



**T.C.  
SİVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA ENERJİSİ KULLANILARAK YENİ  
ADSORBENTLERİN SENTEZİ VE TETRASİKLİN GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hatice DOĞAN  
(20179226004)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehtap ERŞAN**

**SİVAS  
HAZİRAN 2019**

**HATİCE DOĞAN**'nın hazırladığı ve “**MİKRODALGA ENERJİSİ KULLANILARAK YENİ ADSORBENTLERİN SENTEZİ VE TETRASİKLİN GİDERİMİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**' nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehtap ERŞAN** .....

Cumhuriyet Üniversitesi

**Jüri Üyeleri : : Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL** .....

Hacettepe Üniversitesi

**Doç. Dr. Ülker Ashı GÜLER** .....

Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

**Prof. Dr. İsmail ÇELİK**  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bütün hakları saklıdır.  
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Hatice DOĞAN, 2019

Çalışmam boyunca danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan ve kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Doç. Dr. Mehtap ERŞAN' a,

Tez çalışmalarında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem, babam, kardeşlerim ve arkadaşlarıma çok teşekkür ediyorum.

## ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

13/06/2019

Hatice DOĞAN

## ÖZET

### MİKRODALGA ENERJİSİ KULLANILARAK YENİ ADSORBENTLERİN SENTEZİ VE TETRASİKLİN GİDERİMİ

HATİCE DOĞAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mehtap ERŞAN

2019, 110+xix sayfa

Bu çalışmada tetrasiklin antibiyotiği gideriminde kullanılması üzerine geleneksel adsorbent olan nZVI'a alternatif YK, MK ve PŞA ve nZVI (YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI) katkılı mikrodalga enerjisi destekli yeni adsorbentler hazırlanarak tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon prosesiyle giderim veriminin iyileştirme mekanizması araştırılmıştır.

Sentezlenen bu yeni materyaller ile tetrasiklin giderimini etkileyen çözelti pH değeri, YK+nZVI, MK+nZVI ve PŞA+nZVI miktarı ve başlangıç TC konsantrasyonu gibi adsorpsiyon parametrelerinde çalışılmıştır. Adsorbentler için maksimum adsorpsiyon değerleri pH 5, 10 g/L adsorbent miktarı, 20 °C' de ve başlangıç TC konsantrasyonu 50 mg/L olduğu ortamda gözlenmiştir. Optimum deney koşullarında, mikrodalga enerjisi uygulanmıştır. Mikrodalga enerji destekli YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI için tetrasiklinin en yüksek adsorpsiyon verimi sırayla % 94.61, % 93.80 ve % 93.38 olarak elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon verimi mikrodalga destekli YK+nZVI ile sağlanmıştır. YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI adsorbentleriyle en yüksek adsorpsiyon verimini sağlayan YK+nZVI adsorbenti ile tuzluluk, reaksiyon dengesi, termodinamik ve reaksiyon kinetiği çalışmaları yapılarak tetrasiklin giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Mikrodalga ısıtmalı YK+nZVI malzeme ile artan sıcaklıkla giderim veriminin azaldığı görülerek termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entropi ( $\Delta S$ ) ve entalpi ( $\Delta H$ ) değerleri hesaplanmıştır. Üç sıcaklıkta hesaplanan negatif  $\Delta G$  değerleri, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini anlatırken  $\Delta S$  'nin pozitif değeri katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin artışı göstermektedir.

Sonuç olarak; TC maddesinin sulu çözelti­lerden uzaklaştırılmasında atıktan elde edilmiş adsorbent sentezleri ile dūřuk maliyetli olması, kolay elde edilebilir olması, doğal bir materyal olması sebebiyle etkili bir adsorbent madde oldukları görülmüştür. evre kirliliğinin önüne geçerek insan sağlığının değerinin bilincinde olarak; üretilen manyetik adsorbentlerin ekonomik, mikrodalga enerjisi ile enerji ve zaman tasarrufu sağlamaları gibi faydalarının olması alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirler sonucuna ulaştırmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, evre Atık Malzemesi, CYY, Mikrodalga Enerjisi, nZVI, Tetrasiklin.



## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS OF NEW ADSORBENTS USING MICROWAVE ENERGY AND TETRASIKLIN REMOVAL**

**Hatice DOĞAN**

**Master of Science Thesis**

**Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Doç. Dr. Mehtap ERŞAN**

**2019, 110+xix pages**

In this study, new adsorbents supplemented with nKVI, YK, MK and PŞA and nZVI (YK + nZVI, MK + nZVI, PŞA + nZVI) supplemented with conventional adsorbent on the use of tetracycline antibiotic removal were prepared by using adsorption process of tetracycline antibiotic.

In the production of adsorbents, nZVI-added microwave energy supported materials were synthesized. The pH of the solution affecting the removal of tetracycline by these new materials was studied in the adsorption parameters such as the amount of YK-nZVI, MK-nZVI and SAD-nZVI, and initial TC concentration. The maximum adsorption values for the adsorbents were observed in the pH 5, 10 g / L adsorbent, 20 °C and the initial TC concentration of 50 mg / L. Microwave energy was applied under optimum experimental conditions. The highest adsorption efficiency of tetracycline for microwave energy-assisted YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI was obtained as % 94.61, % 93.80 and % 93.38, respectively. Maximum adsorption efficiency is provided by microwave-assisted YK+nZVI. YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI adsorbents with the highest adsorption efficiency YK+nZVI adsorbent reaction thermodynamics and reaction kinetics studies by investigating the mechanism of tetracycline removal. Thermodynamic parameters, Gibbs free energy, entropy and enthalpy values were calculated by decreasing the decreasing efficiency with decreasing temperature. The negative values calculated at three temperatures indicate that the adsorption process occurs spontaneously.

As a result; It has been found that they are an effective adsorbent material because of being low cost, easy to obtain and a natural material by adsorbent syntheses obtained from waste in removing TC material from aqueous solutions. Being aware of the value of human health by preventing environmental pollution; The fact that the magnetic adsorbents produced have economic, microwave energy and time and energy savings have led to the conclusion that they can be used as an alternative adsorbent.

**Key Words:** Microwave Energy, Tetracycline, Environmental Waste Material, Adsorption, RSM, nZVI.

## **KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR**

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mehtap ERŞAN'a çok teşekkür ederim. Bütün öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olup maddi manevi desteklerini ve emeklerini eksik etmeyen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....   | <b>vii</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | <b>ix</b>    |
| <b>KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR</b> .....                               | <b>xi</b>    |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....  | <b>xv</b>    |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....  | <b>xvii</b>  |
| <b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....  | <b>xviii</b> |
| <b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....                                       | <b>xix</b>   |
| <br>  |              |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | <b>1</b>     |
| 1.1 Kaynak Özetleri .....   | 2            |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....                                     | <b>8</b>     |
| 2.1 Atık Sular Ve Genel Özellikleri.....                              | 8            |
| 2.2 Atık Suların Arıtım Yöntemleri.....                               | 9            |
| 2.2.1 Fiziksel arıtma .....   | 9            |
| 2.2.2 Biyolojik arıtma.....   | 10           |
| 2.2.3 Kimyasal arıtma .....   | 10           |
| 2.3 Antibiyotikler ve Sınıflandırılması .....                         | 10           |
| 2.3.1 Antibiyotiklerin çevrede etkileri .....                         | 11           |
| 2.3.2 Antibiyotik içeren atık suların arıtılması için yöntemler ..... | 13           |
| 2.3.3 Atık su arıtımında adsorpsiyon yöntemi .....                    | 13           |
| 2.4 Tetrasiklinler (TCs).....   | 14           |
| 2.5 Adsorpsiyon.....  | 14           |
| 2.5.1 Adsorpsiyon türleri .....                                       | 15           |
| 2.5.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....                                     | 15           |
| 2.5.1.2 Kimyasal adsorpsiyon .....                                    | 15           |
| 2.5.1.3 Değişim adsorpsiyon .....                                     | 15           |
| 2.5.2 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler .....                       | 15           |
| 2.5.3 Adsorpsiyon verimi .....  | 17           |
| 2.5.4 Adsorpsiyon izotermi .....                                      | 18           |
| 2.5.4.1 Langmuir Adsorpsiyon izotermi.....                            | 19           |
| 2.5.4.2 Freundlich Adsorpsiyon izotermi .....                         | 20           |
| 2.5.4.3 Temkin Adsorpsiyon izotermi .....                             | 21           |
| 2.5.4.4 D-R Adsorpsiyon izotermi .....                                | 22           |
| 2.5.5 Adsorpsiyon kinetiği.....                                       | 22           |
| 2.5.5.1 Kinetik modeller .....  | 23           |
| 2.5.6 Adsorpsiyon termodinamiği.....                                  | 24           |
| 2.6 Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbentler Ve Özellikleri.....    | 25           |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.6.1 Nano ölçekli ıfır değerlikli demir (nZVI) özellikleri ve kullanım alanları.....  | 25        |
| 2.6.2 Nano ölçekli ıfır değerlikli demir (nZVI) adsorbent olarak kullanılması.....     | 28        |
| 2.6.3 Yumurta kabuğu (YK).....   | 28        |
| 2.6.3.1 Yumurta kabuğunun (YK) özellikleri ve kullanım alanları .....                  | 28        |
| 2.6.3.2 Yumurta kabuğunun (YK) adsorbent olarak kullanılması .....                     | 31        |
| 2.6.4 Meşe külü (MK).....  | 31        |
| 2.6.4.1 Meşe külü (MK) özellikleri ve kullanım alanları .....                          | 31        |
| 2.6.4.2 Meşe külünün (MK) adsorbent olarak kullanılması .....                          | 32        |
| 2.6.5 PET (Polietilen Tereftalat) şişe atığı (PŞA).....                                | 33        |
| 2.6.5.1 PET'in (Polietilen Tereftalat)özellikleri ve kullanım alanları.....            | 33        |
| 2.6.5.2 PET'in (Polietilen Tereftalat) adsorbent olarak kullanılması.....              | 34        |
| 2.7 Mikrodalga Enerjisi .....  | 35        |
| 2.7.1 Mikrodalga enerjisinin kullanım alanları.....                                    | 36        |
| 2.7.2 Mikrodalga enerjisinin adsorpsiyondaki yeri ve adsorbentlere etkisi .....        | 37        |
| 2.8 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) .....  | 39        |
| 2.8.1 Cevap yüzey yönteminin (CYY) oluşturulması.....                                  | 40        |
| 2.8.2 Box-Bhenken Modeli (Response Surface Methodology (RSM)) .....                    | 40        |
| 2.8.3 Model parametrelerinin tahmin edilmesi.....                                      | 41        |
| 2.8.4 Model uygunluğunun test edilmesi ve optimizasyonu (CYY).....                     | 42        |
| <b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>   | <b>44</b> |
| 3.1 Adsorpsiyon Deneyleri .....  | 44        |
| 3.2 Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar .....                        | 45        |
| 3.3 Adsorbent Seçimi.....  | 45        |
| 3.4 Atık Madde ( YK, MK, PŞA) İle nZVI Katkılı Kompozitlerin Sentezleri .....          | 45        |
| 3.5 Adsorbentler için Mikrodalga Ön İşlemi .....                                       | 46        |
| 3.6 pH'ın adsorpsiyona etkisi.....   | 46        |
| 3.7 Başlangıç kirletici konsantrasyonun adsorpsiyona etkisi.....                       | 47        |
| 3.8 Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi.....                                      | 47        |
| 3.9 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....   | 47        |
| 3.10 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi .....  | 47        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>   | <b>48</b> |
| 4.1 MK İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri .....   | 48        |
| 4.1.1 MK' nın karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi.....                      | 48        |
| 4.1.2 MK'nın TC gideriminde pH'ın etkisi.....  | 49        |
| 4.1.3 TC gideriminde MK miktarının etkisi.....   | 50        |
| 4.1.4 TC adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi ve izoterm çalışmaları . | 51        |
| 4.2 PŞA İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri .....  | 57        |
| 4.2.1 PŞA' nın karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi.....                     | 57        |
| 4.2.2 PŞA'nın TC gideriminde pH etkisi .....   | 58        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.2.3 TC gideriminde PŞA miktarının etkisi .....  | 59         |
| 4.2.4 TC adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi ve izoterm çalışmaları .  | 60         |
| 4.3 YK İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri.....   | 65         |
| 4.3.1 YK ve sentez malzemelerinin karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi ...    | 65         |
| 4.3.1.1 YK' nın karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi.....                     | 65         |
| 4.3.1.2 YK+nZVI' nın karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi .....               | 67         |
| 4.3.1.3 2 dak MW/YK+nZVI' nın karakterizasyonu ve yapısının incelenmesi ....            | 70         |
| 4.3.2 YK'nın TC gideriminde pH'ın etkisi .....  | 73         |
| 4.3.3 TC gideriminde YK miktarının etkisi .....   | 74         |
| 4.3.4 TC adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi ve izoterm çalışmaları .. | 75         |
| 4.3.5 Tetrasiklin adsorpsiyonunda tuzluluk etkisi .....                                 | 82         |
| 4.3.6 Tetrasiklin adsorpsiyonunda kinetik sabitlerinin incelenmesi.....                 | 83         |
| 4.3.7 Tetrasiklin adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerinin belirlenmesi .....      | 85         |
| 4.3.8 Box-Behnken Modeli (RSM) .....  | 86         |
| 4.3.8.1 TC iyonlarının YK+nZVI Box-Behnken modeli çıktısı.....                          | 86         |
| 4.3.8.2 Deney doğrulama.....  | 94         |
| <b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>  | <b>95</b>  |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>EK .....</b>   | <b>110</b> |
| <b>EK-1 .....</b>   | <b>110</b> |
| EK-1 Tetrasiklin İyonunun Derişim Tayini .....  | 110        |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>   | <b>111</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1  | Tıbbi ilaçların olası kaynakları ve çevresel etkileri.....  | 12 |
| Şekil 2.2  | Tetrasiklin molekülünün açık formülü.....   | 14 |
| Şekil 2.3  | Öğütülmüş yumurta kabuğu.....   | 29 |
| Şekil 2.4  | Box-Behnken dizayn sınırları.....   | 41 |
| Şekil 3.1  | Stok TC çözeltisi.....  | 45 |
| Şekil 4.1  | Meşe külünün adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.....   | 48 |
| Şekil 4.2  | TC gideriminde MK kullanılarak pH'ın etkisi.....  | 50 |
| Şekil 4.3  | TC gideriminde MK miktarının etkisi.....  | 51 |
| Şekil 4.4  | (a) MK, MK + nZVI ve 2 dak MW/MK + nZVI TC derişimi.....<br>(b) Mikrodalga ön işlem süresinin MK+nZVI verimine etkisi.....    | 52 |
| Şekil 4.5  | Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                              | 54 |
| Şekil 4.6  | Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                            | 54 |
| Şekil 4.7  | D-R izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                                   | 55 |
| Şekil 4.8  | Temkin izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                                | 55 |
| Şekil 4.9  | PŞA'nın adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.....  | 57 |
| Şekil 4.10 | TC gideriminde PŞA kullanılarak pH'ın etkisi.....   | 58 |
| Şekil 4.11 | TC gideriminde PŞA miktarının etkisi.....   | 60 |
| Şekil 4.12 | (a) PŞA, PŞA + nZVI ve 2 dak MW/PŞA + nZVI TC derişimi.....<br>(b) Mikrodalga ön işlem süresinin MK+nZVI verimine etkisi..... | 61 |
| Şekil 4.13 | Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                              | 62 |
| Şekil 4.14 | Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                            | 62 |
| Şekil 4.15 | D-R izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                                   | 63 |
| Şekil 4.16 | Temkin izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....                                | 63 |
| Şekil 4.17 | YK adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.....   | 66 |
| Şekil 4.18 | YK+nZVI'nın adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.....  | 68 |
| Şekil 4.19 | YK+nZVI'nın adsorpsiyon sonrası FTIR görüntüsü.....   | 68 |
| Şekil 4.20 | YK+nZVI'nın adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.....   | 69 |
| Şekil 4.21 | YK+nZVI'nın adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....  | 69 |
| Şekil 4.22 | 2 dak MW/YK+nZVI için adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.....  | 71 |
| Şekil 4.23 | 2 dak MW/YK+nZVI için adsorpsiyon sonrası FTIR görüntüsü.....   | 71 |
| Şekil 4.24 | 2 dak MW/YK+nZVI için adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.....   | 72 |
| Şekil 4.25 | 2 dak MW/YK+nZVI için adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....  | 72 |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Şekil 4.26</b> | TC gideriminde YK kullanılarak pH'ın etkisi.....  | 73  |
| <b>Şekil 4.27</b> | TC gideriminde YK miktarının etkisi.....  | 75  |
| <b>Şekil 4.28</b> | (a)YK, YK + nZVI ve 2 dak MW/YK + nZVI TC derişimi.....<br>(b) Mikrodalga ön işlem süresinin YK+nZVI verimine etkisi.....   | 76  |
| <b>Şekil 4.29</b> | Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi.....  | 77  |
| <b>Şekil 4.30</b> | Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen...<br>adsorpsiyon izotermi   | 78  |
| <b>Şekil 4.31</b> | D-R izoterminin eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen.....<br>adsorpsiyon izotermi.....   | 78  |
| <b>Şekil 4.32</b> | Temkin izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen.....<br>adsorpsiyon izotermi.....  | 79  |
| <b>Şekil 4.33</b> | MK, MK+nZVI, 2 dak MW/MK + nZVI, PŞA, PŞA+nZVI, 2 dak<br>MW/PŞA + nZVI ve YK, YK + nZVI, 2 dak MW/YK + nZVI için<br>başlangıç TC derişim etkisi.....  | 82  |
| <b>Şekil 4.34</b> | TC giderimine tuzluluk etkisi.....  | 83  |
| <b>Şekil 4.35</b> | a) Yalancı 1. model, b) yalancı 2. model, c) intraparticle model.....   | 84  |
| <b>Şekil 4.36</b> | Termodinamik verileri ile TC giderimi.....  | 85  |
| <b>Şekil 4.37</b> | TC-YK+nZVI için deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki<br>korelasyon.....  | 90  |
| <b>Şekil 4.38</b> | (a) CYY ile TC gideriminin MW süresi (dak) ve başlangıç TC<br>derişimi (mg/L) ile değişimini gösteren kontür grafiği (b) CYY ile<br>TC gideriminin MW süresi (dak) ve başlangıç TC derişimi (mg/L)<br>ile değişimini gösteren üç boyutlu grafiği..... | 91  |
| <b>Şekil 4.39</b> | (a) CYY ile TC gideriminin sıcaklık ve başlangıç TC derişimi.....<br>(mg/L) ile değişimini gösteren kontür grafiği (b) CYY ile TC<br>gideriminin sıcaklık ve başlangıç TC derişimi (mg/L) ile<br>değişimini gösteren üç boyutlu grafiği.....          | 92  |
| <b>Şekil 4.40</b> | a) CYY ile TC gideriminin sıcaklık ve MW süresi ile değişimini<br>değişimini gösteren kontür grafiği (b) CYY ile TC gideriminin<br>sıcaklık ve MW süresi ile değişimini gösteren üç boyutlu grafiği....   | 93  |
| <b>Şekil E.1</b>  | Tetrasiklin derişim tayini çalışma doğrusu.....   | 110 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>Çizelge 2.1</b> Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın çevresel.....<br>kirleticiler.....                                    | 26           |
| <b>Çizelge 2.2</b> Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi.....   | 29           |
| <b>Çizelge 4.1</b> MK, MK+nZVI ve 2 dak MW/MK+nZVI için TC; Langmuir,.....<br>Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri.....    | 56           |
| <b>Çizelge 4.2</b> PŞA, PŞA+nZVI ve 2 dak MW/PŞA+nZVI için TC; Langmuir,.....<br>Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri..... | 64           |
| <b>Çizelge 4.3</b> YK, YK+nZVI ve 2 dak MW/YK+nZVI TC; Langmuir,.....<br>Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri.....         | 80           |
| <b>Çizelge 4.4</b> TC için çeşitli adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi.....<br>( $q_{max}$ ; mg/g).....                                | 81           |
| <b>Çizelge 4.5</b> TC adsorpsiyonu için kinetik modellerin parametreleri.....   | 84           |
| <b>Çizelge 4.6</b> Termodinamik parametre değerleri.....  | 86           |
| <b>Çizelge 4.7</b> TC-YK+nZVI için bağımsız değişkenlerin deneysel aralıkları.....<br>ve seviyeleri.....  | 87           |
| <b>Çizelge 4.8</b> Uygulama için seçilen giriş parametrelerine karşı elde edilen.....<br>cevap değişkenleri.....                                  | 87           |
| <b>Çizelge 4.9</b> TC antibiyotiğinin YK+nZVI ile giderimi için Cevap Yüzey Yöntemi.....<br>Modeli (RSM) ile Varyans Analizi (ANOVA).....         | 89           |

## SİMGELER DİZİNİ

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>Kg</b>              | :Kilogram   |
| <b>g</b>               | :Gram   |
| <b>Cd</b>              | :Kadmiyum   |
| <b>Cu (II)</b>         | :Bakır  |
| <b>dak</b>             | :Dakika   |
| <b>Fe (III)</b>        | :Demir  |
| <b>Ca</b>              | :Kalsiyum   |
| <b>P</b>               | :Fosfor   |
| <b>As</b>              | :Arsenat  |
| <b>°C</b>              | :Derece   |
| <b>m<sup>2</sup></b>   | :Metre kare   |
| <b>C<sub>o</sub></b>   | :Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)                       |
| <b>C<sub>e</sub></b>   | :Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)        |
| <b>h</b>               | :Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.saat)                                 |
| <b>b</b>               | :Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)                 |
| <b>I</b>               | :Adsorbent ile adsorban arasında oluşan tabakanın kalınlık sabiti       |
| <b>k<sub>i</sub></b>   | :Partikül içi difüzyon sabiti (mg/g.dak <sup>2</sup> )                  |
| <b>K<sub>e</sub></b>   | :Adsorpsiyon denge sabiti   |
| <b>K<sub>f</sub></b>   | :Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır) (L/g)               |
| <b>K<sub>T</sub></b>   | :Temkin izoterm sabiti (L/mg)   |
| <b>k<sub>1</sub></b>   | :Birinci derece kinetik sabiti (dak <sup>-1</sup> )                     |
| <b>k<sub>2</sub></b>   | :İkinci derece reaksiyon sabiti (g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> ) |
| <b>m</b>               | :Adsorban kütlesi (g)   |
| <b>n</b>               | :Adsorplama yoğunluğu (şiddeti) (Birimsiz)                              |
| <b>q<sub>e</sub></b>   | :Denge Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)          |
| <b>q<sub>max</sub></b> | :Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)                                 |
| <b>q<sub>t</sub></b>   | :Herhangi bir anda adsorbentın gramı başına adsorplanan miktar (mg/g)   |
| <b>R</b>               | :Gaz sabiti (J/mol.K)   |
| <b>R<sup>2</sup></b>   | :Korelasyon Katsayısı   |
| <b>T</b>               | :Mutlak Sıcaklık (Kelvin)   |
| <b>TC</b>              | :Tetrasiklin  |
| <b>t</b>               | :Temas süresi   |
| <b>V</b>               | :Çözeltinin hacmi (L)   |
| <b>ΔG<sup>o</sup></b>  | :Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)                        |
| <b>ΔH<sup>o</sup></b>  | :Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)                                     |
| <b>ΔS<sup>o</sup></b>  | :Standart Entropi değişimi (kJ/molK)                                    |

## KISALTMALAR DİZİNİ

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>nZVI</b>                | : Nano Ölçekli Sıfır değerlikli Demir                     |
| <b>mZVI</b>                | : Mikro Ölçekli Sıfır değerlikli Demir                    |
| <b>PVP-K30</b>             | : Polivinilpirrolidon                                     |
| <b>PVP-nZVI</b>            | : Polivinilpirrolidon Nano Ölçekli Sıfır değerlikli Demir |
| <b>YK</b>                  | : Yumurta Kabuğu  |
| <b>MK</b>                  | : Meşe Külü   |
| <b>PŞA</b>                 | : PET Şişe Atığı  |
| <b>TPA</b>                 | : Teraflalik Asit   |
| <b>MWCNT-ZnO</b>           | : Çok Duvarlı Nano Partikül                               |
| <b>PETAC</b>               | : Pet Şişe Atığı Aktif Karbonu                            |
| <b>BC</b>                  | : Biochars  |
| <b>CEX</b>                 | : Sefaleksine   |
| <b>ANOVA</b>               | : Anova Analizi   |
| <b>TiO<sub>2</sub>-Alg</b> | : Titanyum Oksit-Alginat                                  |
| <b>MGO</b>                 | : Manyetik Grafen Oksit                                   |
| <b>MARG</b>                | : Manyetik Azaltılmış Grafen Oksit                        |
| <b>WBAC</b>                | : Söğüt Dalından Elde Edilen Alkali Biochars              |
| <b>Fe-HAP</b>              | : Demir İçeren Hidroksiapatit                             |
| <b>Z-HAP-AA</b>            | : Zeolit-Hidroksiapatit Aktive Edilmiş Hurma Külü         |
| <b>EAF</b>                 | : Elektrikli Ark Ocağı                                    |
| <b>MIL-68 (Al)/GO</b>      | : Alüminyum Bazlı Metal Organik Çerçeve/ Grafit Oksit     |
| <b>CYY</b>                 | : Cevap Yüzey Yöntemi                                     |
| <b>RSM</b>                 | : Response Surface Methodology                            |
| <b>CTC</b>                 | : Klortetrasiklin   |
| <b>OTC</b>                 | : Oksitetrasiklin   |
| <b>EG</b>                  | : Etilen Glikol   |
| <b>PP</b>                  | : Polipropilen  |
| <b>PET</b>                 | : Polietilen Tetraflor                                    |
| <b>PE</b>                  | : Polietilen  |
| <b>D-R</b>                 | : Dubinin-Radushkevich                                    |
| <b>HT</b>                  | : Hidrotermal   |
| <b>MW</b>                  | : Mikrodalga Enerjisi                                     |
| <b>MB</b>                  | : Metilen Blue  |
| <b>DCF</b>                 | : Diklofenak Sodyum                                       |
| <b>P-CP</b>                | : P-klorofenol  |
| <b>Di-CP</b>               | : Di-klorofenol   |
| <b>AV90</b>                | : Asit Violet 90  |
| <b>AY194</b>               | : Asit Yellow 194   |
| <b>TCs</b>                 | : Tetrasiklinler  |
| <b>CR</b>                  | : Kongo Kırmızısı   |

## 1. GİRİŞ

Kimyasal maddeler günlük hayatımızda çok sık rastladığımız, hayatımızı kolaylaştıran, birçok alanda kullanılmasıyla beraberinde zararlı çevresel etkilere neden olan maddelerdir. Bu tür maddeler; deterjanlar, ilaçlar ve boyalar olmak üzere genel olarak üç grupta incelenirler [1]. İlaçların başında insanlar ve hayvanlar tarafından yoğun olarak kullanılan antibiyotikler gelmektedir. İnsanlarda ve diğer hayvanlarda bakteri seviyelerini kontrol ettikleri için terapistlik nitelikleri nedeniyle, dünyada yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin çoğu ana bileşikler veya aktif metabolitler olarak idrar, dışkı ve gübre ile vücuttan atılır. Sonuç olarak kanalizasyonlarda, yüzey suyunda, tarımsal atık sularda ve içme suyu arıtma tesislerinde ve arıtılmış sularda rastlanırlar. Antibiyotikler atık suya ve içme suyuna ulaştığında, patojen organizmalar arasında mikrobiyal dirence veya atık su arıtımında etkili olan mikro organizmaların ölümüne neden olmaları sebebiyle atık sulardan veya içme suyularından antibiyotiklerin alınması oldukça önemlidir [2].

Tetrasiklin gibi antibiyotikler insanlar, hayvanlar ve tarımsal faaliyetlerde bakteriyel enfeksiyonun tedavisi için kullanılan önemli bir farmasötik bileşiklerdendir. Tetrasiklin (TC), hayvan hastalıklarını tedavi etmek için yaygın olarak kullanılır ve büyüme gelişimlerinde hayvansal gıdalara eklenir. Hayvansal dışkıların gübre olarak kullanılmasıyla birlikte TC yüksek sulu çözünürlükleri nedeniyle topraklara ve sulu bölgelere ulaşmasına neden olur. Bunların çevredeki yarılanma süreleri uzun ve sulu çözümlerdeki çözünürlükleri yüksek olduğundan ekosistemlerde ciddi kirlenmeye yol açan TC kirlenici maddeleri tespit edilmiştir [3].

Antibiyotik kirliliği insan sağlığı için yüksek etkili bir tehdit meydana getirmektedir. Antibiyotiklerin bu etkilerinin yok edilmesi bir ihtiyaç haline gelmiştir. Antibiyotiklerin giderimi için çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Literatüre bakıldığında; kimyasal ve fiziko kimyasal arıtma yönteminin dışında biyolojik arıtma, klorlama, ileri oksidasyon teknolojisi, elektrokimyasal arıtma, adsorpsiyon, membran işlemi gibi arıtım yöntemleri karşımıza çıkmaktadır [4]. Antibiyotiklerin gideriminde maliyete yönelik çözümler sağlamak gerekmektedir. Gelişmiş oksidasyon gibi işlemler, antibiyotik moleküllerini basit bileşiklere ayrıştırabilmektedir.

Hatta onları tamamen mineralleştirme özelliğine sahip olanlarına rağmen bu işlemler çok pahalıdır ve endüstriyel ölçekte bileşiklerin tamamen uzaklaştırılması için bakımı zahmetlidir. Adsorpsiyon organik kirleticiler için son derece uygun bir arıtma seçeneği olarak karşımıza çıkmaktadır. Adsorpsiyon işlemi çok verimlidir ve kullanımı basittir. Adsorpsiyon işlemleri, organik kirleticilerin gideriminde kullanışlılığı ve ucuz olması nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon prosesi antibiyotik ve organik madde içeren atıksularda da yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

Bu çalışmada farklı pH, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu ve adsorbent dozajlarında tetrasiklin antibiyotiğinin gideriminde geleneksel adsorbentlere alternatif olarak yaygın kullanımına rastladığımız nZVI (nano ölçekli sıfır değerlikli demir) adsorbentine atık YK, atık şömine külü ve PŞAdestekli manyetik adsorbentler sentezlenerek mikrodalga enerjisinden yararlanarak TC giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Optimum deney koşullarında mikrodalga enerjisi destekli atık YK+nZVI, atık şömine külü+nZVI ve atık pet şişe+nZVI ile reaksiyon izotermeleri analiz edilerek TC giderim mekanizmaları araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon giderim verimi mikrodalga enerjisi destekli atık YK+nZVI ile elde edilmiştir. Bu yüzden kinetik ve termodinamik işlemleri mikrodalga enerjisi destekli atık YK+nZVI adsorbent sentezi ile devam ettirilmiştir.

## 1.1 Kaynak Özetleri

Sulu ortamdaki tetrasiklin (TC) antibiyotik kirliliği sorunu geniş ilgi ve araştırmalara neden olmuştur. Yüksek verimli ayırma malzemeleri geliştirmek ve adsorpsiyon davranışlarını ve mekanizmalarını araştırmak çok önemlidir. Bu yüzden literatürde yapılan tetrasiklin giderim çalışmaları incelenmiştir.

Chen ve diğerleri çalışmalarında; “Polivinilpirrolidon (PVP-K30) tarafından modifiye edilmiş, nano ölçekli sıfır değerli demir (nZVI) ile tetrasiklin (TC) etkileşimleri, konsantrasyon, pH, sıcaklıkları incelenmiştir. TEM, BET yüzey alanı ve Zeta-potansiyel analizleri ortalama parçacık boyutu 10-40 olduğunu göstermiştir. X ışını kırınımının (XRD) ve yüksek çözünürlüklü X ışını fotoelektron spektroskopisinin (HR-XPS) modifiye nano ölçekli sıfır değerli demir (PVP-nZVI) sonuçları, demir nano taneciklerinin muhtemelen sıfır değerli demir çekirdeğine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. TC'den çıkan ürünlerin, fonksiyonel grupların TC halkasından çıkarılmasından kaynaklandığını gösterdi.

Bozunma ürünleri, hem muamele edilmiş çözeltilerde (ilk pH 3.0 ve 6.5) hem de PVP-NZVI'nin yüzeyinde 4 saatlik bir etkileşimin ardından tespit edilmiştir, bu da PVP-nZVI'nin hem TC hem de bozunma ürünlerini adsorbe edebileceğini göstermiştir” [6].

Nie ve diğerleri çalışmalarında; “Düşük maliyetli karbonlu bir malzeme olan Biochar, geniş yüzey alanı, bol gözenekli yapı ve O içeren fonksiyonel gruplar gibi benzersiz özelliklerinden dolayı artan ilgi görmektedir. Bu nedenle biochar, farklı organik kirleticilerin (örn., Antibiyotikler ve böcek ilaçları) ve çeşitli ağır metallerin (örneğin, bakır ve kadmiyum) immobilizasyonu için toprak ıslahında yaygın olarak uygulanmıştır. Bambu biochars hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile modifiye edildi, 400 °C ve 600 °C (BC400 ve BC600) oksitlenmiş biochars elde edilmiştir. Biochar stabilitesi ve oksidasyon işleminin tetrasiklin (TC) ve Cu<sup>2+</sup>'nin adsorpsiyon biocharlar üzerine etkisi araştırılmıştır. Oksidasyon işleminden sonra hesaplanan biochar karbon kaybı, BC600'ün yoğun aromatik yapısından dolayı BC400'den daha yüksek karbon stabilitesi gösterdiğini göstererek oksidasyon işlemi ile biochar yüzeyinde O içeren fonksiyonel gruplar ortaya çıkarmıştır. Ancak sırayla biocharların TC ve Cu<sup>2+</sup> için adsorpsiyon kapasitesini etkileyen, okside olmuş biocharların aromatik yapılarını tahrip etmiştir. Oksidasyon işlemi, O ve içeren fonksiyonel grupların artması nedeniyle, TC ve Cu<sup>2+</sup> 'nin BC400'e adsorpsiyonunu arttırmıştır. Bununla birlikte, BC600 üzerine TC adsorpsiyonu için Cu<sup>2+</sup> 'nin promosyon derecesi, elektrostatik çekim ve kompleksleşme nedeniyle oksidasyon işlemiyle arttırılmıştır. Bu arada, oksidasyon işlemi Cu<sup>2+</sup> için TC inhibisyon derecelerini düşürerek elektron bakımından zengin grupların artan miktarına atfedilen biocharlar üzerine adsorpsiyon sonuçları toprak temizleme ıslahında biocharların uygulanması için faydalı olduğunu göstermiştir” [7].

Huang ve diğerleri çalışmalarında; “Tetrasiklin (TC), kadmiyum [Cd (II)] ve arsenatın [As (V)] 'in manyetik grafen oksit (MGO), manyetik kimyasal olarak indirgenmiş grafen (MCRG) ve manyetik tavlama-azaltılmış grafen (MARG) üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmaya bakıldığında üç kirleticinin adsorpsiyonun pH etkisinin yoğun olduğu görülerek ve adsorpsiyon kabiliyeti MGO> MCRG> MARG sırasını takip etmiştir. Dolayısıyla MGO üç farklı ikili sistem tipinde adsorpsiyon davranışlarını sistematik olarak incelemek için seçilmiştir. MGO'nun maksimum adsorpsiyon kapasitesi, TC için 252 mg/g, Cd (II) için 234 mg/g ve As (V) için 14 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon sistemindeki Cd (II) ve As (V) adsorpsiyonları sırasıyla % 65 ve % 30 artmıştır. Bu sinerjik etki, elektrostatik çekimden ve A tipi üçlü yüzey kompleksleşmesinin oluşmasından kaynaklanmıştır.

Bu yeni görüşler etkileşim mekanizmalarının aydınlatılması ve pratik uygulamada geleneksel ve yeni ortaya çıkan kirlilikler için yeni adsorbanların tasarlanması için değerli bir gelişmedir” [8].

Yanga ve diğerleri araştırmalarında; “Karbonizasyon öncesi ve alkali aktivasyonu yoluyla yenilenebilir söğüt dalları karbon kaynağı olarak kullanılarak gözenekli karbonlar hazırlanmıştır. Aktivasyon sıcaklığı ve alkali kullanımı, esasen mikro gözenekli olan gözenek yapısında önemli roller oynamıştır. WBAC-850-4 850 °C’de elde edilen ve alkali biochar oranı 4:1 büyük spesifik yüzey alanına ve toplam gözenek hacmi (1.912 cm<sup>3</sup>/g) olarak bildirilen TC-adsorbentlerinden daha yüksek olan 298 K’de 1300 mg/g ultra yüksek TC adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. WBAC-850-4, geniş pH 3.0-8.0 aralığında küçük bir etkiye sahip yüksek adsorpsiyon kabiliyetini korumuştur. Bu çalışmanın temel amacı, aktif antibiyotiği TC antibiyotiğini çıkarmak için yenilenebilir, kolay ulaşılabilir ve zengin bir yerel biyokütle, yani Willow şubelerinden imal etmektir. Gözenekli karbonun gözenek özellikleri, aktivasyon sıcaklığı ve alkali/biochar oranını ayarlayarak kontrol edilebilir. Solüsyon pH etkisi, denge, kinetik ve termodinamik çalışmaları da yapıldı. Hazırlanan söğüt dallarından türetilmiş gözenekli karbon, önceki literatürde bildirilen biyokütle bazlı karbondan çok daha yüksek TC adsorpsiyonu göstermiştir. Bu çalışma, özel yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikro gözenekli yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi de dahil olmak üzere, ilk kez, TC adsorpsiyon kapasiteleri ve gözenekli karbonların gözenek yapısı parametreleri arasında etkili yapı-aktivite ilişkisini kurmaya çalışmıştır” [9].

Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; “Atık sulardan TC uzaklaştırılmasını arttırmak için demir içeren hidroksiapatit (Fe-HAP) hazırlandı. Sonuçlar Fe-HAP’ın, TC için daha yüksek adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu göstermiştir. TC adsorpsiyonunun sıcaklık arttıkça arttığı, pH değerlerinde artış olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, Fe (III) ile HAP’ın dispersiyon stabilitesini ve TC adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için etkili bir yaklaşım gösterilmiştir. Fe (III) dahil HAP, basit bir ıslatma metodu kullanılarak başarıyla hazırlanmıştır ve Fe-HAP’ın TC adsorpsiyon kabiliyeti, saf HAP’inkinden çok daha yüksektir. TC’nin Fe-HAP ile adsorpsiyonu pH bağımlıdır ve asidik koşullarda elverişlidir. Adsorpsiyon dengesi sonuçları bir yalancı kinetik modeliyle iyi bir şekilde birleştirilebilir. Langmuir modeline göre TC için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45.39 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Fe-HAP'ın, TC'nin arttırılmış adsorpsiyonu için potansiyel bir materyal olacağını ve sucul ortamlardan TC'nin çıkarılması için faydalı olabilecek işlemlerin geliştirilmesi için bir rehberlik sağlayabileceğini göstermiştir. Fe-HAP'ın, TC'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için umut verici bir adsorban olabileceğini göstermiştir'' [10].

Khandaya ve Hameed çalışmalarında; "Gözenekli zeolit-hidroksiapatitle aktive edilmiş hurma külü (Z-HAP-AA) kompozitleri, alkali koşullar altında farklı oranlarda hurma yağı ve elektrikli ark ocağı (EAF) çelik cüruf oranları kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Çeşitli sentezlenmiş kompozitler arasında Z-HAP-AA-1: 3, tetrasiklin için en iyi adsorban olarak seçilerek Z-HAP-AA-1: 3'ün adsorpsiyon performansı, ilk tetrasiklin konsantrasyonu (50–400 mg/L), sıcaklık (30-50 ° C) ve pH (3–13) parametreleri ile tetrasiklin giderimi incelenmiştir. Z-HAP-AA'nın 30 °C, 40 °C ve 50 °C' de tetrasiklin için maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 186.09 mg/g, 212.56 mg/g ve 244.63 mg/g idi. Sentez esnasında aktive edilmiş palmye yağı kül oranı artış artmasına neden zeolit böylece 388.15 m<sup>2</sup> yüzey alanı (artan Z-HAP AA kompozit ve karbon bileşenleri 2 g ile 732.27 m<sup>2</sup> / g) ve gözeneklilik (6.83 nm ile 9.39 nm arası gözenek çapı). Tetrasiklin adsorpsiyon verilerinin en iyi Freundlich modeline uyduğu görülmüştür. TC' nin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için umut verici bir adsorban olabileceğini göstermiştir'' [11].

Yua ve diğerleri çalışmalarında; "Alüminyum bazlı metal organik çerçeve/grafit oksit (MIL-68 (Al) / GO) paletleri, doğal bir çapraz bağlama maddesi olan sodyum aljinat (SA) ilavesiyle hazırlanarak sulu ortamlardaki TC için yeni bir adsorban olarak uygulanmıştır. Adsorpsiyon malzemeleri elektron tarama mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşüm enfraruj spektroskopisi (FTIR), N-2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile karakterize edilmiştir. Topakların yüzey alanı ve toplam hacminin, mikro gözeneklerin kaybolmasından dolayı açıkça azaldığı belirtilmektedir. Ayrıca, MIL-68 (Al)/GO paletlerinin TC çıkarması için etkinliği, ana etkili toz ve adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve mekanizmaları içeren ana toz ile karşılaştırıldığında adsorpsiyon özellikleriyle değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu ve 228 mgg<sup>-1</sup> maksimum adsorpsiyon kapasitesiyle langmuir izoterm modeli ile tanımlanmıştır. Sonuç olarak, MIL-68 (Al)/GO paletler umut verici bir adsorban olabilir ve sulu TC'nin uzaklaştırılması için büyük potansiyel göstermektedir'' [12].



Kip ve Açıklık bir çalışmada; “Mikroorganizma olarak *Candida* türü (*Candida lipolytica*, *Candida membranaefaciens*, *Candida tropicalis*, *Candida utilis*) mayaların ve *Rhizopus delemar* mantarının kitosana tutuklanması ile hazırlanan biyokompozitlerle tetrasiklin adsorpsiyonu incelenmiştir. Kullanılan parametre aralıklarında, sıcaklık 25-55 °C, pH 2-7, derişimi 10-100 mg/L, optimum pH değeri 4.0 ve sıcaklık 25° C maksimum kapasite kitosan-*Candida utilis* biyokompoziti için 1.179 mg/g olarak belirlenmiştir. Deneysel denge verilerinin kitosan ve biyokompozitler için Freundlich izoterm modeline, kinetik veriler ise ikinci dereceden kinetik hız modeline uygunluğu görülmüştür. Entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değışimi termodinamik parametrelere göre çalışan adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve istemli olduğu belirlenmiştir. Kitosan-*Candida utilis* biyokompozitinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR, SEM analizleri ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışma ile yeni kitosan-mikroorganizma biyokompozitlerinin tetrasiklin giderimi için alternatif olacağı düşünülmüştür”[13].

Türk ve Hanay; çalışmalarında; “Kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanan nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) ile klortetrasiklinin (CTC) sulu ortamlardaki giderim mekanizması incelenmiştir. Çözelti pH’ı, nZVI dozajı, temas süresi ve reaksiyon sıcaklığı sistematik olarak incelenmiş ve maksimum klortetrasiklin gideriminin gerçekleştiği optimum işletme şartlarında klortetrasiklin parçalanma ürünleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon davranışının pH’a bağlı olduğu tespit edilmiş ve klortetrasiklinin maksimum giderim verimi pH 6’ da gerçekleşmiştir. 0.4-0.6 g/L aralığındaki nZVI dozajlarında giderim veriminde önemli değışiklik gözlenmediği için optimum dozaj 0.4 g/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin 2 saat içerisinde dengeye ulaştığı ve yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma; yüzeysel ve yer altı sularından klortetrasiklin antibiyotik içeren bileşiklerin gideriminde nZVI partiküllerinin kullanımın etkili olacağını göstermiştir” [14].

Güler ve Türkay çalışmalarında; “Yeni bir kompozit olan aljinat-TiO<sub>2</sub>-alg kompoziti sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Bu yeni kompozit etkili bir adsorpsiyon verimi sağlamıştır. Kesikli sistemde yürütülen giderim çalışmasında; çözelti pH’ının, kompozit miktarının, farklı sıcaklıklarda başlangıç kirletici derişiminin etkisi çalışılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan izoterm çalışmalarından elde edilen verilere Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi uygulanmış ve Langmuir izoterminden elde edilen Q<sub>m</sub> değerleri 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla 61 mg/g, 473 mg/g ve 379 mg/g olarak bulunmuştur.

Ayrıca aljinat-TiO<sub>2</sub>-alg kompozitinin FTIR ve SEM analizleri yapılarak karakterizasyonu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak elde edilen veriler sentezlenen bu yeni ekotoksik olmayan kompozitin sulu çözeltilerden tetrasiklin gideriminde oldukça etkili bir adsorbent olduğunu göstermektedir'' bahsetmişlerdir [15].

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Atık Sular Ve Genel Özellikleri

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulara atık su denilmektedir. Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sulara atık su denilmektedir [16,17]. Atık su bünyesinde kirliliğe neden olan yabancı maddelerin, çeşitli yöntemlerle atık sulardan giderimi mümkündür. Tane boyutuna bağlı olarak çöktürülebilir yapısından dolayı askıda tutulabilir ya da çözündürülerek uzaklaştırılabilir. Atık su arıtımında uygulanan yöntemleri 3 ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan fiziksel arıtmada, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; kimyasal arıtmada çözünmüş ya da koloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumuşatılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik arıtmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilir yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş ürünlere dönüşebilmektedir. Atık suların kalitesini arttırmak ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için ileri arıtma teknikleri uygulanır [18].

Atık sular fiziksel, biyolojik ve kimyasal olarak sınıflanarak kirlenir.

#### **Fiziksel Parametreler**

-Çözünmemiş bileşikler

-Sıcaklık

-Koku

-Renk

-Radyoaktivite

-Köpük

-Korozyon

-Çözünmüş oksijen [19].

## **Kimyasal Parametreler**

- Organik ve inorganik bileşikler
- Asidite ve alkalilik
- pH
- Toplam organik karbon
- Kimyasal oksijen ihtiyacı
- Klor iyonu
- Klor ihtiyacı
- Sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum)
- Toplam çözülmüş tuzlar
- Fenol
- Yağ ve hidrokarbonlar
- Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag) [19].

## **Biyolojik Parametreler**

- Biyolojik oksijen ihtiyacı
- Patojenik bakteriler
- Kimyasal zehirlilik [19].

## **2.2 Atık Suların Arıtım Yöntemleri**

Alıcı ortamlar üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı atık suların alıcı ortama verilmeden önce temizleme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu temizleme işlemi alıcı ortamın özelliklerine bağlı olmakla birlikte atık suyun özelliklerine de bağlıdır. Atık su içindeki bileşenlerin miktarı atık suyun oluşum yerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Atık suların genellikle %99'u su, geri kalanı ise kirlenici maddelerden oluşmaktadır. Evsel atık suların arıtılmasında kullanılmakta olan yöntemler; birincil veya ön arıtma, ikincil arıtma, üçüncül veya ileri arıtma olmak üzere üçe grupta incelenebilirler. [20].

### **2.2.1 Fiziksel arıtma**

Fiziksel arıtma atık suda bulunan çökelebilen, yüzebilen değişik boyutlardaki katı maddelerin, çözülmüş organik ve inorganik maddelerin ve gazların uzaklaştırılması amacıyla uygulanan işlemleri kapsamaktadır. Izgara ve elekler, öğütücüler ve parçalayıcılar, dengeleme havuzları, yüzdürme havuzları, filtreler, kum tutucular, çöktürme havuzları, yağ ayırıcılar fiziksel arıtma üniteleridir [20, 21].

Kimyasal veya biyolojik arıtma tesislerin başında kurulan fiziksel arıtma tesisleri, hem ana arıtma sistemine gelecek kirlilik yükünü azaltacak, ana arıtma içerisindeki boru, vana vb. ekipmanların zarar görmesini engelleyecek aynı zamanda ana arıtma tesisinin işletme maliyetini düşürecektir [20].

### **2.2.2 Biyolojik arıtma**

Atık su bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirletici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atık sudan uzaklaştırılmaları esasına dayanan metotlardır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücresine, bir kısmı da enerjiye dönüşür [22].

### **2.2.3 Kimyasal arıtma**

Kimyasal arıtma, atık sularda kirliliğe neden olan çözünmüş, kolloidal ve askıdaki maddelerin uzaklaştırılmasını temin veya hızlandırmak amacıyla, çeşitli kimyasal reaksiyonlardan yararlanılması esasına dayanan genel metotlardır. Kimyasal arıtma suda çözünmüş halde bulunan kirleticilerin, kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürülmesi veya kolloidal ve askıdaki taneciklerin pıhtı ve yumaklar oluşturarak çöktürülmesinin sağlanmasını amaçlar. Kimyasal arıtma işlemleri; adsorpsiyon, dezenfeksiyon ve iyon değiştirme olarak verilmiştir.

## **2.3 Antibiyotikler ve Sınıflandırılması**

Mantar veya benzeri mikroorganizmalar tarafından oluşturulan, mikroorganizmaların ve başka canlıların gelişmesini durdurma ve hatta bunları öldürme gücü bulunan doğal ya da kimyevi maddelere "antibiyotik" denir. Antibiyotikler birçok kritere göre gruplandırılabilir. Günümüzde en yaygın bilimsel sınıflandırma aşağıda belirtildiği gibi etki güçlerine, etki mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırmadır. Antibiyotikler, mikroorganizmalar üzerindeki etki derecelerine göre iki farklı gruba ayrılır. Bunlar bakteriyostatikler ve bakterisidlerdir. Bakteriyostatikler, bakteri hücrelerinin gelişmesini veya üremesini önlerler. Gelişmesi ve üremesi duran bakteriler, vücudun savunma mekanizmaları tarafından kolaylıkla yok edilirler. Bakteriyostatikler, tetrasiklinler, makrolid, sülfonamidler, amfenikoller, linkozamidler, metronidazol ve mikonazol olarak farklı gruplara ayrılırlar. Bakterisidler ise ağır tahribatlar yaratarak bakteri hücresini yok ederler ve hücrenin ölmesine neden olurlar. Bu şekilde etki eden bakterisidler beta laktamlar (penisilinler, sefalosparinler, monobaktamlar, karbapenemler, beta laktamaz inhibitörleri), polipeptidler, florokinolonlar, vankomisin, rifamisin ve teikoplanin'dir.

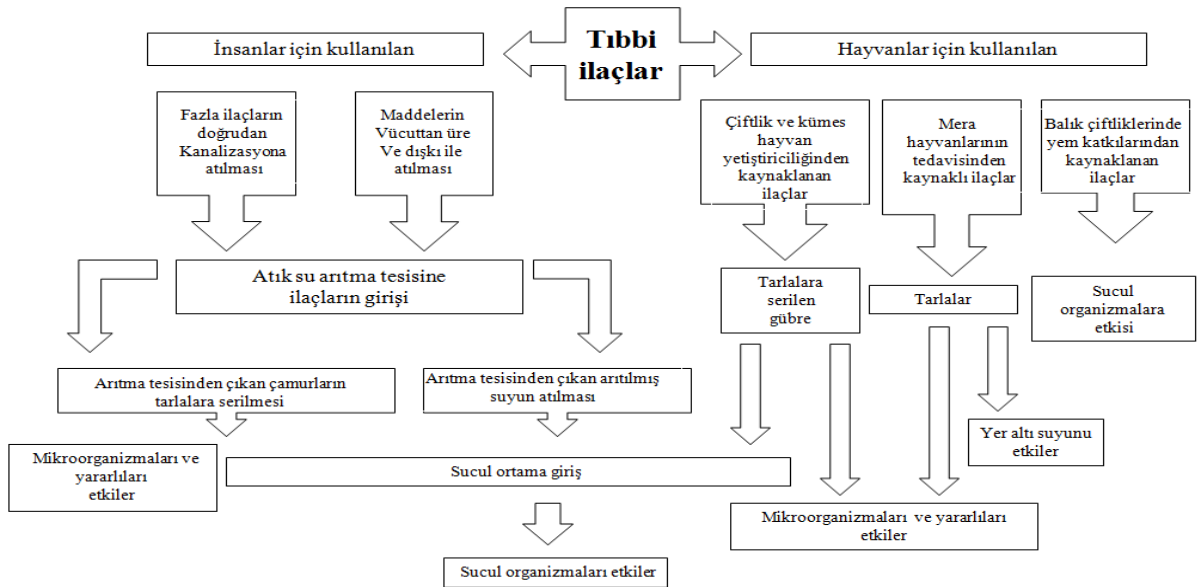
Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre 5 gruba ayrılır. Bunlar; bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive eden antibiyotikler, sitoplazma membran permeabilitesini bozan antibiyotikler, ribozomlarda protein sentezini bozan antibiyotikler, bakteri genetik materyali üzerine etki yapan antibiyotikler ve bakteriyel antimetabolitlerdir. Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive eden antibiyotikler; beta laktamlar (penisilinler, sefalosparinler, monobaktamlar, karbapenemler), siklosein, ristosetin, basitrasin, teikoplanin ve vankomisindir. Sitoplazma membran permeabilitesini bozan antibiyotikler deterjan etkisi yapanlar olarakta bilinmektedir. Bunlar; polimiksinler, gramisidin, nistatin, amfoterisin B, kandisein, ketokonazol ve diğer antifungal imidazoller, flukonazol ve diğer antifungal trizoller, heksaklorofen ve katyonik deterjanlardır. Ribozomlarda protein sentezini bozan antibiyotikler, tetrasiklinler, aminoglikozidler, makrolidler, amfenikoller, linkozamidler ve fusidik asit olarak sınıflandırılabilir. Bakteri genetik materyali üzerine etki yapan antibiyotikler, DNA ve RNA sentezini bozanlar olarakta tanımlanabilir. Bakteri genetik materyali üzerine etki yapan antibiyotikler; florokinolonlar, rifamisinler, nalidiksik asit, metronidazol, aktinomisetler, mitomisinler, bleomisin, asiklovir, doksorubisin, dounorubisin ve metotreksattır. Bakteriyel antimetabolitler ise sülfonamidler, sülfonlar, PAS, izoniazid, etambutol ve trimetoprim şeklinde sıralanabilir. Kimyasal yapılarına göre antibiyotikler; beta laktamlar, fenikoller, sülfonamidler, tetrasiklinler, aminoglikozidler, makrolidler, linkozamidler, polipeptidler, kinolonlar, nitrofuranlar, imidazoller ve rifamisinler olarak sınıflandırılırlar. Görüldüğü gibi, günümüzde enfeksiyon tedavisinde başarıyla kullanılmakta olan pek çok antibiyotik grubu vardır. Özellikle son yirmi yıl içerisinde birtakım yeni antibiyotik sınıfları geliştirilmiş olup, pek çoğu çeşitli enfeksiyonların tedavisinde kullanılmak üzere onay almıştır. Her ne kadar genel olarak farklı mekanizmalar üzerinden etkili oldukları düşünülse de, aslında bu ilaçların temelde yine geleneksel antibiyotiklerle aynı etki mekanizmasına sahip oldukları gözlenmektedir. Yeni antibiyotik grupları, özellikle direnç sorununun aşılması açısından, umut vaat ediyor gibi görünmektedir. Bununla birlikte, yakın zamanda özellikle linezolidde karşı gram pozitif direncinin gelişmiş olduğu bilinmektedir [23].

### **2.3.1 Antibiyotiklerin çevrede etkileri**

Son yıllarda artan antibiyotik kullanımı, hayatımızın her alanında kendini göstermektedir. Özellikle insan ve hayvan sağlığı, gıda sektöründe besinlerin korunması, balık gibi sucul canlıların sağlığı ve gelişimi ve hastanelerde ve ilaç endüstrisinde bilimsel araştırma faaliyetleri için antibiyotikler yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Ancak bilinçsiz ve gereksiz antibiyotik kullanımı sonucunda, hem çevresel sorunlar hem de besin zinciri yoluyla canlılarda, özellikle insanlarda, sağlık problemleri meydana gelmektedir. Antibiyotikler tüm dünyada en çok kullanılan ilaçlar arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Antibiyotikler, gelişmekte olan ülkelerde yanlış ve aşırı kullanılmaktadır [23]. Tıbbi olarak kullanılan antibiyotiklerin % 90 gibi önemli bir kısmı boşaltım sonucu hedef mikroorganizmanın (insan veya hayvan) vücudundan dışarı atılarak kanalizasyon sistemine karışmaktadır [24]. Antibiyotikler, enzimatik reaksiyonlarda taşıdığı girişim özelliği nedeniyle biyolojik açıdan oldukça aktif bileşiklerdir. Çevresel açıdan, antibiyotiklerin en önemli etkisi toksik özelliklerine bağlı olarak bakteri, alg, Daphnia magna gibi su canlılarını etkileyerek ortamdaki ekolojik dengeyi bozmalarıdır. Literatürde insan ve hayvanlar üzerinde kullanılan antibiyotiklerin toksik etkilerine ait pek çok çalışma bulunmaktadır [24, 25, 26, 27, 28, 29].

Günümüzde geniş bir kullanım aralığına sahip olan antibiyotikler, insan ve hayvan tıbbında tedavi edici amaçlar için kullanılırlar. Antibiyotikler konvansiyonel aerobik çamur sistemleri ile arıtılmadığından arıtma tesisi çıkış sularında ve alıcı ortamlarda bulunmaktadır. Bu nedenle, tedavi edici antibiyotiklerin kalıcı konsantrasyonları çevrede bulunur. Antibiyotik konsantrasyonunun yüksek olması ekosistemdeki organizmalara toksisite meydana getirerek ekolojik dengeyi bozar. Antibiyotiklerin alıcı ortama verilmeden önce fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle antibiyotiklerin tespit edilmesi ve arıtılması önemlidir [23]. Şekil 2.1`de, tıbbi ilaçların olası kaynakları ve çevresel etkileri görülmektedir.



**Şekil 2.1** Tıbbi ilaçların olası kaynakları ve çevresel etkileri.

### **2.3.2 Antibiyotik içeren atık suların arıtılması için yöntemler**

Günümüzde atık su arıtımında fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Atık su arıtma tesislerinde atık suyun katı içeriği giderilerek ikincil arıtım olan biyolojik sistemlere geçilir ve atık sudan organik maddeler giderilmektedir [30]. Antibiyotik giderim yöntemlerinde kullanılan kimyasal, fiziksel ve biyolojik metotlar oldukça fazladır. Bu yöntemler aşağıdaki gibi gruplanabilir:

- Fiziksel Yöntemler (Sedimentasyon, Süzme, Aerasyon, Filtrasyon, Flotasyon ve Sıyırma, Degazifikasyon, UV, vb.)
- Kimyasal Yöntemler (Klorlama, Ozonlama, Nötrleştirme, Koagülasyon, Adsorpsiyon, İyon Değişimi, vb.)
- Biyolojik Yöntemler (Aerobik/ Anaerobik, Aktif Çamur, Damlatmalı Filtrasyon, Oksitleme Havuzları, Aerobik/ Anaerobik Sindirim, Fosseptik Tankları, vb.)

Fiziksel yöntemlerle ancak askıdaki kirleticiler ya da büyük katı parçacıklar uzaklaştırılabilir. Hassas bir arıtma tekniği değildir. Kimyasal yöntemler, fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha etkili bir arıtma sağlar. Büyük ölçekli sürekli sistemlerde ya da küçük ölçekli kesikli sistemlerde uygulanmaları mümkündür. Biyolojik arıtma sistemlerinde oksijenli ve oksijensiz solunum yapan mikroorganizmalar ile arıtım sağlanır. Kirleticiler bu mikroorganizmalar için besin ve enerji kaynağı olarak kullanılır [31].

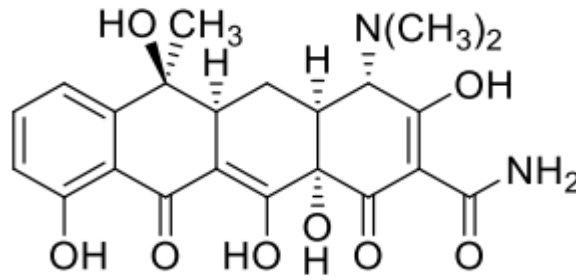
### **2.3.3 Atık su arıtımında adsorpsiyon yöntemi**

Adsorpsiyon sıvı ya da gaz akımındaki bir ya da birden çok bileşenin katı bir sorbent yüzeyine tutunması ile gerçekleşen bir ayırma prosesidir. Büyük çaplı uygulamalarda sorbent genellikle dolgu bir kolondaki küçük partiküller halindedir. Sistem doyumluğa ulaştığında yatağa desorpsiyon teknikleri uygulanarak adsorplanan malzemeyi sorbentten ayırma yani geri kazanım işlemi yapılarak, sorbent yeni bir adsorpsiyon döngüsüne hazır hale getirilir. Daha küçük çaplı uygulamalarda ise kesikli karıştırmalı kaplarda adsorpsiyon yöntemi uygulanabilmektedir. Adsorpsiyon, organik ve inorganik mikro kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılma yöntemlerinin birçoğu ile kıyaslandığında teknik ve ekonomik olarak uygulanabilirliği yüksek, verimli ve çevreci bir yöntemdir [31,32].



## 2.4 Tetrasiklinler (TCs)

Tetrasiklinler (TCs), veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu antibakteriyel maddelerdir. Bunlar, gram pozitif ve gram negatif bakterilerin birçoğunun yanı sıra mikoplazma ve *Chlamydia* gibi organizmaların bir kısmına karşı aktiflerdir. Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) birçok ülkede hayvan sağlığını korumak ve büyüme verimliliğini artırmak için hayvan beslemede kullanılır. Bu kimyasallar, karboksamid fonksiyonel grubu ile kısmen konjuge dört halka yapısı ile karakterize edilirler. Tetrasiklin molekülü çeşitli iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahiptir ve bu molekülün yükü çözelti pH'ına bağlıdır [33]. Şekil 2.2 Tetrasiklin molekülünün açık formülü verilmiştir.



Şekil 2.2 Tetrasiklin molekülünün açık formülü [34].

Tetrasiklin, biyolojik parçalanma proseslerine oldukça dirençlidir ve genelde klasik arıtma tesislerinde parçalanmazlar. İnsan ve diğer yaşayan organizmalara ciddi toksik etkileri de bilinmektedir. Tetrasiklinlerin ara ürünlerinin oluşumu ve bu bileşenlerin belirlenmesiyle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Tetrasiklinler; pH, redoks ve ışık şartlarına bağlı olarak parçalanabilir ve bu parçalanma ürünleri epimerizasyon, dehidratasyon ve proton transfer zinciriyle oluşabilir. Bu parçalanma ürünleri (ara ürünler), ana bileşiklerinden daha toksik olabilmektedir [35]. Farmasötik endüstrisinde TC'nin üretimi atık suda büyük miktarda TC kalıntısına sebep olmuştur ve TC konsantrasyonunun  $0.15 \mu\text{gL}^{-1}$  ile  $2.37 \mu\text{gL}^{-1}$  arasında olduğu tespit edilmiştir. Ortamdaki TC, dirençli mikroorganizmalara neden olur ve bazı enfeksiyonların riskini artırarak insan sağlığını tehdit ederek ciddi bir çevre kirliliği sebebiyet vermektedir [36, 37].

## 2.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğer bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak, o yüzeyle birleşmesidir. Adsorpsiyon işlemi, sıvı-sıvı ve sıvı-katı gibi herhangi iki faz arasında ara kesitte oluşmaktadır.

Adsorban yüzeye tutunan maddeye denir, sıvı ya da gaz olabilir. Adsorbent; tutunulan madde veya adsorplayan madde diye tanımlanabilir. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilir [38].

### **2.5.1 Adsorpsiyon türleri**

Fiziksel, kimyasal, değişim ve biyolojik olmak üzere dört çeşit adsorpsiyon vardır.

#### **2.5.1.1 Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda moleküller arası düşük çekim gücünden veya “Van Der Walls” kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorban adsorbent yüzeyinde birikir ve gevşek tabakalar oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür [39].

#### **2.5.1.2 Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbent arasında kimyasal bağlanma olur. Bu genellikle kovalent bağlıdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon, aktif adsorpsiyon) spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır [40].

#### **2.5.1.3. Değişim adsorpsiyon**

Çözelti içerisinde bir maddenin iyonlarının, elektrostatik etkileşim sonucunda yüzeyde konsantre olması ile oluşan adsorpsiyon tipidir. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorban için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbent yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir [40].

### **2.3.2 Adsorpsiyonu etkileyen parametreler**

**pH:** Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorban, 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 adsorban iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorban molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır [41].

**Yüzey Alanı:** Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılmalıdır. Kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorban ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar [41].

**Sıcaklık:** 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 sıcaklığın artması ile artacaktır [41].

**Karıştırma Hızı:** Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artıracak, bu da difüzyona karşı direnci arttırır (sürekli sisitem). İyi karıştırma, gözenek dfüzyonunu tetikler (kesikli sistem) [42].

**Temas Süresi:** Adsorpsiyonun temas süresiyle ilişkisi incelendiğinde, başlangıçta giderme veriminde bir artış görülmektedir. Bu artış başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Temas süresinin artmasıyla beraber yüzey alanı azaldıkça metal adsorplama oranıda düşmeye başlamaktadır.

Yüzey alanının azalmasıyla beraber adsorbentte doygunluk değerinin başlamasıyla beraber adsorpsiyon tutulması yaşanır ve temas süresi adsorpsiyon verimini düşürür.

**Adsorbentin Özellikleri:** Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan katıya adsorban (adsorbent) denilmektedir. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir. Adsorpsiyon işleminde birikim gösteren maddeye adsorban (adsorbane) denilmektedir. Adsorban'ın özellikleri, adsorpsiyonun hızı ve karakteristiğini belirlemede çok önemlidir. Adsorpsiyonun büyüklüğü suda çözülmüş olan maddenin sudaki çözünürlüğü ile yakından ilgilidir. Suda az çözünen maddelerin adsorplanması daha az gerçekleşecektir. Yapısında hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik ucu yüzeye tutunma eğilimi gösterecektir. Ayrıca molekülün boyutu da adsorpsiyonu olumsuz etkileyen faktörlerdendir [43]. Doğal adsorbentler kolay elde edilebilen, ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay maddelerdir. Maliyeti az oldukları için daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır. Doğal polimer adsorbent olarak; nişasta, zeolit, kil, aljinat, siklodextrin, selüloz ve kitosan kullanılabilir. Tarımsal atık olarak; şeker pancarı posası, toz fıstık kabuğu, pirinç kabuğu külü, aktif karbonlu Hindistan cevizi, congo kırmızısı, çay atıkları, aktif karbonlu portakal kabuğu, iğne yapraklı pinus kabuğu tozu, badem kabukları, meşe külü, limon kabuğu, YK, vb. adsorbentler kullanılabilir. Her geçen gün doğal adsorbent çeşidi artış göstermektedir. Yapay adsorbentler ise fabrikalarda üretilen maddeler olup bunun için istenilen özelliklere sahip olarak üretilebilirler. Üretimleri zor, maliyetleri yüksektir. Zehirli veya sağlığa zararlı olabilirler [43].

### 2.5.3 Adsorpsiyon verimi

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve çözültide kalan adsorplanan derişimi ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişim arasında dinamik dengeye kadar devam eder. Dengenin bu durumunda adsorplanan katı ve sıvı fazlar arasında bir bir dağılıma sahiptir. Adsorban dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözültide kalan adsorplanan derişime karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı grafiğe geçirilir. Grafiklere bakıldığında adsorplanan madde miktarı artan derişimle doğrusal olmayan bir şekilde artar ve izoterm eğrilerini ortaya çıkartır. Adsorpsiyon verimi, çözültiden uzaklaştırılan maddenin, çözültide kalan maddeye oranıdır. Aşağıdaki denklem [2.1] yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon Verimi} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad [2.1]$$

Burada;

$C_o$ : Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

#### 2.5.4 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulunmaya çalışılmıştır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorpsiyon, adsorban üzerinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi  $q$ 'nın  $C$  ile ilişkisi ve denge sıcaklığın bir fonksiyonudur. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Farklı adsorbentler ile mikrodalga enerjisinden faydalanarak tetrasiklin adsorpsiyonu için kullanılan izotermi; Freundlich, Langmuir, Temkin ve D-R denklemleridir. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkılarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Bunların dışında, D-R izotermi ve Temkin izotermi kullanılır. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim  $C_e$  ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı  $q_e$  arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak bilinir [44]. Adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) eşitlik 2.2 ile hesaplanarak bulunmaktadır.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad [2.2]$$

$q_e$ : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g).

$C_o$ : Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

$V$ : Çalışmada kullanılan çözelti hacim (mL)

$m$ : Adsorbent madde miktarı (g)

### 2.5.4.1 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlik 2.3 ile ifade edilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad [2.3]$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonucu çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$a_L$ : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan izoterm sabiti (L/mg)

$Q_{\max}$ ; tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/L)

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorban başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbent miktarı sabit kalmaktadır. Adsorpsiyon hızı adsorbent konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır. Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur. Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemlisi langmuir izotermidir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbanın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorban molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler [39, 45].

Lineerleştirilmiş Langmuir eşitliği aşağıda verilmiştir (Eşitlik 2.4).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{C_e} \frac{1}{b q_{\max}} \quad [2.4]$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonucu çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_{max}$ : tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/L)

b: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg).

Burada  $C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası ile sabitlerinin değerini verecektir.  $q_{max} (K_L/ \alpha_L)$  tek tabanlı adsorbent kapasitesini göstermekle birlikte adsorbentın maksimum adsorplama kapasitesini temsil eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasasının geçerli olduğu durumlarda  $C_e$  çok küçüktür. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti ile hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.  $R_L > 1$  elverişli olmayan,  $R_L = 1$  linear,  $0 < R_L < 1$  elverişli ve  $R_L = 0$  tersinmez izoterm tiplerinin olduğunu göstermektedir [39, 45].

#### 2.5.4.2 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi ideal olmayan, geri dönüşümlü ve tek tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan adsorpsiyonu açıklayan bilinen en eski eşitliklerdir. Bu deneysel model, heterojen yüzey üzerindeki homojen olmayan adsorpsiyon ısı dağılımı ve afinitesi ile çoktabakalı adsorpsiyona uygulanabilir. Tarihsel olarak, hayvansal kömür adsorpsiyonu için geliştirilmiştir ve farklı çözültü konsantrasyonları için adsorban üzerindeki adsorban oranının sabit olmadığını göstermiştir. Bu açıdan, adsorplanan miktar tüm bölgelerde gerçekleşen adsorpsiyonun toplamıdır ve adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon süreci tamamlanana kadar üstel olarak azalır.

Freundlich izotermi yaygın olarak özellikle aktive edilmiş karbon ve moleküler elekler üzerindeki yüksek etkileşimli türler veya organik bileşikler gibi heterojen sistemlere uygulanmaktadır. Freundlich izoterm eşitliğinde yer alan  $1/n$  değeri, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve 0'a yaklaştıkça artan yüzey heterojenliğini gösterir.  $1/n$  değerinin 1'in üzerinde olması ise yani  $n$ ' in 1'den küçük olması halinde işlemin kimyasal adsorpsiyon olduğu anlamına gelir [46].

Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulü esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemini sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlik 2.5 ile verilmektedir. Eşitlik 2.6 ile lineerleştirilmiş denklemini verilmiştir.

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad [2.5]$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [2.6]$$

$q_e$ , denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve  $C_e$  adsorbanın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L),  $K_f$  ve  $n$ , adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir. Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen  $\log q_e - \log C_e$  grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri,  $K_f$  ve  $n$ , hesaplanmaktadır [39, 45, 47].

#### 2.5.4.3 Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin izoterm modeli; adsorbent yüzey tabakası üzerindeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının; adsorban-adsorbent etkileşimlerinin etkilediği alanla lineer olarak azalacak olduğunu açıklayan, adsorban-adsorbent etkileşim izotermelerinin dolaylı etkilerini göz önünde bulundurur. Bu yüzden, adsorbanlar için adsorbentlerin potansiyellik (uygunluk veya kullanılabilirlik) yönü; adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmikten daha ziyade lineer olduğunu varsayan Temkin izoterm modelinin kullanılmasıyla değerlendirilebilir [48].

$q_e - \ln C_e$  arasındaki doğrusal çizginin kesilmesi ile elde edilen Temkin izotermi eğiminden hesaplanan bağlanma ve temkin eşitliği aşağıda (eşitlik 2.7) verilmiştir.

$$q_e = b_T \ln K_T + b_T \ln C_e \quad [2.7]$$

Burada;  $q_e$ : Denge adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $b_T$ : Temkin izotermi adsorpsiyon enerjisi ( $\text{J g mol}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ) ve  $K_T$ : Temkin izotermi sabiti ( $\text{L mg}^{-1}$ ) vermektedir [48].

#### 2.5.4.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermelerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözüldüğü adsorbent tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir.



İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Raushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli eşitlik geliştirilmiştir. D-R izoterm modelinin matematiksel ifadesi (eşitlik 2.8, 2.9 ve 2.10) verilmiştir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad [2.8]$$

$$qe = q_{D-R} e^{-\beta \varepsilon^2} \quad [2.9]$$

$$\varepsilon = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{c_e} \right] \quad [2.10]$$

Burada;  $q_{D-R}$ ; maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),  $\beta$ ; D-R modeli sabitini ( $\text{mol}^2 / \text{J}^2$ ),  $\varepsilon$ ; Polanyi potansiyelini (J/mol), E; ortalama adsorpsiyon enerjisini (kJ/mol) göstermektedir. E değeri adsorpsiyonun türü hakkında fikir vermektedir.  $8 < E < 16$  arasında olduğunda iyon değişimi,  $8 < E$  olduğunda fiziksel değişim ve  $E > 16$  ise kimyasal değişim görülmektedir [96]. Adsorpsiyon enerjisi E değerinin 8-19 kJ/mol dğerleri arasında yer alması adsorpsiyonun genel olarak kimyasal süreç olan iyon değişimi mekanizması üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. E değerinin 8 kJ/mol'den daha düşük olması ise tutunmanın fiziksel etkileşimler ile sağlandığını ve E değerinin 16 kJ/mol'den daha büyük olması ise kimyasal etkileşimler ile bir tutunma gerçekleştiğini göstermektedir [39, 45].

### 2.5.5 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbent-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi hesaplanır. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasını sağlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorban ile adsorban arasındaki zaman ilişkisini inceler ve adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılmasında önemli bir rol oynar. Bir çözeltilde bulunan adsorbentın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

1. Adsorban, adsorbani kaplayan film tabakası sınırına doğru difüzenir. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir.
2. Film tabakasına gelen adsorbent, durgun kısımdan geçerek adsorban yapısının porlarına doğru ilerleyerek difüze olur. Bu işleme sınır tabakası difüzyonu denmektedir.
3. Adsorbantın gözeneklerine giriş yapan adsorban, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylerin içlerine doğru difüze olur. Bu işleme parçacık içi difüzyon denmektedir.

4. Adsorban adsorban yüzeylerine tutunur ve adsorpsiyon gerçekleşmiş olur. Bu basamağa sorpsiyon denmektedir [49].

Adsorpsiyon kinetiğinde yaygın olarak kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

### 2.5.5.1 Kinetik modeller

#### 1) Lagergren hız eşitlikleri

- **Yalancı birinci derece kinetik model**

Lagergren tarafından ortaya konan bu kinetik modelde adsorpsiyon hızı adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimine ve denge anında adsorbanın birim ağırlık başına adsorpladığı madde miktarına bağlanmıştır. Eşitlik 2.11 için  $\log (q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizildiğinde, eğimi  $k_1/2.303$  olan ve kesim noktası  $\log (q_e)$  olan doğru elde edilir [50].

$$\log \left[ \frac{(q_e - q_t)}{q_e} \right] = \frac{-k_1 t}{2.303} \quad [2.11]$$

$q_e$ : denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

$q_t$ : t anındaki adsorsiyon kapasitesini (mg/g)

$k_1$ : yalancı birinci derece adsorpsiyon sabitini ( $\text{dak}^{-1}$ ) ifade etmektedir.

- **Yalancı ikinci derece kinetik model**

Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin ana hız denklemi eşitlik (2.12)'de verilmiştir.

$$\frac{t}{q} = \left[ \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right] + \left[ \frac{1}{q} \right] t \quad [2.12]$$

Burada,  $k_2$  hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ ) olup başlangıçtaki adsorpsiyon hızı  $h = k_2 \cdot q_e^2$  olarak bulunabilir.  $k_2$  ve teorik  $q_e$  değerleri sırasıyla  $t/q_t$  ve t arasında çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

- **Partikül içi difüzyon modeli**

Parçacık içi difüzyon modeli, adsorpsiyon prosesinde adsorbanın yığın fazdan gözenekli adsorban üzerine difüzyonunu modellemek amacıyla ortaya konmuştur. Model denklemi eşitlik 2.13 ile verilmiştir.

$$q_t = k_d \cdot t^{0.5} + I \quad [2.13]$$

$q_t$ : herhangi bir t anında birim adsorban tarafından adsorbe edilmiş adsorban miktarını (mg/g)

$k_d$ : partikül içi difüzyon hız sabitini ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dak}^{-2}$ )

I: adsorban ile adsorban arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren sabiti (mg/g)

$q_t$ 'ye karşı  $t^{0.5}$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktaları sırasıyla  $k_d$  ve I değerlerini verir [97,98]. Deneylelerden elde edilen veriler, grafikler üzerinden değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun olan izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

### 2.5.6 Adsorpsiyon termodinamiği

Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere sebep olan bir enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal reaksiyon sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin ederek bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını incelemektedir. Termodinamik ve denge sabiti  $K_c$  eşitlikleri aşağıda sunulmuştur. Eşitlik 2.14, 2.15, 2.16 ve 2.17 adsorpsiyon termodinamik değişkenleri ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir [45, 51].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [2.14]$$

$$K_c = \frac{C_e}{q_e} \quad [2.15]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad [2.16]$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad [2.17]$$

Burada,  $\Delta G^\circ$  standart Gibbs serbest enerji değişimini,  $\Delta H^\circ$  standart entalpi değişimini vermektedir.  $\Delta S^\circ$  ise adsorpsiyonun standart entropi değişimini göstermektedir.  $\ln K_c$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin eğiminden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından ise  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanır.  $q_e$ , dengeki adsorplanan TC derişimini (mg/L),  $C_e$  ise denge anında çözültide kalan TC maddenin derişimini (mg/L) göstermektedir [51].

## 2.6 Deneysel Çalışmada Kullanılan Adsorbentler ve Özellikleri

### 2.6.1 Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) özellikleri ve kullanım alanları

Demir, dünyada en çok bulunan 6. elementtir. Reaktif özelliği yüksek olan bu element ve çok hızlı bir şekilde oksitlenir ve doğada magenetit ( $Fe_3O_4$ ) ve hematit ( $Fe_2O_3$ ) formunda bulunur. Sıfır değerlikli demir (ZVI); demirin ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygun olması gibi özellikleri nedeniyle cazip bir arıtım seçeneğidir. Nanopartiküller, eşsiz kimyasal özellikleri sayesinde çeşitli kirleticilerin ıslahı için önemlidir. Nanopartiküllerin reaktivitesi yüzey alanının artması ile artar [52].

Son yıllarda suda bulunan klorlu bileşenler, pestisitler, ağır metaller, nitrat ve patlayıcıları içeren çeşitli yeraltı suyu kirleticilerini gidermek için mikropartiküller (mZVI), demir tozu, ZVI nanopartikülleri kullanılmaktadır. Küçük partikül boyutu (<100 nm) ve yüksek reaktivitesi nedeniyle kirlenmiş toprakların, sedimentlerin ve biyokatıların ıslahında da kullanılmaktadır. nZVI, mikropartiküller (mZVI) ve demir tozu gibi diğer sıfır değerlikli demirlere göre daha yüksek reaktif yüzey alanı, daha hızlı ve daha tam reaksiyonlar ve akifere daha iyi enjeksiyon açısından avantajlıdır. Yeraltı suyu ıslahı için nZVI'nin etkinliği, nanopartiküllerin flokülasyona ve ağır oksidasyona uğramadan su kirletici yüzeyine iletilmesine bağlıdır.

nZVI enjeksiyonu, mZVI'dan daha kolay iken, nZVI manyetik ve Van der Waals kuvvetleri yüzünden partiküller arası çekim nedeniyle birleşirler. Agregat olan partiküller daha çok nZVI gibi davranırlar ve çökelirler. Partiküller, kum taneleri gibi akifer materyallerine de yapışırlar. nZVI'nin bu özellikleri, kirleticilerin degradesyonu için mevcut etkili yüzey alanını azaltır.

Araştırmalar nZVI'nin yalnız çözülmüş oksijen ve su ile değil çeşitli çevresel kirleticiler ile de reaksiyona girebildiğini ve daha etkili ve daha az maliyetli ıslah alternatifini olarak karşımıza çıkabileceğini göstermiştir. nZVI kirleticileri ya indirgenme ile ya da adsorpsiyon ile giderir. Örneğin, klorlu solventlerin arıtımında öncelikle indirgenme gerçekleşirken, arsenik demir oksitlere adsorpsiyon ile giderilir ve oksidasyon boyunca hidroksitler oluşur. Uzun bir süre agregasyon olmaksızın partiküllerin stabilitesini sağlamak birincil hedef olmalıdır [52, 53].

**Çizelge 2.1** Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın çevresel kirleticiler

| <b>Klorlu metanlar</b>  | <b>Ağır metal iyonları</b> | <b>Poliklorlu hidrokarbonlar</b>  |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Karbon tetraklorid      | Civa                       | PCBs                              |
| Kloroform               | Nikel                      | Dioksinler                        |
| Diklorometan            | Gümüş                      | Pentaklorofenol                   |
| Klorometan              | Kadmiyum                   | <b>Diğer organik kirleticiler</b> |
| <b>Klorlu benzenler</b> | <b>Organik boyalar</b>     | N-nitrosodimetilamin              |
| Hekzaklorobenzen        | Orange II                  | TNT                               |
| Pentaklorobenzen        | Chrysoidine                | <b>İnorganik anyonlar</b>         |
| Tetraklorobenzenler     | Tropaeolin O               | Dikromat                          |
| Triklorobenzenler       | Acid Orange                | Arsenik                           |
| Diklorobenzenler        | Acid Red                   | Perklorat                         |
| Klorobenzen             | <b>Klorlu etanlar</b>      | Nitrat                            |
| <b>Pestisitler</b>      | Tetrakloroeten             |                                   |
| DDT                     | Trikloroeten               |                                   |
| Lindan                  | cis-Dikloroeten            |                                   |
| <b>Trihalometanlar</b>  | trans-Dikloroeten          |                                   |
| Bromoform               | 1,1-dikloroeten            |                                   |
| Dibromoklorometan       | Vinil klorid               |                                   |
| Diklorobromometan       |                            |                                   |

Temel zorluk, çözülmüş oksijen ve oksijen içeren bileşenlere karşı yüksek reaktiviteleri nedeniyle saf nanopartiküllerin (ör. nZVI) kullanılması ile ortaya çıkar. Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın kirleticiler çizelge 2.1’de verilmiştir [52, 53]. Ancak oksidasyon, nZVI ile arıtımın temel mekanizmasıdır. Bu yüzden hedef kirleticiler tarafından oksidasyona izin verilirken, hedef olmayan nZVI’in oksidasyondan korunması önemlidir. Ayrıca hedef kirleticilere karşı modifiye nZVI’in reaksiyona girme eğilimi oluşturması istenilir. nZVI’nın stabilizasyonu için olası birçok teknik vardır.

nZVI’nın elektrosterik (elektrostatikden ziyade) itmeyi sağlayan bir polimer ya da sürfaktan ile kaplanmasına manyetik ve Van der Waals çekim kuvvetlerinin dengesini sağlamak için ihtiyaç duyulur. Nano boyutlu sıfır değerlikli demirin (nZVI) çevresel uygulamalardaki kullanımı giderek artan bir ilgiye neden olmuştur. Dolgu yataklı arıtma proseslerinde ve yeraltına kurulan reaktif permeabil bariyerlerde malzeme olarak kullanılmaktadır.

nZVI, klorlu organik bileşikler, ağır metal iyonları ( $Cr^{+6}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ) ve oksianyonlar ( $NO^{3-}$ ) gibi çeşitli indirgenebilen kirleticiler için etkili bir indirgeyici ve katalizördür. nZVI geniş yüzey alanı ve bu yüzey alanların yüksek reaktivitesinden dolayı klasik sistemlerle giderilemeyen bileşiklerin gideriminde yüksek performanslar sağlamıştır. Son yıllarda yapılan farklı çalışmalarda ise farmasötik bileşiklerden amoksisilin, tetrasiklin, oksitetrasiklin, ampisilin, metronidazol ve diklofenak gibi farklı antibiyotik bileşiklerin gideriminde etkin olduğu tespit edilmiştir [54]. nZVI kirleticileri ya indirgenme ile ya da adsorpsiyon ile giderir. Örneğin, klorlu solventlerin arıtımında öncelikle indirgenme gerçekleşirken, arsenik demir oksitlere adsorpsiyon ile giderilir ve oksidasyon boyunca hidroksitler oluşur. Uzun bir süre agregasyon olmaksızın partiküllerin stabilitesini sağlamak birincil hedef olmalıdır. Temel zorluk, çözünmüş oksijen ve oksijen içeren bileşenlere karşı yüksek reaktiviteleri nedeniyle saf nanopartiküllerin (nZVI) kullanılması ile ortaya çıkar [36]. Ancak oksidasyon, nZVI ile arıtımın temel mekanizmasıdır. Bu yüzden hedef kirleticiler tarafından oksidasyona izin verilirken, hedef olmayan nZVI'nin oksidasyondan korunması önemlidir. Ayrıca hedef kirleticilere karşı modifiye nZVI'nin reaksiyona girme eğilimi oluşturması istenilir. nZVI'nin stabilizasyonu için olası birçok teknik vardır [54].

nZVI'nin elektrosterik (elektrostatikden ziyade) itmeyi sağlayan bir polimer ya da sürfaktan ile kaplanmasına manyetik ve Van der Waals çekim kuvvetlerinin dengesini sağlamak için ihtiyaç duyulur. Nano boyutlu sıfır değerlikli demirin (nZVI) çevresel uygulamalardaki kullanımını giderek artan bir ilgiye neden olmuştur. Dolgu yataklı arıtma proseslerinde ve yeraltına kurulan reaktif permeabil bariyerlerde malzeme olarak kullanılmaktadır. nZVI, klorlu organik bileşikler, ağır metal iyonları ( $Cr^{+6}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ) ve oksianyonlar ( $NO^{3-}$ ) gibi çeşitli indirgenebilen kirleticiler için etkili bir indirgeyici ve katalizördür. nZVI; küçük partikül büyüklüğü, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek yoğunluk, etkili ve yüksek reaktivite alanından dolayı klasik sistemlerle giderilemeyen bileşiklerin gideriminde yüksek performanslar sağlamıştır. Son yıllarda yapılan farklı çalışmalarda ise farmasötik bileşiklerden amoksisilin, tetrasiklin, oksitetrasiklin, ampisilin, metronidazol ve diklofenak gibi farklı antibiyotik bileşiklerin gideriminde etkin olduğu tespit edilmiştir [54].

### **2.6.2 Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI)'in adsorbent olarak kullanılması**

Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI); demirin ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygun olması gibi özellikleri nedeniyle tercih edilen bir arıtım malzemesidir. Nanopartiküllerin reaktivitesi, yüzey alanının artması ile artar.

Son yıllarda suda bulunan klorlu bileşikler, pestisitler, ağır metaller, nitrat ve patlayıcıları içeren çeşitli yeraltı suyu kirleticilerini gidermek için mikro partiküller kullanılırken yüzey alanı nedeniyle nano demir tozu (nZVI) nanopartikülleri kullanılmaktadır. Küçük partikül boyutu ve yüksek reaktivitesi nedeniyle kirlenmiş toprakların, sedimentlerin ve biyokatıların temizlenmesinde kullanılmaktadır [55]. Ayrıca partikül boyutundaki azalma, yüzey içindeki atomların fraksiyonunda bir artışa yol açarak diğer moleküller, atomlar ile adsorpsiyon, etkileşim ve reaksiyon eğilimini arttırmaktadır [56].

Yapılan çalışmalarda; toz veya granül haldeki demir nano tanecikleri (nZVI), farklı kirletici maddelerin uzaklaştırılması için özellikle geçirgen reaktif bariyer olarak kullanılmıştır. Fakat nZVI kullanıldığında istenmeyen durumlarda ortaya çıkmıştır. Ortamda bulunan nZVI'nın manyetik etkisi, flok oluşumuna ve reaktivite kaybına yol açmaktadır. [57, 58, 59]. Bu tür sorunları engellemek için nZVI için destek bir maddesi kullanılmaktadır. Literatürde bu sorunları çözmek için destek maddesi olarak birçok maddeye rastlanmaktadır. Kil [60], grafen [61], aktif karbon [62], zeolit [63], sepiyolit [64] ve bentonit [65] gibi doğal malzemeler kullanılmıştır. Antibiyotiklerin adsorpsiyonunda kullanılmaya başlanan kompozit nanomalzemeler geniş yüzey alanları, geniş mikrogözenek hacimleri, kontrol edilebilir gözenek boyut dağılımları, kolay modifiye edilebilir olmaları ve özellikle de aktif karbon ve poroz reçinelerin aksine iyi tanımlanmış yapıları ve uniform yüzey özellikleri ile sulu ortamlardan istenmeyen organik kontaminantların adsorpsiyonunda gelecek vaat ettiği araştırmalarda rastlanmaktadır

### **2.6.3 YK (YK)**

#### **2.6.3.1 YK'nun özellikleri ve kullanım alanları**

Ortalama 5-6 g YK'nun, kırılma dayanımı >30N'dur ve kalınlığı 300-350 mikrometredir. Bu yapı, mikrobiyal ve fiziksel çevreden ve su ve gaz değişimi kontrolünde yumurtanın içeriğini korumada gerçekten önemli bir rol oynar [66]. Yumurta kabuğunun rengi ait olduğu hayvana göre farklılık gösterir. Bazı tavuk ırklarının esmer olan kabuk rengi porfirinden ileri gelir. Yumurtanın kabuk rengi ile bileşimi arasında bir ilgi yoktur. Kabuk mineral ve organik maddeler ile sudan ibaret olup % 3-4 oranında bir protein ağı ve % 95-96 oranında birikerek yerleşmiş anorganik tuzlardan oluşmuştur. Yumurtayı dış etkenlerden koruyan yumurta kabuğu 0.2 – 0.4 mm kalınlığında ve oldukça sert, sayısı 7.000-17.000 arasında bulunan gözenek (por)' li bir yapı gösterir. Bu gözenekler rutubet ve gazı geçirirler. Gözenekler yumurtanın uç kısımlarında, özellikle hava kamarasının bulunduğu tarafta yan yüzeylere göre daha fazla sayıda bulunur.

En dışta kabuğun dış yzeyini orton keratine benzer bir proteinden oluşan ve kütikula adı verilen bir zar vardır. Yumurtanın dış kabuğu, yumurtanın toplam ağırlığının %10-11'ini oluşturur (şekil 2.3).



şekil 2.3 öğütölmüş yumurta kabuğu.

Kütiköl aynı zamanda porların zzerini de örttüğü için yumurtanın korunmasında etkin rol oynar. Kütiköl tabakasından sonra geriye süngerimsi tabaka ortaya çıkar. Kabuğun i yzünde süngerimsi tabakaya paralel, mamillar tabaka adı verilen bir tabaka vardır. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi izelge 2.2'de verilmiştir [67].

Çizelge 2.2 Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi [67]

| <b>Yumurta Kabuğunun Kimyasal Bileşimi</b> |                   |
|--|-------------------|
| <b>Bileşenler</b>                          | <b>Miktar (%)</b> |
| Kalsiyum Karbonat                          | 93.7              |
| Magnezyum Karbonat                         | 1.0               |
| Kalsiyum Fosfat                            | 1.0               |
| Organik Maddeler                           | 3.3               |
| Su   | 0.1               |

Bu tabaka kalın yzeye paralel dizilmiş kalsiyum zerreciklerinden oluşmuştur [68]. Yumurta kabuğu (YK) i yzeyi iki tabakadan oluşur. Dıştakine dış kabuk zarı, diğerine iç kabuk zarı adı verilir. Yumurtanın geniş olan kutbunda bu iki zar birbirinden ayrılarak hava boşluğunu oluşturur. Yumurtanın depolama süresi uzadığında porlardan hava gireceğinden bu hava boşluğu büyür. Tavuk yumurtası tipik olarak üç tabakalı seramik madde yapısından oluşmaktadır. Dış yzey ölü deri, delikli (sert ve sıkı olmayan) kalkerli (kireçli) orta tabaka ve iç kısım pullu (yapraklı) tabakadan oluşmaktadır.



Ölü ve kalkerli tabakalar protein lifli matrizen örülmüş kalsit kristallerinden (kalsiyum karbonat) oluşmuştur. Hatta bu iki tabaka birçok halkalı açıklıklardan (gözenek) meydana gelmiştir. Bu yapı kabuğun her yerindeki gaz değişimine izin vermektedir.

YK' nın dış kabuğu, kabuktaki çözülebilir tıkanıklık oluşan müsin protein yapısıyla çevrilmiştir. Ölü tabaka gaz iletim geçirgenliğine sahiptir. YK'nın ağırlık olarak kimyasal bileşimi % 94 kalsiyum karbonat, %1 magnezyum karbonat, %1 kalsiyum fosfat ve %4 organik maddeler olarak rapor edilebilir. Bilhassa, gıda proseslerinden ve yumurtlama tesislerinde elde edilen yan ürün YK büyük ölçüde kalsiyum karbonattan oluşmaktadır. YK membran yumurta akı ile YK'nun iç yüzeyine yerleşmiştir. Bu araştırmalarda YK membranın gözenek özelliklerine ait bir veri bulunmamıştır. Son yıllarda biyokütle geridönüşümü ve tekrardan kullanıma dayalı miktarda gıda ürünlerinin yan (atık) ürünleri bazında artış gözlenmiştir. Ayrıca kalsiyum ve diğer besi kaynağından dolayı albümin, membran ve YK matrisi kırıldıktan ve değirmenden geçirildikten sonra elde edilen (ince un gibi) yapı hayvan yemi olarakta kullanılmaktadır [68].

Gerek ekonomik nedenlerle, gerek ürün raf ömrünün arttırılması ve taşıma depolama gibi işlemlerin kolaylaştırılması için toz, sıvı ve dondurulmuş endüstriyel formlarının artmasıyla ciddi bir atık haline gelen yumurta kabuğu asit muamelesi yoluyla kalsiyum sitrat elde edilerek endüstriye kazandırılabilir. Yapılan literatür araştırmalarında yumurta kabuğunun kozmetik, medikal, kimya sanayiinde kullanım alanı olduğu belirlenmiştir. Son on yıldır yumurta kabuğunun ve yumurta kabuğu membranının çeşitli organik maddelerin ve tehlikeli inorganik kimyasalların atık sulardan uzaklaştırılmasında ve adsorban olarak kullanılmasında sistematik bir büyümeye şahit olunmuştur. Yumurta kabuğu ve yumurta kabuğu membranının gerek doğal formları gerekse kimyasal olarak modifiye edilmiş formları kullanılarak çeşitli boya sınıfları, okzalik asit, fenol, 13 pestisitler, humik asit, farmasötikler, yüzey aktif maddeler, PAH'ler, değerli-ağır metaller ve hafif metaller, aktinidler, florürlerin atık sulardan giderilmesinde mükemmel sonuçlar alınmıştır [69].

### **2.6.3.2 Yumurta kabuğunun adsorbent olarak kullanılması**

Yumurta kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı birçok literatür çalışmasında karşımıza çıkmıştır. Sulu çözeltiden Cr (III) iyonu sorpsiyonu yumurta kabuğu yardımıyla gerçekleştirilmiş ve YK' nu düşük maliyetli adsorbent olmasından dolayı seçtiğini belirterek 21-160 mg/g değerinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna ulaşmıştır [70].

Diğer bir araştırma sonucunda sulu çözeltilerden p-klorofenol (p-CP), 2,4-di-klorofenol (2,4-DCP), 3,5 – diklorofenol (3,5 DCP) reaktif boyaları ve kadmiyum iyonu YK membran ve *Rhizopus oryzae* kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Adsorbent performansları denge durumu ve kesikli kinetik hız ifadesinin ölçülmesiyle belirlenerek her iki adsorbette etkili adsorbent olarak tanımlanmış ve kirli su arıtma uygulamalarında kullanılabilir olduğu gösterilmiştir [71]. Yapılan bu çalışmada, tavuk yumurtası kabuğu zarı, çözeltilerden ve galvanizli atık sularından altın iyonu ve tetraklorat (III) uzaklaştırılması değerlendirilerek NaOH ile desorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve ardışık beş döngüden sonrada da değişmediği belirlenmiştir [72]. Demir (III) metalinin yumurta kabuğu tarafından adsorpsiyonunu değişik parametreler dahilinde gerçekleştirilerek kesikli sistem çalışması ile çözelti başlangıç derişimi, temas süresi, adsorbent dozu ve sıcaklık değişkenleri çalışılmıştır [73]. Yumurta kabuklarını kullanarak AV90 (C.I.Acid Violet 90) ve AY194 (C.I.Acid Yellow 194) boyar maddelerinin adsorpsiyonunu araştırmıştırlarak sonuçlara göre yumurta kabuklarının boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olmamakla birlikte giderim yüzdesi oldukça yüksek çıkmıştır. Boyarmadde giderimi çalışmalarında bir atık olarak kullanılması oldukça iyi bir alternatif sonucuna varılmıştır [74]. Yapılan bu literatür araştırmaları doğrultusunda deneysel prosedürler belirlenmiş ve geliştirilmiştir. Günümüz teknolojisinde birçok endüstriyel yan ürünler atık suların arıtımında kullanılmaktadır. Bu çalışmada araştırmalara dayanarak adsorbent olarak YK seçilmiştir. YK, stabil ve suda çözünmeyen liflerden oluşan karmaşık bir kafes ağıdır ve homojenliğe sahip çok yüksek bir yüzey alanına ve gözenekliliğe sahiptir bu yüzden adsorbent olarak seçilmesi kaçınılmaz olmuştur.

## **2.6.4 Meşe külü**

### **2.6.4.1 Meşe külünün özellikleri ve kullanım alanları**

Santral tipi, işletim biçimi, yakılan kömürün cinsi, yanma biçimi gibi çeşitli faktörler etkilemekle birlikte genel olarak elektrik enerjisi üreten termik santrallerde kullanılan taşkömürünün % 10-15'ini, linyit kömürünün ise % 20-50'si kül olarak ortaya çıkmaktadır. Yanma sonucu ortaya çıkan külün % 75-85'i baca gazları ile kazandan çıkar ve bu atıklar "uçucu kül" olarak tanımlanırlar. Uçucu külün fiziksel, kimyasal, minerolojik ve puzalonik özelliklerinin en belirgin ortak yanı, bunların yöreden yöreye, hatta aynı yörede dahi değişkenlik göstermeleridir. Uçucu küllerin çok az bir kısmı çimento ve diğer yapı malzemeleri üretimlerinde, ziraat malzemesi üretiminde, yol yapımında, denizcilik işlerinde adsorpsiyonda atık su üretiminde bir bileşen olarak uygulama alanlarına sahiptir [75]. Bununla birlikte uçucu külün hafif beton blok üretimi, yapı tuğlası üretimi, zemin iyileştirilmesi uygulamalarında vb. uygulamalarda kullanımı giderek artmaktadır [76].

Uçucu külün kimyasal yapısının, radyoaktivitesinin ve kullanım alanlarından yola çıkılarak ağaç küllerinden de farklı kullanım alanları belirlenerek çalışma yapılmaya karar verilmiştir. Bunun için meşe külü seçilmiştir. Uçucu külün kimyasal yapısının, radyoaktivitesinin ve kullanım alanlarından yola çıkılarak ağaç küllerinden de farklı kullanım alanları belirlenerek çalışma yapılmaya karar verilmiştir. Bunun için kömür yakılarak oluşturulan kül yerine meşe ağacının yanmasıyla elde edilen meşe külü adsorbent olarak seçilmiştir. Yandığında dumansız olması ve içeriğinde kükürt gibi zararlı gazların yok denecek kadar az olması nedeniyle evlerde yakıt olarak kullanılmakta ve atık olarak çevrede varlığını göstermektedir.

#### **2.6.4.2 Meşe külünün adsorbent olarak kullanılması**

Sanayi dallarının hemen hemen hepsinde su ile çalışılmaktadır. Bu sular kullanıldıkları endüstriye göre değişerek bünyelerinde çeşitli maddeler barındırırlar. Bunlar; asitler> alkaliler, organik maddeler, zehirli maddeler ile yüksek sıcaklık, renklilik ve kötü koku gibi vb. sıralanabilirler [77]. Son yıllarda farklı ve alternatif adsorplayıcı maddeler kullanılarak atık sulardan çeşitli organik maddeler ve renk giderilmeye çalışılmıştır. Adsorbent olarak kullanılan en etkili madde aktif karbon olmasına rağmen; uçucu kül, sepiyolit, perlit, pomza taşı vb. maddeler aktif karbona alternatif olarak kullanılmaktadırlar. Çünkü maliyet ve temin edilme açısından aktif karbona göre avantajlı ürünlerdir. Bunların yanı sıra uçucu küller daha sık karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; sulu ortamlarda bazı ağır metallerin uzaklaştırmasında uçucu külün adsorbent olarak kullanılmıştır. Şeker endüstrisinde deşarj edilen atık suyun arıtılması ve uçucu kül ile tekstil atık sularından renk ve toksik oluşturan maddelerin uzaklaştırılması, uçucu kül kullanarak sulu ortamdan klorlu fenol bileşiklerinin etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı, volkanik küllerin kullanılmasıyla kağıt atık sularından lignin [78] ve renk oluşturan maddelerin giderilebileceği gibi literatür çalışmalarında rastlanılmıştır [79].

Tüketim hızının giderek arttığı dünyada, özellikle tarımsal kökenli atıkların, su arıtımında adsorbent olarak kullanılmasıyla yüksek arıtma verimleri sağlandığı ve tarımsal kökenli atıkların yanı sıra kül ve arıtma çamuru gibi atıkların da organik ve inorganik bir takım kirleticilerin su ortamından arıtılmasında önemli rol oynadıklarını literatür araştırmasında gösterilmiştir. Atıktan atık arıtımında adsorpsiyon proseslerinin yaygınlaştırılması ile atık su arıtımında elde edilebilecek yüksek verimlerin yanı sıra bu proseslerde adsorbent olarak kullanılan atıkların bertarafı da sağlanmış olacaktır [80].

Literatür araştırmasında, uçucu külün adsorbent olarak kullanılmasına yönelik çok sayıda çalışmaya rastlandığı için meşe külü gibi evsel atıklarında doğaya faydalı bir kullanım alanı doğacağı düşünülmüştür ve çalışmalar farklı bir adsorbent üretimine yol göstermiştir.

## **2.6.5 PET (Polietilen Tereftalat) şişe atığı**

### **2.6.5.1 PET (Polietilen Tereftalat) şişe atığının özellikleri ve kullanım alanları**

Plastik, petrokimya sanayinde, petrol esaslı ürün veya ürünler ile doğalgazı hammadde olarak kullanıp, bunların kimyasal dönüşümleri ile elde edilen önemli madde gruplarından birisidir. Plastikler en çok paketlenme ve inşaat endüstrilerinde kullanılmaktadır. Plastik atıklar içinde en çok yer tutanlar Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polietilen Tereftalat (PET), Polivinil Klorür (PVC) ve Polistrendir [81]. PET, termoplastik polyester reçinesi özellikteki bir ambalaj malzemesidir. Polyester kelimesi Yunanca pek çok anlamına gelen “Poly” ve asitlerin alkollere etkisiyle elde edilen bir bileşik olan “ester” kelimelerinden türemiştir. PET Polyester; alkol, etilen glikol (EG), asit ve tereftalik asit (TPA)’ten oluşmuştur ve kimyasal ismi Polietilen Tereftalat (PET)’tir. PET’i oluşturan hammaddeler ham petrolden elde edilir. Rafine işlemlerinden sonra, ham petrol çeşitli petrol ürünlerine dönüştürülür ve sonuçta iki tane PET hammaddesi elde edilir. Bu hammaddeler arıtıldıktan sonra, bir katalizör yardımıyla kanal şeklindeki bir fırında 300 °C’ye kadar ısıtılır. Kimyasal reaksiyon sırasında oluşan çok sayıdaki tekil moleküller (monomerler) birbirleriyle ester bağlarıyla birleşerek polimerleri oluştururlar. Reaksiyonlar ilerledikçe karışım oldukça koyu bir kıvama gelmeye başlar ve sonunda uygun bir kıvama ulaşır. PET’in içecek şişesi olarak kullanılacağı durumlarda, içlerinde bulunan bazı yabancı maddelerin damıtılması ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, bu katı tanecikler erime noktasının altındaki değerlere kadar ısıtılır [82]. Çalışmada yer alan polietilen tereftalat (PET) şişe ise elyaf, kalıplanmış parçalar ve filmler gibi farklı ürünler formunda kullanılabilen yarı kristal termoplastik polimerlerdir.

PET israfını ortadan kaldırmak için en popüler yaklaşım yakma yöntemi ve likit ürünler ve karbon bakımından zenginleştirilmiş malzemeler üretmek için kimyasal geri dönüşüm veya hammadde geri dönüşümüdür. PET geri kazanımı, polimerin en başarılı ve en yaygın örneklerinden biridir. PET şişeler daha çok, içme ve maden suyu ve alkolsüz içeceklerin paketlenmesinde kullanılır ve diğer belediye katı atıklarına kıyasla en az kirlenme seviyesiyle kullanımdan hemen sonra atılır [83]. PET geri kazanımı yapılarak kullanım alanlarıda; plastik endüstrisinde yapılan çalışmalarda, inşaat malzemelerinde kompozit üretiminde yapılan çalışmalarda, tekstil alanında yapılan çalışmalar da geri kazandırılmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda atık suların insan sağlığını tehdit eden zararlı kimyasalları uzaklaştırmada bir diğer kullanım alanı olarak karşımıza çıkmaktadır [84]. Genel olarak, sentezlenmiş PET 360 ve 485 °C’ye kadar termal olarak kararlıdır. Yüksek sıcaklıkta (> 500 °C) ayrıştırılır ve PET polimeri esasen organik maddeden oluştuğu için kül içeriği oldukça düşüktür.

PET'in aromatik (benzen bakımından zengin) özelliği, yoğuşmayı çok daha kolaylaştırır, bu da alifatik polimerden ziyade eşzamanlı olarak zincir kırılması ve yoğuşma oluşumuna neden olur. Yanmış PŞA ortalama gözenek çapı ve toplam gözenek hacmi değerleri ile atık sudan çıkarılması için uygun özelliklere sahip olduğu belirtilmektedir.

#### **2.6.5.2 PET (Polietilen Tereftalat) şişe atığının adsorbent olarak kullanılması**

Polietilen tereftalat (PET) en yaygın, bol endüstriyel ve belediye atıklarından birisidir. Plastik kalıntı üretiminde en hızlı genişleme oranı olmasına rağmen, çevre açısından ciddi bir soruna yol açtı. PET uygun olmayan mekanik özellikler, ısıl kararlılık ve elektrik iletkenliği düşük bir malzemedir. Bu nedenle, bu atığın atılması, özellikle atık ve çevre yönetimi için gelişmekte olan ülkelerde, tüm dünyada büyük bir zorluk teşkil etmektedir. Çevreye zararını en aza indirmek için geri dönüşüm metoduna diğer bir alternatif, atık PET şişelerin, kimyasal yapısında yüksek oranda karbon ve ihmal edilecek kadar mineral kirliliği olduğu için karbon bazlı malzemelerin veya aktif karbon gibi malzemelerin sentezlerinde ümit verici adsorbent olarak kullanılmıştır. Literatüre bakıldığında; PET atıklarının termal ayrışması yoluyla grafenin hazırlanarak yüksek bir yüzey alanına ve mikro gözenek hacimlerine sahip olduğunu ve sulu çözeltilerden boya uzaklaştırılması için umut verici bir adsorban olduğu ortaya çıkmıştır [85]. Çok duvarlı karbon nanotüpler( MWCNT-ZnO QD) hibritlerinin geri dönüştürülmüş PET (rPET) matrisinin farklı özellikleri üzerindeki etkisini incelemeye karar verildi. Elde edilen rPET / MWCNT-ZnO QD NC'lerinin; , ısıl kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve su arıtımı incelenerek atık pet ile yüksek metal iletkenliği ve ağır metal adsorpsiyon potansiyeli olan değerli bir kompozit elde edilmiştir [86].

PET atıklarından elde edilen aktif karbon (PETAC) kullanılarak manyetik adsorban geliştirilmiş ve farmasötik bir bileşik olan sefaleksin (CEX) oluşturulan manyetik kompozitle sudaki adsorpsiyon prosesi ile giderilmesi araştırılmıştır [87]. Başka bir araştırmada, Cr (VI) 'nın ekonomik ve verimli bir adsorptif membran tarafından PET şişe atığının nano elyaf şeklinde elektrospinlenmesiyle hazırlanmasıyla uzaklaştırılması incelenmiştir [88]. Ağır metal iyonlarının sudan hızlı bir şekilde çıkarılması için atık PET lifleriyle birlikte yeni bir şelaflama elyafı WJN-1 hazırlanarak; WJN-1'in  $Cu^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$ 'yi sudan hızlı ve verimli bir şekilde uzaklaştırılması araştırılmıştır [89]. Literatür araştırılmasına bakılarak PŞAmaddesinin diğer bir adsorbent malzemesi olarak kullanılabilirliği sonucuna ulaşılmıştır.

## 2.7 Mikrodalga Enerjisi

Elektromanyetik yelpaze içinde değişik isimlerle incelenen ışınlar temelde dalgalar halinde yayılan ışınlardır. Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumun dalga boyu 1 mm'den 1 m'ye kadar olan ve frekansı 300 MHz den 300 GHz'e kadar olan bölümüne denk gelen iyonize olmamış dalgalarıdır. Kızıl ötesi ısınlr ile radyo dalgaları arasında yer almaktadır [90]. Mikrodalga teknolojisinin gelişimi II. Dünya Savaşı sırasında radar cihazlarının sabit frekansta mikrodalga üretmesi için yapılan çalışmalar ile başlamıştır. Percy LeBaron Spencer radar dalgaları ile deney yaparken cebindeki çikolatanın erimesi ile mikrodalga enerjisinin yiyecekleri ısıtabildiğini keşfetti. Ardından mikrodalgaların besinlerin pişirilmesi amacıyla kullanılması fikrini ortaya attı ve yaklaşık 2 metre yükseklikte ve 350 kg ağırlıktaki ilk mikrodalga fırını tasarladı. Günümüzdekilerle karşılaştırıldığında “dev” büyüklükte olan bu fırın, hantal oluşunun yanı sıra fiyatının yüksek olması nedeniyle de piyasada ilgi görmedi. Bugün evlerimizde giderek yaygın bir şekilde kullanılmakta olan mikrodalga fırınlar 1954 yılında piyasaya sürüldü. Bir yandan bu fırınlar geliştirilirken, 1980'lerde de laboratuvarlarda kullanılmak için tasarlanmış endüstriyel mikrodalga fırınlar üretilmeye başlandı. Mikrodalga ışınma, tüm elektromanyetik ışımalarda olduğu gibi, manyetik ve elektrik alan olmak üzere iki bileşenden oluşur. Elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları ile kızıl ötesi ışınlar arasındaki bölümünde yer alan mikrodalgalar ışık hızında hareket eder. Frekansları 0.3 ile 300 GHz arasında, dalga boyları ise 1 mm ile 1 m arasındadır. X-ışınlarından, UV ışınlarından ve kızıl ötesi ışınlardan daha düşük frekanslardaki bu enerjiden sadece dönme hareketi yapacak şekilde etkilenen moleküllerin yapısındaki kimyasal bağlar kırılmaz. Ev tipi mikrodalga fırınlar su moleküllerinin çok iyi bir soğurucu olduğu 2.45 GHz'lik frekansta çalışır. Bu frekansta çalışan bir fırının içine koyulan ve mikrodalgayı soğuran bir maddenin molekülleri, saniyede 2.5-3 milyar kez titreşerek kinetik enerji kazanır, böylece madde ısınır ve pişer.

Genel olarak mikrodalga sistemleri mikrodalga kaynağı (jeneratör), mikrodalgayı jeneratörden uygulama bölgesine (aplikatöre) dağıtan iletim hattı ve enerjiyi ısıtılacak malzemeye etkin şekilde aktaran aplikatörden meydana gelir. Magnetronlar laboratuvarlarda, endüstride ve evsel mikrodalga fırınlarda en sık kullanılan jeneratörlerdir; 60 Hz'lik elektrik enerjisini mikrodalgalara dönüştürürler. Magnetronun ürettiği yüksek enerji, küçük bir anten yardımıyla dağıtıcılara aktarılır ve dağıtıcılar bu dalgaları fırın boşluğuna taşır. Taşınan mikrodalgaların fırının içinde homojen olarak dağılmasını sağlamak amacıyla ya bir döner tabla ya da dağıtıcıdan sonra yerleştirilen bir pervane kullanılır. Isınan maddenin yaydığı enerji ile ısınan havanın fırının içinde birikmesini önlemek amacıyla da bir havalandırma sistemi bulunur [91].

### 2.7.1 Mikrodalga enerjisinin kullanım alanları

Mikrodalga ışıının enerjisi günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan bir kısmı şöyledir.

- Gıda endüstrisinde; pişirme, kurutma, haşlama-pastörizasyon, sterilizasyon, buz çözme gibi işlemlerinde.
- Metalürji endüstrisinde; kavurma, ergitme, asit ile mineralin ekstraksiyonu, oksit minerallerin karbotermik indirgenmesi, minerallerin öğütülmesi, minerallerin safsızlıklarından ayrılması ve hidrat suyu içeren bileşiklerin susuzlaştırılması işlemlerinde,
- Çevre mühendisliğinde; kirletilmiş katıların temizlenmesi, hastane, nükleer ve fabrika atıklarının işlenmesi, minerallerin işlenmesi ve aktif karbonun rejenerasyonu gibi işlemlerde,
- Seramik endüstrisinde; indirgen kraking, termal gerilim, kirliliklerin giderilmesi, sinterleşme ve kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- Kâğıt sanayinde; kurutma amaçlı,
- Tekstil endüstrisinde; kurutma, ağartma ve boyama amaçlı,
- Maden mühendisliğinde; cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde,
- Çimento sanayinde ise; çimentonun iyileştirilmesinde, beton ve kayaların kırılmasında kullanılmaktadır [90, 91, 92].
- Kimya alanında kullanım alanları; tuzlar, sair kimyasal bileşimler, kuru biyolojik malzemeler, boyalar, seramik ve porselen, mermer, polimermer, deri, elyaf, boyanmış çile, boyanmış kumaş, selüloz mamuller ve sairleri, kimyasal reaksiyonların hızlandırılması, tekstilde boyanmış çilelerin kurutulması, yağlı ısıtma sistemleri, selülozik atıkların işlenmesi, kağıt ve karton üretiminde kurutma işlemleri, seramik ve porselen kurutma ve sinterleme işlemleri, ahşapta oluşan mantarların yok edilmesi, plastik ve kauçuk kurutulması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [93].

Ayrıca birçok endüstride proses kademelerinde atık malzeme oluşmaktadır. Atık malzemenin içerdiği bileşenlerin ortaya koyduğu tehlikeyi azaltmak amacıyla, üretilen atığı minimuma indirmek ve zehirli atıkların emniyetli şekilde tutulması, taşınması, depolanması, imhası, giderilmesi ve bertaraf edilmesi işlemleri için teknolojiler araştırılmaktadır [91].

### 2.7.2 Mikrodalga enerjisinin adsorpsiyondaki yeri ve adsorbentlere etkisi

Geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla mikrodalga ile ısıtma, hızlı hacimsel ısıtma, yüksek tepkime hızı, seçicilik, kısa tepkime süresi ve yüksek verim gibi özellikler sağladığından maddelerin sentezinde mikrodalga uygulanması son yıllarda hızla gelişen araştırma alanlarından olmuştur. Mikrodalga enerjisinin kullanılması maddelerin çok kısa sürede ve yüksek verimlilik ile hızlıca hazırlanmalarına yol açabilir. Günümüzde kimyanın çoğu alanında analitik kimya ve sıvı faz sentezinden katı hal tepkimelerine kadar mikrodalga sık-sık kullanılmaktadır [94].

İncelenmesi gereken bir başka bakış açısı ise farklı adsorban tipleriyle mikrodalga etkileşimi üzerine olmuştur. Mikrodalgalar altında çeşitli adsorbanları ısıtmanın çok farklı bir yeteneği olduğu düşünülerek makroskopik seviyede ortak adsorpsiyon işlemlerini geliştirmek için bu özelliklerden yararlanılabilir. Mikrodalga etkisi, mikrodalga ve klasik termal ısıtma altında elde edilen adsorpsiyon seçiciliği ile karşılaştırılarak mikroskopik düzeyde araştırılmaktadır. Mikrodalga ışıması, enerji dönüşümü ve ısı transferi olayları ile birleşmiş elektromanyetik dalga yayılımının modellenmesi ile incelenmiştir. Makroskopik düzeyde yapılan bir araştırmada, adsorban üretim işlemlerinde yüksek verimlilik ve enerji tasarrufu konuları üzerinde durularak umut verici bir yöntem kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde mikrodalga radyasyonunun avantajlı kullanımını öngörmeye iyi bir araç olduğu çalışma ile desteklenmiştir [95].

Atık sulardan zararlı kimyasalların giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi ekonomik, başarılı ve etkili bir yöntem olduğu bilinmektedir. Bunun yanında kullanılacak adsorbentin ucuz ve kolay bulunabilir olması oldukça önemlidir. Bilinen en yaygın adsorbent olan aktif karbon ve alternatif olarak geliştirilen adsorbentlerin üretim maliyetlerinin azaltılması amacıyla tarımsal yan ürünler ve atıklar hammadde olarak kullanılabilen ve üretimleri geleneksel fırınlarda değil de mikrodalga fırınlar kullanılarak yapılabilmektedir. Mikrodalga yöntemi kısa aktivasyon zamanı ve daha az kimyasal madde kullanımı sağlayarak enerji tasarrufu sağlamaktadır [96]. Literatürdeki daha birçok çalışmada mikrodalga enerjisinin adsorpsiyondaki önemi vurgulanmıştır. Örneğin; yüzey alanının iyileştirilmesi, gözenek dağılımı, saflık ve Metilen Mavisi adsorpsiyon kapasitesinin (MB) geliştirilmesi amacıyla, pirinç kabuğundan silika nanoparçacıklarının hazırlanmasında mikrodalga teknolojisini kullanılmıştır. Bunun nedeni, geleneksel dış ısıtma yöntemlerine kıyasla mikrodalga ile ısıtmanın kısa sürede homojen bir ısıtma sağlayabilen, ısı iletim işlemi olmadan hızlı hacimsel ısıtma olmasıdır [97].



Formaldehitin giderilmesi için kullanılan aktif karbon (AC) için formaldehit gazının artırılması için etkili, uygun ucuz ve kolay bir yol adsorpsiyondur. Mikrodalga ısı işleminden geçirilerek, bazikliği arttırmak için asidik gruplar ayrıştırılmıştır ve adsorpsiyon özelliklerini iyileştirmenin temel nedenleri olan yüzey oksijen içeriği azaltılmıştır [98].

Atık su içindeki  $Pb^{2+}$  için etkili bir adsorbent olan lignin mikrodalga-destekli karboksimetil lignin çapraz bağlanarak sentezlenerek  $Pb^{2+}$  giderilmeye çalışılmıştır ve doymuş adsorpsiyon kapasitesi 302.3 mg/g elde edilerek bir kez daha mikrodalga ışıması geleneksel ısıtmaya göre daha fazla verimlilik kabiliyeti göstermiştir ve mikrodalga yardımcı karboksimetil ligninin karboksil içeriği 3.61 mmol/g 'ye yükseltilmiştir [99].

Kongo kırmızısı (CR) boyasının, geleneksel hidrotermal (HT) ve mikrodalga-destekli hidrotermal (MW) usulleri kullanılarak sentezlenen ZnAl katmanlı çift hidroksitlere (LDH'ler) nano - emici maddelerle adsorpsiyonu incelenmiştir [100]. Sudaki diklofenak sodyum (DCF) gibi farmasötikler için selülozu yüksek değerli adsorbanlara değerlemek için umut verici bir sürdürülebilir strateji gösterilmiştir. DCF adsorban olarak karbon nanotüpleri (CN), tek kapta mikrodalga yardımcı bir hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile selülozdan üretilmiştir ve geleneksel otoklav tekniğiyle karşılaştırıldığında, mikrodalga destekli kömürleşme yaklaşımının, yüksek verimlilik ve düşük enerji tüketimi ile daha çevreci ve ekonomik bir alternatif malzeme üretilmiştir [101].

Adsorpsiyon kapasitesini arttırmak ve adsorpsiyon verimini arttırmak için mikrodalga ısıtma kullanılmaktadır. Adsorbentlere mikrodalga işlemi yapılması gözenek yapısını iyileştirebilir, spesifik yüzey alanını artırabilir, fonksiyonel gruplarının sayısını artırarak adsorpsiyon performansını büyük ölçüde iyileştirebilme özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Adsorbentlerde yüksek sıcaklık modifikasyonu fonksiyonel grupların yüzeyini artırabilir. Yani polar olmayan, zayıf polarite malzeme daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olabilir. Mikrodalga modifikasyonu için değişiklik tamamen fiziksel bir değişikliktir ve malzeme ısıtılarak gözenek büyüklüğünü ve gözenek hacmini büyütebilir ve adsorpsiyon kapasitesini artırabilir. Kimyasal işlev grupları ise asidik fonksiyonel grupların ve alkalın fonksiyonel grupların mikrodalga ısı ile geliştirilmesi ile sağlanmıştır. Yapılan araştırmalardan yola çıkılarak çalışmalarda kullanılan adsorbentler için yüzey alanı aktivitesini ve giderim verimi arttırmak için geleneksel ısıtma yöntemlerine göre mikrodalga enerjisinin oldukça iyi bir alternatif olduğu sonucuna ulaşılarak tez aşamasında kullanılan adsorbentlere mikrodalga desteği uygulanmıştır.

## 2.8 Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Deneysel tasarım yöntemleri dört grupta incelenebilir. Bunlar, karşılaştırmalı tasarım, eleme tasarımı, cevap yüzeyi tasarımı ve regresyon modelidir. Deneysel tasarım yönteminin hangisinin seçileceğini deneyin amaçları ve faktör sayısı belirler ve cevap yüzey yöntemi, problemlerin modellenmesinde ve analizlenmesinde kullanılan avantajlı matematiksel ve istatistiksel bir deneysel tasarım tekniğidir. Bu yöntemde cevap fonksiyonu çeşitli değişkenlerden etkilenmektedir [102]. Cevap yüzey yöntemi, işlem değişkenlerinin deneysel etkileşimini incelemek amacıyla, prosesin cevabı ve kendisinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki bağlantıyı saptamak amacıyla uygulanan ampirik modelleme metodlarını ve sistem değişkenlerinin sistemin cevabında istenilen etkiyi gösterdiği seviyelerin belirlenmesi amacıyla tercih edilen bir tekniktir. Cevap yüzey yöntemi genel olarak 3 basamakta (eleme denemeleri, alan incelemesi ve işlemin ya da ürünün optimizasyonu) ele alınmaktadır. Gerçek cevap fonksiyonu en yüksek nokta civarında önemli bir eğrilik oluşturmaktadır. Bu eğriliğin tahmin edilmesinde lineer olmayan modellerin, çoğunlukla ikinci dereceden polinomial modeller, üstel modeller veya eksponensiyel modeller tercih edilir. Uygun bir model temini sağlandıktan sonra, bu model en yüksek noktanın incelenmesinde kullanılacaktır [103].

### 2.8.1 Cevap Yüzey Yönteminin (CYY) oluşturulması

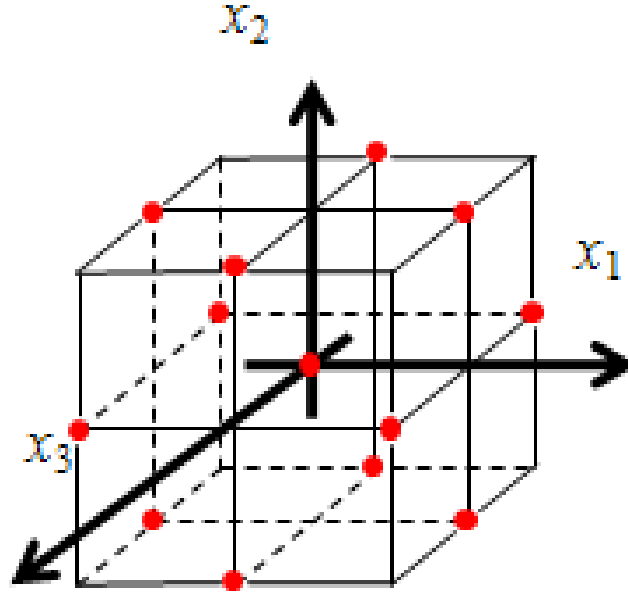
CYY hem endüstriyel hem de bilimsel çalışmalarda araştırmacılar tarafından sıkça kullanılan bir yöntemdir. Matematiksel ve istatistiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritmaya sahip olduğu için endüstriyel alanda birçok kullanım alanı olmakla beraber, literatür çalışmalarında optimum deney şartlarını belirlemede kullanılmaktadır. CYY 'nin uygulanmasındaki ilk basamak cevap (bağımlı değişken) ile sistem parametreleri arasında bir model tasarlamaktır. Tasarlanan yaklaşım modeli, sistemde bağımsız değişkenlerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlardan üretilerek sonuçlar elde edilir ve bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir model oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemede kullanılan istatistiksel yöntemlerdir ve oluşturulan model, proses değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadeyi vermektedir. Seçilen bağımsız değişkenlerin aralığına bağlı olarak, geliştirilen model düşük ya da yüksek dereceli bir polinom şeklinde oluşabilir. Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal değişiyorsa, model 1. dereceden bir polinom olur. [102, 104]. Boyutsuz koordinat sisteminde en yüksek kodlu seviye (+1), en düşük kodlu seviye (-1) ve merkez nokta ise 0 ile gösterilir.

Eğer istenen cevap, sistemde değiştirilen bağımsız değişkenlere göre bir eğrilik içeriyorsa bu durumda cevap fonksiyonunu uyumun iyiliği için daha yüksek derecede ile anlatmak gerekir. Aynı zamanda bağımsız parametrelerin içsel etkileşimleri de istenen cevap üzerinde etkili olabilir. Quadratik model olarak ifade edilen bu matematiksel modeli tanımlarken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekir. CYY sayesinde endüstriyel bir işletmenin çalışma parametreleri optimize edilebilir ve böylelikle geleneksel yöntemlerle harcanan kimyasal madde, iş gücü, zaman ve enerji gibi önemli parametrelerden kazanç sağlanarak endüstriyel işletmelerde, inşaat sektöründe, mimari tasarımlarda kısacası model ve tasarımın kullanıldığı çoğu proste uygulanabilir [105].

### **2.8.2 Box-Behnken Modeli (Response Surface Methodology (RSM))**

Box-Behnken dizaynı bütün noktaların yarıçapı  $\sqrt{2}$  olan bir küre üzerinde olduğu küresel bir dizayndır olmakla birlikte kübik bölgesi ile her bir değişkenin alt ve üst sınırları ile elde edilir. Küpün içindeki noktalar, prosesin fiziksel kısıtlamalarından dolayı uygulanması imkânsız veya çok yüksek maliyetli olan faktör-seviye kombinasyonlarını ifade ettiği için avantajlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Optimizasyon, prosesin belirlenen yanıtlar doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bağımsız değişkenlerin yanıtta olan etkileri arasındaki bir etkileşimdir. Bu dizayn oluşturulurken bağımsız değişkenlerin belirlenen bir noktası merkez değer seçilerek bu nokta dizaynda 0 noktasını gösterir. Bu değerden eşit uzaklıkta (+5 ve -5 veya +10 ve -10 aralığı) bulunan noktalar ise +1 ve -1 değerleri ile belirtilir. Sistemin döndürülebilir olması için merkez deneyleri adı verilen üç veya beş tane deney merkez noktasında olması gereklidir. Box-Behnken dizayn sınırları Şekil 2.4 'de görülmektedir [45]. Bu dizayn cevap yüzey yöntemiyle birlikte kullanıldığında, cevap yüzey yönteminin ilk aşamasında belirlenen üç parametrenin optimum bölgesini üreten değerlerinin merkez nokta olarak seçilmesi ve deneyi yapan kişinin öngörüsüne bağlı olarak aralığı belirlemesidir. Sonuçta cevap yüzey yönteminde kullanılabilecek üç değişkenli ve üç merkez deneyli bir sistemi ortaya çıkacaktır [45,102].



Şekil 2.4 Box-Behnken dizayn sınırları.

### 2.8.3 Model parametrelerinin tahmin edilmesi

Çok yaygın olarak kullanılan lineer regrasyon analizi, bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak incelemektedir. Lineer olan herhangi bir model oluşturduğu cevap yüzeyin şekli ne olursa olsun lineer regrasyon modelini verir ve çoklu regrasyon modelinde en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilmesinde ikinci dereceden polinimiyal denklem ortaya çıkar.

Kurulan sistemin cevabı, bağımsız değişkenin lineer bir fonksiyonu olarak açıklanabiliyorsa, birinci dereceden bir polinimiyal denklem model olarak kullanılabilir, ancak sistemin cevap yüzeyinde bir eğrilik var ise, birinci dereceden denklem yetersiz kalacaktır ve hata oranı yüksek kalacaktır bu sebeple cevap yüzeyindeki eğriliği belirlemede ikinci dereceden polinimiyal denklemler kullanılmalıdır [104, 105]. Sistemin verdiği eşitlikler 2.18 ve 2.19 ile yeniden yazılmaktadır.

Birinci dereceden polinimiyal denklemler;

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + E \quad [2.18]$$

İkinci dereceden polinimiyal denklemler;

$$Y = \beta_0 + \sum (\beta_i X_i) + \sum (\beta_{ii} X_{ii}^2) + \sum (\beta_{ij} X_i X_j) + E_i \quad (i=1,2,3,\dots,n) \quad [2.19]$$

Bu denklemlerde,  $n$  gözlem sayısını,  $i$  ve  $j$  lineer ve ikinci dereceden bağımlı ve bağımsız katsayıları,  $\beta_0$  sabit katsayıyı,  $\beta_i$  lineer katsayıyı,  $\beta_{ii}$  etkileşimli katsayıyı,  $\beta_{ij}$  ikinci dereceden katsayıyı ve  $E$  deneysel hatayı göstermektedir [105].

#### 2.8.4 Model uygunluğunun test edilmesi ve optimizasyonu

Regrasyon analizi tahmin edildikten sonra ortaya çıkan denklemin değişkenler arası ilişkiyi ne derece doğru açıkladığının ve denklemini kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağını bir takım elde edilen verilere bakılarak araştırılması gerekir. Matematiksel formunun uygun olduğunu anlamak amacıyla cevap yüzey yöntemlerinde birçok istatistiksel ve tanısal çalışma bulunmaktadır. Varyans analizi (ANOVA), sıralı F-testi, model uygunsuzluğu testi (Lack of fit) testi ve diğer uygunluk ölçümleridir. Bunlardan varyans analizi modelin uygunluğunu kontrol etmektedir. Yapılacak tüm istatistiksel hesaplamalar için öncelikle regrasyon katsayısı ( $R^2$ ), düzeltilmiş regrasyon katsayısı  $R^2_{adj}$  ve tahmin edilmiş çoklu belirleme katsayısı  $R^2_{Pred}$  belirlenmektedir. Ayrıca SS kareler toplamını, DF serbestlik derecesini, PRESS tahmin edilmiş kalıntı hata kareler toplamını ifade etmektedir ve ANOVA ile elde edilen verilerin ne oranda güvenilir olduğu hakkında bilgi edinilir. ANOVA'da anlamlılık düzeyinin 0.05 ve 0.01 aralığında olması tercih edilir yani hata yapma olasılığı %1-5 aralığında olması istenir. [105]. Cevap yüzey yönteminde elde edilen model; tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki fark (kalıntı) sadece deneysel hatayı değil modelin matematiksel uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Lack of fit yani model uygunsuzluğu olarak bilinen bu hatanın istatistiksel olarak model için önemsiz ancak regrasyon modeli için önemli olduğu bilinmektedir [103, 104, 105].

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (cevaplar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (cevaba) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanmasıdır ve genel olarak hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmektedir. Optimizasyon işlemini gerçekleştirmek için; problemlerin çözümü durağan noktaların hesaplanması ile yapılan tek yanıtlı optimizasyondur. Lineer olmayan programlama yaklaşımı, yanıtların izohips eğrileri çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) ile istenilen hedefe ulaşma (desirability) fonksiyonu yaklaşımı ile yapılabilen çoklu yanıt optimizasyonları yaklaşımlarında bulunulmuştur.

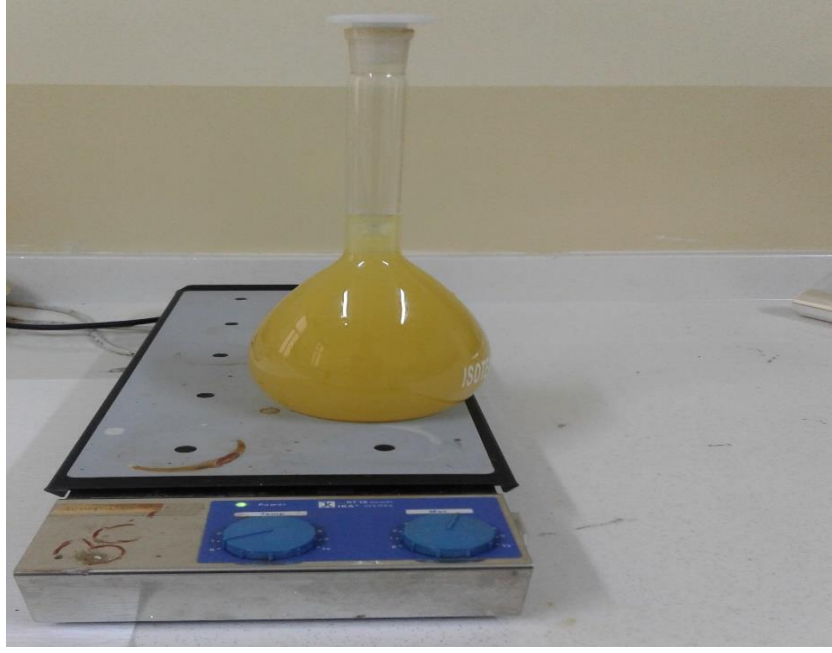
Cevapların optimizasyonunda kullanılan izohips eğrilerinin üst üste konularak çözümünde; her bir izohips eğrisi, bir bağımsız değişken merkezdeyken, diğer iki değişkenin sonsuz sayıdaki kombinasyonları esasına dayanmaktadır. Bu tip eğrilerde cevap yüzeyinin daireselliği, değişkenler arasındaki etkileşimin ihmal edilebilir olduğunu, elips ya da eyer oluşu, iç etkileşimin önemli olduğunu gösterir ayrıca en küçük elips veya dairesel şekil ile sınırlanmış yüzey öngörülen en yüksek veya en düşük cevabı belirtir [105, 106].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli karıştırılmalı sistemde çözelti hacmi 100 ml' lik sahip tepkime kaplarında yürütülmüştür. Erlenlerde sabit sıcaklık, pH ve karıştırma hızında çalışılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin buharlaşmayı önlemek amacıyla ağzları kapatılmıştır. Adsorbentin eklenmesiyle adsorpsiyon deneyleri başlatılmıştır ve daha sonra belirli zaman aralıklarda uygun parametreler ile deney ortamından santrifüj tüplerine alınan örnekler santrifüjlendikten sonra sıvı kısım tetrasiklin derişiminin tayininde kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 100 ml çalışma hacmine sahip steril erlenlerde sabit sıcaklık ve 180 rpm karıştırma hızındaki çalkalayıcıda kesikli olarak yürütülmüştür. Tetrasiklin adsorpsiyonu çalışmalarında; stok TC çözeltisi konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. Tetrasiklin antibiyotiğinden gerekli miktarlar alınarak (1g) ve 1000 mg/L konsantrasyonunda 1 L hacminde stok tetrasiklin çözeltisi hazırlanmıştır. TC stok çözeltisi herhangi bir bozunmaya karşı sık aralıklarla hazırlanmış ve karanlık bir ortamda saklanmıştır. Farklı TC derişimleri stok antibiyotik çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak elde edilmiştir. Şekil 3.1 de hazırlanmış çözelti görülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerini belirlemek için başlangıç deneyleri yapılmıştır. Çözeltilerin pH'larını ayarlamak için ise 0.1 M'lık NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Tetrasiklin sulu çözeltiden uzaklaştırırken YK+nZVI, MK+nZVI ve PŞA+nZVI sentez kompozitleri hazırlanarak 20 °C'de 180 rpm karıştırma hızında ve başlangıç TC konsantrasyonu 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300 mg/L olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. YK+nZVI, MK+nZVI ve PŞA+nZVI sentez kompozitlerinin giderim verimini arttırmak için mikrodalga enerjisi uygulanmıştır.

En fazla giderim verimine sahip adsorbent olan mikrodalga destekli YK+nZVI kompoziti ile belirli zaman aralıklarında (5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 dak) ve farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 °C) alınan 5 ml' lik örnekler 4000 rpm' 10 dak santrifüjlendikten sonra  $\lambda_{max}$  357 nm'de absorbans değerinde okuma yapılarak UV cihazında analiz edilmiştir [107].



**Şekil 3.1** Stok TC çözeltisi.

### **3.2 Kesikli Deneylerin Yürütülmesinde Kullanılan Cihazlar**

Deneylerde, Consort C931 marka pH kullanılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Tüm deneysel çalışma boyunca santrifüjleme işlemlerinde Hettich (EBA 21) marka santrifüj kullanılmıştır. Kesikli sistem çalışmaları IKA-WERKE marka manyetik çalkalayıcıda, BOSCH markalı mikrodalga fırını ve SHIMADZU markalı hassas terazi ile sürdürülmüştür.

### **3.3 Adsorbent Seçimi**

Adsorbent olarak MK, YK ve PŞA ile nZVI katkılı malzemeler 2 dakika boyunca mikrodalga dalga enerjisine tabii tutulup hazırlanarak deneylerin yürütülmesi planlanmıştır.

### **3.4 Atık Madde (YK, MK, PŞA ) ile nZVI Katkılı Kompozitlerin Sentezleri**

Yumurta kabuğu için kaynatılmış yumurta kabuğu saf su ile yıkandıktan sonra partikül boyutunu arttırmak için mikserde öğütülmüştür ve YK adsorbent olarak kullanıma hazır hale gelmiştir. PET şişe atığı için; küçük parçalara doğranarak kapalı paslanmaz çelik reaktör bir küllü fırının merkezine yerleştirilmiştir. 180 °C'de 1 saat tutulmuştur ve 1 gün boyunca soğumaya bırakılmıştır.



Elde edilen koyu renkli ürünler ezilerek yanmış PŞA elde edilmiştir [85]. Evsel bir atık olan meşe külü yanmış bir şömineden temin edilmiş ve MK adsorbent olarak kullanıma alınmıştır. Atık madde katkılı-nZVI kompozitleri sentezlenirken; iki çözelti hazırlanıp birleştirilmiştir. Birinci çözelti için 24 ml etanol alınarak 30 ml' ye distile su ile tamamlanmıştır. Üzerine 5.34 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  eklenmiş ve 1.5 g atık maddelerinden (YK/PŞA/MK) hazırlanmak istenen seçilerek konulmuştur. İkinci çözelti için 3.05 g  $NaBH_4$  tartılarak 100 ml distile su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 5 dakika karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra birinci çözelti karıştırılırken ikinci çözelti damla damla birinci çözeltiliye eklenmiş ve ekleme işlemi bittiğinde siyah renkli ve yoğun bir çözelti elde edilmiştir. Elde edilen bu çözelti 4000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen malzemeler etanol ile yıkanarak bu işlem 2-3 kez tekrar edilmiştir. Elde edilen YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI 50 °C'de 3 saat etüvde kurularak kapalı ortamda saklanmıştır. Aynı işlemler sadece nZVI için tekrar edilerek nZVI elde edilmiştir. Elde edilen bu üç tane adsorbent 2 dak mikrodalga ön işleminden geçirilerek en iyi TC giderimi sağlayan adsorbente karar verilmiştir. En yüksek verim yumurta kabuğu ile elde edilen mikrodalga destekli malzemede sağlanmıştır. Dolayısıyla 2 dak MW/YK+nZVI maddesi ile izoterm ve termodinamik çalışmaları yürütülmüştür.

### **3.5 Adsorbentler İçin Mikrodalga Ön İşlemi**

YK+nZVI, MK+nZVI, PŞA+nZVI adsorbentleri cam ve oval bir tabak içerisine eklenerek 600 W güç ile 2 dakika ısıtılması yoluyla 2 dak MW/ YK+nZVI, 2 dak MW/ MK+nZVI, 2 dak MW/PŞA+nZVI malzemeleri elde edilmiştir. Deneyde kullanılacak 10 g/L adsorbent; ön işlem olarak cam malzeme üzerine eklenerek 2 dak zaman ayarlaması 600 W'lık bir güç ayarlaması yapılarak mikrodalga ısıtmalı ön işlem uygulanmıştır. Belirlenen pH (5), 2 dak ön MW işlemi görmüş maddenin adsorbent miktarı (10 g/L), başlangıç TC konsantrasyonu (50 mg/L), temas süresi (120 dak) ve sıcaklık (20 °C) ile sabit tutularak adsorpsiyon prosesine etkisi incelenmiştir.

### **3.6 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi**

Adsorpsiyon prosesine pH'ın etkisini belirleyebilmek için 50 mg/L konsantrasyonda 100 mL hacmindeki TC çözeltilerinin başlangıç pH'ları 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0'a ayarlanmıştır. Adsorbent miktarı (10 g/L) eklenerek, 2 saat (120 dak) temas süresinde oda sıcaklığında (20 °C) manyetik karıştırıcıda deneyler yürütülmüştür.

### **3.7 Başlangıç Kirlenici Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi**

10-300 mg/L konsantrasyonunda ve 100 mL hacmindeki TC çözeltileri ile optimum pH'da 5 g/L adsorbent eklenerek, 2 saat (120 dak) temas süresinde oda sıcaklığında (20 °C) manyetik karıştırıcıda deneyler yürütölmüştür ve izoterm verileri elde edilmiştir.

### **3.8 Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi**

Belirlenen başlangıç pH ve belirlenen TC konsantrasyonuna sahip 100 ml TC çözeltilerinin içerisine farklı dozajlarda 1.0-2.5-5.0-7.5 ve 10.0 g/L adsorbentler ilave edilmiştir. 2 saat (120 dak) temas süresinde oda sıcaklığında (20 °C) manyetik karıştırıcıda deneyler yürütölmöşür adsorbent miktarının adsorpsiyon prosesine etkisi belirlenmiştir.

### **3.9 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi**

Belirlenen pH ve adsorbent miktarı (YK+nZVI) sabit tutularak, başlangıç TC konsantrasyonu ile farklı temas süreleri için 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 ve 240 dak çalışılarak temas süresinin adsorpsiyon prosesine etkisi incelenmiştir ve kinetik verileri elde edilmiştir.

### **3.10 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi**

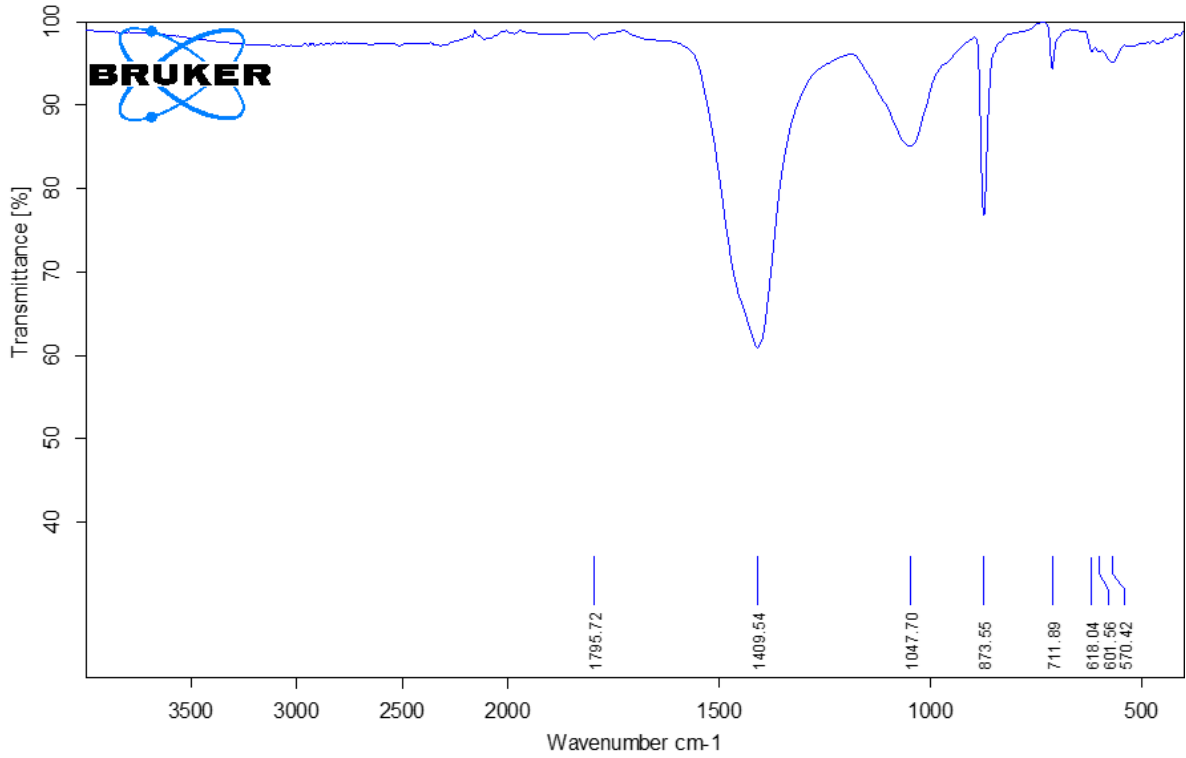
Belirlenen pH 5 ve YK-nZVI miktarı 10 g/L'de sabit tutularak, başlangıç TC konsantrasyonu 50 mg/L ve temas süresi 2 saat alınarak farklı sıcaklık değerleriyle (20-30-40 °C) çalışılmıştır ve sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisi ile termodinamik verilerine ulaşılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 MK İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

#### 4.1.1 MK'nın karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi

Meşe külü adsorbentinin kimyasal fonksiyonel grupların titreşimsel özelliklerini ve mineral yüzeyiyle tutunma koordinasyonunu açıklayabilmek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır [108].



Şekil 4.1 Meşe külünün adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.

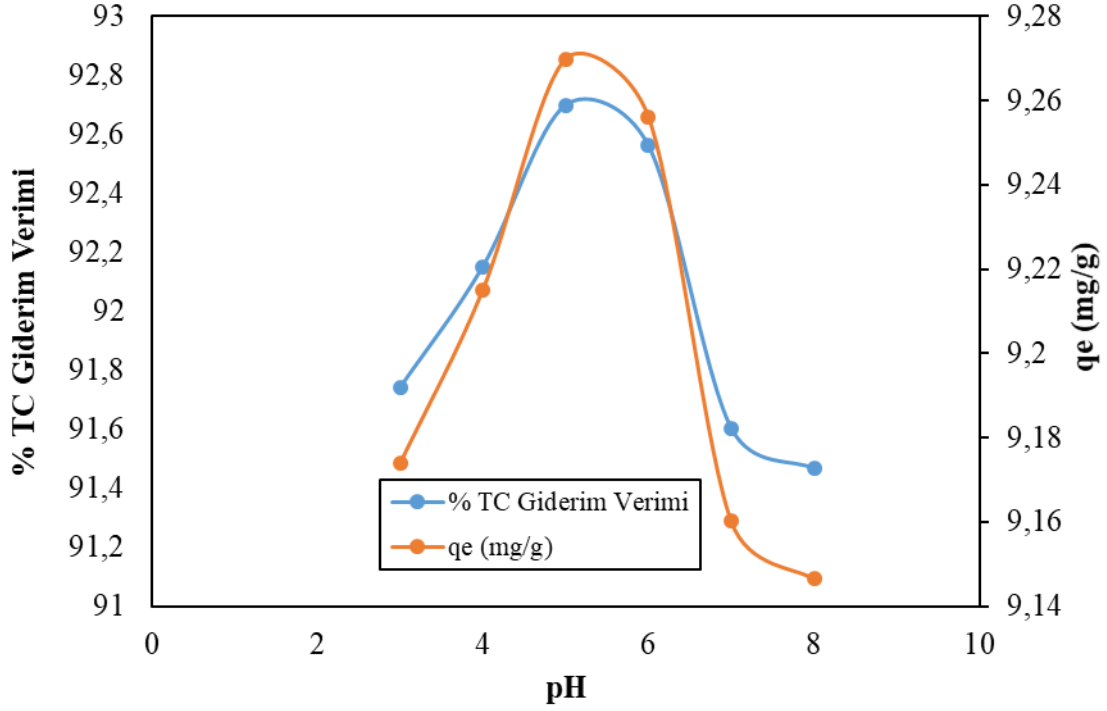
FTIR spektrumları 500  $\text{cm}^{-1}$  ve 3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında incelenmiştir. Şekil 4.1 TC adsorpsiyonu öncesi meşe külü için FTIR spektrumu verilmiştir. Örnekler için elde edilen spektrum değerlendirmesi yapılmıştır ve çeşitli sonuçlar ortaya çıkmıştır. Şekil 4.1 TC adsorpsiyonu öncesi FTIR spektrumu incelendiğinde 1795.72  $\text{cm}^{-1}$  aralığında adsorpsiyon öncesi civarında görülen C=O gerilme bandının bant pozisyonundaki değişimler ise bu fonksiyonel grup etrafında ki hidrojen bağlanması hakkında bilgi verir. Bunun yanı sıra, kontrole karşı olarak yapılan ölçümlerde ana protein bantlarının frekans değerlerindeki kaymalar ise proteinlerin yapılarında oluşabilecek değişimleri işaret eder. 1409.54  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler ise aromatik yapıdaki C = C bağlarını gösteriyor [108].

1047.70  $\text{cm}^{-1}$  piki yapıdaki eter yapısının ve  $\text{CH}_2$ ' nin asimetrik germe titreşimi olduğunu göstermektedir. 873.55 ve 570.42  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ve arındaki pikler ise 700  $\text{cm}^{-1}$  ve 840  $\text{cm}^{-1}$  deki iki band aromatik halkada tek süstitüent bulunduğunu belirler [108].

#### 4.1.2 MK'nın TC gideriminde pH'ın etkisi

Sulu çözeltilerde pH değeri adsorpsiyon süreçlerinde önemli rol oynar. TC'nin karakteristik yönünü, manyetik adsorbentin yüzey özelliklerini ve reaksiyon esnasında kimyasal özelliklerini etkiler [112, 113]. Deneysel çalışmaların pH değişim aralığına bakıldığında Şekil 4.2'deki pH 5'ten sonra değer artıka TC iyonlarının uzaklaştırılması azalmaktadır. Düşük pH'larda  $\text{H}^+$  iyonunun hareketliliği TC'e göre daha azdır ve TC'nin adsorpsiyonunu azaltır. Eğer çözelti pH'ı artarsa ortamda  $\text{H}^+$  iyonun daha az olur ve TC katı yüzeye adsorplanması daha kolay olacaktır. pH etkisi TC çözeltisinin pH'ı manyetik adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların fonksiyonu ile açıklanmaktadır ve her bir manyetik adsorbent için farklı sonuçlar vermektedir. Tetrasiklin molekülü pH değerine bağılı olarak 3 formda bulunabilir.  $\text{pH} < 3.3$  ise katyonik formda,  $3.3 < \text{pH} < 7.7$  ise dipolar (zwitter) iyon formunda ve  $\text{pH} > 7.7$  ise negatif yüklü olarak bulunur. pH 3.3-7.7'de, tetrasiklin nötr, pH 7.7den yüksek olduğunda, tetrasiklin negatif olmuştur [114]. Düşük pH'da, elektrostatik etkileşim zayıf olmalıdır, çünkü MK üzerinde OH / COOH'un protonasyonu, MK'lünü daha az negatif hale getirir. Çok yüksek pH'da, hem tetrasiklin hem de MK negatif olarak yüklenmiştir, böylece elektrostatik itme meydana gelmiştir. Bu nedenle, yalnızca orta pH 5 aralığında, adsorpsiyon yüksek kapasiteye ulaşmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından da benzer gözlemler bulunduğu için deneysel optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir Deneysel optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir ve TC molekülleri pH 5'de negatif ve pozitif yüke sahiptir. Elektrostatik çekim TC'nin pozitif yükleri ile  $-\text{N}(\text{CH}_2)$  amin grubu ve  $-\text{OH}$  grubu arasındaki hidrojen bağlanması ile gerçekleşmiştir (Şekil 4.2).

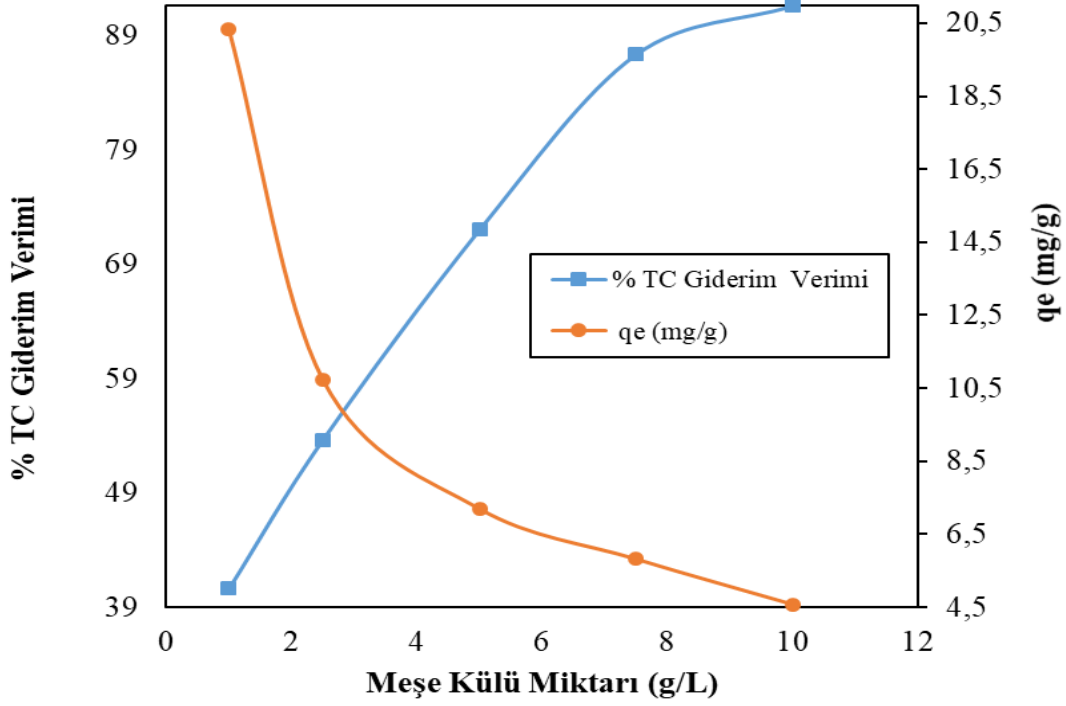
Sonuç olarak nZVI ile yapılan optimum pH sonuçlarına bakılarak giderim mekanizmasının daha çok elektrostatik çekime dayalı bir adsorpsiyon olayına bağılı olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber nZVI 'nın birçok organik ve inorganik bileşikler indirgeme özelliğine de sahip olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda meşe külü ile yapılan optimum pH değeri ile elde edilen TC giderim verimleri oldukça düşüktür. Devam eden adsorpsiyon çalışmalarında meşe külü + nZVI ile yeni bir adsorbent elde edilerek giderim veriminin daha da artacağı hedef alınmıştır. İzoterm çalışmaları manyetik adsorbent sentezi (MK+nZVI) ile devam ettirilmiştir.



Şekil 4.2 TC gideriminde MK kullanılarak pH'nin etkisi ( $m=10\text{g/L}$ ,  $C_0=50\text{ ppm}$ ,  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 rpm, 120 dak).

#### 4.1.3 TC giderimine meşe külü miktarının etkisi

Adsorpsiyon prosesinin ekonomikliği açısından çok önemli olan adsorbent miktarının TC adsorpsiyonu üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla farklı miktarlardaki adsorbent numunelerinin her biri 50 ml'lik TC çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında ( $\text{pH} = 5$ ,  $C_0 = 50\text{ ppm}$ ,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 rpm ve 2 saat) ayrı ayrı muamele edilmiştir. TC giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$  (mg/g) üzerine adsorbent miktarının etkileri Şekil 4.3'de görülmektedir. Adsorbent miktarının artmasıyla TC giderim veriminin başlangıçta keskin bir şekilde artarak 10 g/L noktasında % 91.63 değerine ulaştığı görülmektedir. Başlangıç da % TC adsorpsiyon hızındaki ani artış; miktarın artmasıyla daha fazla yüzey alanı ve dolaylı olarak da adsorpsiyon için daha fazla metal bağlanma merkezlerinin varlığını ifade ettiği için adsorpsiyon kapasitesinde artış gerçekleşmiştir [48].

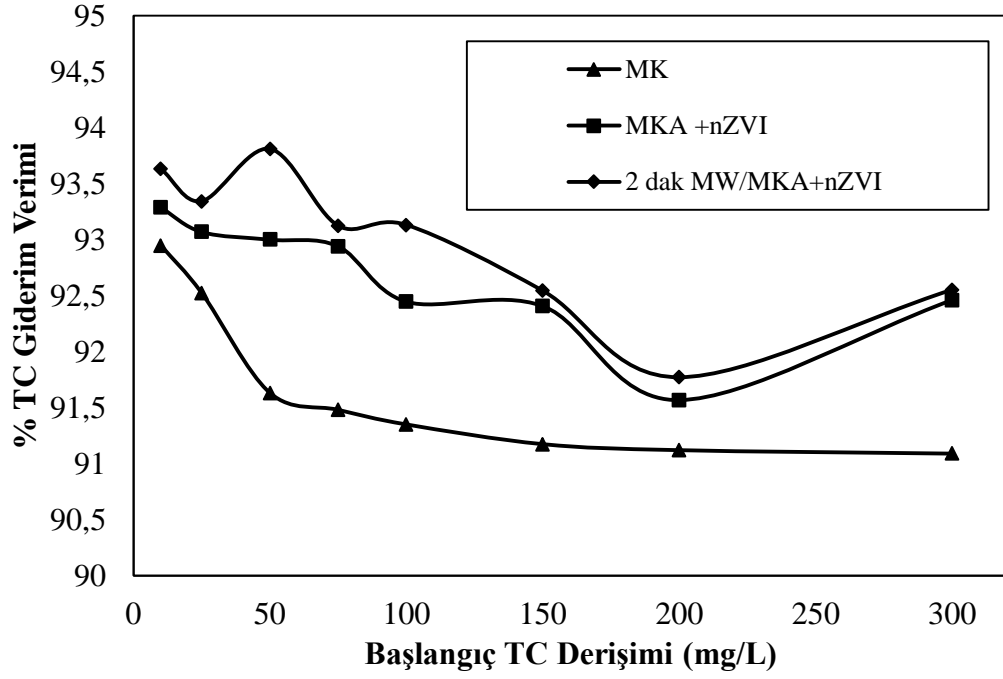


Şekil 4.3 TC gideriminde MK miktarının etkisi ( $m=5$  g/L,  $C_0=50$  ppm,  $T=20$  °C, 180 rpm, 120 dak).

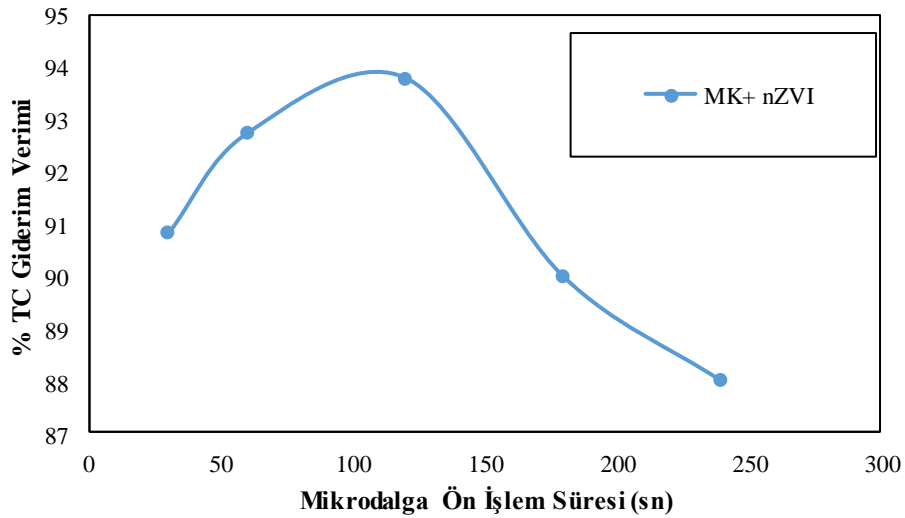
#### 4.1.4 Tetrasiklin adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi ve izoterm çalışmaları

Adsorpsiyon hızının TC başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olması nedeniyle sistemin adsorbent/adsorban dengesini belirleyen TC ve adsorbent konsantrasyon değerleri dikkate alınması gereken önemli bir faktördür [48]. Adsorpsiyon kapasitesine TC başlangıç konsantrasyonu etkisi farklı tetrasiklin derişim çözeltilerinde (10-300 mg/L) aynı miktarda adsorbent (10 g/L) kullanılarak  $pH = 5$ ,  $T = 20$  °C, 180 rpm ve 2 saat koşullarında tetrasiklin giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Meşe külünün en ideal giderim verimi 50 ppm 'de % 91.63 olarak bulunmuştur. nZVI adsorbentinin sonuçlarına bakıldığında oldukça elverişli bir yüzey alanı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sebepten dolayı meşe külünün karakterizasyonu ile yapısal özelliklerinden yararlanarak devam eden adsorpsiyon izoterm çalışmalarında manyetik bir adsorbent olan MK + nZVI kullanılmıştır. MK + nZVI için 10 g/L miktarında % 93 giderim verimi elde edilmiştir. Verimi daha da arttırmak için alışılmış ısıtma sistemlerine alternatif olarak mikrodalga enerjisinden yararlanılarak mikrodalga ısıtmalı MK+nZVI malzeme ile elde edilen giderim verimi % 93.81 olarak bulunmuştur.

İzoterm çalışmaları meşe külü, meşe külü ile yapılmış manyetik adsorbent (MK+nZVI) ve manyetik adsorbente uygulanmış 2 dak'lık mikrodalga ön işlemi ile elde edilen üç adsorbent karşılaştırılmıştır. (MK, MK + nZVI ve 2 dak MW/MK + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi (pH 5, m 10 g/L, T 20 °C, 180 rpm, 120 dk). Şekil 4.4 ile (b) mikrodalga ön işlemi süresinin meşe külü verimine etkisi ve (a) de ise MK ve sentezlerinin TC giderimine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.4 (a) MK, MK + nZVI ve 2 dak MW/MK + nZVI için başlangıç TC derişiminin etkisi (pH=5, m=10 g/L, T=20 °C, 180 rpm, 120 dk).

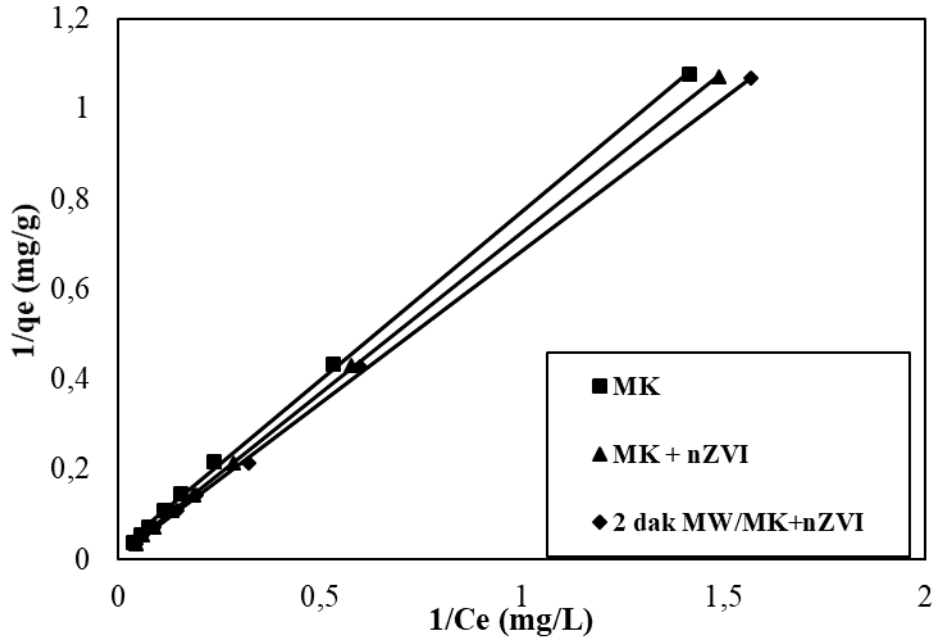


Şekil 4.4 (b) Mikrodalga ön işlemi süresinin MK+nZVI verimine etkisi.

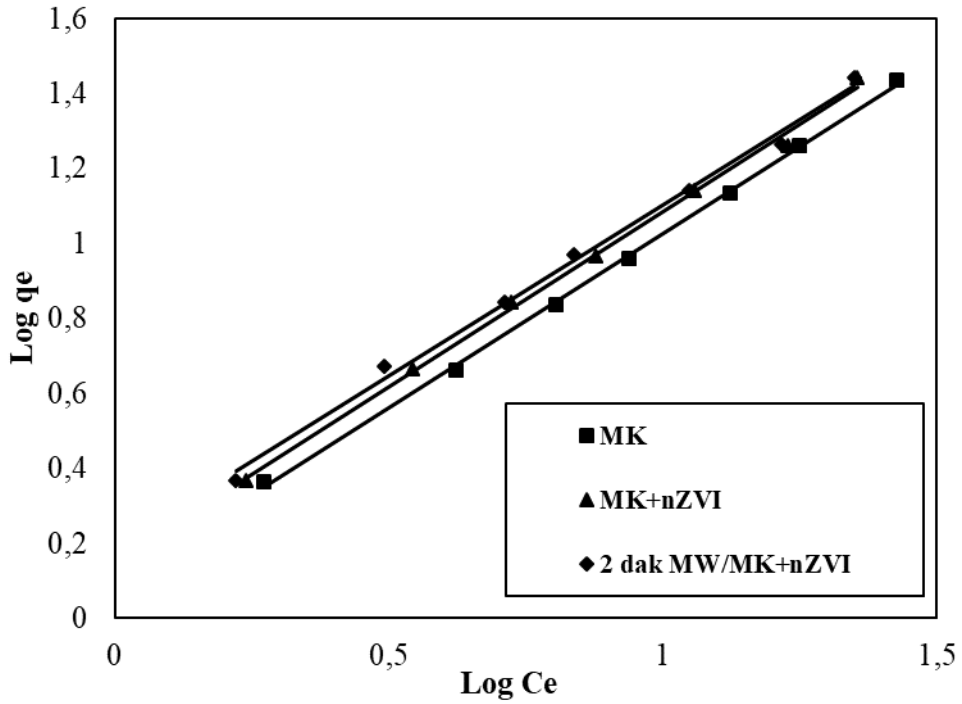
Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak derişim arttıkça % giderim verimi artarken belirli bir doğunluğa ulaştıktan sonra azalarak adsorpsiyon etkinliği azalmaktadır. Şekil 4.4'de en yüksek adsorpsiyon giderim verimi 50 mg/L başlangıç derişiminde % 93.81 olarak bulunmuştur. Başlangıç derişimi arttıkça birim adsorbent başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı artmış ve giderim verimi azalma eğilimi göstermiştir. Yani yüksek derişimlerde adsorbentlerin doğunluğa ulaştığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Çizelge 4.1'de meşe külü, MK+nZVI ve 2 dak MW/MK+nZVI için TC; Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri verilmiştir.

Meşe külü için  $q_{max}$ : 45.24 mg/g, MK+nZVI için  $q_{max}$ : 94.33 mg/g, 2 dak MW/MK+nZVI için  $q_{max}$ : 104.16 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda üç adsorbentın  $q_{max}$  değerleri mikrodalga işleminin adsorbentler üzerindeki kuvvetli etkisini görmemiz için yeterli olmuştur. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin TC'nin MK ve sentez malzemeleri üzerine adsorpsiyonuna uygulanabilirliği, adsorpsiyonun tek tabakalı ve heterojen yüzeyler altında gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir modelinde, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Freundlich modeli için, Kf, 1/n, sırasıyla bulunmuştur. 1/n heterojenlik değeri, adsorbentler üzerindeki TC adsorpsiyonunun çalışılan koşullarda uygun olduğunu gösteren 0 ila 1 arasındadır. Aynı zamanda adsorpsiyon enerjisinin göstergesi olan Langmuir b sabiti değerinin oldukça büyük çıkması; düşük adsorban konsantrasyonlarında adsorpsiyon da görülen hızlı artışla kendini gösteren daha yüksek adsorpsiyon enerjisinin göstergesidir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm doğrusunun kesim noktasından adsorpsiyon enerjisi sabiti  $\beta$ 'nin değeri ve ayrıca adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi  $q_{D-R}$  ise kesim noktasından Çizelge'de verilmiştir. Buna ilave olarak adsorpsiyon enerji sabiti ( $\beta$ ) değerinin ilgili eşitlikte kullanılmasıyla da adsorpsiyon enerjisi adsorbentler için (E) değeri 16 kJ/mol'den oldukça büyük olan 500 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu ise adsorpsiyon işleminin kimyasal iyon değişimiyle olduğunu gösterir. Temkin izoterminde R2 değerinin yüksek çıkması adsorbent yüzey tabakası üzerindeki bütün modellerin adsorpsiyon ısısının; adsorban-adsorbent etkileşimlerinin etkilediği alanla lineer olarak azalmasını açıklamaktadır. Bu yüzden, adsorbanlar için adsorbentlerin potansiyellik (uygunluk veya kullanılabilirlik) yönü; adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmikten daha ziyade lineer olduğunu varsayan Temkin izoterm modelinden elde edilen sonuçla açıklanmaktadır. Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8 ile izoterm grafiklerinin lineerleştirilmiş şekilleri verilmiştir.

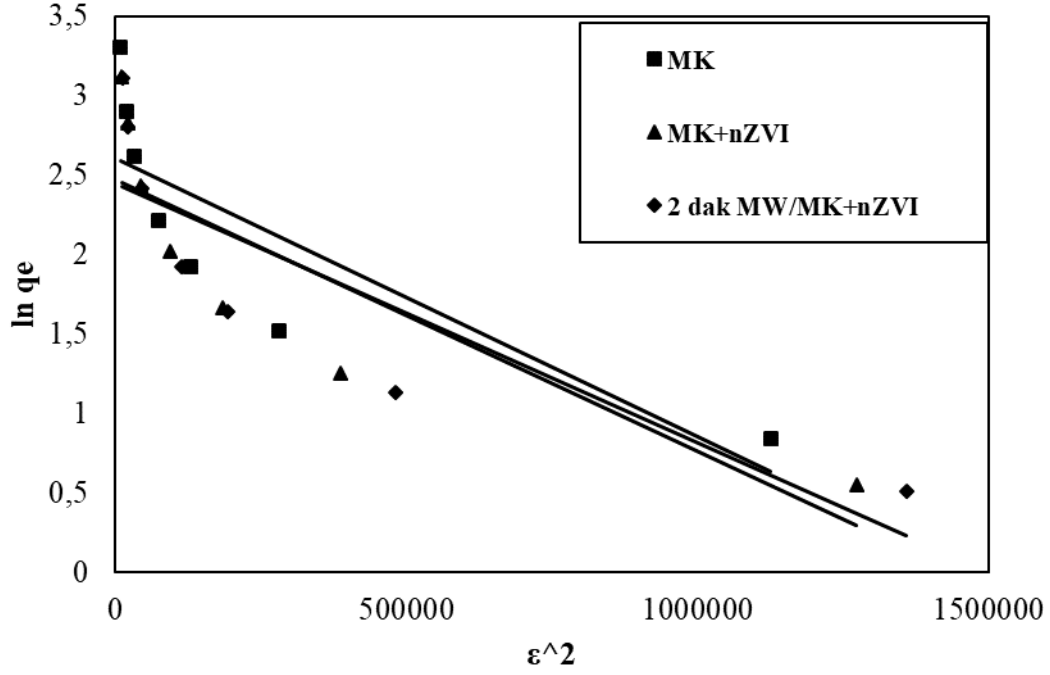




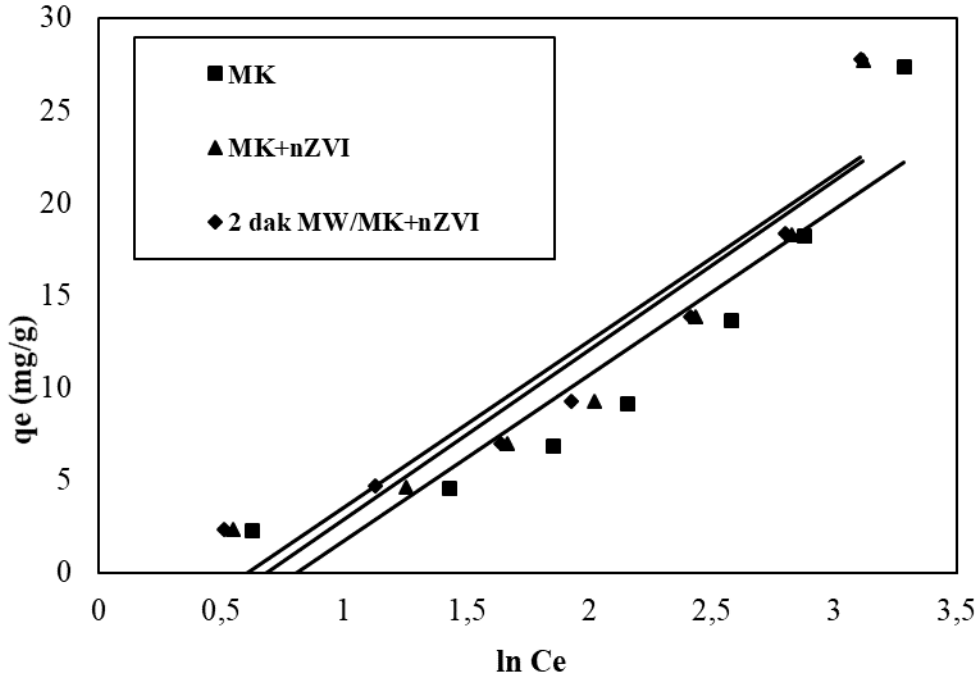
**Şekil 4.5** Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



**Şekil 4.6** Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



Şekil 4.7 D-R izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



Şekil 4.8 Temkin izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).

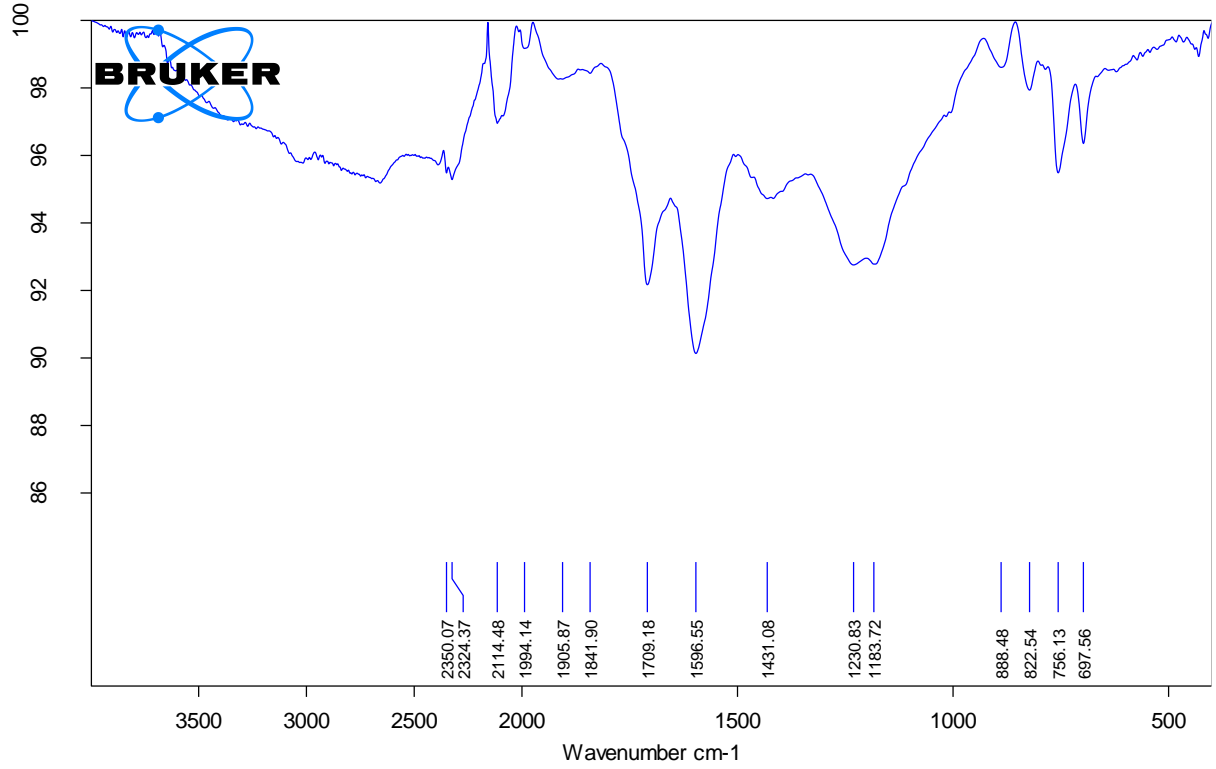
**Çizelge 4.1** MK, MK+nZVI ve 2 dak MW/MK+nZVI için TC; Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri

| <b>Meşe Külü</b>         |            |   |                            |                    |              |        |
|--------------------------|------------|---|----------------------------|--------------------|--------------|--------|
| <b>Langmuir Model</b>    |            |   | <b>Freundlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{max}$ (mg/g)         | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                            | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 45.24                    | 0.029      | 0.9991                                      |                            | 1.241              | 0.932        | 0.991  |
| <b>D-R Model</b>         |            |   | <b>Temkin Model</b>        |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)        | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                      | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 13.56                    | 500        | $2.10^{-6}$                                 | 0.9713                     | 8.9718             | 0.449        | 0.8629 |
| <b>MK+ nZVI</b>          |            |   |                            |                    |              |        |
| <b>Langmuir Model</b>    |            |   | <b>Freundlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{max}$ (mg/g)         | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                            | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 94.33                    | 0.014      | 0.999                                       |                            | 1.41               | 0.9352       | 0.9971 |
| <b>D-R Model</b>         |            |   | <b>Temkin Model</b>        |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)        | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                      | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 11.84                    | 500        | $2.10^{-6}$                                 | 0.7352                     | 9.1477             | 0.5048       | 0.8684 |
| <b>2 dak MW/ MK+nZVI</b> |            |   |                            |                    |              |        |
| <b>Langmuir Model</b>    |            |   | <b>Freundlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{max}$ (mg/g)         | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                            | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 104.16                   | 0.014      | 0.9995                                      |                            | 1.15               | 0.9118       | 0.9954 |
| <b>D-R Model</b>         |            |   | <b>Temkin Model</b>        |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)        | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                      | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 11.60                    | 500        | $2.10^{-6}$                                 | 0.7403                     | 8.9924             | 0.5438       | 0.8778 |

## 4.2 PŞA İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri

### 4.2.1 PŞA'nın karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi

Adsorbent olarak kullanılacak olan PET şişe atığının fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR spektroskopisi çekilmiştir. FTIR spektroskopisi, bir moleküldeki kimyasal fonksiyonel grupların titreşim karakteristiklerini bulmak için oldukça kullanımı yaygın analitik tekniktir [115]. Adsorbent için spektrum ölçümü yapılan PET şişe atığı (PŞA) malzemesinin kızılötesi ışığın etkileşimi ile varolan kimyasal bağlarda, gerilme, kısalma ve kıvrılma hareketlerine rastlanacaktır. Molekülün yapısına bakılmaksızın kimyasal fonksiyonel gruplar, belirli bir dalga boyu aralığında kızılötesi ışın etkileşimi ile absorbe etmeye başlar [116]. TC için PŞA malzemesinin adsorpsiyonundan önceki yüzey yapısını incelemek için FTIR spektrumları ve Şekil 4.9 ile verilmiştir.



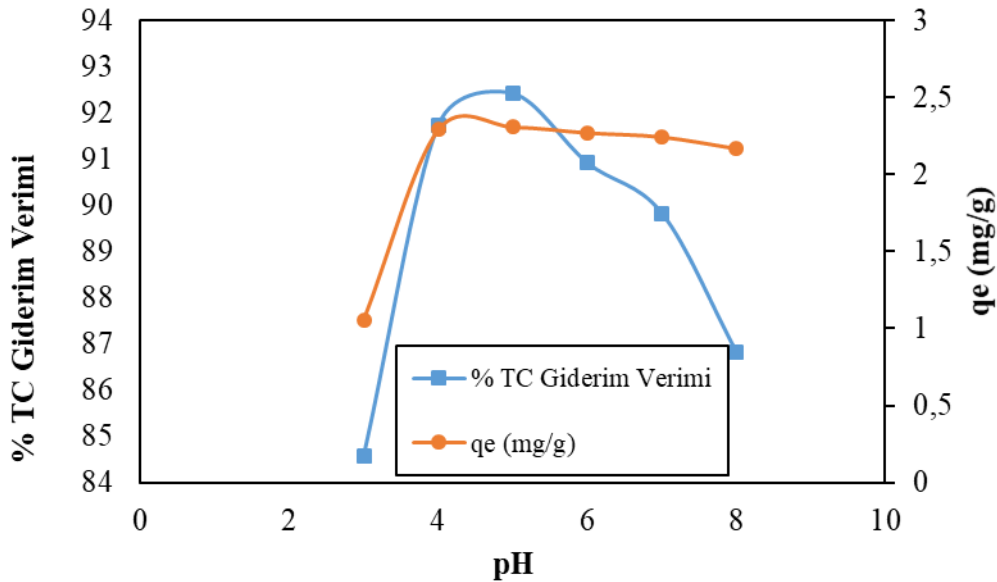
Şekil 4.9 Pet şişe atığının adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumları.

PŞA'nın adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumuna bakıldığında;  $2350.07\text{ cm}^{-1}$ - $2324.37\text{ cm}^{-1}$  ve  $2114.48\text{ cm}^{-1}$  bandları  $\text{CH}_2$ 'nin asimetrik titreşimine ve  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  alifatik olarak hidrokarbon gruplarının varlığını gösterir [116].  $1700$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  bantların dalga boylarında aralığında benzen halkası yer almaktadır [117].  $1596.55\text{ cm}^{-1}$  bandı ise proteinlerin peptid bağları  $\text{COO}$ ,  $\text{C=O}$  ve  $\text{C-N}$  (amit I)'in gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [116, 117].

1431  $\text{cm}^{-1}$  bandı ise fenolik -OH ve karboksilatın C=O gerilmesi titreşimidir ve 1230.83  $\text{cm}^{-1}$  bandı fenoliklerin -OH gerilme titreşimi ile karboksilik asitlerin titreşimine karşılık gelmektedir. 1183.72  $\text{cm}^{-1}$  bandı polisakkaritlerin C-O-C ve -OH titreşimidir ve 888  $\text{cm}^{-1}$  bandı ise Si-H eğilme bandıdır [118]. 756.13  $\text{cm}^{-1}$  ve 656.97  $\text{cm}^{-1}$  aromatik temsil bükülmesini düzlem-dışı bitişik aromatik CH hidrojenlerin varlığını göstermiştir [119].

#### 4.2.2 PŞA'nın TC giderimine pH etkisi

Çözeltinin pH değeri kirlenici giderimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. PET şişe atığı tarafından tetrasiklin giderilmesi üzerine pH'nın etkisi 3-8 arasında değişen başlangıç pH aralığında araştırılmıştır. Deneyle 20 °C' de 50 mg/L'lik başlangıç tetrasiklin konsantrasyonları ve 10 g/L adsorbent miktarı ile yürütülmüştür. Şekil 4.10 'da gösterilmiştir.



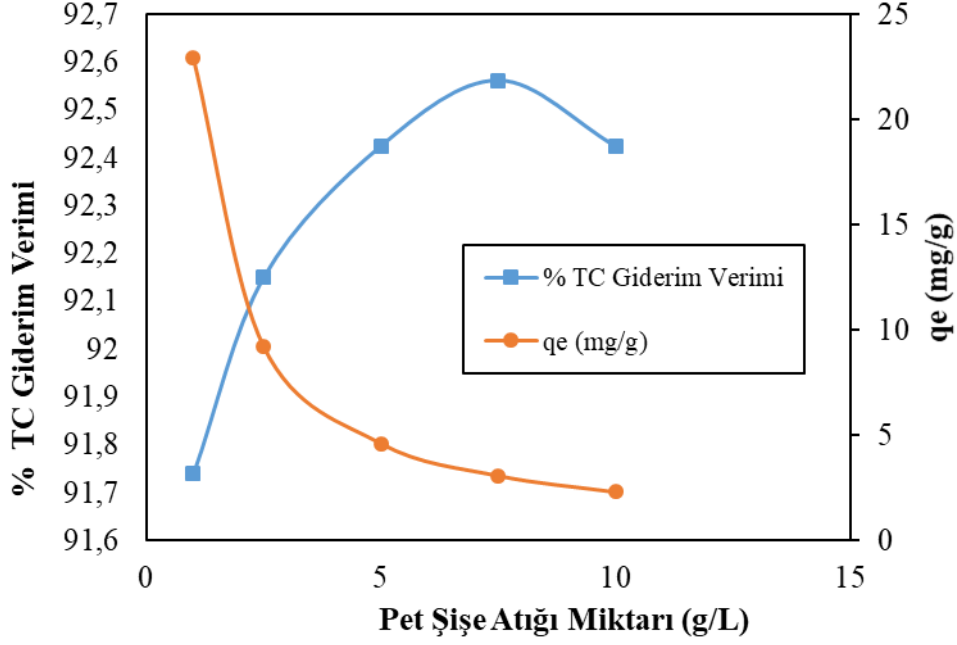
**Şekil 4.10** TC gideriminde PŞA'nın pH etkisi ( $m=10$  g/L,  $C_0 = 50$  ppm,  $T = 20$  °C, 180 rpm ve 2 saat).

Şekil 4.10 ile PET şişe atığının TC giderimine ve adsorpsiyon kapasitesine pH'nın etkisi verilmiştir. Başlangıç pH'ı arttıkça tetrasiklinlerin giderimi artmış ve en yüksek giderim verimi pH 5'te % 92.42 olarak elde edilmiştir. Tetrasiklin çözelti pH'ına bağlı olarak amino, karboksil, fenol, alkol ve ketonu kapsayan birkaç polar ve iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahiptir [53]. Adsorplama işleminin gerçekleştiği ortamın asidik ya da bazik olması yani  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından çözeltinin pH değerlerinden iyonların adsorplanması etkilenmektedir. Tetrasiklin molekülü pH değerine bağlı olarak 3 formda bulunabilir.  $\text{pH} < 3.3$  ise katyonik formda,  $3.3 < \text{pH} < 7.7$  ise dipolar (zwitter) iyon formunda ve  $\text{pH} > 7.7$  ise negatif yüklü olarak bulunur.

pH 3.3-7.7'de, tetrasiklin nötr, pH 7.7'den yüksek olduğunda, tetrasiklin negatif olmuştur. Düşük pH'da, elektrostatik etkileşim zayıf olmalıdır, çünkü PŞA üzerinde OH / COOH'un protonasyonu, PŞA'nın daha az negatif hale getirir. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorplama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorplama işleminin gerçekleştiği ortamın asidik ya da bazik olması yani H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından çözeltinin pH değerlerinden iyonların adsorplanması etkilenmektedir [111]. pH:5 giderim veriminin (% 92.42) değerinin yüksek olması tetrasiklin ile PET şişe atığı arasında güçlü bir elektrostatik çekim sağlayarak yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak PET şişe atığı ile yapılan optimum pH sonuçlarına bakılarak giderim mekanizmasının daha çok elektrostatik çekime dayalı bir adsorpsiyon olayına bağlı olduğu düşünülmektedir.

#### **4.2.3 TC giderimine PŞA miktarının etkisi**

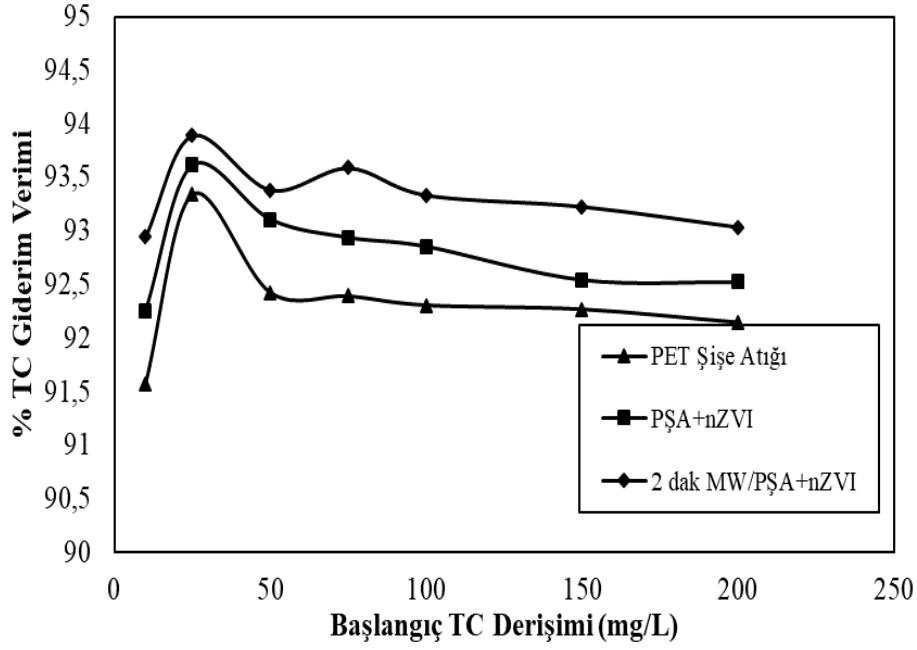
Adsorpsiyon prosesinin ekonomikliği açısından çok önemli olan adsorbent miktarının TC adsorpsiyonu üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla farklı miktarlardaki adsorbent numunelerinin her biri 50 mL'lik TC çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında (pH = 5, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat) ayrı ayrı muamele edilmiştir. TC giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi q<sub>e</sub> (mg/g) üzerine adsorbent miktarının etkileri Şekil 4.11'de görülmektedir. Adsorbent miktarının artmasıyla TC giderim veriminin başlangıçta keskin bir şekilde artarak 10 g/L noktasında % 92.42 değerine ulaştığı görülmektedir [48]. Başlangıç da % TC adsorpsiyon hızındaki ani artış; miktarın artmasıyla daha fazla yüzey alanı ve dolaylı olarak da adsorpsiyon için daha fazla fonksiyonel bağlanma merkezlerinin varlığını ifade ettiği için adsorpsiyon kapasitesinde artış gerçekleşmiştir. Adsorbent dozajı arttıkça tutulan kirletici miktarının ve dolayısıyla giderim veriminin artması; adsorpsiyonun bir yüzey işlemi olması ve adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonu olmasıyla açıklanabilir. TC uzaklaştırmasının artması, yüzey alanı ve PŞA 'nın mevcut aktif yüzey bölgelerinin artmasından kaynaklanmaktadır. TC uzaklaştırması, 10 g / L adsorbent dozajından sonra daha fazla PŞA dozu ile önemli bir artışa neden olmamıştır. Bu yüzden gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı arttırılmış olan katılarda yüksek giderim verimi elde edilmektedir [123]. Aynı optimum koşullarda PŞA+nZVI ve 2 dak MW/PŞA+nZVI adsorbentleri için deneyler 20 °C'de 50 mg/L'lik başlangıç tetrasiklin konsantrasyonları, 10 g/L adsorbent miktarı ve pH 5' te yürütülmüştür.



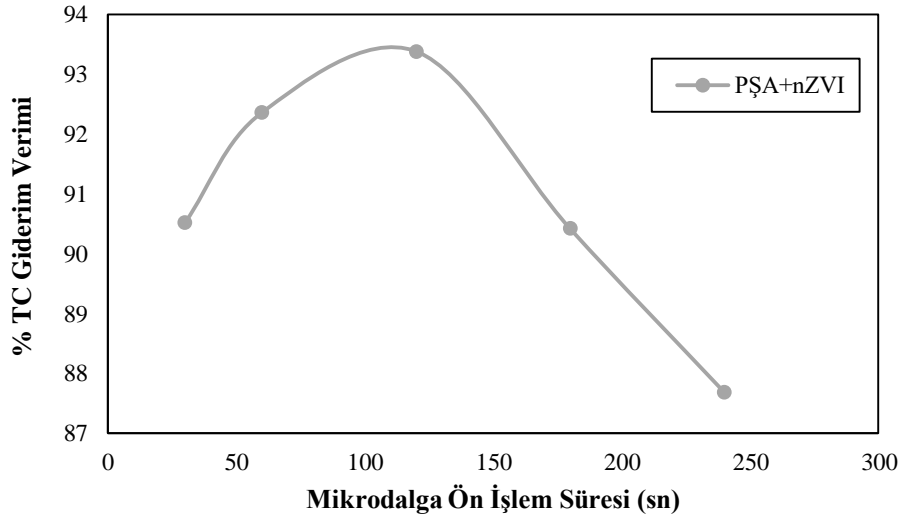
Şekil 4.11 TC giderimine PŞA miktarının etkisi (pH = 5,  $C_0 = 50$  ppm,  $T = 20$  °C, 180 rpm ve 2 saat).

#### 4.2.4 Tetrasiklin adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi ve izoterm çalışmaları

Adsorpsiyon hızının TC başlangıç konsantrasyonunun fonksiyonu olması nedeniyle sistemin asorbent/adsorban dengesini belirleyen TC ve adsorbent konsantrasyon değerleri dikkate alınması gereken önemli bir faktördür [119]. Adsorpsiyon kapasitesine TC başlangıç konsantrasyonu etkisi farklı tetrasiklin derişim çözeltilerinde (10-300 mg/L) aynı miktarda adsorbent (10 g/L) kullanılarak pH = 5,  $T = 20$  °C, 180 rpm ve 2 saat koşullarında tetrasiklin giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Meşe külünün en ideal giderim verimi 50 ppm 'de % 92.42 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla nZVI'nın ve PET şişe atığının karakterizasyonu ile yapısal özelliklerinden yararlanılarak devam eden adsorpsiyon izoterm çalışmalarında manyetik bir adsorbent olan PŞA + nZVI kullanılmıştır. PŞA + nZVI için 10 g/L miktarında % 93.10 giderim verimi elde edilmiştir. Verimi daha da arttırmak için alışılmış ısıtma sistemlerine alternatif olarak mikrodalga enerjisinden 2 dak MW/PŞA+nZVI malzeme ile elde edilen giderim verimi % 93.38 olarak bulunmuştur. İzoterm çalışmaları PET şişe atığı, PET şişe atığı ile yapılmış manyetik adsorbent (PŞA+nZVI) ve manyetik adsorbente uygulanmış 2 dak'lık mikrodalga işlemi ile elde edilen üç adsorbent karşılaştırılmıştır. Şekil 4.12 (a) ve (b) ile mikrodalga ön işlem süresinin verime etkisi, PŞA, PŞA + nZVI ve 2 dak MW/ PŞA + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi verilmiştir.



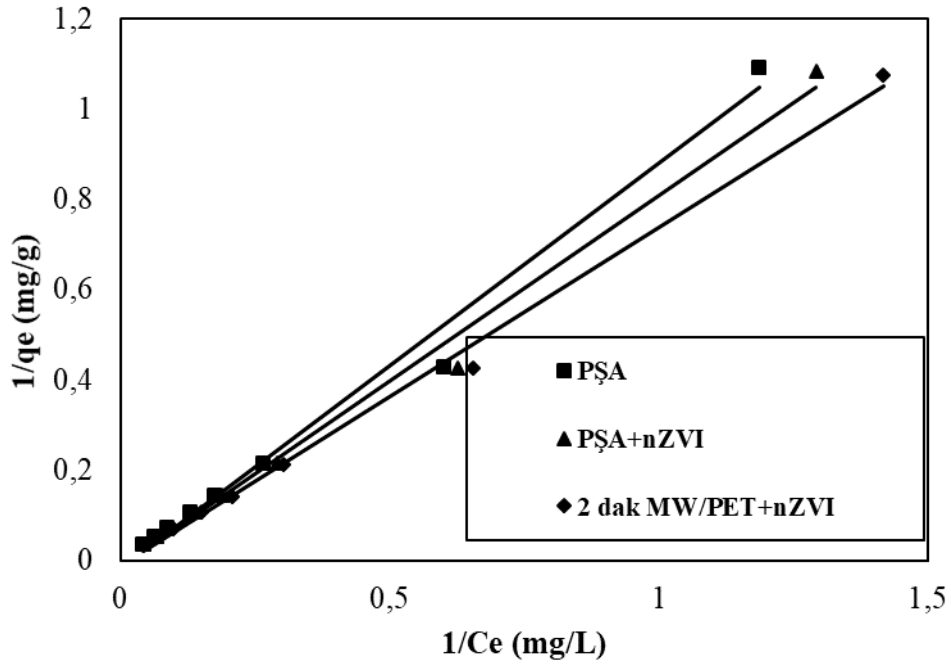
Şekil 4.12 (a) PŞA, PŞA + nZVI ve 2 dak MW/ PŞA + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



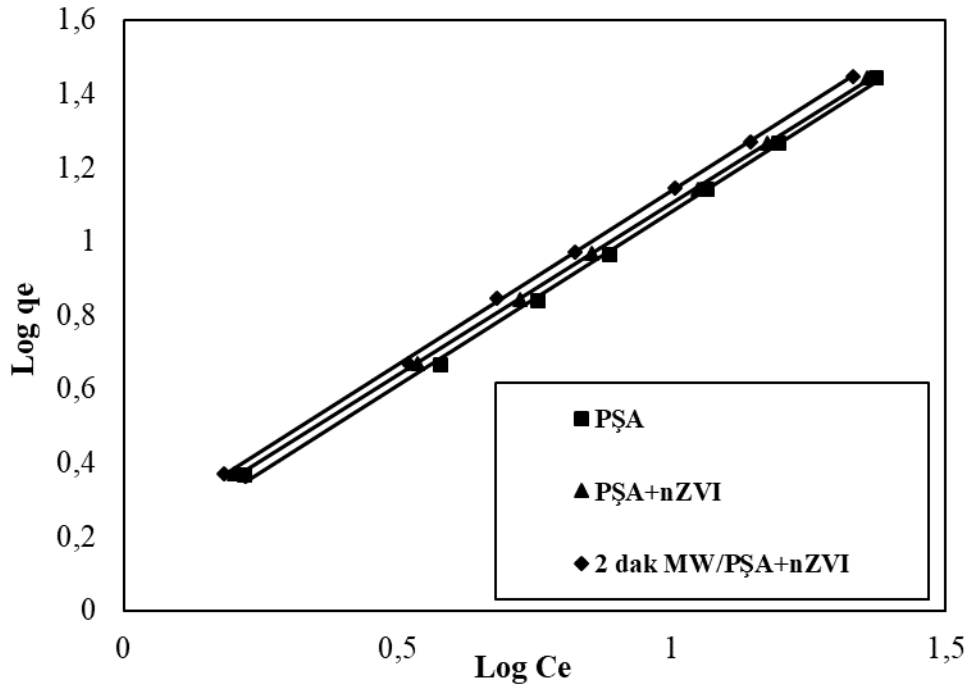
Şekil 4.12 (b) Mikrodalga ön işleme süresinin PŞA+nZVI verimine etkisi.

Şekil 4.12 (a)'da en yüksek adsorpsiyon giderim verimi 50 mg/L başlangıç derişiminde % 93.38 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Çizelge 4.2'de PET şişe atığı, PŞA+nZVI ve 2 dak MW/PŞA+nZVI için TC; Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri verilmiştir. Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16 ile izoterm grafiklerinin lineerleştirilmiş şekilleri verilmiştir.

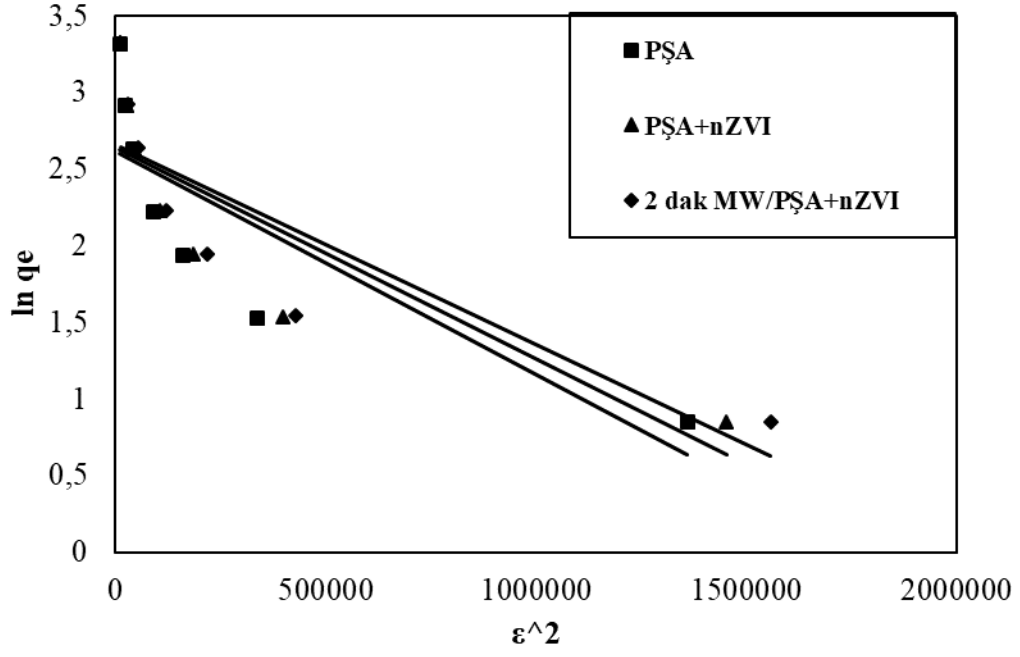




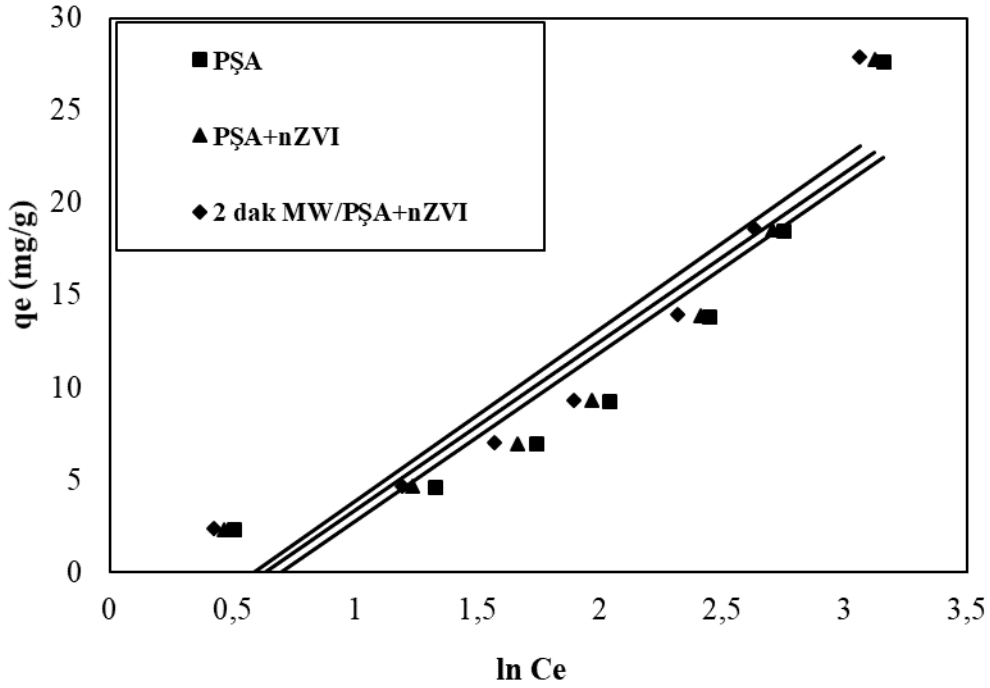
Şekil 4.13 Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5, m=10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



Şekil 4.14 Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5, m=10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



**Şekil 4.15** D-R izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



**Şekil 4.16** Temkin izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH = 5, m = 10 g/L, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).

**Çizelge 4.2** PŞA, PŞA+nZVI ve 2 dak MW/PŞA+nZVI için TC; Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri

| <b>PŞA</b>               |            |   |                           |                    |              |        |
|--------------------------|------------|---|---------------------------|--------------------|--------------|--------|
| <b>Langmuir Model</b>    |            |   | <b>Freunlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{\max}$ (mg/g)        | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                           | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 67.11                    | 0.021      | 0.9957                                      |                           | 1.37               | 0.9398       | 0.9987 |
| <b>D-R Model</b>         |            |   | <b>Temkin Model</b>       |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)        | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                     | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 13.74                    | 709.2      | $1.10^{-6}$                                 | 0.6978                    | 9.1382             | 0.7          | 0.8614 |
| <b>PŞA+nZVI</b>          |            |   |                           |                    |              |        |
| <b>Langmuir Model</b>    |            |   | <b>Freunlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{\max}$ (mg/g)        | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                           | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 80                       | 0.0186     | 0.9986                                      |                           | 1.48               | 0.9311       | 0.9998 |
| <b>D-R Model</b>         |            |   | <b>Temkin Model</b>       |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)        | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                     | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 14.05                    | 709.2      | $1.10^{-6}$                                 | 0.7183                    | 9.1303             | 0.635        | 0.8713 |
| <b>2 dak MW/PŞA+nZVI</b> |            |   |                           |                    |              |        |
| <b>Langmuir Model</b>    |            |   | <b>Freunlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{\max}$ (mg/g)        | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                           | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 105.26                   | 0.014      | 0.9987                                      |                           | 1.56               | 0.9418       | 0.9996 |
| <b>D-R Model</b>         |            |   | <b>Temkin Model</b>       |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)        | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                     | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 23.43                    | 158.73     | 0.002                                       | 0.9011                    | 9.3274             | 0.587        | 0.8816 |

Freundlich izoterm grafiğindeki doğrunun eğiminden adsorpsiyon şiddeti ya da yüzey heterojenliğinin bir göstergesi olan  $1/n$  değerleri ve kesim noktasından adsorbent kapasitesinin göstergesi olan  $K_f$  değeri olarak hesaplanmıştır. Yüksek  $K_f$  değeri,  $1/n < 1$  ya da  $n > 1$  değeri ve yüksek regrasyon sabiti ( $R^2$ ) değerleri; deney verilerinin Freundlich izotermine uygunluğunun oldukça yüksek olduğunu göstermektedir [48, 118]. Langmuir izoterm grafiğindeki doğrunun eğiminden ve kesim noktasından Langmuir sabitleri  $q_{max}$  (adsorbent için maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve adsorpsiyon ısısı ile ilişkili enerji sabit olan  $b$ 'nin değerleri sırasıyla mg/g ve L/mg olarak her bir adsorbent için hesaplanmıştır. Aynı zamanda üç adsorbentın  $q_{max}$  değerleri mikrodalga işleminin adsorbentler üzerindeki kuvvetli etkisini görmemiz için yeterli olmuştur. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerinin TC'nin MK ve sentez malzemeleri üzerine adsorpsiyonuna uygulanabilirliği, adsorpsiyonun tek tabakalı ve heterojen yüzeyler altında gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir modelinde, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. PET şişe atığı için  $q_{max}$ : 67.11 mg/g, PŞA+nZVI için  $q_{max}$ : 80 mg/g, 2 dak MW/PŞA+nZVI için  $q_{max}$ : 105.26 olarak elde edilmiştir.  $E^2$ 'ye karşı  $\ln q_e$  değerlerinin lineerleştirilmesiyle oluşturulmuş Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm doğrusunun kesim noktasından adsorpsiyon enerjisi sabiti  $\beta$ 'nin değeri ve ayrıca adsorbentın adsorpsiyon kapasitesi  $q_{D-R}$  ise kesim noktasından çizelge 4.2'de verilmiştir. Buna ilave olarak adsorpsiyon enerji sabiti ( $\beta$ ) değerinin ilgili eşitlikte kullanılmasıyla da adsorpsiyon enerjisi (E) değeri olarak hesaplanmıştır. Temkin izoterminde  $R_2$  değerinin yüksek çıkması adsorbent yüzey tabakası üzerindeki bütün modellerin adsorpsiyon ısısının; adsorban-adsorbent etkileşimlerinin etkilediği alanla lineer olarak azalacağını açıklamaktadır. Aynı zamanda adsorpsiyon enerjisinin göstergesi olan Langmuir  $b$  sabiti değerinin oldukça büyük çıkması; düşük adsorban konsantrasyonlarında adsorpsiyon da görülen hızlı artışla kendini gösteren daha yüksek adsorpsiyon enerjisinin göstergesidir

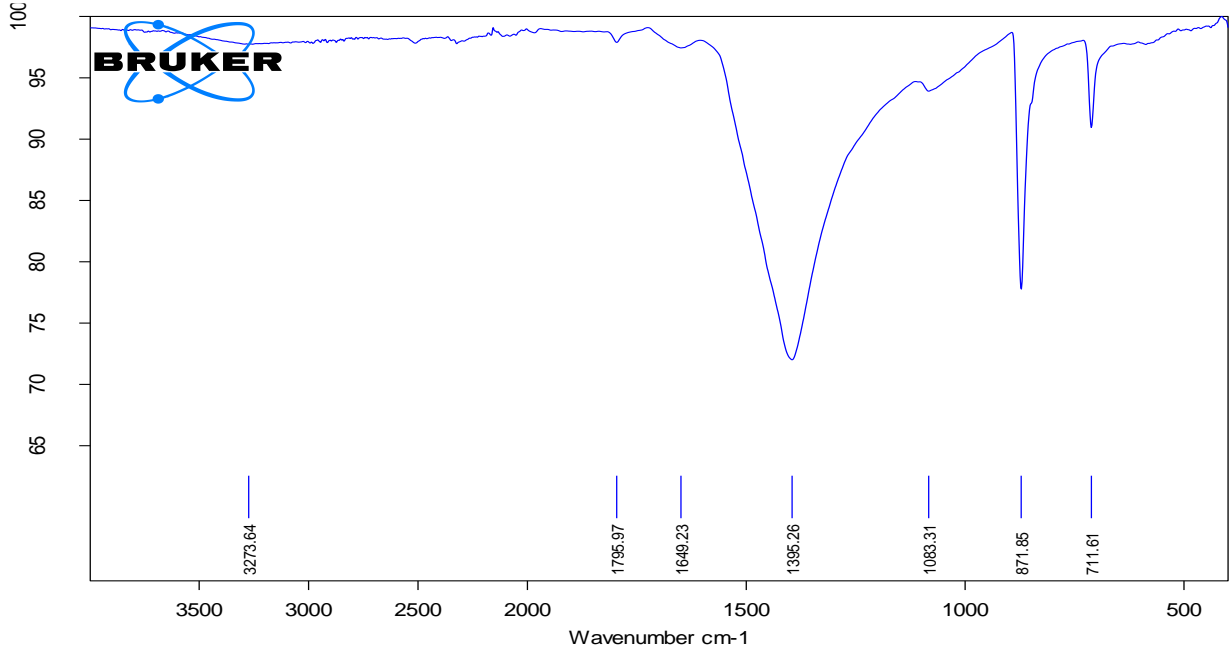
### **4.3 YK İle Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri**

#### **4.3.1 YK ve sentez malzemelerinin karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi**

##### **4.3.1.1 YK karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi**

Adsorbent olarak kullanılacak olan yumurta kabuğunun fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR spektroskopisi çekilmiştir. FTIR spektroskopisi, bir moleküldeki kimyasal fonksiyonel grupların titreşim karakteristiklerini bulmak için oldukça kullanımı yaygın analitik tekniktir.

Adsorbent için spektrum ölçümü yapılan yumurta kabuğu (YK) malzemesinin kızılötesi ışığın etkileşimi ile varolan kimyasal bağlarda, gerilme, kısalma ve kıvrılma hareketlerine rastlanacaktır. Molekülün yapısına bakılmaksızın kimyasal fonksiyonel gruplar, belirli bir dalga boyu aralığında kızılötesi ışın etkileşimi ile absorbe etmeye başlar [116]. TC için YK malzemesinin adsorpsiyonundan önceki yüzey yapısını incelemek için FTIR spektrumları ve Şekil 4.17 ile verilmiştir.

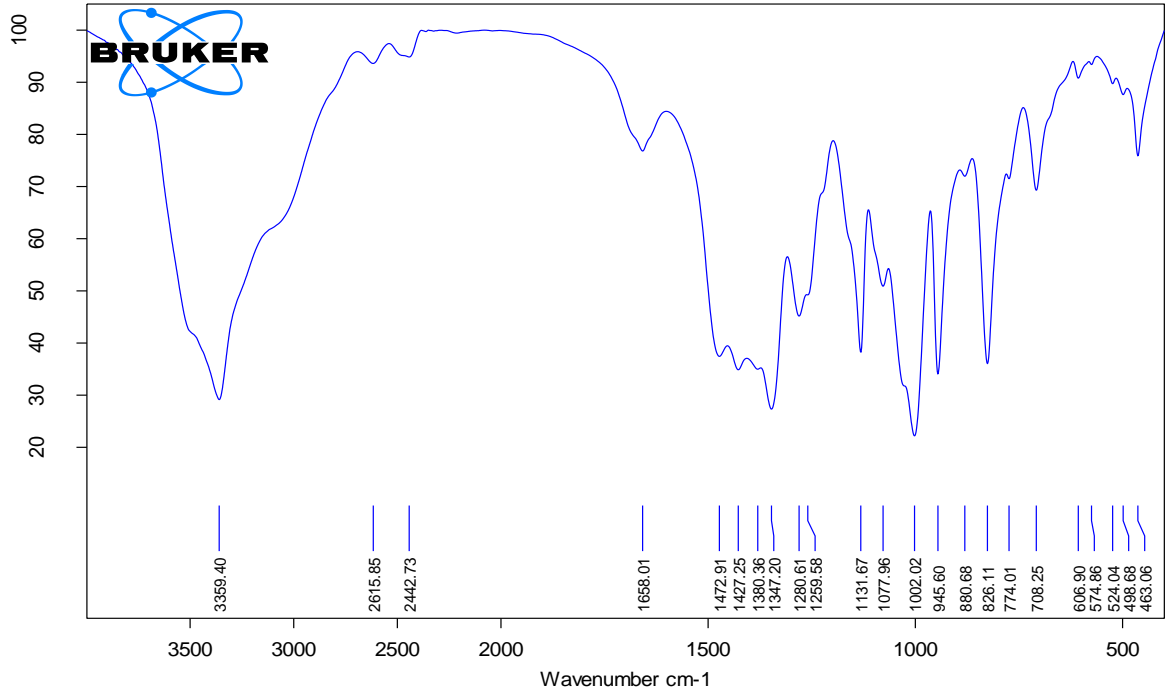


**Şekil 4.17** Yumurta kabuğunun adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.

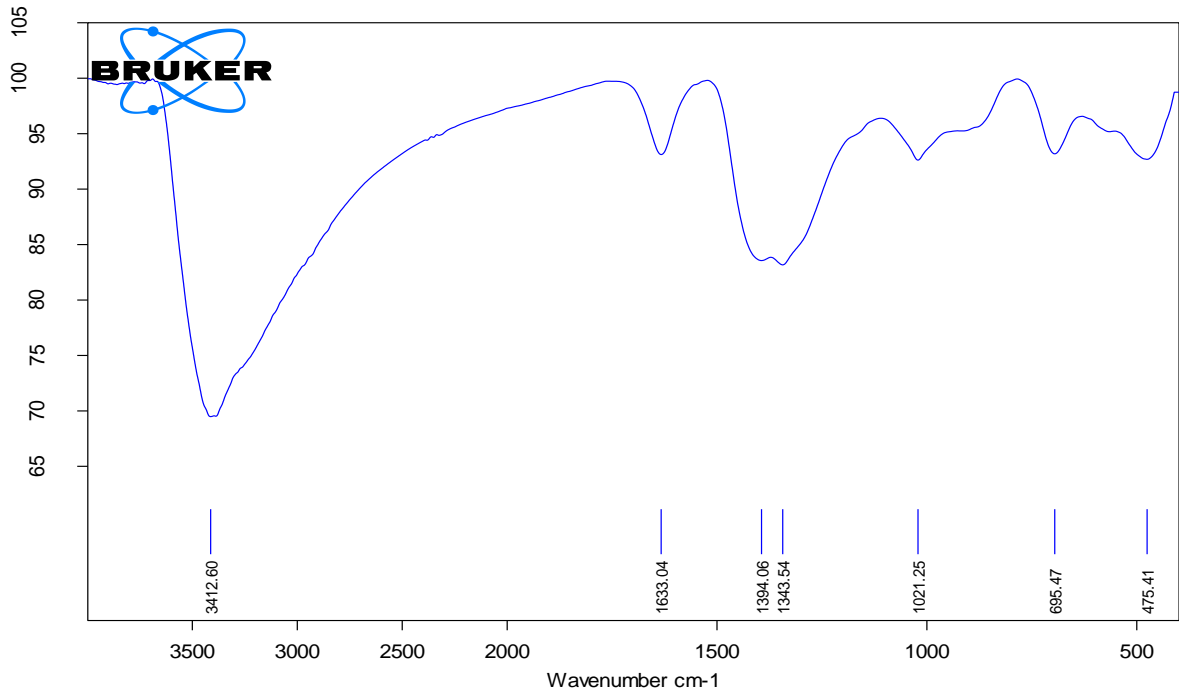
YK'nın adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu incelendiğinde; 3500-500  $\text{cm}^{-1}$  bantları aralığında olduğu görülmektedir. Zirve pozisyonları 3273.64-1795.97-1649.23-1395.26-1083.31-871.85- ve 711.61  $\text{cm}^{-1}$  bantları elde edilmiştir. 3273.64  $\text{cm}^{-1}$  bandı, 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bir bant olduğu için geniş alan O-H ve N-H germe titreşimlerinin üst üste gelmesinden kaynaklandığını ve OH grubunun varlığı, yumurta kabuğunun nem tutma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. 1795.97-1649.23  $\text{cm}^{-1}$  bantları (amid grubu) ve N germe karbonil grubuna karşılık gelmektedir [120]. 1395.26-1083.31  $\text{cm}^{-1}$  bantları; fenoliklerin -OH gerilme titreşimi ile karboksilik asitlerin titreşimine [118], polimer matrisinin sırasıyla C -H bükülmesine [121]ve C - O gerilmesine ve polisakkaritlerin C-O-C ve -OH titreşimine karşılık gelmektedir [119]. 871.85- ve 711.61  $\text{cm}^{-1}$  bantları ise Si-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir [121].

#### 4.3.1.2 YK+nZVI (YK+nZVI) karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi

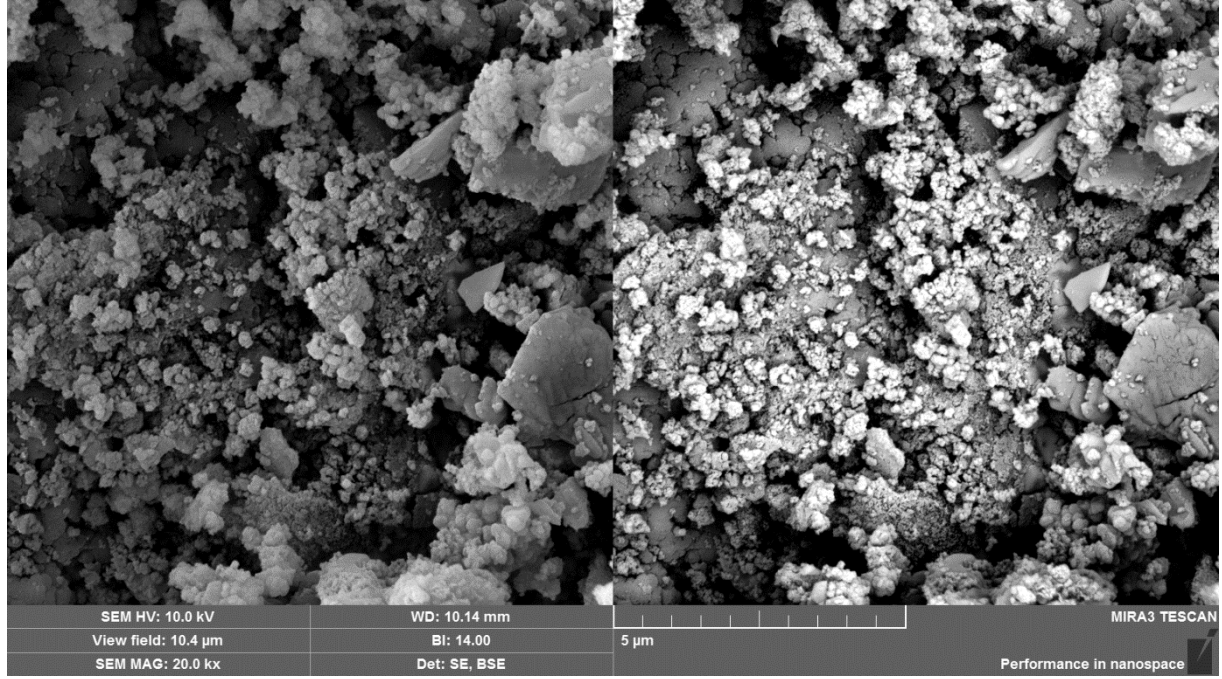
Adsorbentin yüzey özelliklerini keşfetmek üzere manyetik adsorbent için FTIR analizi 3500-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır [121]. TC için YK+nZVI malzemesinin adsorpsiyonundan önceki ve sonrası yüzey yapısını incelemek için FTIR spektrumları ve Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 ile verilmiştir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 YK+nZVI'nın TC adsorpsiyonu öncesi ve TC adsorpsiyonu sonrası YK+nZVI için FTIR spektrumu incelendiğinde adsorpsiyon öncesinde 3359.40  $\text{cm}^{-1}$  bandı oluşmuşken bir kayma yaparak adsorpsiyon sonrasında 3412.60  $\text{cm}^{-1}$  de yapısal -OH gerilme bandı görülmektedir. Bu kaymanın TC ile YK+nZVI arasındaki hidrojen bağından kaynaklandığı sonucuna ulaşılabılır. Adsorpsiyon öncesi 2615.85-2442.73  $\text{cm}^{-1}$  pikleri arasında  $\text{CH}_2$ 'nin asimetrik germe titreşimi ve  $\text{CH}_2$ 'nin asimetrik germe titreşimi görülmektedir [108]. Adsorpsiyon sonrasında bu piklerin ortadan kaybolduğu görülmüştür. YK+nZVI öncesi spektrumunda görülen 1658.01  $\text{cm}^{-1}$  piki H-O-H germe titreşimine ait olup suyun varlığından nemin habercidir ve adsorpsiyon sonrasında bu pik 1633.04  $\text{cm}^{-1}$  piki değerine kaymıştır. Adsorpsiyon öncesinde 1472.91  $\text{cm}^{-1}$ , 1427.25  $\text{cm}^{-1}$ , 1380.36  $\text{cm}^{-1}$ , 1347.20  $\text{cm}^{-1}$ , 1280.61  $\text{cm}^{-1}$  ve 1259.58  $\text{cm}^{-1}$  bantlarının oluşması ve adsorpsiyon sonrasında bu bantların 1394.06  $\text{cm}^{-1}$  ve 1343.54  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin varlığı literatürde 1455-1240  $\text{cm}^{-1}$  arasında bir değer oldukları için  $\text{CH}_2$ 'nin deformasyon titreşimi ve C = O'nun deformasyon titreşimi ile fenoliklerin -OH ve karboksilatın C=O gerilme titreşimidir ve bu bantlar organik madde kaynaklı olabileceğini göstermiştir [108, 109, 121]. Adsorpsiyon sonrasında -CH<sub>2</sub> piklerin şiddet ve titreşim değerlerinde bir azalma görülmüştür. TC adsorpsiyonunda organiklerin YK+nZVI'nın yüzeyinden uzaklaşıp suyun hidroksil grubuyla hidrojen bağı oluşturduğu düşünülmektedir [120, 121]. Adsorpsiyon öncesinde 1131.67-945.60  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlar B-O-C bağına belirtir. Adsorpsiyon sonrasında bir kayma yaşayarak 1021.25  $\text{cm}^{-1}$  bandı B-O-C bağına gösteren piklerdir. Adsorpsiyon öncesinde 880.68-708.25  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantlar Si-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir [121]. Adsorpsiyon sonrasında bir kayma yaşayarak bu aralıkta bantlar kaybolmuştur. Her iki FTIR spektrumunda oluşmuş diğer piklere bakıldığında 695.47- 475.41  $\text{cm}^{-1}$ 'lik simetrik dağılım bantları adsorpsiyon sonrasında ve 606.90- 463.06  $\text{cm}^{-1}$  bantlarına kadar olan küçük tepeler O-CO düzlem deformasyonu titreşimini ve düzlem içi deformasyon titreşimlerinde C-C=O bağına karşılık gelmektedirler [109, 119, 121].



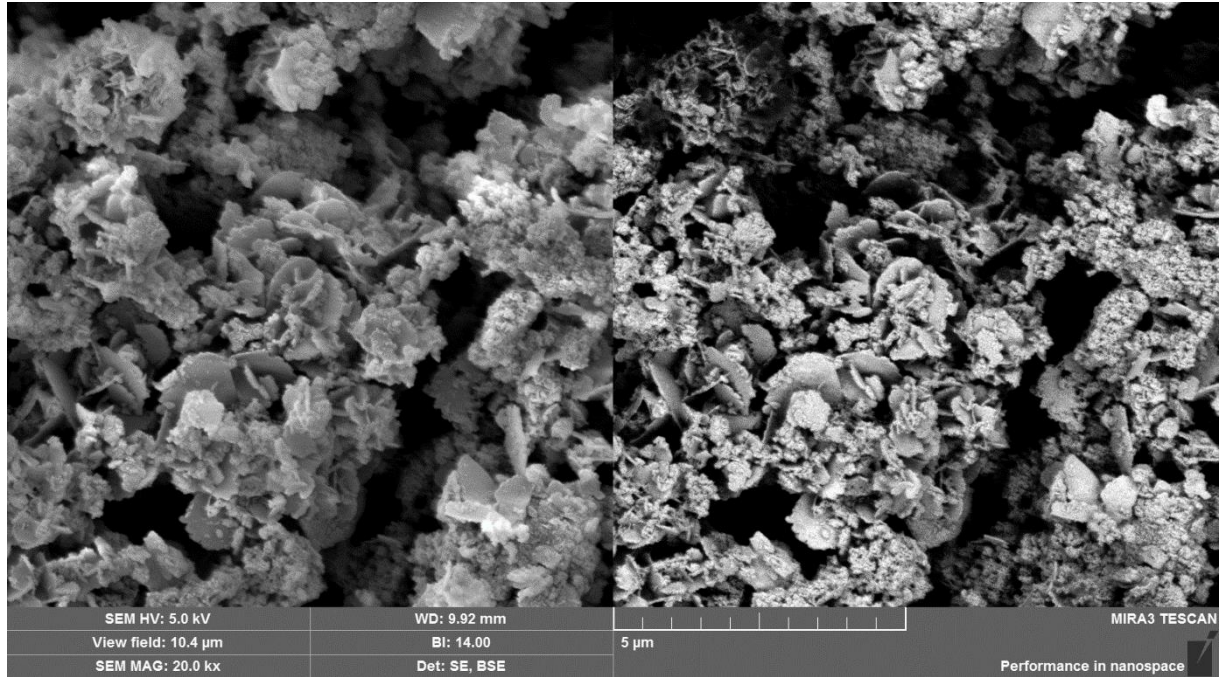
Şekil 4.18 YK+nZVI'nın adsorpsiyon öncesi FTIR görüntüsü.



Şekil 4.19 Yumurta kabuğu+nZVI'nın (YK+nZVI) adsorpsiyon sonrası FTIR görüntüsü.



Şekil 4.20 YK+nZVI için adsorpsiyon öncesi SEM görüntüsü.



Şekil 4.21 YK+nZVI için adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü

YK+nZVI'nın TC ile adsorpsiyonunda; Şekil 4.20 YK+ nZVI için adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu SEM görüntüsü ve Şekil 4.21 nZVI için TC adsorpsiyonu sonrası taramalı elektron mikroskobu SEM görüntüleri yapısal değişim ve morfolojilerini incelemek için verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında YK+nZVI'nın yüzeyinde boşluk ve gözeneklerin olması heterojen yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

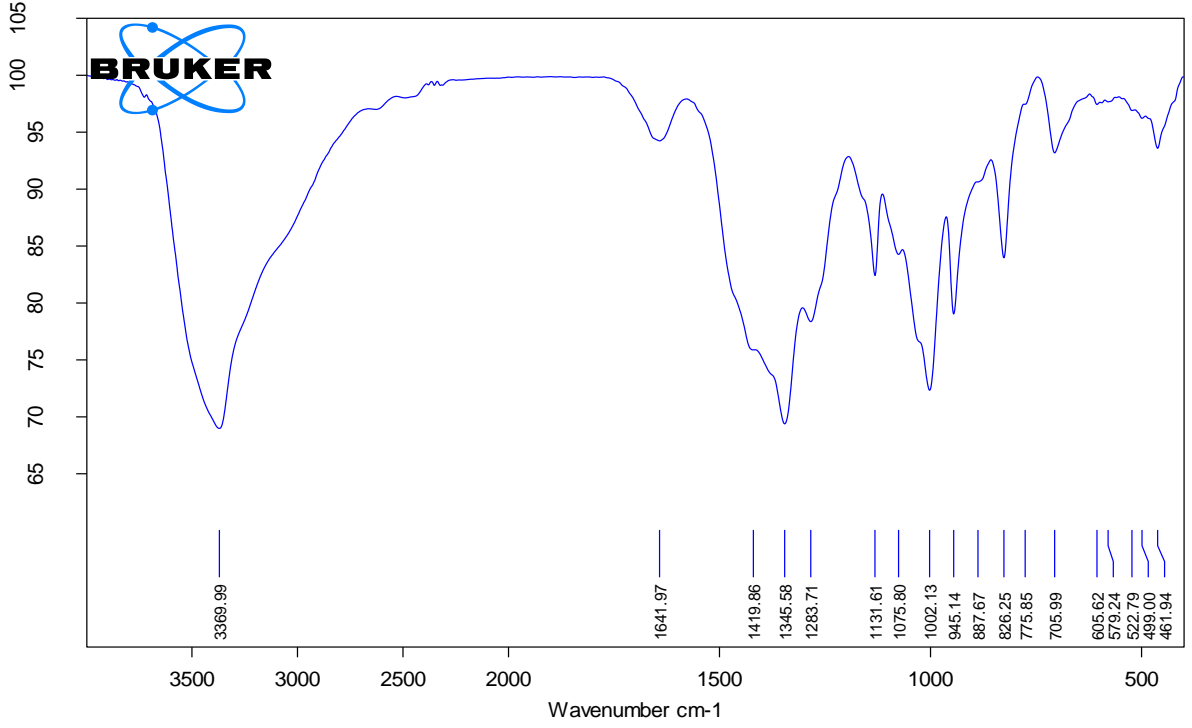


Adsorpsiyon çalışmaları için bu boşluklar oldukça önemlidir. Bir SEM görüntüsünde aynı bölgenin iki adet görüntüsü çıkmıştır. Yani manyetik biyosorbent ile yapılan çalışmanın tek başına nZVI ile yapılan çalışmaya göre yoğunlukları yüksek olduğu için parlak bir şekilde görülerek TC tutunmanın daha olduğunu göstermiştir. Çalışmada kullanılan TC adsorpsiyonunun gerçekleşmesinden sonraki SEM görüntüsünde boşlukların dolması ve toplaşmanın oluştuğunu görmek yüzeyde tutunmanın nZVI'a göre daha iyi olduğunu görebiliriz.

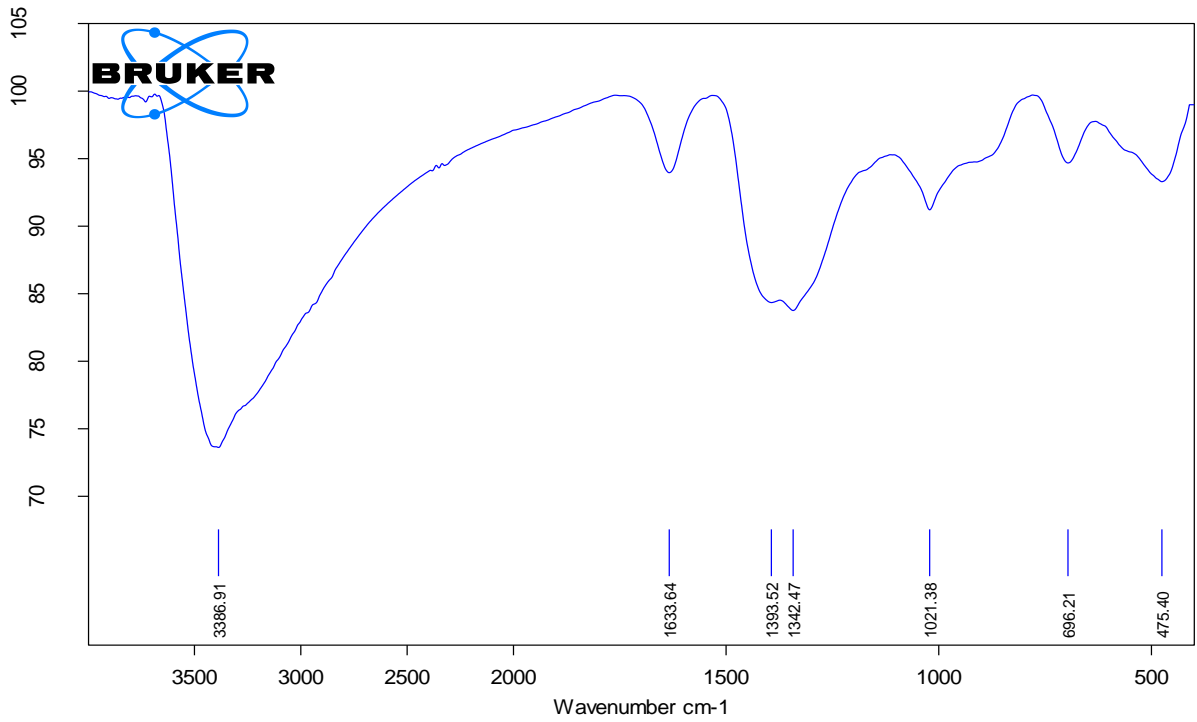
#### **4.3.1.3 2 dak MW/YK+nZVI karakterizasyonu ve yapısal olarak incelenmesi**

Adsorbentin yüzey özelliklerini keşfetmek üzere ve manyetik adsorbent olarak kullanılan YK+nZVI ile 2 dak MW/YK+nZVI adsorbentlerini karşılaştırmak için FTIR analizi 3500-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yapılmıştır. TC için 2 dak MW/YK+nZVI malzemesinin adsorpsiyonundan önceki ve sonrası yüzey yapısını incelemek için FTIR spektrumları ve Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 ile verilmiştir. Şekil 4.30 ve Şekil 4.31 2 dak MW/YK+nZVI'nın TC adsorpsiyonu öncesi ve TC adsorpsiyonu sonrası YK+nZVI için FTIR spektrumu incelendiğinde adsorpsiyon öncesinde 3369.99  $\text{cm}^{-1}$  bandı oluşmuşken bir kayma yaparak adsorpsiyon sonrasında 3386.82  $\text{cm}^{-1}$  de yapısal -OH gerilme bandı görülmektedir. Bu kaymanın TC ile 2 dak MW/YK+nZVI arasındaki hidrojen bağından kaynaklandığı sonucuna ulaşılabilir. Adsorpsiyon öncesi spektrumunda görülen 1641.97  $\text{cm}^{-1}$  piki H-O-H germe titreşimine ait olup suyun varlığından nemin habercidir ve adsorpsiyon sonrasında bu pik 1628.59  $\text{cm}^{-1}$  piki değerine kaymıştır. Adsorpsiyon öncesinde 1419.86  $\text{cm}^{-1}$ , 1345.58  $\text{cm}^{-1}$  ve 1283.71  $\text{cm}^{-1}$  bantlarının oluşması ve adsorpsiyon sonrasında bu bantların 1400.14  $\text{cm}^{-1}$ , 1336.64  $\text{cm}^{-1}$  ve 1308.01  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin varlığı literatürde 1455-1240  $\text{cm}^{-1}$  arasında bir değer oldukları için  $\text{CH}_2$ 'nin deformasyon titreşimi ve C = O'nun deformasyon titreşimi ile fenoliklerin -OH ve karboksilatın C=O gerilme titreşimidir ve bu bantlar organik madde kaynaklı olabileceğini göstermiştir [108, 109, 121]. Adsorpsiyon sonrasında -CH<sub>2</sub> piklerin şiddet ve titreşim değerlerinde bir azalma görülmüştür. TC adsorpsiyonunda organiklerin adsorbentin yüzeyinden uzaklaşıp suyun hidroksil grubuyla hidrojen bağı oluşturduğu düşünülmektedir [120, 121]. Adsorpsiyon öncesinde 1131.61-945.14  $\text{cm}^{-1}$  deki bantlar B-O-C bağına belirtir. Adsorpsiyon sonrasında bir kayma yaşayarak 1022.94  $\text{cm}^{-1}$  bandı B-O-C bağına gösteren piklerdir. Adsorpsiyon öncesinde 887.67-705.99  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantlar Si-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir [121]. Adsorpsiyon sonrasında bir kayma yaşayarak bu aralıkta bantlar kaybolmuştur.

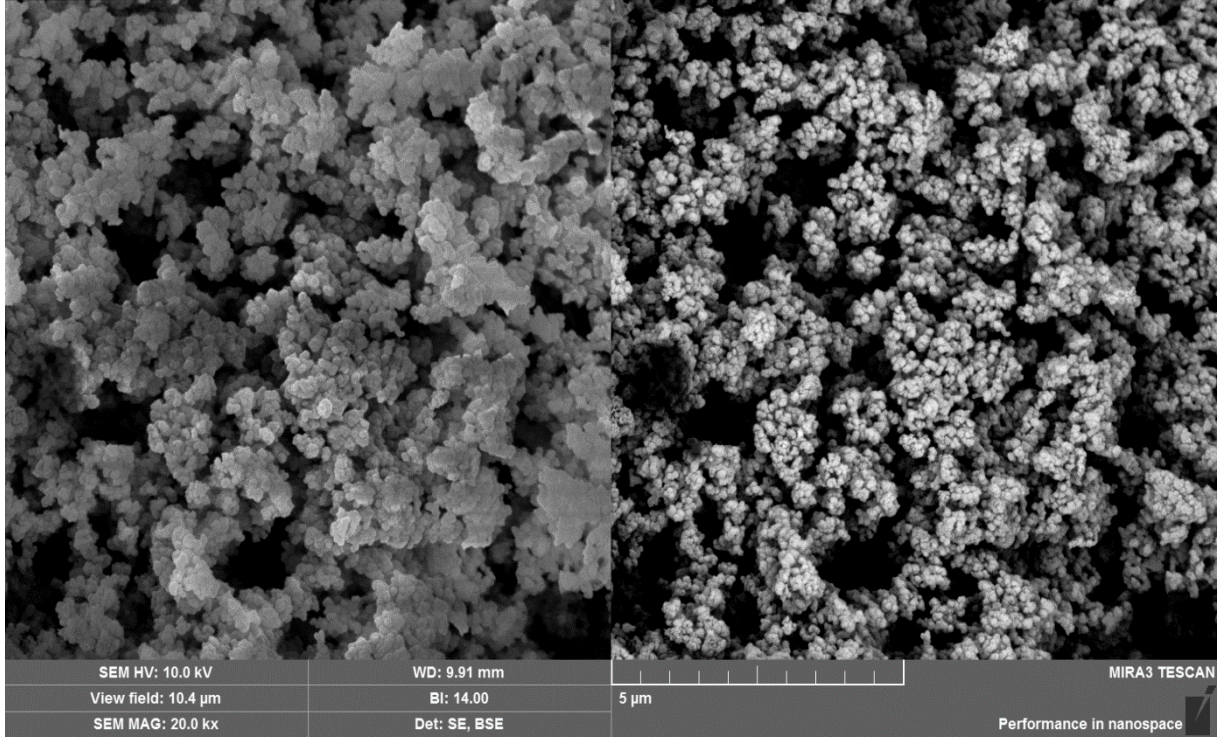
696.30  $\text{cm}^{-1}$  ana kadar küçük tepe ve 605.62  $\text{cm}^{-1}$  bantları nedeniyle O-CO düzlem deformasyonu titreşim göstermektedir. 588.69  $\text{cm}^{-1}$  küçük tepe ve 476.59  $\text{cm}^{-1}$  düzlem içi deformasyon titreşimlerine C-C=O atfedilebilir [109, 110].



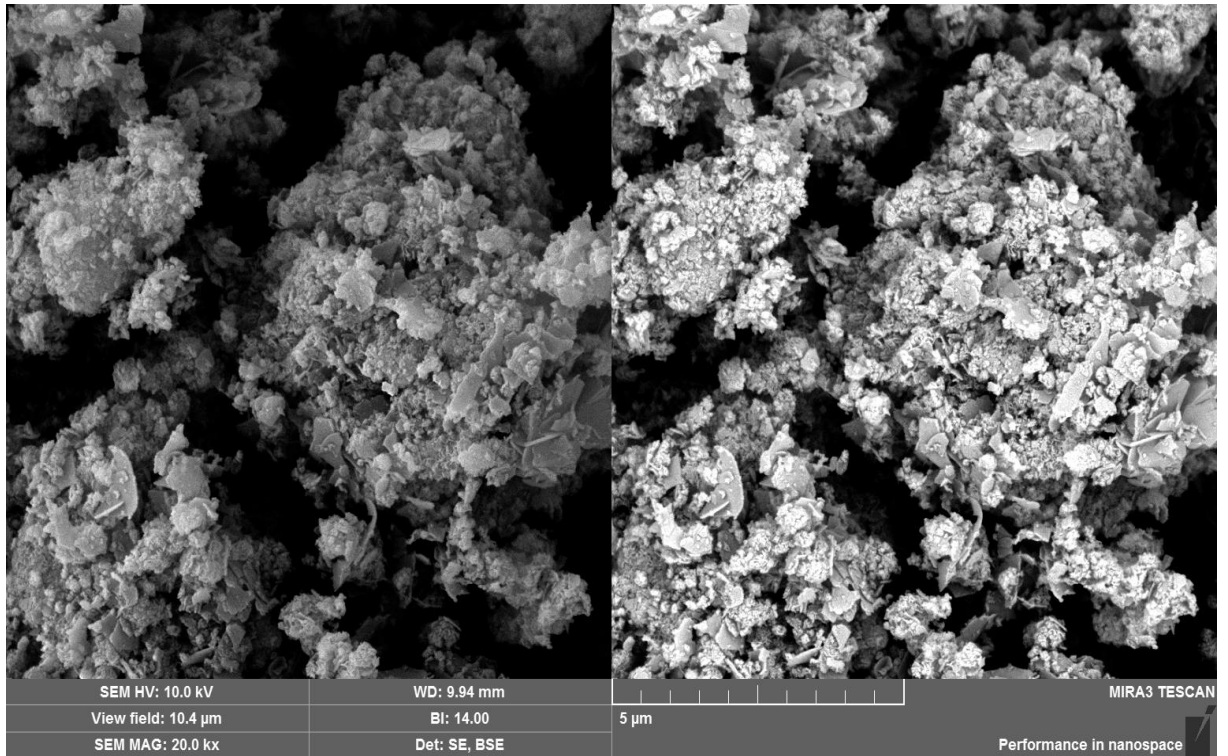
Şekil 4.22 2 dak MW/YK+nZVI adsorsiyon öncesi FTIR görüntüsü.



Şekil 4.23 2 dak MW/YK+nZVI adsorsiyon sonrası FTIR görüntüsü.



Şekil 4.24 2 dak MW/YK+nZVI adsorsiyon öncesi SEM görüntüsü.

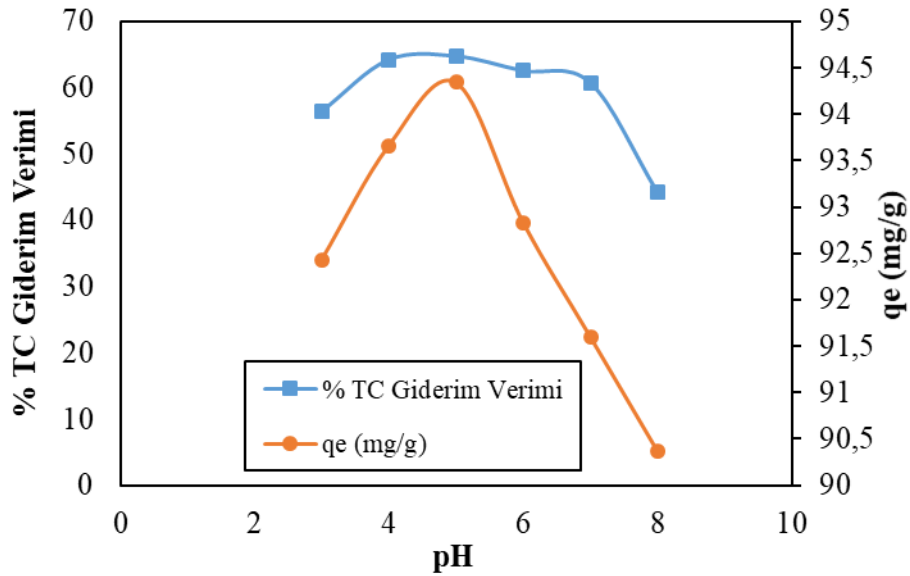


Şekil 4.25 2 dak MW/YK+nZVI adsorsiyon sonrası SEM görüntüsü

2 dak MW/YK+nZVI'nın TC ile adsorpsiyonunda; Şekil 4.24 2 dak MW/YK+ nZVI için adsorpsiyon öncesi taramalı elektron mikroskobu SEM görüntüsü ve Şekil 4.25 2 dak MW/YK+ nZVI için adsorpsiyon sonrası taramalı elektron mikroskobu SEM görüntüleri yapısal değişim ve morfolojilerini incelemek için verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında YK+nZVI'nın yüzeyinde boşluk ve gözeneklerin olması heterojen yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon çalışmaları için bu boşluklar oldukça önemlidir. Tek başına YK+nZVI ile yapılan çalışmaya göre 2 dak MW/YK+ nZVI'nın adsorpsiyon yoğunluğunun daha yüksek olduğunu bu yüzden parlak bir şekilde görülerek TC tutunmanın daha olduğunu göstermiştir. Çalışmada kullanılan TC adsorpsiyonunun gerçekleşmesinden sonraki SEM görüntüsünde boşlukların dolması ve toplaşmanın oluştuğunu görmek yüzeyde tutunmanın YK+nZVI'a göre daha iyi olduğunu görülebilmektedir.

#### 4.3.2 TC gideriminde YK'nın pH etkisi

Literatür araştırmalarında pH'ın antibiyotiklerin atık sudan gideriminde önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir [122]. YK adsorpsiyonunda gözlemlendiğimiz ikinci parametre pH olmuştur. Yumurta kabuğu tarafından tetrasiklin giderilmesi üzerine pH'ın etkisi 3-8 arasında değişen başlangıç pH aralığında araştırılmıştır. Deneyler 20 °C'de 50 mg/L'lik başlangıç tetrasiklin konsantrasyonları ve 10g/L YK olan adsorbent miktarı ile yürütülmüştür. Şekil 4.26' da nZVI ve YK pH değerleri gösterilmiştir.



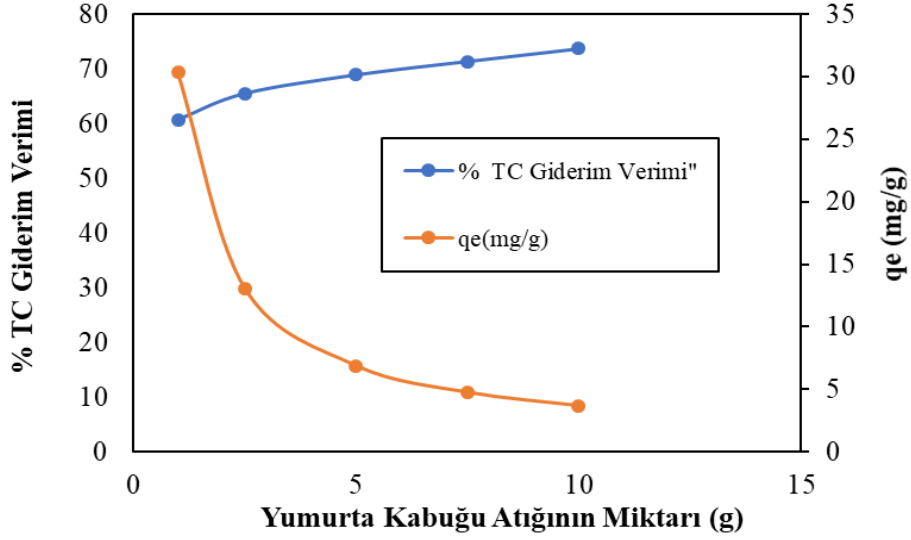
Şekil 4.26 TC gideriminde YK'nın pH etkisi (m= 10g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).

Başlangıç pH'ı arttıkça tetrasiklinlerin giderimi artmış ve en yüksek giderim verimi YK için pH 5'te % 64.75 olarak elde edilmiştir. Poli-hidroksil fenolik yapı ve karboksil grupları, poliakrilamid amid grupları, TC'nin fonksiyonel grupları adsorban ve adsorban molekülleri arasında çok karmaşık hidrofilik etkileşimler sağlar. TC'nin iyonik formu ve adsorbent yüzey yükü, pH'ına bağlıdır. TC farklı şekillerde var olabilir ve bunlar tetrasiklinin polar olmayan ve zwitteriyonik nötr formları için çok benzer, ancak anyon için çok farklıdır. Asit çözeltilere nötr olarak, TC, dimetilamino grubunun molekülün halka sisteminin üzerinde yer aldığı "bükülmüş bir konformasyonu" benimserler. Bazik veya susuz çözeltilerde molekül, dimetilamino grubunun halka sisteminin altında bulunduğu "genişletilmiş konformasyon" olarak adlandırılır [123]. Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorplama miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorplama işleminin gerçekleştiği ortamın asidik ya da bazik olması yani  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından çözeltinin pH değerlerinden iyonların adsorplanması etkilenmektedir. Adsorblama işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe edilebilirler [111]. pH:5 giderim veriminin (%64.75) değerinin varlığı tetrasiklin ile YK arasında güçlü bir elektrostatik çekim sağlayarak yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermiştir. Bu durum düşük pH değerlerinde demir korozyonunun daha hızlı gerçekleşmesiyle açığa çıkan  $OH^-$  iyonlarından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak YK ile yapılan optimum pH sonuçlarına bakılarak giderim mekanizmasının daha çok elektrostatik çekime dayalı bir adsorpsiyon olayına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden YK+nZVI ve 2 dak MW/YK+nZVI adsorbentleri için deneyler optimum koşullar 20 °C'de 50 mg/L'lik başlangıç tetrasiklin konsantrasyonları, 10 g/L adsorbent miktarı ve pH 5' te yürütülmüştür.

#### **4.3.3 TC gideriminde YK miktarının etkisi**

Adsorpsiyon prosesinin ekonomikliği açısından çok önemli olan adsorbent miktarının TC adsorpsiyonu üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla farklı miktarlardaki adsorbent numunelerinin her biri 50 mL'lik TC çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında (pH = 5,  $C_0$  = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat) ayrı ayrı muamele edilmiştir. TC giderim verimi (%) ve adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$  (mg/g) üzerine adsorbent miktarının etkileri Şekil 4.27'de görülmektedir. Adsorbent miktarının artmasıyla TC giderim veriminin başlangıçta keskin bir şekilde artarak 10 g/L noktasında % 73.65 değerine ulaştığı görülmektedir. Başlangıç da % TC adsorpsiyon hızındaki ani artış; miktarın artmasıyla daha fazla yüzey alanı ve dolaylı olarak da adsorpsiyon için daha fazla metal bağlanma merkezlerinin varlığını ifade ettiği için adsorpsiyon kapasitesinde artış gerçekleşmiştir [124].



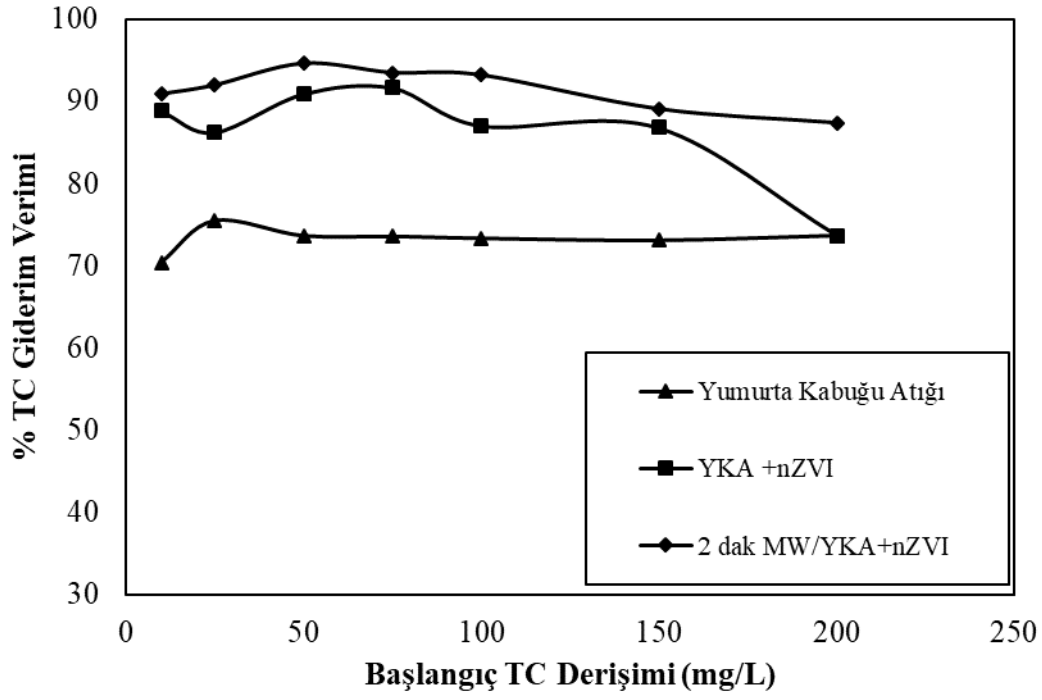


Şekil 4.27 TC gideriminde YK'nın etkisi (pH=5,  $C_0 = 50$  ppm,  $T = 20$  °C, 180 rpm ve 2 saat).

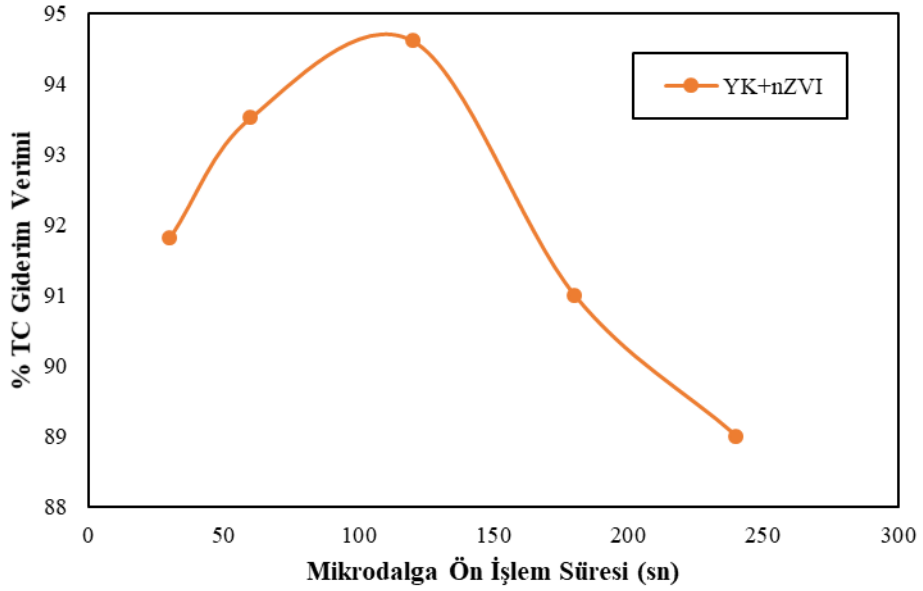
Adsorbent dozajı arttıkça tutulan kirletici miktarının ve dolayısıyla giderim veriminin artması; adsorpsiyonun bir yüzey işlemi olması ve adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonu olmasıyla açıklanabilir. Adsorbentin yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile kirleticinin giderim verimi orantılı olmayan bir şekilde artış gösterir. Bu yüzden gözenekli malzemeler ve çok küçük parçalara bölünmüş ve yüzey alanı artırılmış olan katılarda yüksek giderim verimi elde edilmektedir [123]. Aynı optimum koşullarda YK+nZVI ve 2 dak MW/YK+nZVI adsorbentleri için deneyler 20 °C'de 50 mg/L'lik başlangıç tetrasiklin konsantrasyonları, 10g/L adsorbent miktarı ve pH 5' te yürütülmüştür.

#### 4.3.4 Tetrasiklin adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi ve izoterm çalışmaları

Adsorpsiyon dengesi, adsorban üzerine adsorbe edilen çözünen miktarın, desorbe edilen miktara eşit olduğu zaman oluşturulur. Bu noktada, denge çözeltisi konsantrasyonu sabit kalır [121]. YK'nın nZVI katkılı en ideal giderim verimi 50 ppm 'de % 90.91 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla 2 dak MW/YK+nZVI malzeme ile elde edilen giderim verimi % 94.61 olarak bulunmuştur. Yumurta kabuğunun karakterizasyonu ile yapısal özelliklerinden yararlanılarak devam eden adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalarında manyetik bir adsorbent olan YK + nZVI 'nın 2 dak'lık mikrodalga işlemi uygulanmış hali kullanılmıştır. 2 dak'lık mikrodalga işlemi ile elde edilen üç adsorbentin verimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.28 (a) ve (b) ile mikrodalga ön işlem süresinin verime etkisi, YK, YK + nZVI ve 2 dak MW/ YK + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi verilmiştir.

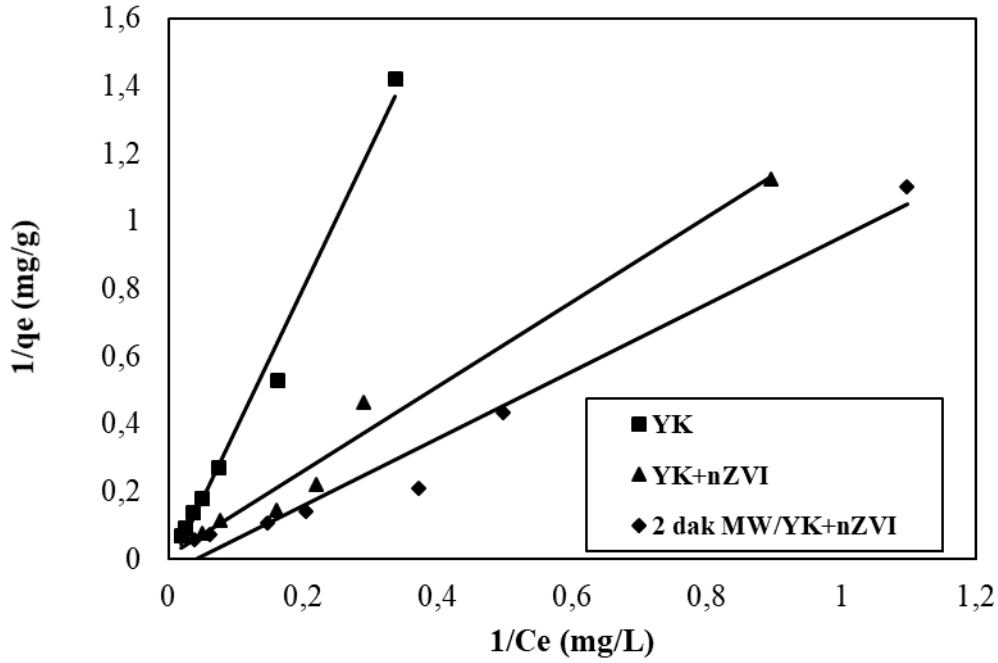


Şekil 4.28 (a) YK + nZVI ve 2 dak MW/YK + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi (pH=5,  $C_0 = 50$  ppm,  $T = 20$  °C, 180 rpm ve 2 saat).



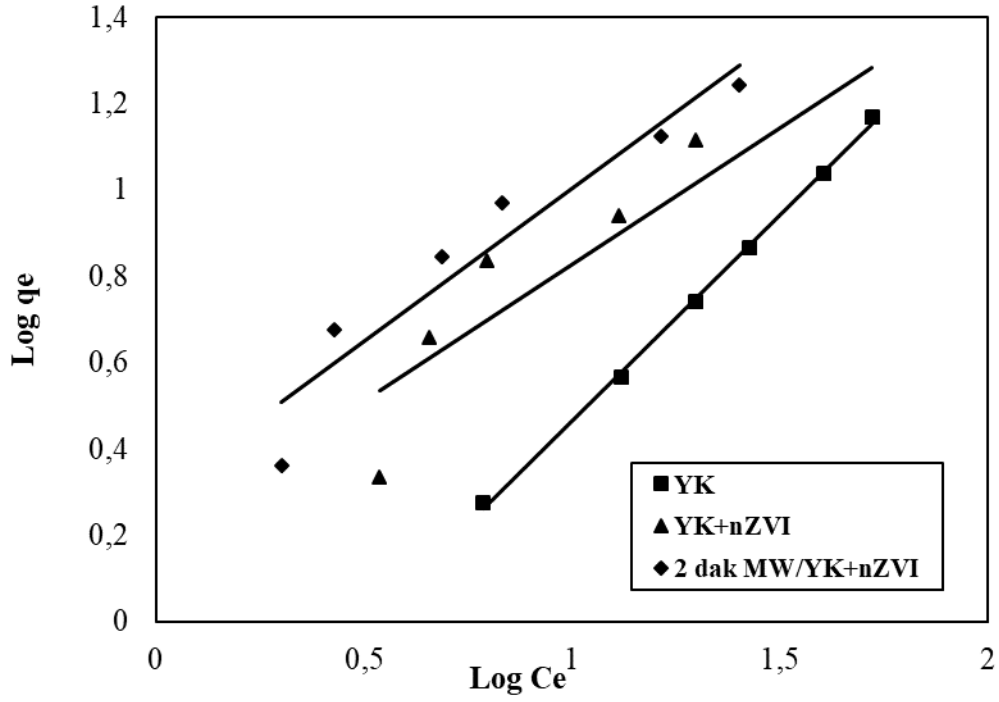
Şekil 4.28 (b) YK + nZVI ve 2 dak MW/YK + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi

Şekil 4.28 'de görüldüğü gibi başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak derişim arttıkça ancak % giderim verimi belirli bir doygunluğa ulaşarak verimde azalma başlamıştır. Şekil 4.28'de en yüksek adsorpsiyon giderim verimi 50 mg/L başlangıç derişiminde 2 dak MW/YK+nZVI ile % 94.61 olarak bulunmuştur. Başlangıç derişimi arttıkça birim adsorbent başına adsorbe edilen tetrasiklin miktarı artmış ve giderim verimi azalma eğilimi göstermiştir. Yani yüksek derişimlerde adsorbentlerin doygunluğa ulaştığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır. Çizelge 4.3'te YK, YK+nZVI ve 2 dak MW/YK+nZVI için TC; Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri verilmiştir. Şekil 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32 ile izoterm grafiklerinin lineerleştirilmiş şekilleri verilmiştir. Yapılan bu çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 2 dak MW YK+nZVI ile sağlanmıştır.

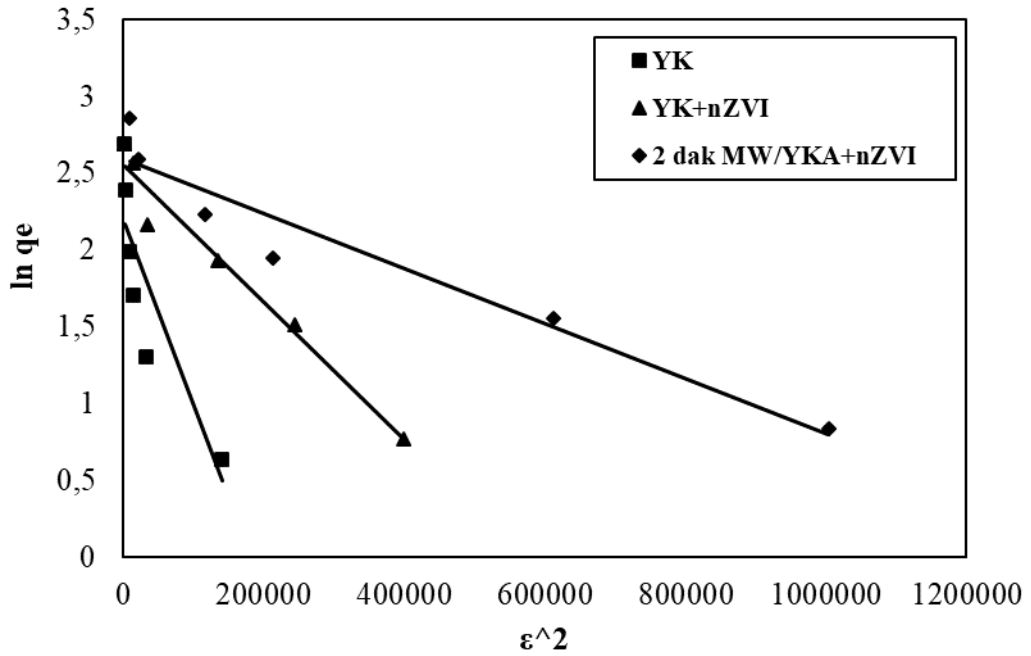


Şekil 4.29 Langmuir izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5, m=10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 C, 180 rpm ve 2 saat).

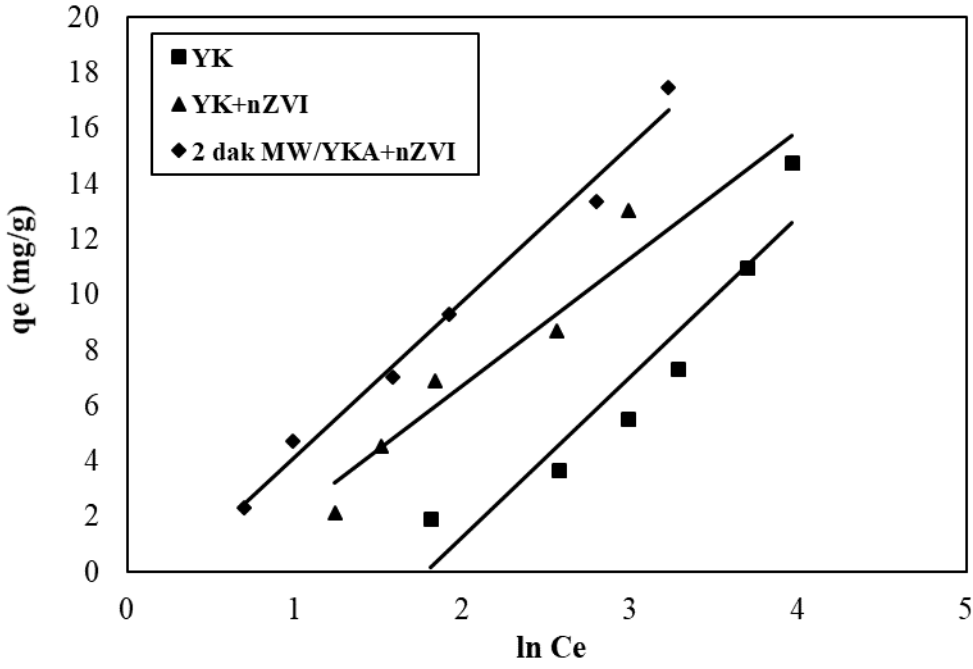




Şekil 4.30 Freundlich izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5, m=10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



Şekil 4.31 D-R izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5, m=10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).



**Şekil 4.32** Temkin izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi (pH=5, m=10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).

Hem Langmuir ve Freundlich modeline uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı ve heterojen yüzeyler altında gerçekleştiğini göstermektedir. YK+nZVI için Langmuir ve D-R modeline uygun olduğu bulunmuştur. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu gösterirken E değerinin 16 kJ/mol'den büyük değer olan 354 kJ/mol elde edilmiştir. Bu durum adsorpsiyon işleminin kimyasal iyon değişimiyle olduğunu gösterir. 2 dak MW/ YK+ nZVI adsorbentinin Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermlerine uygun olduğu görülmüştür. Bu durum adsorbent yüzey tabakası üzerindeki bütün modellerin adsorpsiyon ısısının; adsorban-adsorbent etkileşimlerinin etkilediği alanla lineer olarak azalmasını açıklamaktadır. Bu yüzden, adsorbanlar için adsorbentlerin potansiyellik (uygunluk veya kullanılabilirlik) yönü; adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmikten daha ziyade lineer olduğunu varsayan Temkin izoterm modelinden elde edilen sonuçla açıklanmaktadır.

YK için  $q_{max}$ : 60.97 mg/g, YK+nZVI için  $q_{max}$ :90.09 mg/g, 2 dak MW/YK+nZVI için  $q_{max}$ : 107.52 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda üç adsorbentın  $q_{max}$  değerlerine bakıldığında, mikrodalga işlemi görmüş adsorbentın adsorplama kapasitesi oldukça yüksek çıkmıştır. Şekil 18 ile izoterm grafiklerinin lineerleştirilmiş şekilleri verilmiştir. Yapılan bu çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 2 dak MW YK+nZVI ile sağlanmıştır.

**Çizelge 4.3** Yumurta kabuğu, YK+nZVI ve 2 dak MW/YK+nZVI için TC; Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin adsorpsiyon izoterm parametreleri

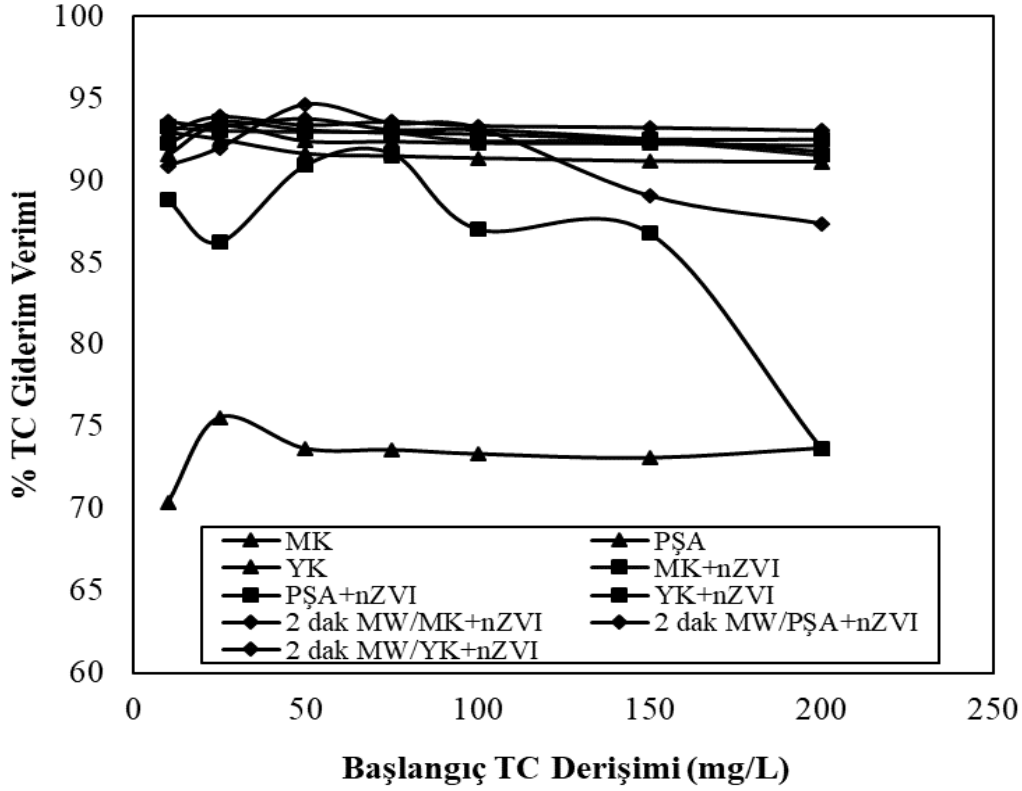
| <b>YK</b>               |            |   |                           |                    |              |        |
|-------------------------|------------|---|---------------------------|--------------------|--------------|--------|
| <b>Langmuir Model</b>   |            |   | <b>Freunlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{max}$ (mg/g)        | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                           | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 60.97                   | 0.000516   | 0.9976                                      |                           | 3.07               | 0.9531       | 0.9987 |
| <b>D-R Model</b>        |            |   | <b>Temkin Model</b>       |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)       | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                     | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 156.73                  | 316        | $1.10^{-5}$                                 | 0.7492                    | 5.7648             | 5.9156       | 0.8928 |
| <b>YK+nZVI</b>          |            |   |                           |                    |              |        |
| <b>Langmuir Model</b>   |            |   | <b>Freunlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{max}$ (mg/g)        | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                           | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 90.09                   | 0.00889    | 0.9795                                      |                           | 1.10               | 0.709        | 0.8943 |
| <b>D-R Model</b>        |            |   | <b>Temkin Model</b>       |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)       | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                     | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 359.74                  | 354.60     | $4.10^{-6}$                                 | 0.9659                    | 4.028              | 0.7999       | 0.9378 |
| <b>2 dak MW/YK+nZVI</b> |            |   |                           |                    |              |        |
| <b>Langmuir Model</b>   |            |   | <b>Freunlich İzotermi</b> |                    |              |        |
| $q_{max}$ (mg/g)        | b (L/mg)   | $R^2$                                       |                           | $K_F$ (L/g)        | 1/n          | $R^2$  |
| 107.52                  | 0.00126    | 0.901                                       |                           | 1.96               | 0.7102       | 0.9187 |
| <b>D-R Model</b>        |            |   | <b>Temkin Model</b>       |                    |              |        |
| $q_{D-R}$ (mol/g)       | E (kJ/mol) | $\beta$ (mol <sup>2</sup> /j <sup>2</sup> ) | $R^2$                     | $b_T$ (j g/mol mg) | $K_T$ (L/mg) | $R^2$  |
| 13.35                   | 500        | $2.10^{-6}$                                 | 0.9334                    | 5.6217             | 0.262        | 0.987  |

Yapılan literatür araştırmasında çizelge 4.4 çeşitli malzemeler ile elde edilen TC giderimi karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 4.4** TC için çeşitli adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $q_{max}$ ; mg/g)

| <b>Adsorbent</b>                            | <b><math>q_{max}</math>(mg/g)</b> | <b>Kaynak</b> |
|---|-----------------------------------|---------------|
| Manyetit nanoparçacıkları ( $Fe_3O_4$ MnPs) | 476                               | [113]         |
| Aktif Çamur                                 | 72                                | [114]         |
| Kaolin                                      | 4,32                              | [127]         |
| Grafen oksit                                | 212                               | [128]         |
| Tek duvarlı karbon nanotüpler               | 340                               | [129]         |
| Çok duvarlı karbon nanotüpler               | 269.54                            | [130]         |
| Pomza Taşı                                  | 20.02                             | [131]         |
| nZVI-P-nZVI                                 | 105.46-115.13                     | [107]         |
| HA-CI                                       | 76.02                             | [132]         |
| HA-P  | 17.87                             | [132]         |
| Smectite                                    | 462                               | [133]         |
| Kaolinit                                    | 4.32                              | [134]         |
| MK+nZVI                                     | 94.33                             | Bu Çalışma    |
| PŞA+nZVI                                    | 80.64                             | Bu Çalışma    |
| YK+nZVI                                     | 90.09                             | Bu Çalışma    |
| 2 dak MW/MK+nZVI                            | 104.16                            | Bu Çalışma    |
| 2 dak MW/PŞA+nZVI                           | 105.26                            | Bu Çalışma    |
| 2 dak MW/YK+nZVI                            | 107.52                            | Bu Çalışma    |

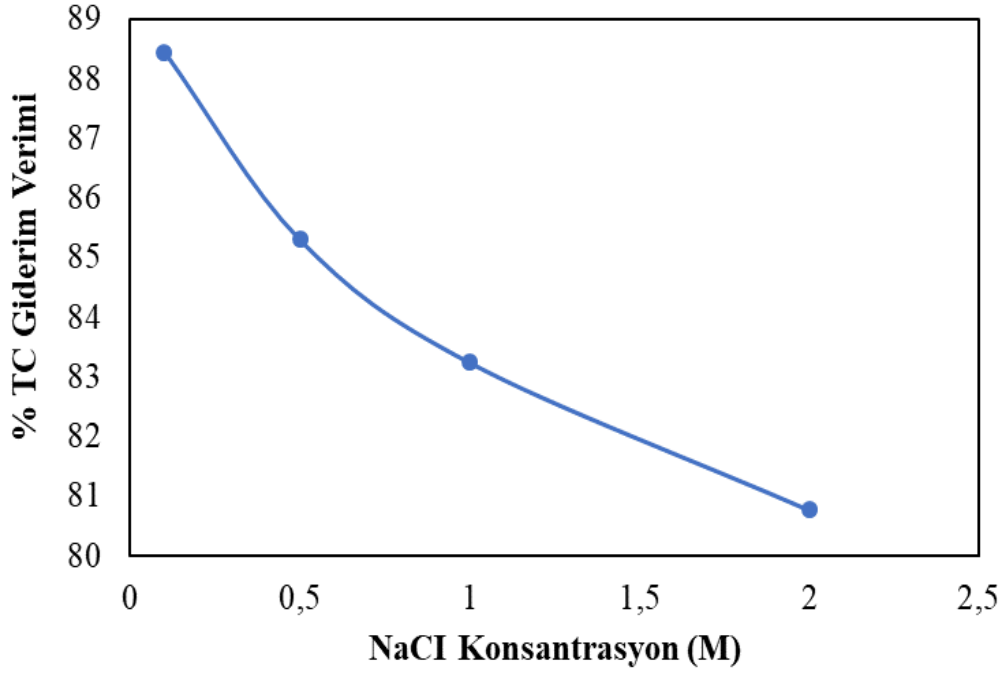
Bu çalışmada kullanılan bütün adsorbentlerin başlangıç giderim verimlerine etkileri bir bütün halinde gözükmesi ve kıyaslamasının net yapılması için Şekil 4.33 verilmiştir.



Şekil 4.33 MK, MK+nZVI, ve 2 dak MW/MK + nZVI, PŞA, PŞA + nZVI ve 2 dak MW/PŞA + nZVI ve YK, YK + nZVI ve 2 dak MW/YK + nZVI için başlangıç TC derişim etkisi (pH=5, m= 10 g/L, C<sub>0</sub> = 50 ppm, T = 20 °C, 180 rpm ve 2 saat).

#### 4.3.5 Tetrasiklin adsorpsiyonunda tuzluluk etkisi

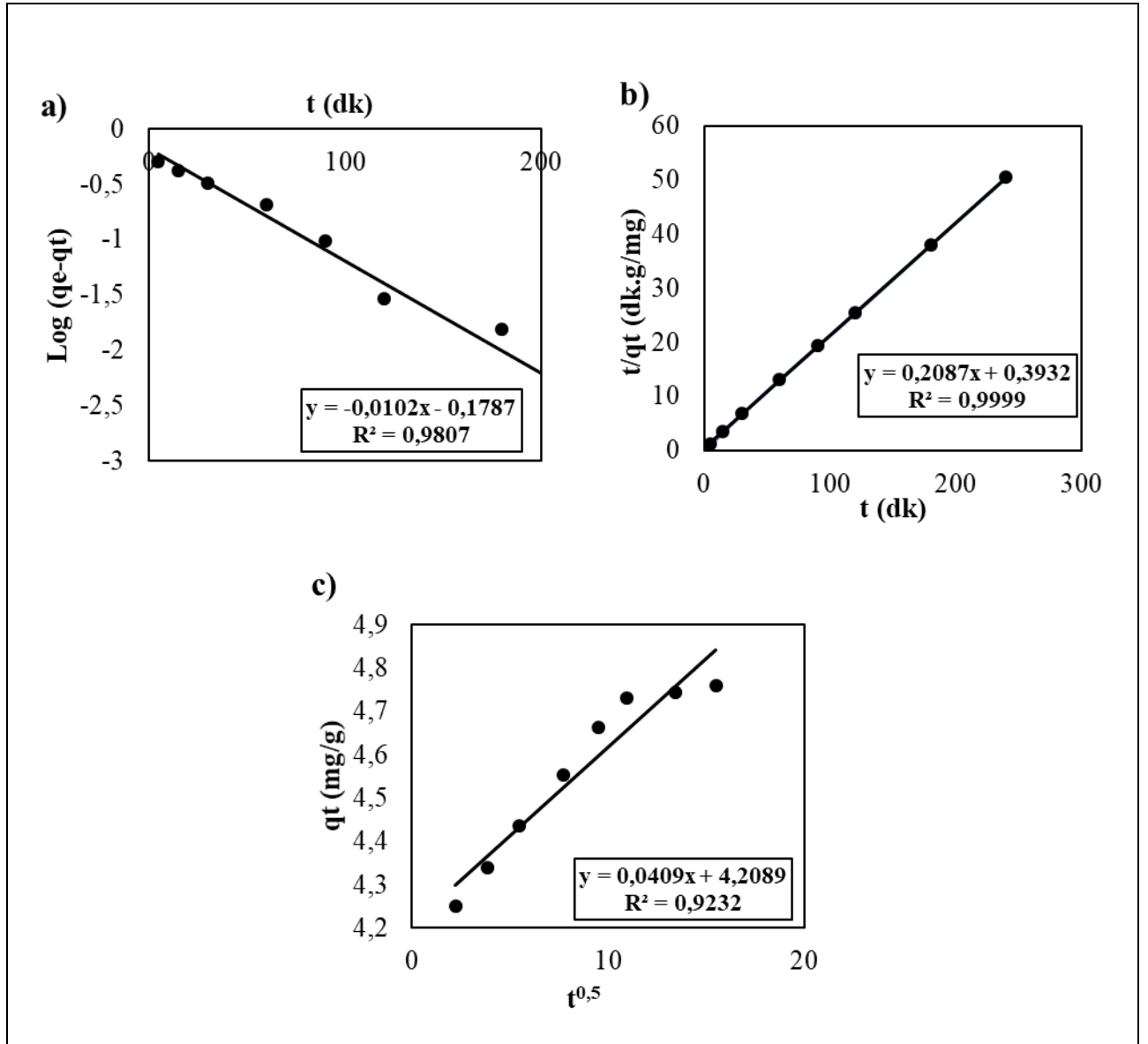
Sulu çözeltilerde bazı iyonik türlerin varlığı adsorpsiyon sürecinde rekabete neden olur. Bu iyonlar rekabetçi bağlanma veya kompleksleşme yoluyla TC'nin alımını engelleyebilir. Tuzluluğun etkisi TC adsorpsiyonu farklı konsantrasyonlarda NaCl (0.1–0.5–1–2 M) incelenmiştir. 0.1 M tuzlulukta NaCl % 88.45 giderilirken 2 M tuzlulukta NaCl % 80.78 giderim vermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, NaCl ilavesi Şekil 4.34 ile verilmiştir. Bu azalış adsorbentın bölgelerine adsorpsiyon için TC<sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> arasında tekrar bir kation değişimi olarak açıklanabilir [132]. Kinetik parametreleri incelendiğinde en yüksek R<sup>2</sup> değerine sahip yalancı ikinci kinetik modele uygun olduğu anlaşılmıştır. R<sup>2</sup> değeri 0.9999 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.34 TC gideriminde tuzluluk etkisi.

#### 4.3.6 Tetrasiklin adsorpsiyonunda kinetik sabitlerinin incelenmesi

TC iyonlarının YK+nZVI adsorpsiyonunda kinetik sabitleri belirlenmek istenmiştir. Deneysel verilere, yalancı birinci modeli, yalancı ikinci modeli ve intraparticle modelleri uygulanarak kinetik sabitler hesaplanmıştır. Çizelge 4.5 ile kinetik parametreleri ve Şekil 4.35 ile elde edilen grafikler verilmiştir. Şekil 4.35 incelendiğinde en yüksek  $R^2$  değerine sahip yalancı ikinci kinetik modele uygun olduğu anlaşılmıştır.  $R^2$  değeri 0.9999 olarak bulunmuştur. Yalancı birinci model, yalancı ikinci model ve intraparticle (parçacık içi) difüzyon modeli deneysel verilere uyması için uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetik parametreleri karşılaştırmak üzere Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. Belirlenen pH 5 ve 2 dak MW/YK-nZVI miktarı 10 g/L’de sabit tutularak, başlangıç TC konsantrasyonu 50 mg/L ile farklı temas süreleri için 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180 ve 240 dak çalışılarak temas süresinin adsorpsiyon prosesine etkisi incelenmiştir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmıştır [134,136].



Şekil 4.35 a) Yalancı 1. model, b) yalancı 2. model, c) intraparticle model.

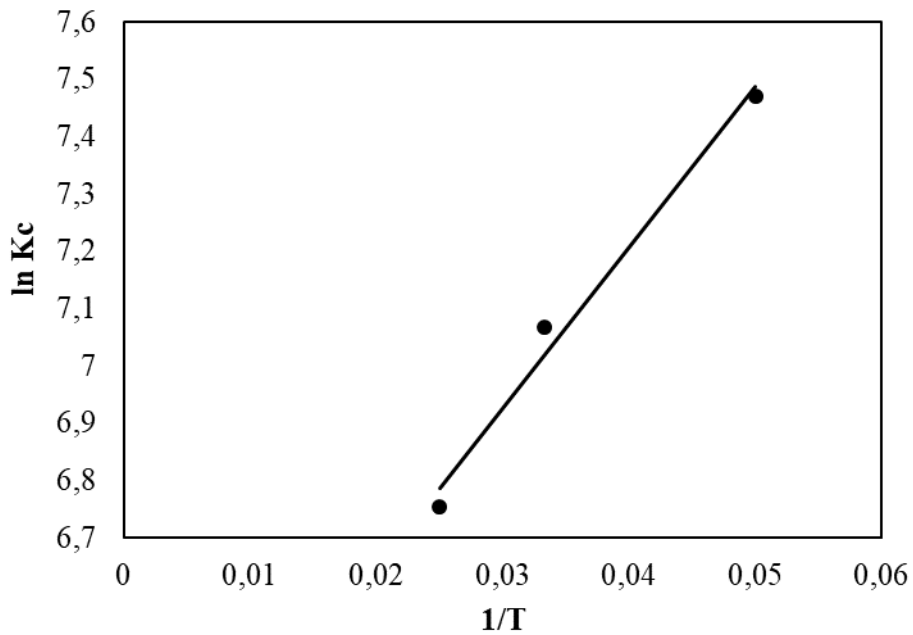
Çizelge 4.5 TC adsorpsiyonu için kinetik modellerin parametreleri

| Yalancı Birinci Dereceden Kinetik |                                  |        |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------|
|                                   | $R^2$                            | 0.9807 |
|                                   | $k_1$ (dak <sup>-1</sup> )       | 0.0234 |
|                                   | $q_e$ (mg/g)                     | 0.662  |
| Yalancı İkinci Dereceden Kinetik  |                                  |        |
| DeneySEL $q_e$ (mg/g)=4.76        | $R^2$                            | 0.9999 |
|                                   | $k_2$ (g/mg.dak)                 | 0.11   |
|                                   | $q_e$ (mg/g)                     | 4.79   |
|                                   | $h$ (mg/g.dak)                   | 2.5344 |
| İntraparticle                     |                                  |        |
|                                   | $R^2$                            | 0.9232 |
|                                   | $k_d$ (mg/g.dak <sup>0,5</sup> ) | 0.049  |
|                                   | I                                | 4.2089 |

TC 2 dak MW/YK+nZVI için kinetiklerine çizelge 4.5'e bakıldığında yalancı birinci derece model için,  $q_e$  hesaplanan;  $q_e$ 'nin deneysel değerinden farklı çıkmıştır. Deneysel değer ve teorik  $q_e$  değeri karşılaştırıldıklarında 4.76 mg/g ve 0.662 mg/g olarak hesaplanmıştır ve uyumsuzluk ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, TC adsorpsiyonu, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayısı  $R^2$  0.9999 olarak 1'e en yakın çıkmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model ile hesaplanan  $q_e$  4.76 mg / g olan değer teorik olarak ise  $q_e$  4.79 mg/g olarak bulunarak uygunluk kanıtlanmıştır. Yalancı ikinci dereceden model deneysel olarak en uyumludur. Parçacık içi difüzyon için, yeteri kadar doğrusallığa ulaşılmamıştır.  $R^2$  0.9232 ile yüksek bir değer vermiştir. Parametrelerin analizi ve karşılaştırılması TC 2 dak MW/YK+nZVI üzerine adsorpsiyonu elde edilmiştir ve yalancı ikinci dereceden model ile tanımlanmıştır [134].

#### 4.3.7 Tetrasiklin adsorpsiyonunda termodinamik parametrelerinin belirlenmesi

Belirlenen pH 5 ve 2 dak MW/YK-nZVI miktarı 10 g/L'de sabit tutularak, başlangıç TC konsantrasyonu 50 mg/L ve temas süresi 120 dak alınarak farklı sıcaklık değerleriyle (20-30-40 °C) çalışılarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesine etkisi araştırılmıştır ve sıcaklık artıça giderim veriminin azaldığı, en iyi giderim veriminin 20 °C'de % 94.61 olduğu bulunmuştur (Şekil 4.36). Çizelge 4.6 ile termodinamik parametre değerleri verilmiştir.



Şekil 4.36 Termodinamik verileri ile TC giderimi.



Termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ), entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi ( $\Delta S^0$ ), Çizelge 4.6 ile sunulmaktadır. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin azalmasıdır. Termodinamik parametrelerinden biri olan Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ) değerler negatif ve oldukça yakındır. ( $\Delta G^0$ )'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.  $\Delta S^0$ 'nin pozitif değeri adsorpsiyon işlemi sırasında kat/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını, negatif olması düzensizliğin azaldığını gösterir [133]. TC işlemlerinin adsorpsiyonu adsorbent için negatif  $\Delta H^0$  değerlerine sahiptir.  $\Delta H^0$  değerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu ve adsorpsiyon proseslerine spontan uygulandığını gösterir.

**Çizelge 4.6** Termodinamik parametre değerleri

|                |                 |
|----------------|-----------------|
| $\Delta H^0$   | -0,3948 kJ/mol  |
| $\Delta S^0$   | 0,0406 kJ/mol.K |
| $\Delta G_1^0$ | -18,5 kJ/mol    |
| $\Delta G_2^0$ | -17,78 kJ/mol   |
| $\Delta G_3^0$ | -17,56 kJ/mol   |

#### 4.3.8 Box-Behnken modeli (RSM)

##### 4.3.8.1 TC- YK+nZVI Box-Behnken modeli çıktısı

Box-Behnken dizaynı cevap yüzey yöntemiyle birlikte kullanıldığında, cevap yüzey yönteminin ilk aşamasında belirlenen üç parametrenin optimum bölgesini üreten değerlerinin merkez nokta olarak seçilmesi ve deneyi yapan kişinin öngörüsüne bağlı olarak aralığı belirlemesidir. Sonuçta cevap yüzey yönteminde kullanılacak üç değişkenli ve üç merkez deneyli bir sistemi ortaya çıkacaktır [45, 102]. Bu çalışmada, tasarlanan program ile sulu çözeltilerden TC antibiyotiklerinin YK+nZVI tarafından giderimi; üç faktör ile iki seviyede uygulanmıştır. Üç giriş parametreleri sıcaklık: 20-50 °C, C<sub>0</sub>: 10-100 mg/L, MW(t) :0-4 dak olarak ve bir tane cevap değişkeni olarak % TC giderim verimi seçilmiştir. Çizelge 4.7 ile kullanılan değerler verilmiştir.

**Çizelge 4.7** TC-YK+nZVI için bağımsız değişkenlerin deneysel aralıkları ve seviyeleri

| Bağımsız Değişkenler                          | Seviyeler  |             |
|---|------------|-------------|
|   | Düşük (-1) | Yüksek (+1) |
| MW Süresi (t),dak                             | 0          | 4           |
| Sıcaklık (°C)                                 | 20         | 50          |
| Başlangıç TC Derişimi C <sub>0</sub> , (mg/L) | 10         | 100         |

**Çizelge 4.8** Uygulama için seçilen giriş parametrelerine karşı elde edilen cevap değişkenleri

| Deney No | A: MW Süresi<br>(dak) | B: Başlangıç<br>TC Derişimi<br>(mg/L) | C: Sıcaklık (°C) | % TC Giderim<br>Verimi |
|----------|-----------------------|---------------------------------------|------------------|------------------------|
|          | Faktör A              | Faktör B                              | Faktör C         | Response               |
| 1        | 0                     | 10                                    | 35               | 71                     |
| 2        | 2                     | 55                                    | 35               | 89                     |
| 3        | 4                     | 55                                    | 50               | 91                     |
| 4        | 2                     | 55                                    | 35               | 89                     |
| 5        | 4                     | 10                                    | 35               | 66                     |
| 6        | 0                     | 55                                    | 20               | 92                     |
| 7        | 2                     | 55                                    | 35               | 89                     |
| 8        | 2                     | 55                                    | 35               | 89                     |
| 9        | 4                     | 55                                    | 20               | 88                     |
| 10       | 2                     | 10                                    | 20               | 64                     |
| 11       | 2                     | 10                                    | 50               | 59                     |
| 12       | 0                     | 100                                   | 35               | 94                     |
| 13       | 2                     | 55                                    | 35               | 89                     |
| 14       | 2                     | 100                                   | 20               | 96                     |
| 15       | 4                     | 100                                   | 35               | 96                     |
| 16       | 2                     | 100                                   | 50               | 95                     |
| 17       | 0                     | 55                                    | 50               | 92                     |

Design Expert 7.00 (deneme versiyonu, Stat Ease Inc. , Minneapolis, USA) paket program ile yapılması gereken deney setleri belirlenerek elde edilen sonuçlar programa uygulanmıştır [135]. Mikrodalga süresi (dak), sıcaklık (°C) ve başlangıç TC derişimi (mg/L) bağımsız değişkenlerine karşı, cevap değişkeni % TC giderim verimi için elde edilen deneysel ve yöntem tarafından öngörülen değerler Çizelge 4.8 karşılaştırılmaktadır.

Kodlanmış faktörler açısından nihai denklemin ifadesi eşitlik [4.1] ile TC Giderim verimi (Y) bir fonksiyonu olarak MW süresi (A), başlangıç TC derişimi (B) ve sıcaklık (C) olarak gösterilmiştir.

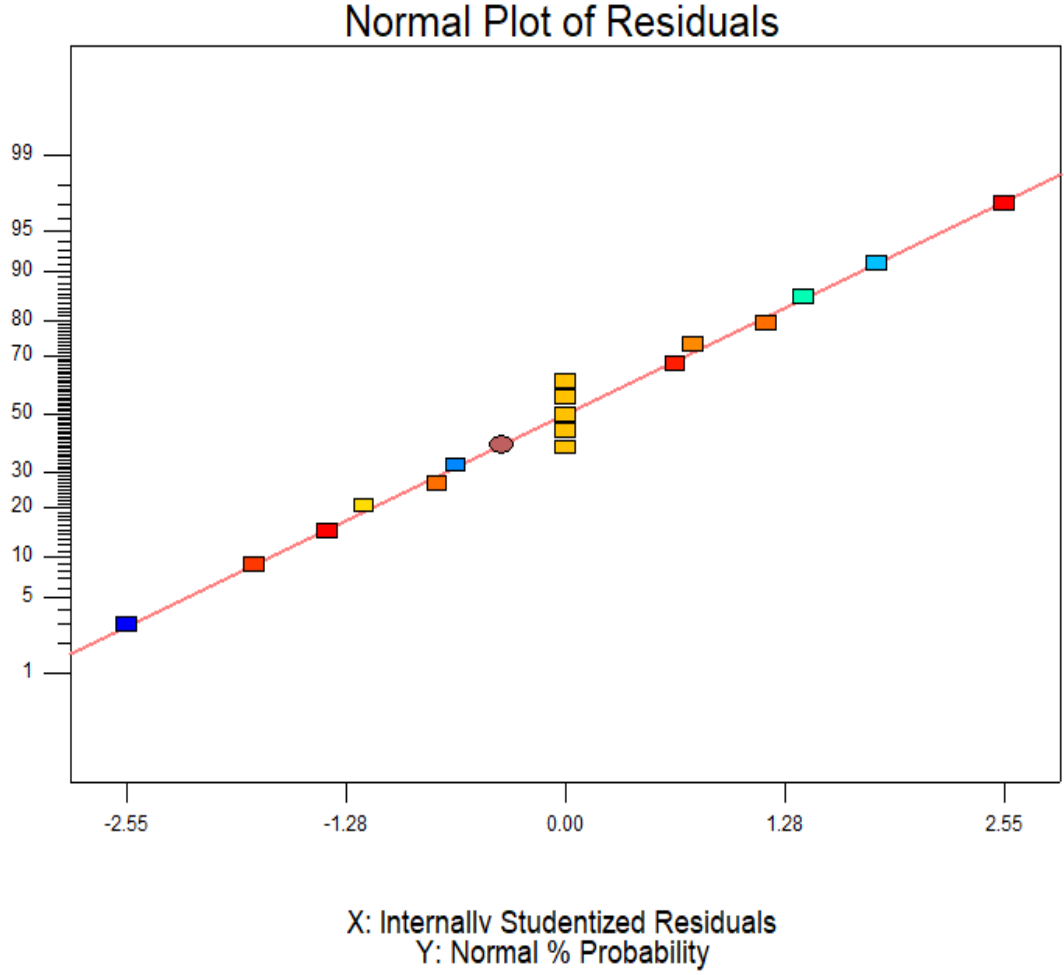
$$\% \text{ TC Giderim Verimi} = +89.00 - 1.00 * A + 15.12 * B - 0.38 * C + 1.75 * A * B + 0.75 * A * C + 1.00 * B * C + 2.50 * A^2 - 9.75 * B^2 - 0.75 * C^2 \quad [4.1]$$

Eşitlik 4.1'in istatistiksel anlamı F testiyle kontrol edildi. Cevap yüzeyi quadratik eşitlik için varyans analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 4.9 ile verilmiştir. Elde edilen sonuçların anlamlı olabilmesi için yöntemde Prob>F diye ifade edilen olasılık değerinin 0.05' ten küçük olması gerekir. 0.1000' den büyük olduğu durumlarda tasarım cevap değişkenleri için anlamsız olur. F değeriyle birlikte R<sup>2</sup> değerinin de incelenmesi ANOVA tarafından öngörülen eşitliğe uyumu için önemli bir parametredir. Elde edilen verilerle tasarım uyumlu değilse uyum eksikliği vardır (not significant). Uyumlu ise (significant) yöntem uyumludur denir. Öngörülen eşitliğe uyumu için R<sup>2</sup> değeri incelendiğinde ise yöntem değer ile gerçek değeri arasında çok büyük bir fark olmaması gerekir. R<sup>2</sup> ne kadar 1'e yakınsa yöntem o kadar gerçekçidir. Yöntem için F değeri 45.77 olarak bulunmuştur. Öngörülen F değerinden ve probabilitate değerininin 0.0001'den küçük olmasından yöntemin uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. TC giderim verimi için 0.9833' lik R<sup>2</sup> değeri yöntemin doğruluğuna işaret etmektedir.  $R_{Adj}^2 = 0.9618$  ve  $R_{Pred}^2 = 0.7327$  ile iyi bir uyum içerisindedir. Eğer yöntemde pekçok değişken varsa ve örnek miktarı çok değilse  $R_{Adj}^2$ , R<sup>2</sup>'den belirgin şekilde küçük olabilir. Sonuç olarak bu değerlerin birbirine ve 1'e yaklaşması yöntemin başarısını göstermektedir [135]. Cevap yüzey yönteminde elde edilen model; tahminlenen değerler ile deneysel değerler arasındaki fark (kalıntı) sadece deneysel hatayı değil modelin matematiksel uygunsuzluğundan kaynaklanan hatayı da içermektedir. Lack of fit yani model uygunsuzluğu olarak bilinen bu hatanın istatistiksel olarak model için önemsiz ancak regresyon modeli için önemli olduğu bilinmektedir [103,104,105].

**Çizelge 4.9** TC antibiyotiginin YK+nZVI ile giderimi için Cevap Yüzey Yöntemi Modeli (RSM) ile Varyans Analizi (ANOVA)

| Kaynak  | Sum of Squares<br>(Kareler toplamı) | DF | Mean Square<br>(Ortalamanın Karesi) | F Değeri | P-Değeri<br>Prob > F |
|---|-------------------------------------|----|-------------------------------------|----------|----------------------|
| Model   | 2280.31                             | 9  | 253.37                              | 45.77    | < 0.0001             |
| A-MW Süresi (dak)   | 8.00                                | 1  | 8.00                                | 1.45     | 0.2684               |
| B-Baslangic TC Derisimi<br>(mg/L)                         | 1830.12                             | 1  | 1830.12                             | 330.60   | < 0.0001             |
| C-Sicaklik (°C)   | 1.13                                | 1  | 1.13                                | 0.20     | 0.6658               |
| AB  | 12.25                               | 1  | 12.25                               | 2.21     | 0.1805               |
| AC  | 2.25                                | 1  | 2.25                                | 0.41     | 0.5441               |
| BC  | 4.00                                | 1  | 4.00                                | 0.72     | 0.4234               |
| A <sup>2</sup>  | 26.32                               | 1  | 26.32                               | 4.75     | 0.0656               |
| B <sup>2</sup>  | 400.26                              | 1  | 400.26                              | 72.31    | < 0.0001             |
| C <sup>2</sup>  | 2.37                                | 1  | 2.37                                | 0.43     | 0.5339               |
| Residual<br>(Arta kalan)                                  | 38.75                               | 7  | 5.54                                |          |                      |
| Lack of Fit<br>(Uyum Eksikliği)                           | 38.75                               | 3  | 12.92                               |          |                      |
| Pure Error<br>(Hata)                                      | 0.000                               | 4  | 0.000                               |          |                      |
| Cor Total<br>(Toplam)                                     | 2319.06                             | 16 |                                     |          |                      |
| $R^2 = 0.9833$ $R^2_{Adj} = 0.9618$ $R^2_{Pred} = 0.7327$ |                                     |    |                                     |          |                      |

Eşitlik 4.1' in regresyonunun grafiksel gösterimlerine cevap yüzeyleri denir. Üç boyutlu cevap yüzeyleri ve kontur grafikleri design expert kullanılarak elde edilerek Şekil 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40 ile gösterilmiştir.



**Şekil 4.37** TC -YK+nZVI için deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki korelasyon.

a)

Design-Expert® Software

% TC Giderim Verimi

• Design Points

96

59

% TC Giderim Verimi = 89

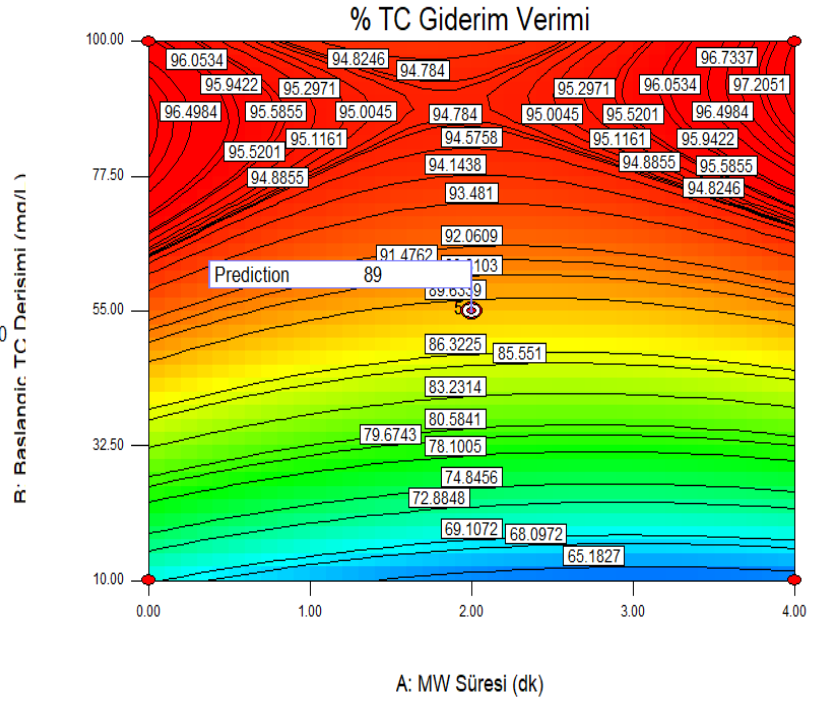
Std # 13 Run # 2

X1 = A: MW Süresi (dk) = 2.00

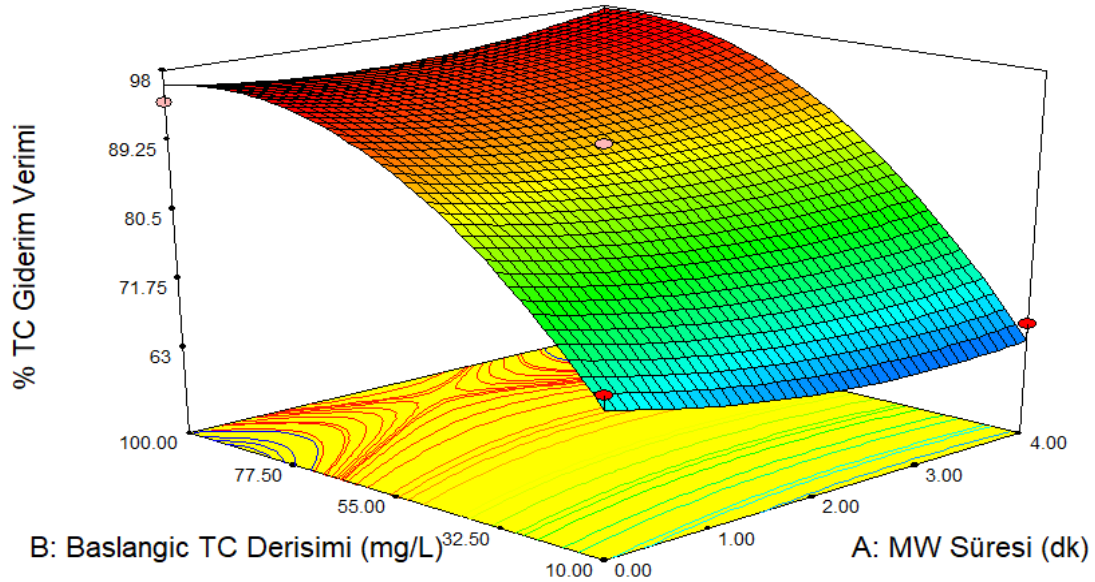
X2 = B: Baslangic TC Derisimi (mg/L) = 55.00

Actual Factor

C: Sicaklik (C) = 35.00



b)



Şekil 4.38 (a) CYT ile TC gideriminin MW süresi (dak) ve başlangıç TC derişimi(mg/L) ile değişimini gösteren kontür grafiği (b) CYT ile TC gideriminin MW süresi (dak) ve başlangıç TC derişimi (mg/L) ile değişimini gösteren üç boyutlu grafiği.

a)

Design-Expert® Software

% TC Giderim Verimi

● Design Points

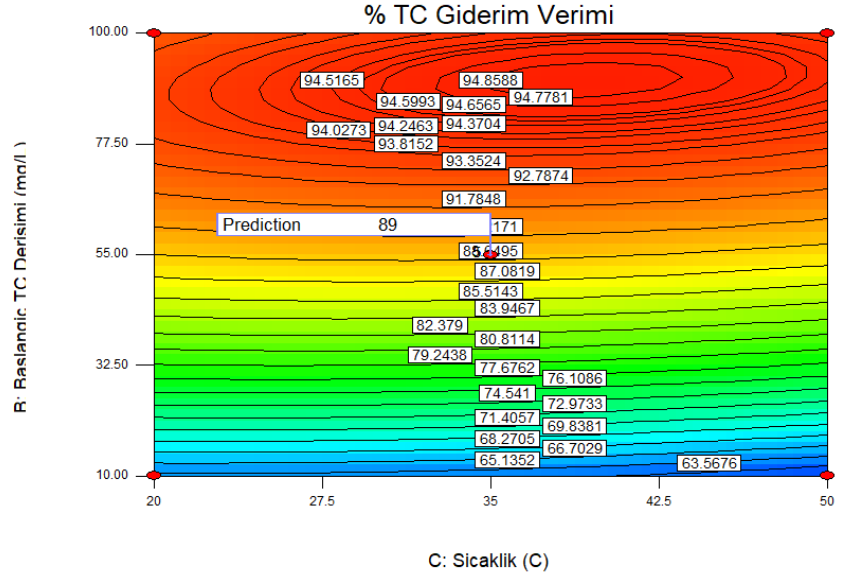


X1 = C: Sıcaklık (C)

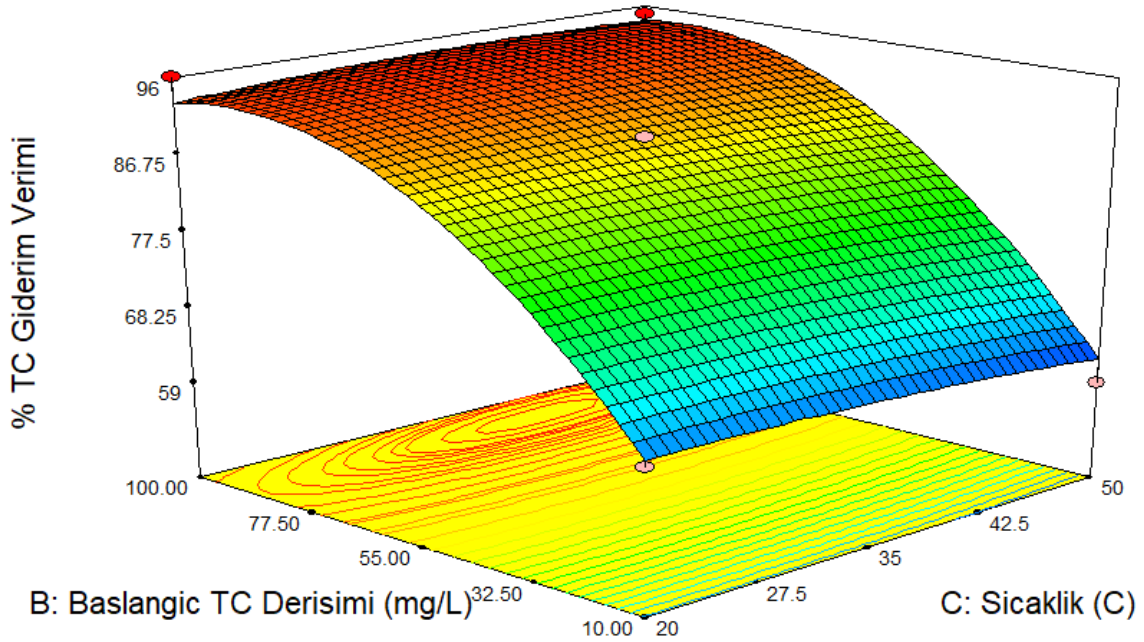
X2 = B: Başlangıç TC Derişimi (mg/L)

Actual Factor

A: MW Süresi (dk) = 2.00



b)



Şekil 4.39 (a) CYY ile TC gideriminin sıcaklık ve başlangıç TC derişimi(mg/L) ile değişimini gösteren kontür grafiği (b) CYY ile TC gideriminin sıcaklık ve başlangıç TC derişimi (mg/L) ile değişimini gösteren üç boyutlu grafiği.

a)

Design-Expert® Software

% TC Giderim Verimi

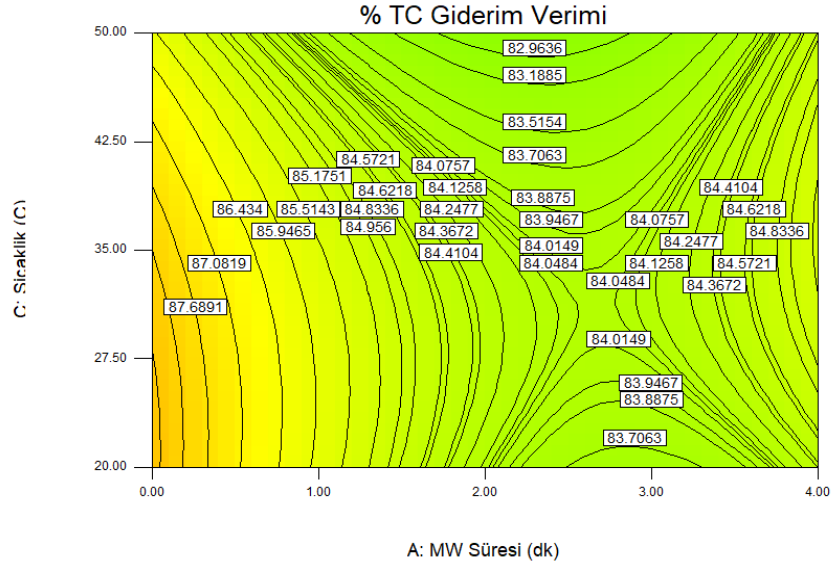


X1 = A: MW Süresi (dk)

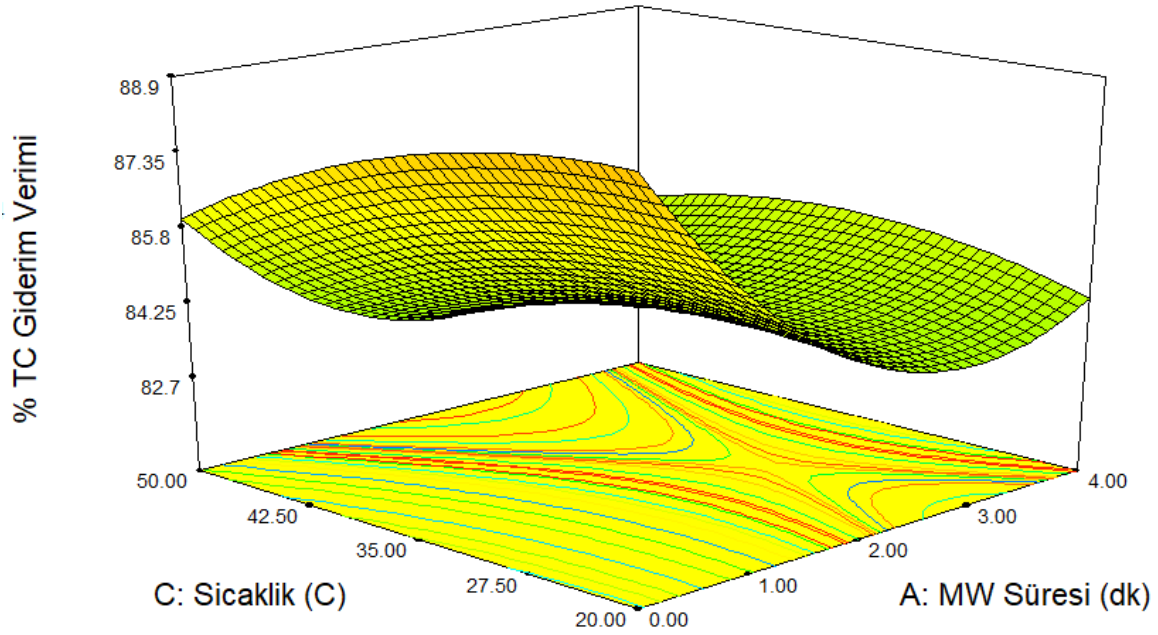
X2 = C: Sıcaklık (C)

Actual Factor

B: Başlangıç TC Derisimi (mg/L) = 42.84



b)



Şekil 4.40 (a) CYD ile TC gideriminin sıcaklık ve MW süresi ile değişimini gösteren kontür grafiği (b) CYD ile TC gideriminin sıcaklık ve MW süresi ile değişimini gösteren üç boyutlu grafiği.



#### **4.3.8.2 Deney doğrulama**

CYY ile elde edilen deney sonuçlarını doğrulamak ve deneysel değerlerden sapmayı gōrebilmek için optimum noktadaki koşullarda (sıcaklık 35 °C, MW süresi 2 dak, başlangıç TC derişimi 55 mg/L) deney tekrarlanmıştır ve elde edilen giderim verimi % 89 olarak elde edilmiştir. Deneysel olarak en yüksek giderim verimi optimum olarak (sıcaklık 20 °C, MW süresi 2 dak, başlangıç TC derişimi 50 mg/L) ile % TC giderim verimi 94.61 olarak bulunmuştur. CYY ile elde edilen deneysel sonuçlar ile deney doğrulama değerleri karşılaştırıldığında deneysel değerler uyumlu olduğu gōr÷lmüştür.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; farklı pH, farklı dozajlarda ve başlangıç tetrasiklin iyonu konsantrasyonun meşe külü, PŞA ve yumurta kabuğu adsorbentlerine nZVI manyetik adsorbenti eklenerek MK+nZVI, PŞA+nZVI ve YK+nZVI sentez malzemeleri üretilmiştir.

En yüksek verim değerleri MK, MK+nZVI ve 2 dak MW/MK+ nZVI için sırasıyla; % 91.63, % 93, % 93.80 olarak bulunmuştur.

En yüksek verim değerleri PŞA, PŞA+ nZVI ve 2 dak MW/PŞA+ nZVI için sırasıyla; % 92.42, % 93.10, % 93.38 olarak bulunmuştur.

En yüksek verim değerleri YK, YK+ nZVI ve 2 dak MW/YK+ nZVI için sırasıyla; % 73.65, % 90.91, % 94.61 olarak bulunmuştur.

Sentezlenen adsorbentler içinde en iyi verim 2 dak MW/YK+nZVI ile % 94.61 olarak elde edilmiştir.

İzotermeler için elde edilen regresyon katsayıları ( $R^2$ ) dikkate alındığında, adsorpsiyon verilerinin YK, MK ve PŞA ile sentezlenen malzemelerin hem Langmuir ve Freundlich modeline uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durum adsorpsiyonun tek tabakalı ve heterojen yüzeyler altında gerçekleştiğini göstermektedir.

2 dak MW/MK+nZVI için dört sıcaklıkta adsorpsiyon verimin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin azalmasıdır. Termodinamik parametrelerden  $\Delta G$  değerleri sırasıyla, -18.5, -17.78, -17.56 kJ/mol olarak bulunmuştur.  $\Delta G$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.  $\Delta S$ 'nin pozitif değeri (0.0406 kJ/mol.K), adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermiştir.  $\Delta H$  (-0.3948 kJ/mol) negatif olması da adsorpsiyon ekzotermik olduğunu ve adsorpsiyon proseslerine spontan uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

2 dak MW/MK+nZVI için kinetik parametreleri incelendiğinde ( $R^2=0.9999$ ) yalancı ikinci kinetik modele uygun olduğu anlaşılmıştır.

Deneyisel olarak en yüksek giderim verimi optimum olarak (sıcaklık 20 °C, MW süresi 2 dak, başlangıç TC derişimi 50 mg/L) ile % TC giderim verimi 94.61 olarak bulunmuştur. CYY ile elde edilen deneysel sonuçlar ile deney doğrulama değerleri karşılaştırıldığında deneysel değer daha elverişli görülmüştür.

Sonuç olarak TC maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında atıktan elde edilmiş adsorbent sentezleri ile düşük maliyetli olması, kolay elde edilebilir olması, doğal bir materyal olması sebebiyle etkili bir adsorbent madde oldukları görülmüştür.

YK'na göre YK+nZVI veriminin % 23, 2 dak MW/YK+nZVI veriminin ise % 28 oranında arttığı görülmüştür.

Bu sonuçlara göre TC'nin gideriminde 2 dak MW/YK+nZVI adsorpsiyonu, 2 dak MW/PŞA+nZVI, 2 dak MW/MK+nZVI kullanımının etkili olacağını göstermiştir. Atık maddelerde nZVI ve mikrodalga ön işleme ile sentezlenen adsorbentlerin çevre kirliliği gideriminde alternatif ve ekonomik bir yöntem olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Ceylan, H., Tezcan, M., Çıvrılı, P., Korkut, M. A., (2004). Kimyasal Maddeler (Deterjanlar, İlaçlar, Boyalar). *Dokuz Eylül Üniversitesi, Buca Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği*.
- [2] Choi, K., Son, H., Kim, S., (2007). Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic, *Science of the Total Environment*, 387, 247–256.
- [3] Ahmed, J.A., (2017). Adsorption of quinolone, Tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1–10.
- [4] Yu, F., Li, Y., Han, S., Ma, J., (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 153, 365-385.
- [5] Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H, Guo, W., (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges, *Science of the Total Environment*, 532, 112–126.
- [6] Chena, H., Luo, H., Lana, Y., Donga, T., Hua, B., Wanga, Y., (2011). Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 44–53s.
- [7] Nie, T., Hao, P., Zhao, Z., Zhou, W., Zhu, L., (2019). Effect of oxidation-induced aging on the adsorption and co-adsorption of tetracycline and  $\text{Cu}^{2+}$  onto biochar. *Science of the Total Environment*, 673, 522–532s.
- [8] Huang, D., Wua, J., Wanga, L., Liua, X., Menga, J., Tanga, X., Tanga, C., Xua, J., (2019). Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1399–1409s.
- [9] Yanga, J., Dai, J., Wang, L., Gec, W., Xie, A., He, J., Yan, Y., (2019). Ultrahigh adsorption of tetracycline on willow branch-derived porous carbons with tunable pore structure: Isotherm, kinetics, thermodynamic and new mechanism study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 473–482s.
- [10] Li, Y., Wang, S., Zhang, Y., Han, R., Wei, W., (2017). Enhanced tetracycline adsorption onto hydroxyapatite by Fe(III) incorporation. *Journal of Molecular Liquids*, 247, 171–181s.

[11] **Khandaya, W.A., Hameeda, B.H.**, (2018). Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. *Fuel*, 215, 499–505s.

[12] **Yua, L., Caoa, W., Wua, S., Yanga, C., Chenga, J.**, (2018). Removal of tetracycline from aqueous solution by MOF/graphite oxide pellets: Preparation, characteristic, adsorption performance and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, 289–296s.

[13] **Kip, F., Açikel, Ü.**, (2018). Removal of tetracycline by biocomposites synthesized with immobilization of rhizopus delamar and candida types. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*.

(<https://doi.org/10.17341/gazimmfd.460539>). Erişim Tarihi: 15.04.2019.

[14] **Türk, H., Hanay, Ö.**, (2017). Nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile sulu ortamlarda klortetrasiklin giderim mekanizmasının incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (5), 1000~1007.

[15] **Güler, Ü.A., Türkay, M.**, (2016). Aljinat-TiO<sub>2</sub> -Alg kompozitinin sentezi ve sulu çözeltilerden tetrasiklin gideriminde kullanılabilirliği ve karakterizasyonu. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 130-135s.

[16] **Anonim** (2004). Su Kirliliği Yönetmeliği, *T.C Resmi Gazete*, Aralık,

([www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/12/20041231.htm](http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/12/20041231.htm)). Erişim Tarihi: 14.03.2019.

[17] **MEB**, Atık Sular ( 2012)– *Megep*, T.C. Millî eğitim bakanlığı çevre sağlığı arıtım tesisleri, Ankara.

([www.megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Arıtım%20Tesisleri.pdf](http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Arıtım%20Tesisleri.pdf)).

Erişim Tarihi: 14.03.2019.

[18] **FİLİZ. E.** (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 139s.

[19] **Çalışır, M.**, (2010). Ardişık kesikli aktif çamur sisteminde arıtılmış sentetik tekstil terbiyesi atık sularında renk giderimi ve ekonomik analizi. *Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi).112s, Tekirdağ.

[20] **Şener, G.**, (2016). Atıksu Arıtma Tesislerinin Kırsal Alan Üzerine Etkileri. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi). 159s, Ankara.

- [21] **Malay, D.** , (2015). Farklı antibiyotik gruplarını içeren sentetik atıksuların anaerobik arıtımı ve mikrobiyal komünitenin belirlenmesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 129s, Eskişehir.
- [22] **Azman, H.E.**, (2005). Evsel Atıksuların Arıtılmasında Arıtma Verimi – Enerji İlişkisinin İncelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 87s, Adana.
- [23] **Topal, M., Şenel, G.U., Topal, E.I.A., Öbek, E.**, (2015). Antibiyotikler ve kullanım alanları. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31(3), 121-127s.
- [24] **Halling-Sørensen, B., Nielsen Nors, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft Holten, H. C., And Jørgensen, S. E.**, (1998). Occurrence, Fate And Effects of Pharmaceutical Substances In The Environment- A Review. *Chemosphere*, 36, (2), 357- 39.
- [25] **Gürses, F.**, (2004). Antibiyotik formülasyon atıksularının fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 119s, İstanbul.
- [26] **Migliore, L., Civitareale, C., Brambilla, G. And Delupis, G. D.**, (1997). Toxicity of several important agricultural antibiotics to artemia. *Wat. Res.* , 31, (7), 1801-1806.
- [27] **Lanzky, P. F. And Halling-Sørensen, B.** , (1997). The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. *Chemosphere*, 35, (11), 2553-2561.
- [28] **Macri, A. , Staza, A.V. And Dojmi Di Delupis, G.**, (1988). Acute toxicity of furazolidone on artemia saliva, daphnia magna and culex pipiens molestus larvae. *Ecotoxicol, Environ Safety*, 16, 90–94.
- [29] **Harrass, M.C., Kinding A.C. And Taub, F.B.**, (1985). responses of blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture. *Aquatic Toxicology*, 6, 1- 11.
- [30] **İkizoğlu, B., Türkdöğän, F.İ.**, (2017). Yaygın kullanımlı antibiyotiklerin konvansiyonel arıtma tesislerinde giderimi. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1-22s, 2536-4383.
- [31] **ERDEM, S.**, (2018). Kitosan ve haloysit bazlı nanopartiküller kullanılarak kesikli karıştırmalı kaplarda adsorpsiyon yoluyla sulu ortamlardan antibiyotik giderimi. *Hacettepe Üniversitesi* (Yüksek Lisans Tezi),116s, Ankara.

- [32] **Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., Dos Reis, G.S., De Brum, I.A.S.,** (2017). Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environmental Science And Pollution Research* 24, 5918–5932.
- [33] **Türk, H.,** (2014). Nano Boyutlu Demir Partikülleri ile Sulu Ortamlarda Tetrasiklinlerin Giderim Mekanizmasının incelenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*. 108s, Elazığ.
- [34] **Zinnes, H., Comes, R. A., &Shavel, J.** (1967). 1, 2-Benzothiazines. Iv. 1 The Synthesis Of 7, 8-Dihydropyrindo [1, 2-B][1, 2] Benzothiazine-10, 11 (9h, 10ah)-Dione 5, 5-Dioxides As 1, 2-Benzothiazine analogs of partial tetracycline structures. *Journal of Medicinal Chemistry*, 223-227.
- [35] **Taşkan, B., Hanay, Ö., Taşkan, E., Erdem, M., Hasar, H.,** (2016). Hydrogen based membrane biofilm reactor for tetracycline removal biodegradation transformation products and microbial community. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(21),21703-21711.
- [36] **Deblonde, T., Cossu-Leguille C., Hartemann, P.,** (2010). Atık sularda ortaya çıkan kirleticiler: literatür taraması. *Int. J. Hyg. Environ, Sağlık*, 214, 442 – 448s.
- [37] **Liu, M., Hou, L.,<sup>1</sup>, Yu, S., Xi, B., Zhao, Y.,** (2013). Zeolit öncüsü ile emprenye edilmiş XIAMCM-41: sulu çözeltiden sentez, karakterizasyon ve tetrasiklin antibiyotiklerinin çıkarılması. *Chem. Müh. J.* , 223 (100), 678 – 687s.
- [38] **Hamutoğlu, R., Dinçsoy, AB., Cansaran-Duman, D., Aras, S.,** (2012). Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hij. Den. Biyol. Derg.*, 69(4): 235-53s.
- [39] **Tok, S.,** (2009). Doğal zeolit ile bakır adsorpsiyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi). 72s, İstanbul.
- [40] **Fakı, A.,** (2007). Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)* . 181s, İstanbul.
- [41] **Mildan, E.,** (2015). Poli(M-Aminobenzoik Asit) polimeri ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*. 92s, Sakarya.

- [42] **ER., E.**, (2016). Karbamotiyolilimidamit içeren reçine hazırlanması ve sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılması. *Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 105s, Yozgat.
- [43] **Şahan, A.**, (2007). Farmasötik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde antibiyotik gideriminin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 90s, Adana.
- [44] **Duman, O.**, (2012). Doğal nano killer ile atık sulardan  $Zn^{+2}$  Ve  $Pb^{+2}$  ağır metallerinin giderilmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 72s, Konya.
- [45] **Türkyılmaz, H.**, (2011). Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 100s, Isparta.
- [46] **Yaşar Eynur, S.**, (2016). XAD-7 reçinesi üzerindeki kongo kırmızısının adsorpsiyon izotermelerinin incelenmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 112s, İstanbul.
- [47] **Elmas, A.**, (2014). Çinkonun perlit ve kitosan modifiye perlit ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karşılaştırılması. *İstanbul Teknik Üniversitesi ↔ Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 95s, İstanbul.
- [48] **KAR, H.** (2010). *Styrax officinalis L.* maki bitkisi tohumlarından aktif karbon üretimi ve Cr (VI) iyonu sorpsiyonunun incelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 141s, Konya.
- [49] **Diler, B.**, (2015). Badem ve kestane kabukları kullanılarak sulu çözeltilerden bentazon ve metalaxyl pestisiterinin giderimi: deneysel tasarım ile optimizasyon, adsorpsiyon kinetiği ve izoterminin incelenmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 248s, İstanbul.
- [50] **Ulaş, A.**, (2013). Kadmiyum ve kurşunun katı faz özütlemesi ile zenginleştirilmesi için yöntem geliştirilmesi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 114s, Ankara.
- [51] **Akıncı, M.**, (2016)., İkili boyar madde karışımlarının manyetik nanopartikül üzerinde adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin incelenmesi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 105s, İstanbul.



- [52] **Tuncel, E.**, (2017). Tetrasiklin ve diklofenak bileşiklerinin farklı topraklar tarafından sorpsiyonu, desorpsiyonu ve biyodegradasyonu. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 120s, Sivas.
- [53] **Genişoğlu, M.**, (2016). Pomza/nZVI ve modifiye seramik membran ile sulardan bakır giderimi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 139s, Isparta.
- [54] **Hanay, Ö., Serdemir, C., Yıldız, B.**, (2018). İndirgen şartlarda sıfır değerlikli demir ile metronidazol ve nitrat giderimi. *Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi Science and Eng. J of Fırat Univ.* 30(1), 79-86s.
- [55] **Eljamal, O., Mokete, R., Matsunaga, N., Sugihara Y.**, (2018). Chemical pathways of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) during its transformation in aqueous. *Solutions Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 6207–6220s.
- [56] **Aksu, Z.**, (2001). Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. *Biochemical Eng.* 79-84s.
- [57] **Lifenglian, W., Zecong, F., Tang, D. B.**, (2017). Zero valent iron as an electron transfer agent in a reaction system based on zero valent iron/magnetite nano composites for adsorption and oxidation of Sb(III). *Applied Thermal Engineering*, 950-962s.
- [58] **Grieger, K.D., Fjordbøge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg, P.L., Baun, A.**, (2010). Environmental benefits and risks of zero-value iron nanoparticles (nZVI) for on-site improvement: Risk reduction or barter?, *Kirletici Hidroloji Dergisi*, 165-183s.
- [59] **Wenga, X., Caia, W., Linb, S., Chena, Z.**, (2017). Degradation mechanism of amoxicillin using clay supported nanoscale zero valent iron. *Applied Clay Science*, 37-142s.
- [60] **Jabeen, H., Chandra, V., Jung, S., Lee, W.S., Kim, S.K., Kim, S.B.**, (2011). Enhanced Cr(VI) removal using iron nanoparticle decorated graphene. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Nanoscale This journal is The Royal Society of Chemistry*, 15s.
- [61] **Chang, C., Lian, F., Zhu, L.**, (2011). Simultaneous adsorption and degradation of g-HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environmental Pollution*, 159, 2507-2514s.
- [63] **Li, Z., Wang, L., Meng, J., Liu, X.**, (2018), Zeolite-supported nano scale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil, *Journal of Hazardous Materials*, 1-11s.

- [64] **Fei X, Cao L, Zhou L, Gu Y, Wang X.,** (2012). Bromamin asidinin, sepiyolit üzerinde desteklenen nano ölçekli sıfır değerli demir (nZVI) ile bozulması. *Su Bilim Teknol.* 66 (12): 2539-45s.
- [65] **Li, Z., Dong, H., Zhang, Y., Yimin, J. L.,** (2017). Enhanced removal of Ni(II) by nano scale zero valent iron supported on Na-saturated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43-49s.
- [66] **Karagöz, B.,** (2011). Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 192s, Edirne.
- [67] **Binici, H., Temiz, H., Sevinç, A.H., Eken, M., Küçükönder, A., Ergül, T.,** (2013). Atık PİL Kömürü Ve Yumurta Kabuğunun Radyasyon Tutucu Materyal Olarak Üretimde Kullanılması. *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1).
- [68] **Fırat, B.,** (2007). Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi).154s, Ankara.
- [69] **Adal. S.,** (2018). Yumurta kabuğu tozu kullanılarak mineral madde bakımından zenginleştirilen ekmeklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi. *Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 154s, Manisa.
- [70] **Chojnacka, K.,** (2005). Biosorpsiyon of Cr(III) ions by eggshells, *Journal of Hazardous Materials*, 167-173s.
- [71] **Koumanova, B., Preva, P., Stephen, J., A., Gallagher, K., A., Healy, M.,G.,** (2002). Biosorption from aqueous solution by eggshell membran and *Rhizopus oryzae*: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77,539-545s.
- [72] **Ishikava, S., Suyama, K., Ariha, K., Ioh, M.,** (2002).Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane". *Biosource Technology*, 81:201-206s.
- [73] **Yeddou N., Bensmaili A.,** (2007). Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination*, 206,127–134s.
- [74] **Okur M.,** (2013). Tekstil atık sularındaki metal kompleks boyar maddelerin yumurta kabukları ile giderimi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 777- 785s.

- [75] **Güler, G., Güler, E., İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H.,** (2005). Uçucu küllerin özellikleri ve kullanım alanları. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı, IMCET2Q05*, İzmir.
- [76] **Görhan G., Kahraman E., Başpınar M.S, Demir İ.** (2009). Uçucu Kül Bölüm II: Kimyasal, Mineralojik ve Morfolojik Özellikler. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(2) 33-42s.
- [77] **Tutus, A., Eroğlu, H.,** (1998). Kağıt fabrikası atık sularının çevreye olan zararları ve arıtılması. *Atık Su Sempozyumu*, 87-92s. Kayseri.
- [78] **Uğurlu, M.,** (2002). Uçucu kül kullanılarak kağıt fabrikası atık sularından fenol ve lignin giderimi. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 6.Cilt, 3.Sayı*.
- [79] **Eren, Z., Acar, F.N.,** (2003). Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 253-258s.
- [80] **Özdemir, U., Al, G.,** (2012). Atığın atıkla giderilmesi prensibi. *Kocaeli Üniversitesi. Journal of History Culture and Art Research Tüketim Toplumu ve Çevre Sempozyumu 16-17 Kasım, 1-7s*, Karabük.
- [81] **Akçaözoğlu, S.,** (2008). PŞA kırıklarının hafif beton agregası olarak kullanılabilirliği. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*. 282s, Adana.
- [82] **Li, J., Zhang, K.,Zhang, H.,** (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237,460-467s.
- [83] **Çam, Ç.,** (2015). Kullanılmış pet şişelerden yüzey örtü maddeleri üretimi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*. 142s, İstanbul.
- [84] **Üstün, S., Tayyar, A.E.,** (2010). Geri kazanılmış PET'in kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Sayfa 53-62.
- [85] **Essawya, N. A. E., Alib , S. M., Faragc, H. A., Konsowac, A. H., Elnoubyd, M., Hamade, H. A.,** (2017). Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of Dyes İn Aqueous Solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57-68s.
- [86] **Mallakpour, S., Behranvand, V.,** (2017). Recycled PET/MWCNT-ZnO quantum dot nanocomposites: Adsorption of Cd(II) ion, morphology, thermal and electrical conductivity properties. *Chemical Engineering Journal*, 313, 873–881s.

[87] **Rai, P., Singh, K.P.**, (2018). Valorization of Poly (ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application. *Journal of Environmental Management*, 207, 249-261s.

[88] **Khorram, M., Mousavi, A., Mehranbod, N.**, (2017). Chromium removal using adsorptive membranes composed of electrospun plasma-treated functionalized polyethylene terephthalate (PET) with chitosan. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 2366–2377s.

[89] **Wang, J., Xu, L., Cheng, C., Meng, Y., Li, A.**, (2012). Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal Of  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 31–38s.

[90] **Ak, M.**, (2011). Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık ve Espey konsantratör atıklarının mikrodalga enerjisi yardımıyla zenginleştirilebilirliğinin araştırılması, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 105s, Kütahya.

[91] **Gümüşderelioğlu, M.**, (2012). Mikrodalgalar ve uygulamaları. *Bilim Ve Teknik*, 1-5s.

[92] **Yıldız, U.**, (2003). Elektromanyetik Dalgalar. *Ankara Üniversitesi Astronomi Ve Uzay Bilimleri Bölümü Ders Notları*, 6s.

[www.science.ankara.edu.tr/wp-content/uploads/sites/25/2017/01/Astronomi.pdf](http://www.science.ankara.edu.tr/wp-content/uploads/sites/25/2017/01/Astronomi.pdf)

Erişim Tarihi: 02.04.2019.

[93] **Çelen, S.**, (2010). Mikrodalga ve vakum kurutucuda Bazı Gıda Ürünlerinin Kurutulması Ve Modellenmesi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi). 152s, Edirne.

[94] **Aslanı, M.A.A., Yuşan, S., Gök, C., Akyıl, S., Aytaş, Ş.**, (2009). Polimerik resorkinol reçine adsorb anın mikrodalga ortamında hazırlanması, karakterize edilmesi ve uranyum sorpsiyonunun incelenmesi. *X. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi*, 485-491s.

[95] **Legras, B., Polaert, I., Thomas, M., Estel, L.**, (2013). About using microwave irradiation in competitive adsorption processes. *Applied Thermal Engineering*, 57,164-171s.

[96] **Oğuz Erdoğan, F.**, (2017). Düşük maliyetli adsorbentler üzerine dispers sarı 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, (889-898s).

[97] **Peres, E.C., Slaviero, J.C., Cunha, A.M., Hosseini–Bandegharai, A., Dottoa, G.L.**, (2018). Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 649–659s.

- [98] **Yang, D., Liubir, Y., Zhangbir, J., Shib, Y.,** (2017). Experimental study on microwave modified AC and Its adsorption on formaldehyde. *Procedia Engineering* 205, 3755–3762s.
- [99] **Lia, Y., Zhao, R., Pang, X., Qiu, X., Yang, D.,** (2018). Microwave-assisted synthesis of high carboxyl content of lignin for enhancing adsorption of lead. *Colloids and Surfaces A* 553, 187–194s.
- [100] **Srilakshmi, C., Thirunavukkarasua, T.,** (2019). Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution. *Inorganic Chemistry Communications*, 100, 107–117s.
- [101] **Fenga, Z., Odeliusa, K., Rajaraob, G.K., Hakkarainen, M.,** (2018). Microwave carbonized cellulose for trace pharmaceutical adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 346, 557–566s.
- [102] **Atalay Sönmez, N.,** (2014). Sulardan adsorpsiyon yöntemi ile bor giderimi. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi).. 91s, Denizli.
- [103] **Biçer, G.,** (2017). Nio ve Zno bazlı nanomalzemeler ile boyarmadde adsorpsiyonu: cevap yüzey yöntemi, denge, kinetik ve termodinamik analiz yaklaşımı. *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi).110s, Mersin.
- [104] **Öztürk, D.,** (2013). Dağı eteğinden toplanan pomza örnekleri üzerine kurşun (II) adsorpsiyonunun incelenmesi ve ortam koşullarının CYY (cevap yüzeyi yöntemi) ile optimizasyonu. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 94s, Van.
- [105] **Kasap, T.,** (2017). Kağıt endüstrisi atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında cevap yüzey yöntemi kullanılarak proses optimizasyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 98s, İstanbul.
- [106] **Akan, G.,** (2013). Biyokütleden basınçlı piroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin cevap yüzey metodu kullanılarak optimizasyonu ve karakterizasyonu. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 85s, İstanbul.
- [107] **Güler, Ü.A.,** (2017). Removal of tetracycline from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron and functional pumice modified nanoscale zero valent iron. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25(01), 223–233s.

- [108] **Alves Gurgel, L.V., Perin de Melo, J.C., Carvalho de Lena, J., Gil, L.F.,** (2009). Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource Technology*, 100, 3214–3220s.
- [109] **Saravanan, L., Subramanian, S.,** (2016). Surface chemical properties and selective flocculation studies on alumina and silica suspensions in the presence of xanthan gum. *Minerals Engineering*, 98, 213–222s.
- [110] **Li, B., Ma, J., Zhou, L., Qiu, Y.,** (2017). Magnetic microsphere to remove tetracycline from water: Adsorption, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and regeneration. *Chemical Engineering Journal*, 330, 191–201s.
- [111] **Cao, J., Xiong, Z., Lai, B.,** (2018). Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction. *Chemical Engineering Journal*, 343, 492–499s.
- [112] **Figuerola, R.A., Leonard, A., Mackay A.A.,** (2004). Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environ. Sci. Technol*, 38, 476-483s.
- [113] **Zhang, D., Niu, H., Zhang, X., Meng, Z., Cai, Y.,** (2011). Strong adsorption of chlorotetracycline on magnetite nanoparticles. *J Hazard*, 192, 1088–1093s.
- [114] **Prado, N., Ochoa, J., Amrane, A.,** (2009). Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system. *Process Biochemistry*, 44, 1302–1306s.
- [115] **Gedikli, H. B.** (2018), Meme kanserinin FTIR ve kemometri tekniği kullanımı ile erken teşhisi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi). 75s, İstanbul.
- [116] **Nadeem, R., Ansari, T.M. And Khalid, A.M.,** (2008). Fourier transform infrared spectroscopic characterization and optimization of pb(II) biosorption by fish (*labeo rohita*) scales. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 64–73s.
- [117] **Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M., Su, X.,** (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J. Colloid Interface Sci.* , 368, 540-546s.

- [118] **Güler, Ü. A.**, (2010). Farklı biyosorbentler üzerine Cu(II), Ni(II) ve metilen mavisi biyosorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi). 360s, Sivas.
- [119] **Zhang. P., Li. Y., Cao. Y., , Han. L.**, (2019). Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Bioresource Technology*, 285s.
- [120] **Abdel-Khalek, M.A., Abdel Rahman, M.K., Francis, A.A.**, (2017). Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 319–327s.
- [121] **Elkady, M.F., Ibrahim, A.M., Abd El-Latif, M.M.**, (2011). Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 278, 412–423s.
- [122] **Güngördü, A.**, (2018). Atık sulardan ileri arıtım yöntemleri ile antibiyotik giderimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi). 129s, Eskişehir.
- [123] **Bağda, E., Erşan, M., Bağda, E.**, (2013). Investigation of adsorptive removal of tetracycline with sponge like, Rosa canina gall extract modified, polyacrylamide cryogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1079–1084s.
- [124] **Ersan, M., Güler, Ü.A., Açıkel, Ü., Sarıoğlu, M.**, (2015). Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 22–32s.
- [125] **Ersan, M.**, (2015). Removal of tetracycline using new biocomposites from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 1-11s.
- [126] **Güler, Ü.A., Ersan, M.**, (2015). S. cerevisiae cells modified with nZVI: a novel magnetic biosorbent for nickel removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 1-13s.
- [127] **Li, Z., Chang, P.H., Jean J.S, Jiang, W.T., Wang C.J.**, (2010). Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 311–319s.
- [128] **Gao, Y., Zhang, YLL., Huang, H., Hu, J., Shah, SM., Su, X.**, (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *J Colloid InterfaceSci*, 368, 540–546.

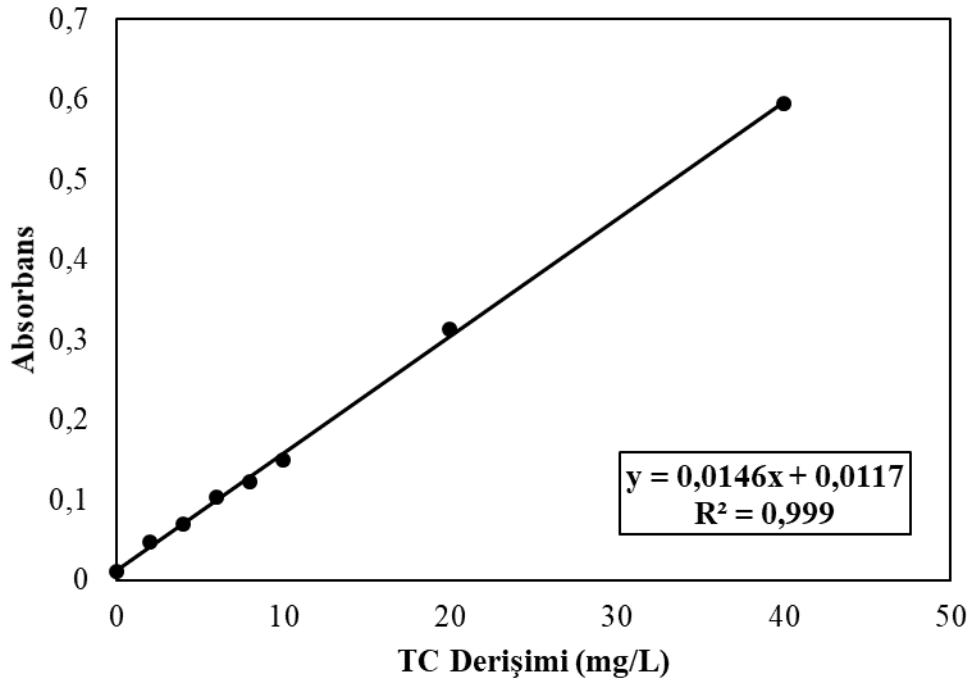
- [129] **Ji, L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D.,** (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Env.Sci Technol.*, 43, 2322.
- [130] **Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv, J.,** (2011). Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 178, 26-33s.
- [131] **Güler, Ü.A., Sarioğlu, M.,** (2014). Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 1-11s.
- [132] **Erşan, M., Güler, Ü.A., Sarioğlu, M., Açikel, Ü.,** (2015). Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection* 96, 22–32351, 22-32.
- [133] **Li, Z., Chang, P.H., Jean, J.S., Jiang, W.T., Wang, C.J.,** (2010). Interaction between tetracycline and smectite in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 341, 311–319.
- [134] **Li, Z., Schulz, L., Ackley, C., Fenske, N.,** (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *J. Colloid Interface Sci.* 351, 254–260.
- [135] **Erşan, M.,** (2011). Rhizopus delemar ile lipaz ve asit fosfataz enzimlerinin üretimi ve ağır metal biyobirikiminin eşzamanlı olarak incelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (Doktora Tezi). 160s, Sivas.
- [136] **Ngadia, N., Eea, C.C., Yusoffa, N.A.,** (2013). Removal of methylene blue dye by using eggshell powder. *Jurnal Teknologi*, 1-10s.



## EK-1

### TETRASİKLİN İYONUNUN DERİŞİM TAYİNİ

Kullanılan tetrasiklin derişiminin tayini için 0-40 mg/L aralığında çözeltiler hazırlanarak spektrofotometrede 357 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen çalışma doğrusu Şekil E.1'de verilmiştir.



Şekil E.1 Tetrasiklin derişim tayini çalışma doğrusu.

## ÖZGEÇMİŞ



### Kişisel Bilgiler

|                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| Adı Soyadı           | Hatice DOĞAN              |
| Doğum Yeri ve Tarihi | Sivas, 01.01.1996         |
| Medeni Hali          | Bekar                     |
| Yabancı Dil          | İngilizce                 |
| E-posta Adresi       | hatice.dgn.2016@gmail.com |

### Eğitim ve Akademik Durumu

|               |  |
|---------------|--|
| Lise          | Necip Fazıl Kısakürek Mesleki Ve Teknik Anadolu Lisesi<br>(Sivas-Merkez), 2013 |
| Lisans        | Cumhuriyet Üniversitesi (Kimya Mühendisliği), 2017                             |
| Yüksek Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi (Kimya Mühendisliği), 2019                             |