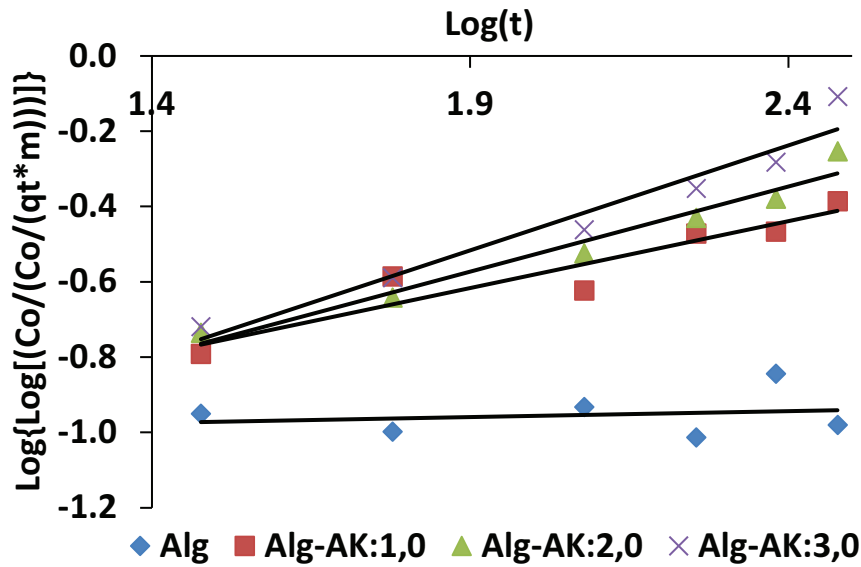
A ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$) ve B (g.mg^{-1}) değerleri adsorpsiyon hızı sabitini ve adsorpsiyon için kullanışlı alanların sayısını temsil etmektedir. Elde edilen doğrunun eğim ve kayım değerlerinden parametreler hesaplanmış ve Çizelge 3.10'da sunulmuştur.

Çizelge 3.10: Elovich kinetik model parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{ deneysel } (mg \cdot g^{-1})$	3,5	8,9	8,7	9,2
B ($g \cdot mg^{-1}$)	3,9	1,7	1,3	1,0
A ($mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-1}$)	0,3	1,0	1,6	1,7
R ²	0,10	0,85	0,98	0,98

Elovich modeli için korelasyon katsayıları (R²) 0,85-0,97 ve başlangıç adsorpsiyon hızı (A) değerleri $A_{\text{Alg-AK:1,0}} = 1,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$; $A_{\text{Alg-AK:2,0}} = 1,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ ve $A_{\text{Alg-AK:3,0}} = 1,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu verilerin ışığında Elovich kinetik modelinin tetrasiklin adsorpsiyonuna yeterince uyduğu ifade edilmiştir.

Bangham modeli gözenek difüzyonunun adsorpsiyon hızı tarafından kontrol edildiğini [63] varsaymaktadır. Alg ve Alg-AK küreleri üzerine tetrasiklin adsorpsiyon işlemine Bangham kinetik modeli uygulanmış model eğrileri Şekil 3.18'de sunulmuştur.



Şekil 3.18 Bangham kinetik modeli

Bangham modeli için R² değerleri 0,88 ila 0,96 arasında bulunmuştur (Şekil 3.18 ve Çizelge 3.11), bu nedenle gözenek difüzyonunun tetrasiklin adsorpsiyonu esnasında önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.11:Bangham kinetik model parametreleri

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$q_m, \text{deneysel (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,5	8,9	8,7	9,2
$k_0 \text{ (L.g}^{-1}\text{)}$	0,0014	0,0007	0,0005	0,0004
α	0,0316	0,35	0,45	0,56
R^2	0,10	0,88	0,95	0,95

3.5 Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Aljinat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyonu için Termodinamik Çalışmalar

Tetrasiklin adsorpsiyonu ΔH° değerleri Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0) küreleri için sırasıyla 121713, 83175 ve 86507 ve 92839 J.mol⁻¹ olarak hesaplanmış ve bu değerler Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0) küreleri için tetrasiklin adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir [64]. Tetrasiklin adsorpsiyonunun endotermik davranışı, pozitif entalpi değerleri ile doğrulanmış ve tespit edilen bu pozitif/negatif entalpi değerleri, kimyasal veya fiziksel adsorpsiyonu sınıflandırmıştır. Kimyasal adsorpsiyon için, $\Delta H^\circ > 35000$ J.mol⁻¹; fiziksel adsorpsiyon için ise $\Delta H^\circ < 35000$ J.mol⁻¹ aralığında olmalıdır.

Çizelge 3.12:Tetrasiklin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

	Alg	Alg-AK:1,0	Alg-AK:2,0	Alg-AK:3,0
$\Delta H^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	121713	83175	86507	92839
$\Delta S^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K)}$	359	246	282	317
$\Delta G^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{), 298 K}$	14597	9741	2351	-1724
$\Delta G^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{), 313 K}$	7408	4812	-3297	-8071
$\Delta G^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{), 333 K}$	2016	1116	-7533	-12831

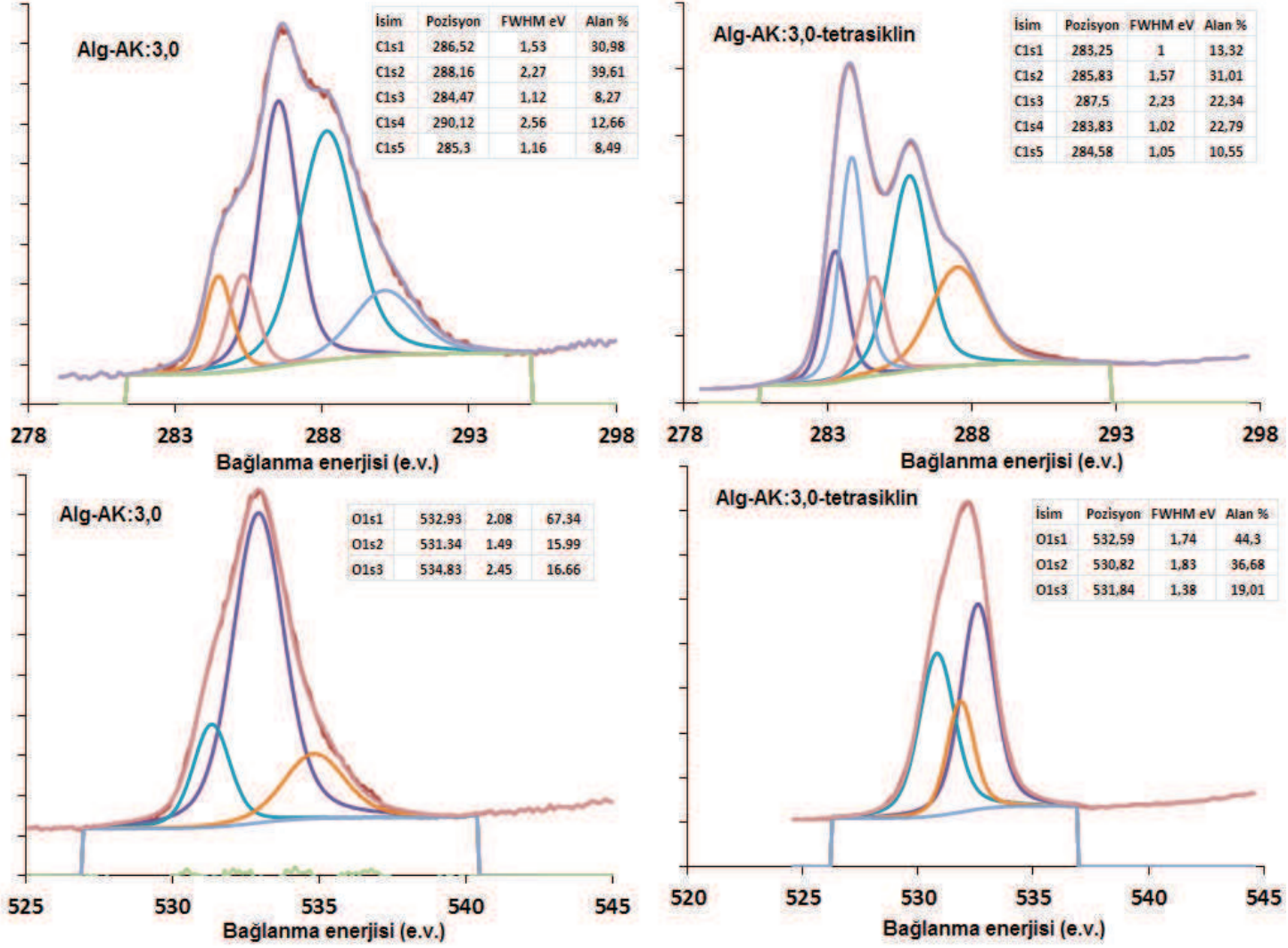
Çizelge 3.12'ye göre, pozitif ΔH° değerleri tüm aktif karbon katkılı aljinat küreleri kullanılarak yapılan tetrasiklin adsorpsiyonu için endotermik reaksiyon olarak saptanmıştır, böylece sıcaklık artışı adsorpsiyon reaksiyonunu desteklemektedir yorumu yapılmıştır.

ΔS° değerleri ise sırasıyla Alg, Alg-AK:(1,0-3,0) için 359, 246, 282 ve 317 J.mol⁻¹K⁻¹ olarak belirlenmiş ve pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon işleminde, Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0) küreleri ile tetrasiklin ara yüzeyi arasında düzensizliğin ve konformasyonel entropilerin arttığını göstermiştir.

Tetrasiklinin Alg-AK:3,0 küreleri tarafından adsorpsiyonu, negatif Gibbs serbest enerjisi değerleri ile kendiliğinden oluşmuştur. Negatif ΔG° değerleri, tetrasiklin adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla anlamlı bir şekilde azaldığını ve tetrasiklin giderim işleminin kendiliğinden aktif karbon katkı aljinatlar üzerine sıcaklıkla ters yönde değiştiğini göstermiştir. Tanımlanan üç sıcaklık değeri için negatif Gibbs serbest enerji değerleri, aktif karbon katkı aljinat küreleri üzerine tetrasiklinin kendiliğinden adsorbe olduğunu göstermiştir.

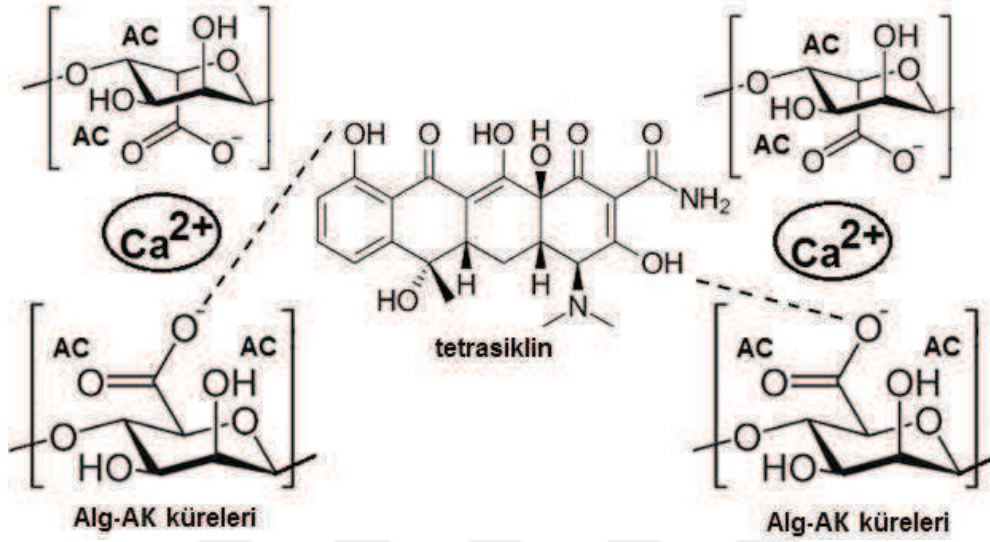
3.6. Aljinat ve Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Alginat Küreleri ile Tetrasiklinin Kesikli Adsorpsiyon Mekanizması

Sunulan bu tez çalışmasında tetrasiklin ile sentezlenen aktif karbon katkı aljinat kürelerinin bağ etkileşimlerinin görülmesi için XPS analizi yapılmıştır (Şekil 3.19). Bilindiği gibi karbonlu kompozit filmler üzerinde, esas olarak tetrasiklin emilimini etkileyen iki faktör vardır: (1) adsorban ve tetrasiklin moleküllerinin hidroksil grupları arasındaki hidrojen-bağ etkileşimi ve (2) benzen halkası ya da C=C grubu içeren moleküllerdeki π - π elektronları arasındaki etkileşimlerdir.



Şekil 3.19 Alg-AK:3,0 küreleri ve tetrasiklin adsorpsiyonuna ait XPS analizi.

Şekil 3.19’da görüldüğü gibi O 1s1’in temsil ettiği C=O bağları tetrasiklin adsorpsiyonundan sonra 67,34’den 44,3’e düşmüştür. Bu durum Alg-AK kürelerinin yapısında bulunan C=O bağlarındaki O⁻ atomu ile tetrasiklinin yapısında bulunan OH grupları arasında hidrojen bağlarının meydana gelmesi ile açıklanabilir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 Alg-AK:3,0 küreleri ile tetrasiklin adsorpsiyon mekanizması.

C 1s1’in temsil ettiği C-H bağı, C 1s3’ün temsil ettiği C-O bağları ve C 1s4’ün temsil ettiği C=C bağlarda belirgin farklılıklar mevcuttur. CH bağının atomik oranı %32,98’den %13,32’ye düşmüş, C-O bağının atomik oranı ise 8,27’den 22,34’e kadar yükselmiştir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, tetrasiklin antibiyotiginin aljinat-aktif karbon biyokompozit kürelerine adsorpsiyonu çalışmaları kesikli sistemde incelenmiştir. Alg-AK kürelerine tetrasiklin adsorpsiyonu; pH 4, 7 ve 10 değerlerinde, 20, 50 ve 100 mg.L⁻¹ başlangıç konsantrasyonlarında, değişen adsorbent miktarının bir fonksiyonu olarak incelenmiş; denge ve kinetik parametreler belirlenerek ilgili adsorpsiyon mekanizmalarının uyumu ve adsorbent verimi araştırılmıştır, sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Alg-AK kürelerinin FT-IR spektrumlarında aktif karbon (toz) ve saf Alg küreleri ile karşılaştırıldığında çeşitli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Alg-AK kürelerinin spektrum piklerinin saf Alg kürelerine ait piklere göre daha düşük şiddette olduğu görülmüştür. Bantlardaki bu değişim aktif karbon ve aljinat arasındaki etkileşimden kaynaklanmış ve Alg-AK küreleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
- Alg ve Alg-AK kürelerinin termal stabiliteleri, TGA ile analiz edilmiştir. Tüm Alg-AK küreleri saf Alg kürelerinden daha yavaş bir hızda bozunmuş ve termal olarak bozunmadan kalan kısmının saf Alg kürelerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, tüm kürelerin bozunmadan kalan miktarları sırasıyla Alg, Alg-AK:1,0, Alg-AK:2,0 ve Alg-AK:3,0 küreleri için, % 40, % 57, % 60 ve % 65 olarak bulunmuştur. Bütün Alg-AK kürelerinin, saf aljinat kürelerine kıyasla daha yüksek verim ile daha yüksek bir termal kararlılığa sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Termal kararlılıktaki bu artış, Alg ve AK arasındaki etkileşimin artması ve polimer zincirlerinin kısıtlı moleküler hareketleri ile ilişkilendirilmiştir.
- Pozitif ΔH° değerleri tüm aktif karbon katkılı aljinat küreleri kullanılarak yapılan tetrasiklin adsorpsiyonu için endotermik reaksiyon olarak saptanmıştır. ΔS° değerleri ise sırasıyla Alg, Alg-AK:(1,0-3,0) için 359, 246, 282 ve 317 J.mol⁻¹K⁻¹ olarak belirlenmiş ve pozitif ΔS° değerleri adsorpsiyon işlemi sırasında, Alg ve Alg-AK:(1,0-3,0) küreleri ile tetrasiklin ara yüzeyi arasında düzensizliğin ve entropilerin arttığını göstermiştir. Tetrasiklinin Alg-AK:3,0 küreleri tarafından adsorpsiyonu, negatif Gibbs serbest enerjisi değerleri ile kendiliğinden oluşmuştur. Negatif ΔG° değerleri, tetrasiklin adsorpsiyonunun kendiliğinden

gerçekleşen bir süreç olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla anlamlı bir şekilde azaldığını ve tetrasiklin giderim işleminin kendiliğinden aktif karbon katkılı aljinatlar üzerine sıcaklıkla ters yönde değiştiğini göstermiştir.

- Saf Alg kürelerinin yüzeyinin, üç boyutlu bir ağ yapısına sahip olan aktif karbon ile modifikasyonundan sonra ayırt edilebilecek bir şekilde değiştiği ve modifikasyon ile kürelerde saf hallerine göre daha kısa ve küçük çatlak ve boşluklara sahip bir yüzeyin oluştuğu görülmüştür. Benzer bir polimerik yüzeyin varlığı, tüm küreler için belirlenmiş ve bu durum aljinatın uzun çatlaklarına aktif karbonun yerleşmesi ile meydana gelmiştir. Aktif karbon katkısının aljinat kürelerinin tüm yüzeyini kaplanması ve mikro çatlakların ve boşlukların homojen bir hacim sağlaması, oluşan ağ örgüsünün bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle SEM görüntüleri, aktif karbonun aljinat içine eklendiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Alg-AK kürelerinin yüzeylerinde oluşan boşlukların ve çatlakların, tetrasiklin antibiyotiğinin küreler tarafından adsorpsiyonundaki artışa neden olduğu sonucuna varılabilir.
- Adsorban miktarının tetrasiklin adsorpsiyonun üzerine etkisi Alg-AK:(1,0-3,0) kürelerinin 20 ila 200 mg aralığında değişen miktarları için incelenmiştir. Adsorban miktarının 20'den 200 mg'a artırılarak tetrasiklinin % giderim değerinin, saf Alg küreleri için %18'den %20'ye, Alg-AK:1,0 küreleri için %35'den %86'ya, Alg-AK:2,0 küreleri için %34'den %92'ye, Alg-AK:3,0 küreleri için ise %31'den %100'e kadar artış gösterdiği saptanmıştır.
- Maksimum tetrasiklin giderimi 200 mg Alg-AK:3,0 için pH 7,0 ortamında yapılan 5 saatlik adsorpsiyon çalışması ile sağlanmıştır. Adsorban miktarı ile tetrasiklin giderim yüzdesindeki artış, adsorban yüzey alanına ve daha fazla adsorpsiyon bölgesi mevcudiyetine dayandırılmıştır.
- Tetrasiklin adsorpsiyonu ve denge konsantrasyonları arasındaki ilişki Langmuir, Freundlich, Harkins Jura, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Halsey izoterm modelleri ile karakterize edilmiştir. Tüm izoterm modellerinden elde edilen model parametreleri karşılaştırıldığında, korelasyon katsayıları, q_m değerleri ve modellerin parametrelerine dayanarak, Freundlich, D-R, Temkin, Halsey ve Harkins-Jura modellerinin heterojen Alg-AK küreleri ile gerçekleştirilen tetrasiklin adsorpsiyonu için Langmuir modelinden daha uygun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, tetrasiklin adsorpsiyonunun çok katmanlı bir fazda

heterojen küre yüzeylerinde meydana geldiği tespit edilmiştir. Kürelerin aktif bölgeleri, meydana gelen çok katmanlı adsorpsiyon nedeniyle, adsorpsiyon işlemi sırasında logaritmik olarak artmıştır yorumu yapılmıştır.

- Adsorpsiyon kinetiği, psödo birinci dereceden, psödo ikinci dereceden, Elovich, Weber – Morris ve Bangham modelleri için incelenmiş ve aktif karbon katkılı Alg küreleri üzerine tetrasiklin adsorpsiyonunun psödo ikinci dereceden kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür.
- Tetrasiklin antibiyotiği ve sentezlenen aktif karbon katkılı aljinat kürelerinin bağ etkileşimlerinin görülmesi için XPS analizi yapılmıştır. XPS sonuçları incelendiğinde, Alg-AK kürelerinin ve tetrasiklin moleküllerinin hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağ etkileşimlerinin varlığı tespit edilmiştir.
- Yapılan bu çalışmadan anlaşılacağı gibi, geliştirilen Alg-AK biyokompozitleri ile oluşturulacak adsorbanların gerek atıksu arıtımında gerekse içme suyu arıtımında etkin bir şekilde kullanılabilmesi görülmüştür.
- Daha sonraki adımlarda ise, sentezlenen Alg-AK küreleri ile adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçların ışığında; evsel atıksular, hayvan çiftliklerinden kaynaklı atıksular veya hastane çıkış atıksuları gibi ilaç ve ilaç kalıntısı barındıran tüm atıksular, sentezlenen bu yeni ve yenilikçi biyokompozit yapılar ile endüstriyel boyutta arıtılabilmektedir sonucuna varılabilir.

Destekleyen Kurum

Sunulan tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri, 2018/YL/0013 no'lu 'Biyokompozit Malzemelerin Farmasötik Kimyasalların Adsorpsiyonunda Kullanımı' isimli proje tarafından desteklenmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] M. Topal, G. Uslu Şenel, E.I. Arslan Topal, E. Öbek, Antibiyotikler ve kullanım alanları, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 31 (2015) 121-127
- [2] R.Xiang, X. Xu , L. Yan, Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments, Chemosphere, 78 (2010) 430-436.
- [3] The Best Practice Advocacy Centre New Zealand (Bpac^{nz}), Appropriate use of tetracyclines, Best Practice Journal, 47 (2012).
- [4] I. Chopra, M. Roberts, Tetracycline Antibiotics: mode of action applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance, Microbiology And Molecular Biology Reviews, 65 (2001) 232–260.
- [5] P. S. Mcmanus, V. O. Stockwell, G. Sundin, A. L. Jones, Antibiotic use in plant agriculture, Annu. Rev. Phytopathol, 40 (2002) 443–465.
- [6] D. Zhang, J. Yin, J. Zhao, H. Zhu, C. Wang, Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon, Journal Of Environmental Chemical Engineering, 3 (2015) 1504-1512.
- [7] S. Peretz, M. Florea Spiroiu, D. ve F. Anghel, D. Bala, C. Stoian, G. Zgherea, Preparation of porous calcium alginate beads and their use for adsorption of o-nitrophenol from aqueous solutions, The Chemical Engineering Journal, 218 (2013) 223–231.
- [8] B. Taşkan, Membran biyofilm reaktöründe tetrasiklin giderimi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2014, 45.
- [9] O. Dinler, Samsun Yöresinde üretilen yumurta örneklerinde tetrasiklin grubu antibiyotik kalıntılarının araştırılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Veterinerlik Farmakoloji Ve Toksikolojisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2019, 32.
- [10] E. Türk, Muğla bölgesi'ndeki balık çiftlikleri çevresinden avlanan balıklarda tetrasiklin aranması, Selçuk Üniversitesi Sağlık Bölümleri Enstitüsü Farmakoloji-Toksikoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2015, 24.
- [11] C.M. Flaherty, S. I. Dodson, Effects of pharmaceuticals on daphnia survival, growth, and reproduction, Chemosphere, 61 (2005) 200-7.

- [12] I. Michael, L. Rizzo, C. S. Mcardell, C. M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, D. Fatta-Kassinos, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review, *Water Research*, 47 (2013) 957–995.
- [13] N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M. Stuetz, Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, *Water Research*, 44, (2010) 4295-4323.
- [14] J. E. Drewes, C. Bellona, M. Oedekoven, P. Xu, T. U. Kim, G. Amy, Rejection of wastewater-derived micropollutants in high-pressure membrane applications leading to indirect potable reuse, *Environmental Progress*, 24 (2006) 400-409.
- [15] S. Yang, J. Cha, K. Carlson, Simultaneous extraction and analysis of 11 tetracycline and sulfonamide antibiotics in influent and effluent domestic wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1097 (2005) 40-53.
- [16] B. Li, T. Zhang, Mass flows and removal of antibiotics in two municipal wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 83 (2011) 1284-1289.
- [17] K.G. Karthikeyan, M.T. Meyer, Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA, *Science of the Total Environment*, 361 (2006) 196-207.
- [18] A.Y.C. Lin, T.H. Yu, S.K. Lateef, Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1163-1169.
- [19] R.J. Emery, M. Papadaki, L.M. Freitas dos Santos, D. Mantzavinos, Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphineoxide) in water as a function of treatment conditions, *Environment International*, 31 (2005) 207-211.
- [20] S. Kim, P. Eichhorn, J.N. Jensen, A.S. Weber, D. Aga, Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process, *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 5816-5823.
- [21] I.A. Balcioğlu, M. Otker, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere* 50 (2003) 85-95.

- [22] I.R. Bautitz, R. F. P. Nogueira, Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - Solar irradiation and matrix effects, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187 (2007) 33-39.
- [23] V. Homem, , L.Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices- A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 2304-2347.
- [24] W.A. Arnold, K. McNeill, In: M. Petrovic, D. Barcelo (Eds.), Transformation of pharmaceuticals in the environment: photolysis and other abiotic processes, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 50 (2007) 361-385.
- [25] F. Yuan, , C. Hu, X. Hu, D. Wie, Y. Chen, J. Qu, Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 1256-1263.
- [26] D. Fatta-Kassinos, M.I. Vasquez, K. Kummerer, , 2011b. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes e degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency, *Chemosphere*, 85 (2011) 693-709.
- [27] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals, 166, (2004) 1134-1140.
- [28] B. Yıldız, Sulu Ortamlarda tetrasiklinlerin mikro boyutlu sıfır değerlikli demir partikülleri ile giderimi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği Programı: Çevre Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, 2014, 35.
- [29] W. Xiong, G. Zeng, Z., Yang, Y. Zhou, C. Zhang, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, J .Wan, C. Zhou, R .Xu, X. Li, Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent, *Science of the Total Environment*, 627 (2018) 235–244
- [30] H. Doğan, Mikrodalga enerjisi kullanılarak yeni adsorbentlerin sentezi ve tetrasiklin giderimi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2019, 46.
- [31] A. Güngördü, Atıksulardan ileri arıtım yöntemleri ile antibiyotik giderimi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2018, 17.

- [32]S. Erdem, Kitosan ve halloysit bazlı nanopartiküller kullanılarak kesikli karıştırmalı kaplarda adsorpsiyon yoluyla sulu ortamlardan antibiyotik giderimi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2018, 32.
- [33]E. DEMİR, H. YALÇIN, Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7 (2014) 70-79.
- [34]N. Atalay Sönme, Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014, 34.
- [35]H. N. Haznedaroğlu, Radyoaktif stronsiyum ve sezyum'un çözeltilerinden ayrı ayrı ve birlikte tutulması, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programı, 2002, 4.
- [36]A. Gündoğdu, Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010, 24.
- [37]B. A. Fil, Montmorillonit'in tekstil boyar maddesi (metilen mavisi) gideriminde kullanımının araştırılması, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007,12.
- [38]S. Savcı, Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2005, 17.
- [39]O. Özdemir, Organik tabanlı gaz sensörlerinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı, Yüksek Lisans Tezi, 2016, 12.
- [40]C.N. Sawyer, P.L. Mccarty, G.F. Parkin, Çevre Mühendisliği ve Bilimi için Kimya, Nobel Akademik Yayıncılık, 2013, 97-102.
- [41]A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, O. DADA, Langmuir, freundlich, temkin and dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk, IOSR Journal Of Applied Chemistry, 3 (2012) 38-45.
- [42]C. Yang, Statistical mechanical study on the freundlich isotherm equation, Journal of Colloid and Interface Science, 208 (1998) 379–387.

- [43] N. Ayawei, A. Newton Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017 (2017) 1-11.
- [44] A. KARA, M. Kılıç, N. Tekin, N. Dinibütün, A. Şafaklı, Application of sepiolite-poly(vinylimidazole) composite for the removal of Cu(II): thermodynamics and isotherm studies, *International Journal of Chemical Science and Technology*, 2 (2018) 20-33
- [45] J. Liu, X. Wang, Novel silica-based hybrid adsorbents: lead(II) adsorption isotherms Article, *The Scientific World Journal*, 2013 (2013) 1-6.
- [46] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451–465.
- [47] İ. ORBAK, Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2009, 42-46.
- [48] S. S. Baral, S. N. Das, P. Rath, Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, 31 (2006) 216–222.
- [49] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70 (1998) 115–124.
- [50] J. Lin, L. Wang, Short communication comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, *Frontiers Of Environmental Science & Engineering In China*, 3 (2009) 320–324.
- [51] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 47-52.
- [52] J. Allen, P. Scaife, The elovich equation and chemisorption kinetics, *Australian Journal of Chemistry*, 19 (1966) 2017.
- [53] M. Kobya, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 318-327.
- [54] S. Nethaji, A. Sivasamy, A. B. Mandal, Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from juglans regia shell biomass, *International journal of Environmental Science and Technology*, 10 (2013) 238-246.

- [55] M. S. Bilgili, Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2006) 598-599
- [56] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk”, *Desalination*, 265 (2011) 159-168.
- [57] B. Yıldız, Sulu ortamlarda tetrasiklinlerin mikro boyutlu sıfır değerlikli demir partikülleri ile giderimi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014, 35.
- [58] R. Antón-Herrero, C. García-Delgado, M. Alonso-Izquierdo, G. García-Rodríguez, J. Cuevas, E. Eymar, Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: Looking for the most effective adsorbent, *Applied Clay Science*, 160 (2018) 162–172.
- [59] S. Nethaji, A. Sivasamy, A. B. Mandal, Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10 (2013) 231–242.
- [60] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, 265 (2011) 159-168.
- [61] S. Shanavas, A. S. Kunju, H. T. Varghese, C. Y. Panicker, Comparison of langmuir and harkins-jura adsorption isotherms for the determination of surface area of solids, *Oriental Journal of Chemistry*, 27 (2011) 245-252.
- [62] J. Lin, L. Wang, Comparison between linear and non-linear forms of pseudofirst-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 3 (2009) 320–324.
- [63] D. Saloglu, N. Ozcan, Activated carbon embedded chitosan/polyvinyl alcohol biocomposites for adsorption of nonsteroidal anti-inflammatory drug-naproxen from wastewater, *Desalination and Water Treatment*, 107 (2018) 72-84.
- [64] S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan, Effect of alternating and direct current in an electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *Water Science & Technology*, 65 (2012) 353-361.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Fulya KORKUT

Doğum Yeri ve Tarihi: Karabük 24.10.1983

E-Posta: fulyakorkut@hotmail.com

Lisans: Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

[1] D. Saloğlu, F. Korkut, Alginat-aktif karbon biyokompozitleri kullanılarak atıksulardan tetrasiklin mikrokirleticisinin giderimi, 13. Ulusal 1. Uluslar arası Çevre Mühendisliği Kongresi, 2019, Kocaeli, Türkiye

[2] D. Saloğlu, H. Dertli, F. Korkut, Adsorption of tetracycline antibiotic from an aqueous solution onto activated carbon/calsium alginate composite, 1st International Congress On Analytical And Bioanalytical Chemistry, 2019, Antalya, Türkiye.