

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**HİDROJELLERDEN ANTİ BAKTERİYEL YARAÖRTÜ MALZEMESİ
GELİŞTİRMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yusuf KESKEÇ
DANIŞMAN: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**HİDROJELLERDEN ANTİ BAKTERİYEL YARAÖRTÜ MALZEMESİ
GELİŞTİRMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yusuf KESKEÇ

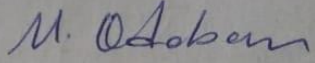
Bu çalışma 0120.STZ.2013-1 No'lu Sanayi Tezleri (San-Tez) projesi ile Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından desteklenmiştir.

VAN-2019

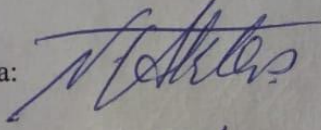
KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Nahit AKTAŞ danışmanlığında, Yusuf KESKEÇ tarafından sunulan “**Hidrojellerden Antibakteriyel Yara Örtü Malzemesi Geliştirmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 07/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

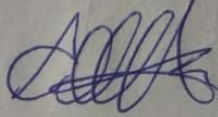
Başkan: Prof. Dr. Mehmet ODABAŞI

İmza: 

Üye: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

İmza: 

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.08/2019 tarih ve 2019/47 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yusuf KESKEÇ

ÖZET

HİDROJELLERDEN ANTİ BAKTERİYEL YARA ÖRTÜ MALZEMESİ GELİŞTİRME

KESKEÇ, Yusuf

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Ana bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

Ağustos 2019, 53 sayfa

Bu çalışmada, hidrojellerden antibakteriyel yara örtü malzemesi geliştirme amaçlanmıştır, yara örtü malzemesi olarak kullanılmak üzere poli(hidroksimetilakrilamid) (p[NHMA]) hidrojel seçilmiştir hidrojelleri laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve şişme dengesi hesaplanıp şişmenin $T = 400$ dk civarında dengeye geldiği gözlemlenmiştir. p[NHMA] hidrojel yapısal karakterizasyonlarının yapılabilmesi için (FT-IR) analizi yapılarak $3830,94-560,30$ cm^{-1} dalga boyu aralığında spektrumları elde edilmiştir. p[NHMA] hidrojel üzerine anti bakteriyel etki gösteren (Ag^+)gümüş katyonu adsorpsiyonu denenmiştir.

Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY) içindeki Merkezi Kompozit Dizaynı (MKD) modeli adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerin (başlangıç Gümüş (Ag^+) derişimi (Co , mg/L), pH, sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve hidrojel miktarı (g)) optimizasyonu için kullanıldı. MKD ile elde edilen quadratik modelden optimum değerler $\text{Co}=10.74$ mg/L, $\text{pH}=3.15$, sıcaklık 13.03°C ve hidrojel miktarı 0.12 g olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda optimum verimi ise % 91.6364 olarak bulunmuştur.

Optimizasyon aşamasından sonra; sonuçlar en çok bilinen adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge bilgilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, termodinamik parametreler adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Ag^+ , Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY), Hidrojel, Yara örtü malzemesi

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF ANTI BACTERIAL WOUND COVER MATERIAL FROM HYDROGELS

KESKEÇ, Yusuf

M.Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

August 2019, 53 pages

The aim of this study was to develop antibacterial dressing material from hydrogels. poly(Hydroxymethylacrylamide) p[NHMA] hydrogel was chosen to be used as wound dressing. hydrogels were synthesized in laboratory, and swelling equilibrium was calculated and the swelling was observed to stabilize around 400 minutes. Structural characterization of p[NHMA] hydrogels (FT-IR) was performed, and spectra in the wavelength range of $3830,94-560,30\text{ cm}^{-1}$ were obtained. Adsorption of (Ag^+) silver cation with antibacterial effect on p[NHMA] hydrogel was tested.

The Central Composite Design (MKD) model in the Response Surface Method (CYY) was used for optimization of initial Ag^+ concentration, pH, temperature and hydrogel content, which are the most important parameters affecting adsorption. The optimum values were determined as $C_0 = 10.74\text{ mg / L}$, $\text{pH} = 3.15$, temperature $13.03\text{ }^\circ\text{C}$ and hydrogel content as 0.12 g from the quadratic model obtained with MKD. The optimum yield under these conditions was found to be 91.6364% . After the optimization phase; the results were applied to the most known adsorption isotherm models. Adsorption equilibrium information was observed to be consistent with Langmuir isotherm model. In addition, thermodynamic parameters showed that the adsorption was exothermic.

Keywords: Adsorption, Central composite design (CCD), Hydrogel, Silver (Ag^+), Wound dressing material

ÖN SÖZ

Çalışmalarım boyunca fikirleri ve önerileri ile bana destek ve yardımcı olan saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Nahit AKTAŞ' a başta olmak üzere, çalışmam sırasında bana rehber olan değerli hocalarım Doç. Dr. Tekin ŞAHAN, Dr. Öğr. Üyesi Duygu ALPARSLAN, Dr. Öğr. Üyesi. Tuba ERŞEN DUDU, Arş. Gör Şakir YILMAZ, Arş. Gör. Utku BADAĞ, Ümit ECER ile hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her an yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı 0120.STZ.2013-1 No'lu Sanayi Tezleri (San-Tez) projesi ile destekleyen Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na teşekkür ederiz.

2019

Yusuf KESKEÇ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yara Örtü Malzemeleri	2
1.1.1. Modern yara örtüleri	2
1.1.2. Modern yara örtülerinin sınıflandırılması	3
1.2. Yara Bakımında Gümüş Kullanımı.....	4
1.3. Hidrojeller	5
1.4. Adsorpsiyon	7
1.4.1. Adsorpsiyon türleri	10
1.5. Deneysel Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY)	11
1.5.1. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirme	12
1.6. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon	15
1.6.1. Merkezi kompozit tasarım (MKT).....	15
1.6.2. Sonuçların optimizasyonu	17
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	23
3.1.2. Kullanılan materyal ve kimyasallar	24
3.2. Yöntem	24
3.2.1. Deneysel çalışmalar	24
3.2.2. Hidrojelin hazırlanması.....	24
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları	27
3.3.1. Gümüş (Ag ⁺) çözeltileri.....	28
3.3.2. Adsorplanan gümüş miktarı analizi	28
3.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamiği.....	28
3.5.1. Adsorpsiyon izotermi.....	28
3.5.2. Adsorpsiyon termodinamiği	32

	Sayfa
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Adsorpsiyon Koşullarının Değerlendirmesi	35
4.1.2. Denev sonuçları	35
4.2. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması	41
4.3. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	44
5. SONUÇ	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZ GEÇMİŞ.....	53



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Modern yara örtülerin sınıflandırılması.....	4
Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri.....	10
Çizelge 1.3. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri.....	16
Çizelge 1.4. MKT için önerilen deney programı CYY'de önerilen deney programı.....	17
Çizelge 3.1. p(NHMA) hidrojelci şişme denge deneyi sonuçları.....	26
Çizelge 3.3. R_L (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri.....	30
Çizelge 4.1. MKT ile oluşturulan deney programı ve sonuçları.....	36
Çizelge 4.2. MKT için regresyon analiz sonuçları.....	37
Çizelge 4.3. $\%Ag^+$ adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri.....	43
Çizelge 4.4. $\%Ag^+$ adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler.....	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bir hidrojelın çapraz bağ yapısının Şematik gösterimi.	7
Şekil 1.2. Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun Şematik olarak gösterimi.	8
Şekil 1.3. Adsorpsiyon basamakları	9
Şekil 3.1. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi).....	23
Şekil 3.2. p[NHMA] hidrojel görüntüsü	25
Şekil 3.3. Zamana karşı ortalama yüzde Şişme grafiği	26
Şekil 4.1. Gümüş(Ag ⁺)'n hidrojel üzerinde adsorpsiyonu doğrulamak için sistem tarafından elde edilen normal % olasılığa karşılık deney sonucu elde edilen değerler.....	38
Şekil 4.2. Tahmini değerlere karşılık deneysel hatalar.	39
Şekil 4.3. Co ve sıcaklık değerlerindeki değişimin gümüş (Ag ⁺) adsorpsiyon etkisi.	40
Şekil 4.4. Co ve pH değerlerindeki değişimin gümüş (Ag ⁺) adsorpsiyon etkisi	40
Şekil 4.5. Hidrojel miktarı pH değişiminin gümüş (Ag ⁺) adsorpsiyon etkisi	41
Şekil 4.6. Langmuir izoterm eğrisi.	42
Şekil 4.7. Freundlich izoterm eğrisi.	42
Şekil 4.8. Dubinin-Raduskevich izoterm eğrisi.....	43
Şekil 4.9. 1/T'ye karşılık lnKc grafiği.	44



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Å	ångström (10 ⁻¹⁰ m)
Co	Başlangıç derişimi
dak	Dakika
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
J	Joule
K	Hız sabiti
kJ	Kilojoule
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre
N	Deney sayısı
nm	Nanometre
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R ²	Regresyon kararlılık indeksi
T	Mutlak sıcaklık (K)
X	Kodlu değişken
ΔH	Entalpi değişimi
ΔG	Serbest entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
°C	Santigrat derece sıcaklığı
µm	Mikrometre % Yüzde
βi	Regresyon katsayısı
ξi	Bağımsız değişken

Kısaltmalar**Açıklama****AAS**

Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi

CYY

Cevap Yüzeyi Yöntemi

D-R

Dubinin-Radushkevich

FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

MKT

Merkezi Kompozit Tasarım

p[NHMA]

Poli(hidroksimetilakrilamit)



1. GİRİŞ

Tüm dünyada yara tedavisi araştırmaları ve uygulamalarında yara örtüleri önemli bir yer tutmaktadır. Bu yara bakım ürünleri yara bölgesini örterek, zarar görmüş dokuyu dış etkilerden koruyarak ve yapısı uygunsa hücre üretimini aktive ederek iyileşme sürecine katkı sağlamaktadır. (Valenta ve Auner, 2004). Geçmişte yara bakımı için değişik absorpsiyon kapasitesinde doğal ve sentetik bandajlar, hidrofil pamuk, sargı bezi ve gazlı bez gibi geleneksel yara örtüleri kullanılmaktaydı. Bu örtülerin öngörülen öncelikli işlevi yara sıvısının buharlaşmasına olanak verecek şekilde yarayı kurutarak bakterilerin yara ortamında üremesini engellemektir (Zahedi ve ark., 2010) Günümüzde yara çevresinde oluşturulan ılık ve nemli bir ortamın daha hızlı ve başarılı bir yara iyileşmesi sağladığı anlaşılmıştır. Bu modern anlayış, yara iyileşme sürecinde epitel hücrelerin hareketine izin verecek ideal ortam koşullarının oluşturulmasına dayanmaktadır. Yara tedavisi için gerekli ideal koşullar, yara etrafında hücre ve dokuların rejenerasyonuna izin verecek kadar nemli ve bir ortam, etkin oksijen sirkülasyonu ve düşük bakteriyel kontaminasyon olarak özetlenmektedir. Bu ideal koşullara ulaşabilmek için modern yara örtüleri geliştirilmektedir.

Yaralar akut, kronik, sıvı, kuru veya enfekte olabildiği gibi birkaç özelliği birlikte de bulundurabilir. Bu sebeple yaraların bakımı için tek tip bir yara örtüsü en iyi seçenek olamamaktadır. Bununla birlikte yara iyileşme süreci birbirini izleyen farklı aşamalardan oluşmaktadır ve tüm bu aşamaların tedavi ihtiyacı tek tip yara örtüsü ile sağlanamayabilir. (Mendez ve Eastman, 2005). Etkin yara tedavisi için, hastanın genel sağlık durumu, çevresel ve sosyal koşulları, aynı zamanda da kullanılan yara örtüsünün fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi değişik faktörler birlikte çok iyi değerlendirilmelidir.

Günümüzde birçok materyal yara örtü malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu örtüler arasında bulunan hidrojel yapılarında yüksek oranda su içeren hidrofilik polimerlerin üç boyutlu ağlarıdır. Hidrofilik polimerlerle çapraz bağlanmış jelatin, polisakkarit, polivinilalkol, polimetakrilat veya polietilenoksit gibi polimerlerden meydana gelmektedirler. Bu yara örtüleri, yüksek absorpsiyon kapasitesine sahiptir ve yara yüzeyine yapışmazlar. Ayrıca, ağrı dindirici özelliğe sahiptir ve nemli yapısı sayesinde yaranın ısını ayarlayarak serinletici bir etki yaratırlar.

Hidrojeller elastik yaprak, amorf jel ya da film olarak uygulanmaktadırlar. Günümüzde kullanılan yaprak formundaki hidrojeller, ideal yara örtüsü özelliklerinin çoğuna sahiptir. Ayrıca bu yaprak şeklindeki ince tabakalar elverişli yapılarından dolayı yaraya uygun olarak kesilip hazırlanabilirler. Hidrojel örtüler, kurumuş olan yara yüzeyine uygulandıklarında, yarayı nemlendirerek yaranın iyileşmesi için gerekli nemli ortamı yaratmaktadır (Altay ve Başal, 2010). Hidrojellerin diğer bir avantajı da kolay şekil almaları ve yara yüzeyinden kolayca temizlenmeleridir. Yaraların yeniden epitelizasyonuna da yardımcı olurlar.

1.1. Yara Örtü Malzemeleri

Yara örtüleri, yaralı bölgenin mikrop ve enfeksiyondan korunmasını sağlayan, iyileşme sürecine yardımcı olan medikal teknik tekstil ürünleridir. Çok eski çağlardan itibaren iyi bir yara iyileşmesi ve yaranın enfeksiyon kapmasını önlemek için uygun malzemeler kullanılmaya çalışılmış ve buna yönelik malzemeler geliştirilmiştir. İlk çağlarda bal hamurları, bitkisel lifler ve hayvan yağları yara kapatma amacıyla kullanılmıştır.

Yara iyileşmesinde, ilaç tedavisiyle birlikte uygun yara örtücülerin kullanımına da önem arz etmektedir. Bu materyallerin görevleri; enfeksiyona, mikroorganizmalara ve olası dış etkenlere karşı yaralı bölgeyi korumak, kan ve eksudayı absorblamak ve istenen durumlarda yara üzerine ilaç salınımı yaparak yara iyileşmesini kolaylaştırmaktır. Ayrıca; yara örtüleri kolay uygulanabilir ve çıkarılabilir olmalı, nefes alabilir yapı sayesinde, yara iyileşmesi için optimal oksijen geçişini sağlamalı ve daha az örtü değiştirme sıklığı gerektirmelidir (Altay ve Başal, 2010).

1.1.1. Modern yara örtüleri

Yaralar hastaya ve çevre koşullarına bağlı olarak pek çok faktörden etkilenir ve her yara kendine özgü özellikler taşır. Bir yara akut ya da kronik gibi bir sınıfa dâhil edilse bile ancak kendi gidişatı ile karakterizedir. Çünkü hem hastanın koşulları hem de yaralar değişkendir (Kumar ve ark., 2004). Bu sebeple tek tip bir yara örtüsü en iyi seçenek olmayabilir. Örneğin yara yoğun sıvılı ise drenajı emebilecek bir yara örtüsü kullanmak faydalı olacaktır. Eğer yara kuruyorsa, ortamın nemli kalmasını sağlayacak bir

urun seçmek daha anlamlıdır (Schultz ve ark., 2003). Modern yara bakımı anlayışında esas olan, yaranın doğru değerlendirilmesi, gereksiniminin belirlenmesi ve yaranın nemli tutulmasıdır. Aynı zamanda yaranın bakteri ve yabancı maddelerden korunması, fazla sızıntının yaradan uzaklaştırılması, yara bölgesinde gaz alışverişine izin verilmesi ve yara çevresindeki sağlıklı dokulara zarar verilmemesi de ideal yara bakım ürününden beklenen özellikler arasındadır. Yaranın durumuna ve öncelikli ihtiyacına göre en uygun yara örtüsü seçilmelidir (Zbigniew ve Schwartz, 2000; Hanna ve Giacopelli, 1997). Yapılan çalışmalarda, yara iyileşmesinin geleneksel anlayışın aksine, nemli bir ortamda daha hızlı gerçekleştiği belirtilmektedir. Nemli ortamda yara iyileşmesi sağlayan örtücü özellikteki modern örtüler; yara dehidrasyonunu önleyerek dokunun canlılığını ve hücrelerin çoğalma yeteneğini korumakta, anjiogenezi hızlandırmakta ve yara iyileşmesinde aktif rolü olan büyüme faktörlerinin etkinliğini artırmaktadır. En önemli avantajları ise enfeksiyon sıklığını ve ağrıyı azaltmalarıdır (Kumar ve ark., 2004).

1.1.2. Modern yara örtülerinin sınıflandırılması

Yara örtüleri değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bir kısım araştırmacıya göre yara örtülerini etkinliklerine göre sınıflandırma; pasif örtüler, interaktif örtüler ve biyoaktif örtüler şeklinde yapılmaktadır (Paul ve Sharma, 2004). Pasif örtüler; bilinen gazlı bez ve sargı bezi şeklindeki yarayı sadece kapatarak koruyan ve iyileşme sürecinde aktif etkisi olmayan ürünlerdir. İnteraktif ürünler ise polimerik film ve köpükleri içeren, şeffaf görünümde, nem ve gazlara karşı geçirgen örtülerdir. Son grup biyoaktif ürünler, diğer bir deyişle aktif yara örtüleri ise hidrokolloidler, aljinatlar, kollajen ve kitozan gibi polimerlerden elde edilirler. Taşıdıkları biyoaktif maddeleri yaraya salarken kendi özellikleri sayesinde de yara iyileşmesinde aktif rol oynarlar (Hanna ve Giacopelli, 1997, Paul ve Sharma, 2004).

Geçmişte yara bakımı için değişik adsorpsiyon kapasitesinde doğal ve sentetik bandajlar, hidrofil pamuk, sargı bezi ve gazlı bez gibi geleneksel yara örtücüleri kullanılmaktaydı. Bu örtülerin öngörülen işlevi yara eksüdasının buharlaşmasına olanak verecek şekilde yarayı kurutarak bakterilerin yara ortamında üremesini engellemektir (Boateng ve ark., 2007). Ancak günümüzde, yara iyileşmesinde büyüme faktörlerinin

(sitokinlerin ve ekstraseluler matriksin aktif rol oynadığı, iyileşmenin dinamik bir süreç olduğu ve geleneksel yara örtücülerinin, yaraların etkin olarak iyileşmesinde yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bu gibi sebeplerle modern yara örtüleri geliştirilmektedir. Yaranın fiziksel ve kimyasal koşullarına hızlı cevap verebilen bu yeni yara örtülerinin etkinlikleri farmasotik ve klinik çalışmalarla da desteklenmektedir. (Kapoor ve ark., 2006; Singer ve Clark 1999; Christgau ve ark., 2007; Horch ve ark., 2010). Modern yara örtüleri, aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır.

Çizelge 1.1. Modern yara örtülerin sınıflandırılması.

Üretildikleri materyale göre modern yara örtüleri	-Hidrokolloidler -Aljinat örtüler -Hidrojel
Fiziksel şekillerine göre modern yara örtüleri	-Köpükler -Şeffaf filmler
Etken madde içeriğine göre modern yara örtüleri	-Anti bakteriyel etken madde içerenler -Büyüme faktörü içerenler -Vitamin ve mineral içerenler
En güncel modern yara örtüleri	-Biyoaktif yara örtüleri -Doku mühendisliği ürünleri -Graft ve graft eşdeğerleri

1.2. Yara Bakımında Gümüş Kullanımı

Gümüş; 1800'lü yıllardan itibaren; antiseptik, anti enflamatuar, antifungal özellikleri ile geniş spektrumlu bir antimikrobiyal madde olarak yanıkların, yaraların ve çok sayıda bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır (Fong ve Wood, 2006).

Gümüş vücutta birikmez. Absorbe edilen gümüş %90-99 oranında gaita ve idrar ile 2-4 gün içinde vücuttan atılmaktadır (Aktaş, 2010). Gümüş metal olarak aktif değildir ancak, Ag^+ veya Ag^0 şeklinde çözünür formda olduğunda biyolojik olarak

aktivite gösterir. Ag^+ , gümüş nitrat, gümüş sülfadiazin ve diğer iyonik gümüş bileşimlerinde bulunan iyonik gümüş formudur. Ag^0 ise nanokristal gümüşte bulunan metalik gümüşün yüksüz formudur (Rai ve ark., 2009).

Gümüş iyonlarının bakterilere etkisi üç şekilde olmaktadır.

1-Gümüş iyonları bakteri enzimleriyle etkileşerek bakteri hücrelerinin içine ve hücreler arasına dağılır.

2-Ayrıca gümüş iyonları bakteri DNA'sına ve sporlarına bağlanıp DNA yapısını bozarak, hücre bölünmesini ve çoğalmasını engeller.

3-Gümüş iyonları, bakteri membranına tutunarak membran (hücre zarı) fonksiyonlarını bozar ve bakteriyi öldürür (Çetinkale, 2008).

Gümüş iyonu salan yara örtüleri 1968 yılında kullanıma girdiğinden bu yana birçok formda ve markada üretilmektedir. Bu yara örtülerinden düşük oranda ve uzun süre gümüş iyonu salınımı beklenir. Yapılan in vitro antibakteriyel çalışmalarda ve hayvan deneylerinde gümüş kullanımının mikroorganizma sayısını düşürdüğü ve yara iyileşmesini hızlandırdığı bildirilmiştir.

Gümüşe karşı direnç konusu oldukça tartışmalıdır. Antibiyotikler bakteri hücre çeperinin belli bir bölgesinden yaklaştıkları için bakteriler antibiyotiklere karşı direnç geliştirirken gümüş iyonları hücre çeperinin etrafını sardıkları için gümüş iyonlarına karşı direnç geliştiremezler. Fakat bazı yayınlarda gümüşe karşı direnç gelişimi bildirilse de bu ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu kadar geniş spektrumlu bir etkinlik, neredeyse yok denebilecek düzeyde toksisite ve direnç gümüşü antimikrobiyal ajan olarak seçkin kılmaktadır (Aktaş, 2010).

1.3. Hidrojeller

Jeller en basit şekliyle katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen, katı sıvı arası özellik gösteren maddelerdir. Jel yapısının büyük bölümünü oluşturan sıvı kısım jelin yumuşak olmasını sağlarken, katı kısım sıvının akıp gitmesini önler ve yapının belli bir şekle sahip olmasını sağlar. Katı bileşen sıvı için adeta taşıyıcı bir kap vazifesi görmektedir (Tanaka, 1981).

Jellerin en iyi ve en eski tanımlamalarından birini (Hermans,1949) yapmıştır. Hermans'a göre bir sisteme jel adını verebilmek için sistemin şu üç özelliği göstermesi gereklidir;

-Katı bir madde sıvı bir faz içerisinde tamamen disperse olmalı veya çözünmelidir.

- Mekanik kuvvet altında katı benzeri bir davranış göstermelidir.

-Disperse olmuş bileşen ve dispers ortamının her ikisi birden sistemin bütününde sürekli bir şekilde kendi kendilerine uzama hareketi yapmalıdır.

Daha sonraları ise (Flory, 1990) yapısal özelliklerine dayanarak jelleri 2 gruba ayırmıştır:

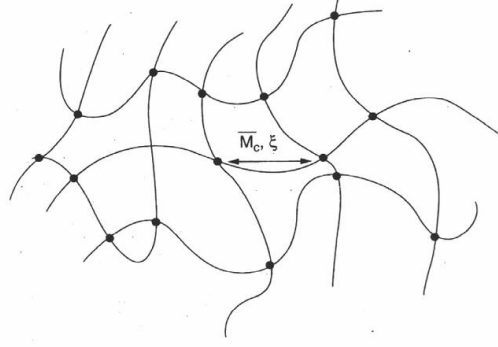
1) Fiziksel Jeller: Moleküllerin hidrojen bağları, Van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu tersinir polimer ağ yapılarıdır. Jelatin jelleri bu gruba örnek gösterilebilir.

2) Kimyasal Jeller: Birbirine çözünmez kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılarıdır. Örnek olarak vinil monomerlerinden elde edilen polimerik jeller verilebilir.

Kimyasal jeller hiçbir çözücüde çözünmez ve kimyasal ağ yapılarını bozmazlar. Ancak uygun bir çözücü içine konulduklarında ağ yapısı şişer ve denge hacmine ulaşır. Suda şişen jellere "hidrojeller" denilmektedir. Hidrojeller, üç boyutlu yapılarıdır ve temelde hidrofilik homopolimer veya kopolimerlerin suyla şişirilmesiyle oluşmaktadırlar. Kimyasal ve fiziksel jellerin çapraz bağlı olanları hiçbir çözücüde çözünmemektedirler. Çapraz bağlar ağ yapısı ile fiziksel bütünlük sağlar. Bu durum, bilim dünyasında şişme davranışına bağımlı hidrojeller tasarlamaya olanak tanımaktadır. Şişen hidrojellerin yapı ve özelliklerini belirlemede en önemli parametreler şişme durumundaki polimer hacim fraksiyonu (v_p), iki çapraz bağ arasındaki polimer zincirinin ortalama molekül ağırlığı (M_c)' dir. Şişmiş jeldeki polimerin hacim fraksiyonu akışkanın miktarının bir ölçüsüdür ve bu akışkan hidrojel yapısının birleşmesi ile oluşur: " Eş. 1.1" de bu ifade gösterilmektedir.

$$v_p = \text{polimerin hacmi} / \text{şişen jelin hacmi} = V_p / V_{jel} = 1 / Q \quad (1.1)$$

ile hesaplanır ya da deneysel tekniklerin varyasyonu ile bulunur.



Şekil 1.1. Bir hidrojelin çapraz bağ yapısının şematik gösterimi (Lowman ve Dziubla, 2002).

M_c çapraz bağlar (•) arasında polimer zincirin molekül ağırlığı ve ξ birbirine giren ağ boyutudur. Bu parametre denge şişme deneyleriyle belirlenebilir. Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı, kimyasal ve fiziksel birleşme noktaları arasındaki polimer zincirlerinin ortalama molekül ağırlığıdır. Bu değer jel içindeki çapraz bağlanmanın derecesine işaret eder ve X olarak hesaplanır " Eş. 1.2"

$$X = M_0 / 2M_c \quad (1.2)$$

Burada M_0 polimer zinciri oluşturan tekrar ünitelerin molekül ağırlığıdır (Lowman ve Dziubla, 2002).

Hidrojeller, yüksek su içermeleri sebebiyle yüksek biyouyumluluk göstermektedirler. Özellikle biyomedikal ve eczacılığa ait cihazlar olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptirler (Wichterle ve ark., 1971). Hidrojellerin diğer uygulama alanları da kontak lensler, biyosensörler, dişçilik malzemeleri ve kontrollü ilaç salınımıdır. Hidrojellerin geçirgenliği ve davranışı, kuvvetli ağ yapısı, morfolojisi ve jeli oluşturan polimerin kimyasal yapısına bağlıdır (Lowman ve Dziubla, 2002).

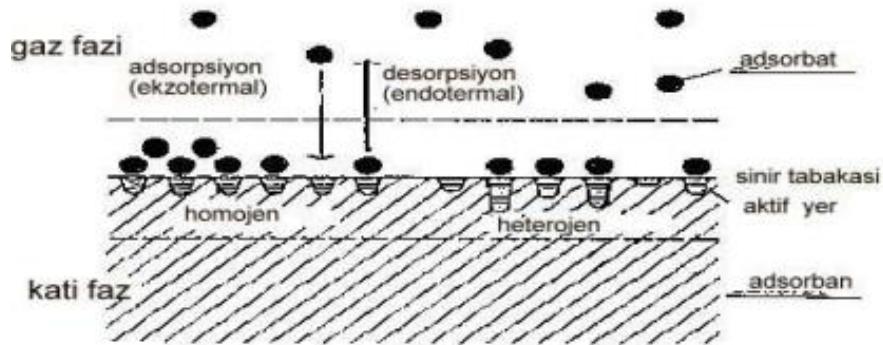
1.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde söz konusu fazlardan birinin birikmesi ile gerçekleşmektedir. Temeli, fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin, ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimleri sonucunda dengelenmesi esasına dayanan adsorpsiyon prosesi, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-katı ve gaz-katı kombinasyonlarından oluşan ara yüzeylerden herhangi birinde meydana gelebilmektedir (Noll ve ark., 1991).

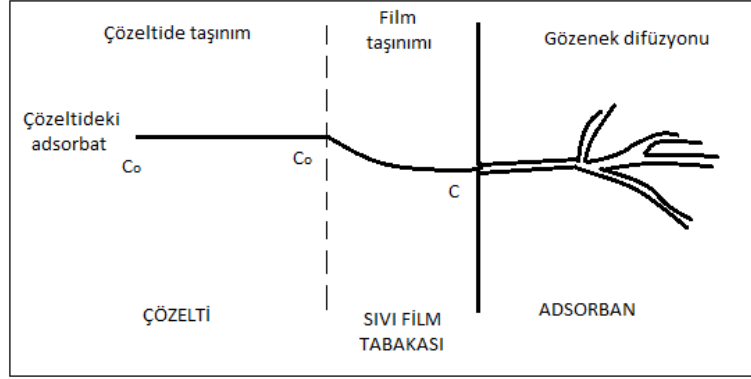
Adsorpsiyon proseslerinde, adsorplayan faz adsorban ve adsorplanan maddeler adsorbat olarak adlandırılmaktadır. Yüzey aktif maddeler ve ağır metaller adsorbatlara, toprak, biyolojik floklar, kimyasal çökeltiler, odun, kömür, aktif karbon, zeolit ve bentonitler vb. ise adsorbanlara örnek teşkil etmektedir. Daha çok katı adsorban yüzeyi üzerine sıvı ya da gaz fazların içerisindeki kirleticilerin tutunmasında uygulanan adsorpsiyon prosesi, çevre kirliliğini azaltmada önemli bir rol oynamaktadır (Noll ve ark., 1991; Baykal, 2011).

Şekil 1.1’de görüldüğü üzere, herhangi bir maddenin bir fazdan diğer faza geçerek ikinci faz yüzeyinde birikmesi, başka bir ifade ile adsorbat atom, iyon ya da moleküllerinin, adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya, 2003).

Şekil 1.1’de görüldüğü üzere, sıvı fazdaki adsorbat moleküllerinin katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon sürecinin ilk aşaması “bulk difüzyon” olarak bilinen çözeltide taşınım basamağı olup, sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine doğru difüze olmasını tanımlamaktadır. Film difüzyonu ya da film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedirler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği “sorpsiyon” basamağında ise, taşınan adsorbat molekülleri uygun boyutlardaki gözeneklere tutunmaktadırlar (Baykal, 2011; Singh ve Yadava, 2003; Weber, 1972).



Şekil 1.2. Katı yüzey üzerine, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ve desorpsiyonunun şematik olarak gösterimi (www.kimyaevi.org).



Şekil 1.3. Adsorpsiyon basamakları (Baykal, 2011).

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda söz konusu aşamalardan hangisinin adsorpsiyon sürecinde hızı belirleyen basamak olduğunun tespit edilmesi, adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için önem taşımaktadır. Çözelti içerisindeki adsorban molekülleri derişiminin homojen ve adsorban ile adsorbat miktarlarının yeterli olması halinde, ilk ve son basamakların hızlı bir şekilde gerçekleştiği kabul edilmektedir. Bu durumda film difüzyonu ve gözenek difüzyonunun gerçekleştiği ara basamaklar hız belirleyici ara basamaklar olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak karıştırmanın mükemmel olduğu sistemlerde gözenek difüzyonu, sabit yataklı sürekli sistemlerde ve türbülansın olmadığı durgun şartlar altında film difüzyonunun adsorpsiyon hızını belirleyen basamaklara olduğu kabul edilir.

Suyun toprağa sızması sırasında ve yüzeysel akışı sırasında çözülmüş maddelerin toprakta adsorpsiyonu, suyun, atık suların, baca gazlarındaki organik maddelerin, ağır metallerin ve patojenlerin toprak yüzeyinde adsorpsiyonu hidrolojik çevrimde meydana gelen doğal adsorpsiyon süreçlerine örnek olarak verilebilir. Endüstride uygulanan adsorpsiyon işlemlerinin başlıcaları; su arıtımı, atık su arıtımı, hava kirliliği kontrolü, tat, koku ve renk giderimi ile organik maddelerin, ağır metallerin giderimi şeklindedir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit ayrılması önemli örneklerdendir.

Bazı kaynaklara göre 2. ve 3. basamakların çok hızlı gerçekleşmelerinden dolayı kükürt dioksit gibi safsızlıkların, gaz veya sıvı karışımlardan istemeyen kokuların, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması adsorpsiyon işleminin endüstride en fazla uygulanan örnekleri arasında sayılmaktadır.

1.4.1. Adsorpsiyon türleri

Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işlemi başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir:

-Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*).

-Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*film mass transfer/ boundary layer diffusion*).

-Adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*intraparticle diffusion*).

-En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (*sorption*).

Basamağı tek basamakta göstermek mümkündür. Buna göre ilk basamak makro taşınım, ikinci ve üçüncü basamaklar mikro taşınım, son basamak ise sorpsiyon ismini almaktadır. Adsorbanın yüzeyinde yer alan merkezlerde yüzey fonksiyonel gruplarının elektronlarını adsorbat molekülleri ile paylaşımları ya da moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon gerçekleşir. Sorpsiyon terimi, çoğunlukla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada gerçekleşmesi ve birbirlerinden zor ayırt edilebilmeleri dolayısıyla kullanılır (McKay, 1996).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Çizelge. 1'de görülmektedir (Berkem ve ark., 1994).

Çizelge 1.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri.

Özellikler	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon Isısı, kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273 K'de hızlı	273 K'de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifik olma	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplanma	Çoklu tabaka	Tek tabaka

Fiziksel adsorpsiyon; Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleridir. Bu tip adsorpsiyonu pek çok madde, özellikle düşük sıcaklıklarda göstermektedir. Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay

olup, basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hızları ölçülerek, yüzey alan ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon; Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbantın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Aktiftenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon kadar sık karşılaşılan bir durum değildir ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artmaktadır. Adsorplanan tabaka, mono moleküler bir tabaka şeklinde meydana gelmektedir.

Birçok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedirler. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini göstermektedir.

Değişim adsorpsiyonu; Değişim adsorpsiyonu, adsorplanan madde ile adsorbant yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelmektedir. İyon değişimi bu sınıfa dâhil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorbant yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ile küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar.

1.5. Deneysel Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzeyi Yöntemi (CYY)

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin tasarlanması, beraberinde büyük problemler de getirmektedir. Bu sorunların başında, kurulacak olan sistemin en uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en ekonomik maliyetin sağlanması gelir. Kimyasal teknolojiler açısından bakıldığında bir işletmede istenen kalitede ve verimde ürün elde edilmesi için pH, sıcaklık, derişim vb. gibi ayarlanabilen parametreler büyük önem teşkil etmektedir. Bu parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi için birçok ön deney yapmak gerekmektedir. Bu deneyler zaman, materyal

ve maliyet giderini artırmaktadır. Kimyasal bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi var ise, bu durumda başlangıç reaksiyon şartları ve sonuç arasında bir mekanistik model kurulabilir ve ortam koşullarının optimizasyonu, verimi artırma ve maliyetini düşürme bakımından büyük avantajlar sağlar. Bu metotların etkin kullanımı ile prosesin kontrol edilmesi kolaydır. Bu metotların başında CYY gelmektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Şahan, 2008).

1.5.1. Deneysel verilerden matematiksel model geliştirme

CYY hem endüstriyel hem de bilimsel çalışmalarda araştırmacılar tarafından sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem matematiksel ve istatistiksel verileri bir arada değerlendiren bir algoritmaya sahiptir. Endüstriyel alanda birçok kullanım alanı olmakla beraber, literatür çalışmalarında optimum deney şartlarını belirlemede son zamanlarda sıkça kullanılmaktadır (Myers ve Montgomery, 2002; Aktaş, 2005; Türkyılmaz, 2011).

Deneysel çalışmada, istenen cevap (bağımlı değişken, y) sistem içerisinde kontrol edilebilen parametrelere bağlıdır. Çoğu CYY probleminde, bağımsız değişken ile cevap arasındaki ilişki bilinmemektedir. 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 üretilmektedir. Bu sonuçlar, istatistiksel tekniklerin birleşiminden oluşan çoklu regresyonla analiz edilerek bir sonuç model oluşturulur. Regresyon ve korelasyon analizleri, optimum deney koşullarını belirlemede kullanılan istatistiksel yöntemlerdir. Sonuç olarak oluşturulan model, süreç değişkenlerini içeren ve deney sonuçlarını temsil eden matematiksel bir ifadedir. 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. Aşağıdaki " Eş. 1.3" te doğrusal bir modeli temsil etmektedir (Myers ve Montgomery, 2002).

$$y = \beta_0 + \beta_1\delta_1 + \beta_2\delta_2 + \dots + \beta_k\delta_k \quad (1.3)$$

Burada;

\hat{y} : Cevap (bağımlı değişken)

β_i : Regresyon katsayısı

δ_i : Bağımsız değişken

Burada bağımsız değişkenler (δ_i) doğal birimleri cinsinden verilmiştir. Birçok CYY' de uygun olan bu doğal değişkenler kodlanmış formlarında da kullanılır. Aşağıdaki eşitlikler doğal değişkenlerin kodlanmış formlara dönüşümlerini göstermektedir.

$$\text{Kodlanmış form } X_i = \frac{\delta_i - \delta_{io}}{\Delta\delta_i} \quad (1.4)$$

$$\Delta\delta_i = |\delta_{\max,\min} - \delta_{io}| \quad (1.5)$$

$$\delta_{io} = \frac{\delta_{i,\max} + \delta_{i,\min}}{2} \quad (1.6)$$

Burada; $\delta_{i,\max}$ ve $\delta_{i,\min}$ sırasıyla bağımsız değişkenlerin maksimum ve minimum değerlerini göstermektedir.

" Eş. 1.3" Kodlanmış formda yazılırsa, aşağıda gösterilen" Eş. 1.7" şeklinde olur.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \beta_k X_k \quad (1.7)$$

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 kavislenme içeriyorsa bu durumda cevap fonksiyonunu iyi bir uyum için daha yüksek dereceden ifade etmek gerekir. Aynı zamanda bağımsız parametrelerin içsel etkileşimleri de istenen cevap üzerinde etkili olabilir. Bu durumda matematiksel modeli tanımlarken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekir. Bu model quadratik model olarak ifade edilir. Cevabın ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu k sayıdaki bağımsız değişkenli bir quadratik model verilmektedir.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1.8)$$

Deneysel tasarım yapılırken kaç tane deneyin yapılacağı aşağıdaki " Eş. 1.9" ve " Eş. 1.10" a göre belirlenir.

$$N = 2^k + 2k + n^0 \quad k < 5 \quad (1.9)$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n^0 \quad k > 5 \quad (1.10)$$

Bu eşitliklerde;

N: Deney sayısını

n^0 : Merkezdeki deney sayısı

k: Bağımsız değişken sayısını göstermektedir.

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 sağlanabilir. CYY endüstriyel işletmelerde, inşaat sektöründe, mimari tasarımlarda kısacası model ve tasarımın kullanıldığı çoğu proseste uygulanabilir.

Deney düzenleme yöntemleri bilimsel araştırmalarda ve endüstrilerde birçok amaçla kullanılırlar. Bütün deneme düzenlerinde temel amaç, üzerinde durulan cevap değişkenine etkisi olabileceği düşünülen faktörlerin, dikkate alınması ve böylelikle deneme hatasının minimuma indirilmesidir. CYY, düzeyleri önceden belirlenmiş birden fazla bağımsız faktör düzeylerinin cevap değişkeni üzerindeki etkisini ortaya koymak veya kombinasyonları arasından cevap değişkenini maksimum ya da minimum yapan değeri bulmak amacıyla yapılır. Bu yöntem matematiksel modelleme, problem analizi ve mimari tasarım gibi proseslerde kullanılan istatistiksel tasarım tekniklerinin bir araya gelmesiyle oluşturulmuş bir optimizasyon metodudur (Şahan ve ark., 2010). Yöntem tasarımcıya ya da deneyciye zaman ve materyalden tasarruf sağlayarak az iş gücüyle çok verim elde etme olanağı sağlamaktadır (Myers ve Montgomery, 2002; Şahan ve Öztürk, 2014).

1.6. Deneysel Dizayn ve Optimizasyon

Deneysel çalışmaların optimizasyonu için bütün istatistiksel analizler, Design Expert 7.0.0 deneme versiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ag adsorpsiyonu için belirlenen parametreler olan başlangıç konsantrasyonu (Co), pH, sıcaklık (°C) ve hidrojel miktarı (g) adsorpsiyon üzerine etkileri tespit edilip bu parametrelerin optimizasyonu CYY içerisinde bulunan ve önemli bir optimizasyon yöntemi olan MKT kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

1.6.1. Merkezi kompozit tasarım (MKT)

Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) içerisinde bulunan ve en çok kullanılan istatistiksel optimizasyon yöntemidir (Şahan, 2008). MKT deneylerinde çalışılan parametrelerin düzeyleri üç kısma ayrılır. Bunlar iki düzey noktalar, aksiyal noktalar (iki düzey ötesi α) ve merkez noktalar. Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, bir faktörün +1 veya -1 yani en yüksek veya en düşük 30 düzeylerinden oluşur. Aksiyal noktalar, deneycinin belirlediği iki düzey noktalarının daha da ötesinde olan program tarafından "Eş. 1.11" ile belirlenen ve $+\alpha$ ve $-\alpha$ değerlerdir. Program bu yolla deneycinin belirlediği düzeyleri genişleterek hatayı azaltmayı amaçlamaktadır.

$$\alpha = 2^{k/4} \text{ (k= çalışılan bağımsız değişken sayısı)} \quad (1.11)$$

Merkez noktalar ise; deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen noktalar. Parametrelerin iki düzey (faktöriyel) noktalarının orta noktalarıdır. Sonuç olarak MKT'da her bir parametrenin beş düzeyi vardır. Bunlar +1 ve -1 ile ifade edilen faktöriyel noktalar, 0 olarak ifade edilen merkez noktalarıdır.

MKT, Dizayn-Expert 7.0.0 deneme versiyonu kullanılarak uygulandı. Dört değişkenli deneylerin toplam sayısı 30 olarak tespit edildi ($= 2k + 2k + 6$ formülüne göre hesaplandı). Burada k; değişkenlerin sayısı olarak ifade edilir. Saf hatayı tespit etmek için değişkenlerin merkez noktasında toplam 6 deney yapıldı. Optimizasyon prosedüründe yanıt lineer veya kwadratik olarak seçilen değişkenlerle ilgili olabilir. Bir kwadratik model eşitliği 4 parametre için aşağıdaki gibi verilebilir (Aktaş, 2005).

$$\hat{y}_n = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (1.12)$$

Burada

\hat{y} : Tahmin edilen yanıt (adsorbe edilen miktar, mg/g)

β_0 : sabit katsayı

X_i : çalışılan değişkenler

β_i : lineer katsayı

β_{ii} : quadratik katsayı

β_{ij} : interaksiyon katsayısı olarak verilmektedir.

Yanıt ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek için ANOVA testi içeren Dizayn-Expert 7.0.0 programı kullanılarak "Eş. 1.12" elde edildi. Modelin uygunluğu belirlenen R^2 ile ifade edildi ve istatistiksel önemi aynı programda bulunan F testi ile incelendi. F testi iki ölçüm takımının kesinliğini karşılaştırmak için basit bir metottür. Numuneler, rastgele hata kaynaklarının aynı olduğunun kabul edilebileceği kadar birbirine benzediği sürece, veri takımlarının aynı numuneden elde edilmesine gerek yoktur. F testi null hipotezine dayanır ve bu yüzden kesinliklerin aynı olduğunu kabul eder (Şahan, 2008). İki ölçümün varyanslarının oranı olarak tanımlanan F büyüklüğü, iki ölçüm takımının kesinlikleri arasında bir fark yok ise, hesaplanır ve F değerinin beklenen maksimum değeri (belirli bir olasılık seviyesinde) ile karşılaştırılır. Deneysel F değeri, olasılık tablolarından bulunan kritik değeri geçerse, iki standart sapmanın aynı olduğu null hipotezinin sorgulanması için istatistiksel bir dayanak vardır. F testi iki sorunun cevabının aranmasında kullanılır. Bunlardan birincisi; metot A' nın metot B' den daha kesin olup olmadığının araştırılmasında ve ikincisi ise, iki metodun kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığının anlaşılmasındadır (Öztürk, 2013).

Çizelge 1.3. MKT için değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri.

Değişkenler	Kodlu değerler		
	-1	0	1
Başlangıç der. (mg/L) - X_1	10	55	100
pH - X_2	3	6	9
Sıcaklık (°C) - X_3	10	30	50
Hidrojel miktarı(g) - X_4	00,5	0,13	0,20

Dört değişken ile optimizasyon deneylerinde değişkenlerin kodlu ve kodsuz değerleri ile MKT için önerilen deney programı Çizelge 1.3 ve 1.4'te verilmektedir.

Çizelge 1.4. MKT için önerilen deney programı CYY'de önerilen deney programı.

Deney No	Ph (X_1)	Konsantrasyon C_0 (mg/L) (X_2)	Sıcaklık ($^{\circ}$ C) (X_3)	Hidrojel Miktarı(g) (X_4)
1	3	10	10	0.05
2	9	10	10	0.05
3	3	100	10	0.05
4	9	100	10	0.05
5	3	10	50	0.05
6	9	10	50	0.05
7	3	100	50	0.05
8	9	100	50	0.05
9	3	10	10	0.20
10	9	10	10	0.20
11	3	100	10	0.20
12	9	100	10	0.20
13	3	10	50	0.20
14	9	10	50	0.20
15	3	100	50	0.20
16	9	100	50	0.20
17	3	55	30	0.13
18	9	55	30	0.13
19	6	10	30	0.13
20	6	100	30	0.13
21	6	55	10	0.13
22	6	55	50	0.13
23	6	55	30	0.05
24	6	55	30	0.20
25	6	55	30	0.13
26	6	55	30	0.13
27	6	55	30	0.13
28	6	55	30	0.13
29	6	55	30	0.13
30	6	55	30	0.13

1.6.2. Sonuçların optimizasyonu

Bu bölümde cevap yüzeyin yapısını karakterize eden ve çalışılan parametrelerin, (X_1) başlangıç konsantrasyonu (C_0), (X_2) pH, (X_3) Sıcaklık ($^{\circ}$ C) ve (X_4) hidrojel miktarı (g) deney koşullarının optimum noktalarının nasıl bulunacağına değinilecektir. Bunun

için sadece MKT' de bulunan quadratik model eşitliği yeterlidir (Eş. 3.3). CYY' de elde edilen grafikler optimizasyon için önemli bir rol oynar. Cevap yüzeyi analizi için bilgisayar yazılımı kullanan düzgün grafikleri üreterek bir deneyci genellikle yüzeyin şeklini karakterize edebilir ve mantıklı bir tahminle optimum noktayı tayin edebilir (Aktaş, 2005; Montgomery, 1996).

Optimum (sabit) noktanın (Xs) tayini için Dizayn Expert programı tarafından yapılan nümerik analiz sonucunda deney sistemimizin optimum noktalarını kolaylıkla belirleyebiliriz. Optimum noktalar belirlendikten sonra optimum noktalarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon izoterm ve termodinamiği hesaplamaları yapılmıştır.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Akkaya ve Saloğlu (2016), çalışmasında gümüş metalı atık sulardan kitosan, poliakrilamid ve selüloz kullanılarak hazırlanan kitosan&poliakrilamid ve kitosan&selloz hidrojellerinin adsorbent olarak kullanımıyla geri kazanılmış ve yapılan adsorpsiyon işlemiyle gümüş metalinin geri kazanımının sistem kinetiği incelenerek, uygun geri kazanım koşulları belirlenmiştir. Hidrojellerin morfolojik zellikleri X Işını Kırınım Yöntemi (XRD) ve yüzey zellikleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile belirlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon işlemlerinin ardından, zelti içindeki gümüş konsantrasyonları İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES) yöntemiyle llmştir. Adsorbent miktarı; 0,05 - 0,25 g aralığında, adsorbanın başlangıçtaki konsantrasyonu; 50, 25, 17, 12,5 ve 10 ppm, adsorpsiyon süresi; 1, 2, 3, 4 ve 5 saat, pH değerleri; 1, 3, 5, 8 ve 10 ve sıcaklık; 20, 30, 40, 50 ve 60°C olacak şekilde çalışılarak, bu değerkenler için optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenerek, Freundlich ve Langmuir ve Brunauer-Emmet Teller izoterm modellerinin uygunluğu incelenmiştir.

Hidrojelleri, ayarlanabilir yapıları, mekanik özellikleri, yüksek su tutma kapasiteleri ve biyouyumlulu olmaları sayesinde biyomedikal mühendisliği, ilaç uygulamaları, biyomateryal bilimi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Gürkan ve Tunç (2018), çalışmasında, ideal bir yara örtüsünden beklenen hemen tüm gereksinimleri karşılayan ağı kesici ve anti bakteriyel özelliğe sahip agar/k-karagenan ve agr/k-karagenan/montmorillonit hidrojel yara örtüsü materyalleri hazırlamıştır. Hidrojel formundaki yara örtüsü materyallerinin bazı özelliklerini iyileştirmek için fenilalanin amino asiti ile modifiye edilen montmorillonit kili (MMT) kullanılmıştır. Hidrojellerin şişme kapasitesi üzerine hidrojellerin hazırlanması esnasında başlatıcı olarak kullanılan amonyum persülfat (APS) konsantrasyonunun ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan tri(etilen glikol) divinil eter (TEGDE) konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının ve polisakkarit kütle oranının (magar:mk-karagenan) etkileri araştırılmış ve optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Hidrojellerin yara bakımı uygulamaları için büyük potansiyele sahip olduğu ortaya koyulmuştur.

Du J. ve ark. (2014), AMPS ve AAm laponit dispersiyonunda iyonik nanokompozit hidrojenlerini sentezlediklerini bildirmişlerdir. Nanokompozit hidrojenlerin mekanik özelliklerinin çok iyi olduğunu ve iyonik nanokompozit hidrojenlerin kendi kendini iyileştirme (self-healing) özelliğe olduğunu çalışmalarında göstermişlerdir.

Kök Yetimoğlu ve ark. (2006), çalışmasında hidrojenlerin, atık sularda yaygın olarak bulunan ağır metallere kadmiyum, bakır ve demir iyonlarını tutma kapasitelerinin incelenmesi için; optimum pH, başlangıç metal konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi gibi parametreler çalışılmıştır. Bu amaçla jelat yapıcı özelliğe olan UV ışınları ile kuruyabilen N-Vinil piroidon/Akrilik Asit/ Akrilamidopropan Sülfonik Asit hidrojenleri sentezlenerek, hidrojenlerin karakterizasyonu FT-IR, TGA, SEM analizleri ile yapılmıştır. Ayrıca hidrojenlerin şişme davranışı ve jelleşme oranları tespit edilmiştir. Daha sonra belirlenen optimum şartlarda, her bir metal ile ve sentetik atıksu oluşturularak mg metal/g kuru hidrojel cinsinden adsorpsiyon sıralamasının Cd>Cu>Fe şeklinde olduğu Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (FAAS) ile bulunmuştur.

Zhu L. ve ark. (2012), AA, AMPS monomerlerini başlatıcı olarak APS, çapraz bağlayıcı olarak MBAAm ve MMT kili kullanarak super absorbent kompozit polimerlerini hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozit hidrojenleri FTIR, SEM, XRD ve TGA ile karakterize etmişlerdir. Maksimum su tutmalarını destile su içerisinde ve 0.9% NaCl içerisinde 722 ve 108 g/g olarak bulmuşlardır. Ni²⁺, Cu²⁺ ve Pb²⁺ için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 211.0, 159.6 and 1646.0 mg/g olarak bildirmişlerdir

Bal ve ark. (2014), çalışmasında, sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojenlerin şişme davranışları (şişme kapasitesi, denge şişme değeri ve şişme kinetiği), boyar madde (metilen mavisi) adsorpsiyonu ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Kinetik parametreler, doğrusal ve doğrusal olmayan metotlar kullanılarak belirlemiştir. Buna ek olarak, kriyojel ve hidrojel yapıların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Analizlerden elde edilen tüm sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Yağcı ve Yiğitoğlu (2012), çalışmasında poli(etilen tereftalat) (PET) lifler üzerine 4-vinil piridin monomerinin aşılmasını sulu ortamda benzoil peroksit (Bz2O2) başlatıcısı kullanılarak yapılmış. PET lifler aşılmasını kolaylaştırmak amacıyla

polimerizasyon işleminden önce dikloroetan (DCE) içerisinde 90 °C’de 2 saat süre ile şişirilmiştir. 4-Vinil piridin aşılınmış PET lif üzerine Ag(I) iyonu adsorpsiyonu işlemi kesikli (patch) sistemde yapılmıştır. 4-Vinil piridin aşılınmış PET liflerin Ag(I) metali iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerine pH, aşı yüzdesi, adsorpsiyon süresi, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkileri araştırmıştır. Ag(I) iyonunun adsorpsiyonu için bulunan optimum değerler kullanılarak sentezlenen liflerin antibakteriyel özellikleri incelemiştir.





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

Yapılan çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler ve kullanım amaçları aşağıda verilmiştir;

6'lı magnetik ısıtıcılı karıştırıcı (WiseStir SMHS-6); Hazırlanan numunelerin istenilen sıcaklık ve zaman aralığında uygun karıştırma hızında karıştırılmasında kullanıldı. pH metre (JENCA, masa üstü); numunelerin pH değerlerini ayarlamak için kullanıldı. Deneysel çalışmalarda istenilen miktarda hidrojel ve kimyasal madde miktarlarını ölçmek için Hassas terazi (Precisa, XB220A) kullanıldı. Hem hidrojel kurutma işlemi hemde numune kaplarının yıkama sonrası kurutma işlemi için Memmert marka etüv kullanıldı. Saf su cihazı (Bidistile, GFL 2108); deneysel çalışmalarda kullanılan deiyonize su elde etmek için kullanıldı. Vorteks Mikser - Vorteks Tüp Karıştırıcı(Thermomac TM3000V) hidrojel hazırlanmasında kullanılmıştır. Hidrojel elde etmek için plastik pipet ve hidrojel pipetten çıkarıp kesmek için jilet. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) (THERMO Solar AA Series spektrometer); çözelti derişimlerini ölçmek için kullanıldı. Cam malzeme olarak erlen, beher, balon joje, mikro pipet, mezür, petrikabı ayrıca cam vial, plastik kapaklı falcon tüpü, magnet ve spatül, kullanılmıştır



Şekil 3.1. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi).

3.1.2. Kullanılan materyal ve kimyasallar

Yara örtü malzemesi (adsorbent) olarak p[NHMA] hidrojeli kullanılmıştır. Kimyasal madde olarak aşağıdaki maddeler kullanıldı. AgNO_3 (%99 saflıkta), HNO_3 , NaOH ve deiyonize su, tetrametilendiamin (TEMED), amonyum persülfat (APS), NHMA monomeri, MBA çapraz bağlayıcı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmanın amacı, hazırlanmış olan p[NHMA] hidrojelleri üzerine gümüş (Ag^+) iyonlarının adsorpsiyonunun yapılması ve anti bakteriyel yara örtü malzemesi elde edilmesidir. Bu amaç için p[NHMA] hidrojeli ve gümüş (Ag^+) laboratuvar ortamında suni çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojeller üzerine (Ag^+) adsorpsiyonu denenmiştir.

3.2.2. Hidrojelin hazırlanması

Hidrojellerin hazırlanmasında monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olmak üzere üç ana bileşen kullanılmaktadır. Hidrojelin özelliklerini ve polimerizasyon ısısını kontrol etmek için, su ya da diğer sulu çözeltiler gibi seyrelticiler kullanılabilir. Ayrıca hidrojel hazırlanmasında başlatıcı olarak genellikle radikalik başlatıcılar kullanılmaktadır. En çok kullanılan radikalik başlatıcılar, amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), N,N,N',N'- tetrametilendiamin (TEMED) ile benzoil peroksit gibi peroksitlerdir. Hazırlanma sırasında kalan artık maddeleri uzaklaştırmak için, hidrojelin yıkanması gerekmektedir.

Literatür araştırması sonucu seçilmiş olan p(NHMA) hidrojeli aşağıdaki adımlar takip edilerek sentezlenmiştir;

p(NHMA) sentezi: 0,002 g MBA çapraz bağlayıcı 1 mL NHMA monomeri içerisinde vortex karıştırıcı yardımı ile çözülmüş ve karışıma 0.5 mL saf su eklenmiştir. Tekrar vortex karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma, sırasıyla hızlandırıcı olarak 5 μL TEMED ve başlatıcı olarak 0.1 mL APS çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan karışım yaklaşık 5 mm çapındaki plastik pipetlere doldurularak soğuk su ortamında

jelleşmeye bırakılmıştır. Oluşan hidrojeller plastik pipetlerden çıkarılarak 6 mm uzunluğunda kesilerek yıkama işlemi için saf su içerisine bırakılmıştır. 3 gün süreyle düzenli olarak suları değiştirilen hidrojeller bu süre sonunda saf sudan çıkarılarak 40 °C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra hazırlanan hidrojeller nem almayacak bir ortamda saklanmıştır.



Şekil 3.2. p[NHMA] hidrojeli görüntüsü.

p(NHMA) hidrojeli şişme denge değerinin belirlenmesi; sentezlenen hidrojellerin şişme davranışları saf suda denenmiştir. Bu amaç ile kütlesi bilinen yaklaşık 50 mg kuru hidrojeli örnekleri hacimleri 50 mL olan saf su bulunan beherler içerisine atılmıştır. Belirli zaman aralıklarında su içindeki şişmiş hidrojeller alınmış ve yüzeyindeki fazla su bir süzgeç kağıdı ile uzaklaştırıldıktan sonra tartılmıştır. Bu işleme şişme denge değerine ulaşıncaya kadar devam edilmiştir. Deneyler üç tekrarlı yapılmıştır. Şişmiş hidrojellerin yüzde denge şişme değerleri (% S), “Eş. 3.1” kullanılarak hesaplanmıştır (Saraydın ve ark., 1995; Evmenenko ve ark., 1999; Saraydın ve Karadağ, 2000).

$$\% \text{ Şişme} = [(M_T - M_0) / M_0] * 100 \quad (3.1)$$

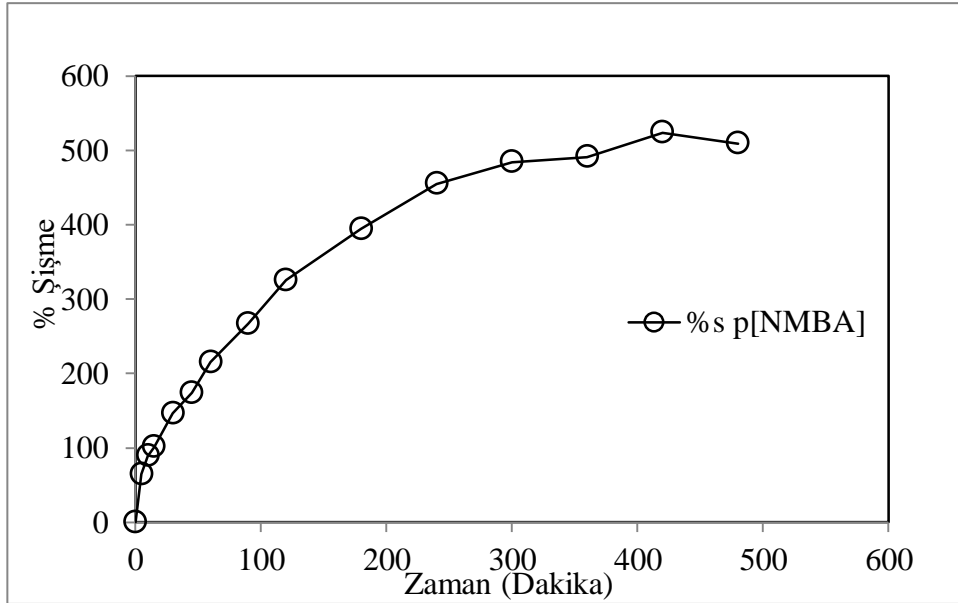
M_0 : Başlangıçtaki kuru p(NHMA) hidrojeli kütlesi (g)

M_T : T anında şişmiş p(NHMA) hidrojeli kütlesi (g)

Çizelge 3.1. p(NHMA) hidrojel şişme deneyi sonuçları.

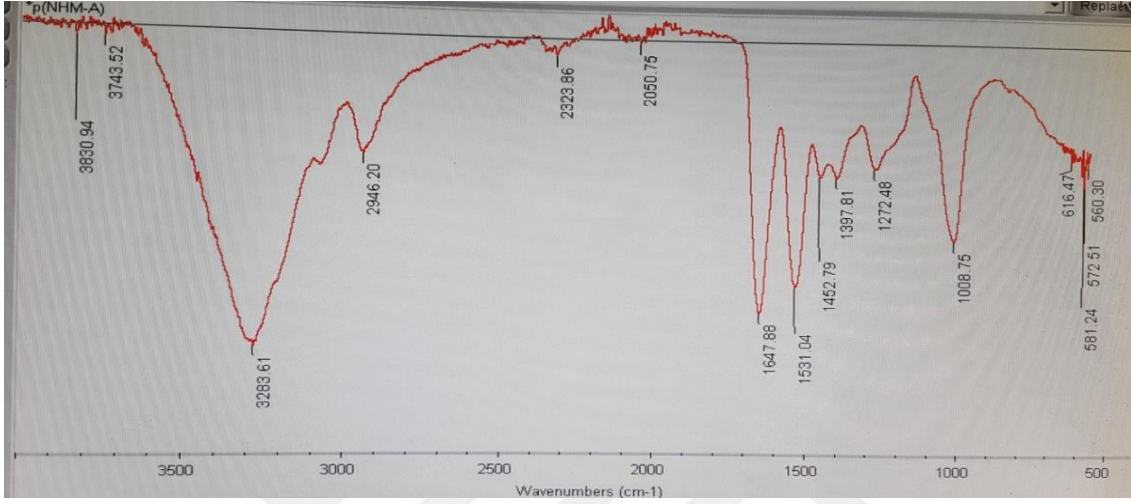
Zaman (T)	p(NHMA) miktarı(g)			Yüzde Şişme (%s p[NMBA])			Ortalama Yüzde Şişme %s m
T(dk)	m1(g)	m2(g)	m3(g)	%s m1	%s m2	%s m3	ortalama
0	0,05	0,05	0,05	0	0	0	0,00
5	0,08	0,08	0,09	76,33	50,95	66,91	64,73
10	0,09	0,10	0,10	87,37	79,58	100,18	89,05
15	0,10	0,10	0,11	100	89,17	114,60	101,26
30	0,12	0,13	0,13	152,66	139,96	146,76	146,46
45	0,14	0,14	0,15	184,61	159,86	177,26	173,91
60	0,17	0,16	0,17	237,67	186,38	221,81	215,29
90	0,19	0,19	0,19	293,68	237,69	268,94	266,78
120	0,22	0,22	0,23	347,33	286,73	342,88	325,65
180	0,26	0,26	0,27	422,68	360,73	399,07	394,16
240	0,29	0,29	0,30	474,55	418,67	472,27	455,17
300	0,31	0,31	0,31	514,99	458,11	480,22	484,44
360	0,30	0,33	0,32	503,15	478,53	492,05	491,25
420	0,31	0,36	0,33	518,93	542,40	510,53	523,96
480	0,31	0,33	0,33	521,69	491,62	514,04	509,12

Zaman karşı ortalama yüzde şişme grafiği çizildiğinde şişmenin T= 400 dk civarında dengeye geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3. Zamana karşı ortalama yüzde şişme grafiği.

Fourier transform infrared spektrofotometre (FT-IR) analizi; sentezlenen p(NHMA) hidrojel yapısal karakterizasyonlarının yapılabilmesi için örnekler iyice kurutulduktan sonra öğütülerek toz haline getirilmiş ve 3830,94-560,30 1/cm dalga boyu aralığında spektrumları elde edilmiştir.



Şekil 3.4. p(NHMA)'nın FT-IR görüntüsü

Sentezlenen p(NHMA) hidrojellerin FT-IR analizleri Thermo Scientific marka Nicolet iS10 model Fourier Transform Infrared Spektroskopi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında; sabit hacimde (100 mL) istenilen derişim ve pH' ya ayarlanmış gümüş (Ag^+) çözeltisi ve belirlene miktarlarda hidrojeller 250 ml'lik erlenlerde hazırlandı. Çözeltiler eklenerek istenilen sıcaklıklara ayarlanmış 6'lı magnetik karıştırılmalı ısıtıcı üzerinde magnet yardımıyla istenilen karıştırma hızında ve sürede karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözeltiler alınarak uygun ortamda muhafaza edildi.

3.3.1. Gümüş (Ag^+) çözeltileri

Bu çalışmada kullanılan Ag^+ çözeltisinin 1000 mg/L (ppm)' lik stok çözeltisi için %99 saflıktaki $AgNO_3$ kullanıldı. Çalışılmak istenen konsantrasyonlar bu

çözeltiden seyreltilerek hazırlandı. Çözeltilerin pH sı ise 0.1 M HNO₃ ve 0.1 M NaOH kullanılarak istenilen değere ayarlandı.

3.3.2. Adsorplanan gümüş miktarı analizi

Çözeltideki adsorplanmayan gümüş iyonlarının konsantrasyonun (C_e) alevli atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak belirlendi. Hidrojelin gramı başına adsorbe edilen gümüş iyonu miktarı (mg metal/g adsorpsiyon) aşağıdaki “Eş. 3.2” eşitlik kullanılarak hesaplandı

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

Burada;

Q_e: hidrojin gramı başına adsorpladığı gümüş iyonu (mg metal/g adsorbent)

C_i: Çözeltinin başlangıç gümüş iyonu konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Çözeltinin son gümüş iyonu konsantrasyonu (mg/L)

V: Çözeltinin hacmi (L)

m: Çözeltiye ilave edilen hidrojin miktarı (g) olarak tanımlanır.

3.5. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamiği

3.5.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin

oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbat) değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izoterm Langmuir ve Freundlich denklemleridir. (Ng ve ark., 2003; Wong ve ark., 2004; Aksu ve Yener, 2001; Aksu ve ark., 1999)

Langmuir izotermi; Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir eşitliği şu şekilde gösterilmektedir:

$$Q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.6)$$

Langmuir eşitliğini lineer formda yazacak olursak

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (3.7)$$

Q_e : Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı(mg/g)

q_{max} : tek tabaka kapasitesi (mg/g)

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

K_L : Langmuir sabiti/Denge sabiti (L/mg)

C_e : Çözeltinin denge derişimi(mg/L)

C_e/Q_e karşılık C_e grafiği çizilip elde edilen doğrudan eğim ve kayma göz önüne alınarak q_{max} ve K_L bulunur.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır "Eş 3.8" ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması (Çizelge 3.2) elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Aksu ve Yener, 2001).

$$R_L = \frac{I}{I + K_L C_0} \quad (3.8)$$

K_L : Langmuir sabiti/Denge sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 3.3 R_L (dağılma) Değerleri ve izoterm tipleri.

R_L Değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Freundlich izotermi; Freundlich izotermi, adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich' e göre bir adsorban yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Moon ,1983; Al-Duri,1988; McKay ve ark.,1980).

Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak bu eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez. Bu izoterm en büyük dezavantajı bunlardır. Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için "Eş 3.11"yi türetmiştir;

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.9)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich izoterminde eşitliğinin her iki tarafının logaritması alınarak lineer hale getirilir.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.10)$$

$\log Q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir. Eğer $n > 1$ ise adsorpsiyon işlemi elverişlidir. (Chiou ve Li, 2002).

Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterminin; Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermini ifade eden eşitlik aşağıda gösterilmiştir.

$$Q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (3.11)$$

Liner halde yazılırsa "Eş 3.8" elde edilir.

$$\ln Q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (3.12)$$

Bura da ε Polanyi potansiyeli olup, $\varepsilon = RT \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right)$, ye eşittir.

B_D adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). $\ln Q_e$ ye karşı ε^2 'nin çizilen lineer grafiğinin eğim ve kesişiminden hesaplanır. D-R izoterminin adsorbent poroz yapısıyla ilgilidir ve adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olması ile ilgili bilgi verir. D-R izoterminde adsorbent molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (3.13)$$

E değeri 8 kJ mol⁻¹ ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenebilir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına

yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama adsorpsiyon bir veya daha fazla izoterme de uygun olabilmektedir.

3.5.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi (ΔH^0), entropi değişimi (ΔS^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve termodinamik denge sabiti denge sabiti (K) belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.12)$$

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/mol)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Gibbs serbest enerjisi termodinamik denge sabiti K_c ile bağlantılıdır. "Eş 3.11" kullanılarak denge sabiti K_c hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_A}{C_s} \quad (3.13)$$

K_c : Denge sabiti

C_A : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_s : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.14)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.15)$$

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

$\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri hesaplanmaktadır. ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği

entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışıını göstermektedir.





4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon Koşullarının Değerlendirmesi

4.1.2. Deneysel sonuçları

Ag^+ adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler C_0 , pH, sıcaklık ($^{\circ}C$) ve hidrojel miktarı (g) olarak belirlenerek bu parametrelerin optimizasyonu için dört değişkenli bir MKT uygulandı. Ag^+ adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin ($C_0=10-100$ mg/L, pH=3-9, sıcaklık=10-50 $^{\circ}C$ ve hidrojel miktarı =0,05-0,20 g) adsorplanan Ag^+ miktarı (mg/g) yanıt olarak alındı. Program tarafından 30 deneysel bir set oluşturuldu. MKT için yapılan deneyler ve sonuçları Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. MKT ile oluşturulan deney programı ve sonuçları.

Deney No	pH	Konsantrasyon C ₀ (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Hidrojel Miktarı(g)	Adsorplanan miktar Ag mg/g	% Giderim
1	3	10	10	0.05	9,69	88,45
2	9	10	10	0.05	4,87	45
3	3	100	10	0.05	22,67	21,01
4	9	100	10	0.05	21,76	20,76
5	3	10	50	0.05	9,75	90,09
6	9	10	50	0.05	4,68	42,73
7	3	100	50	0.05	14,81	13,67
8	9	100	50	0.05	23,12	22,28
9	3	10	10	0.20	2,41	88,09
10	9	10	10	0.20	0,89	32,72
11	3	100	10	0.20	15,85	58,83
12	9	100	10	0.20	7,18	27,62
13	3	10	50	0.20	2,27	83,09
14	9	10	50	0.20	1,27	45,91
15	3	100	50	0.20	1,99	7,34
16	9	100	50	0.20	8,99	34,28
17	3	55	30	0.13	12,67	60,71
18	9	55	30	0.13	7,41	33,39
19	6	10	30	0.13	1,29	30,91
20	6	100	30	0.13	6,55	15,50
21	6	55	10	0.13	9,15	43,75
22	6	55	50	0.13	6,97	32,14
23	6	55	30	0.05	9,38	17,86
24	6	55	30	0.20	2,43	18,39
25	6	55	30	0.13	4,28	20,53
26	6	55	30	0.13	5,42	24,64
27	6	55	30	0.13	4,82	23,21
28	6	55	30	0.13	6,05	25,5
29	6	55	30	0.13	4,10	22,15
30	6	55	30	0.13	5,13	23,75

Sonuçların uyumluluğu Çizelge 4.2' te gösterilen regresyon analizi ile değerlendirildi. Sonuçlara göre önerilen modelde p değerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda R² değeri 0,93 olarak bulunmuştur. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %93'ünün bu model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.2. MKT için regresyon analiz sonuçları.

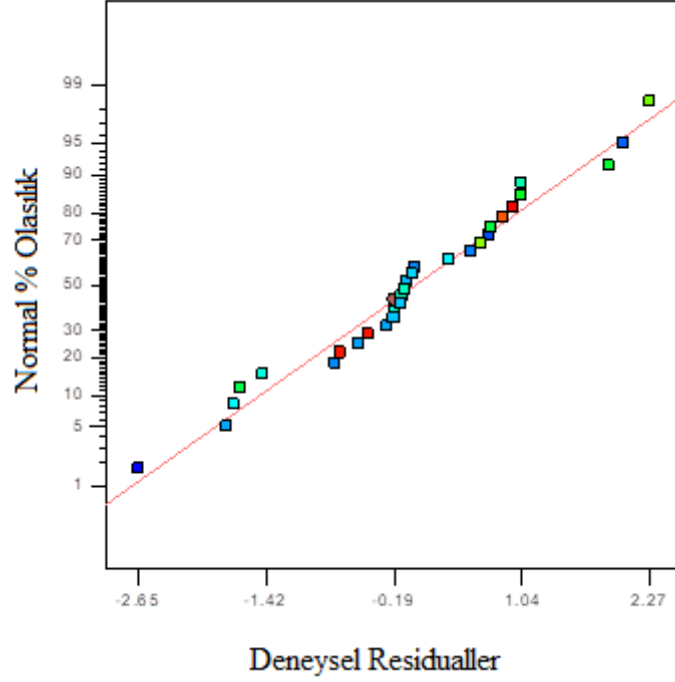
Kaynak	Kareler toplamı	DF	F- değeri	p-değeri
Model	15135,47	14	15,48	< 0.0001
A-pH	2364,04	1	33,84	< 0.0001
B-Co	5903,95	1	84,53	< 0.0001
C-Sıcaklık	164,42	1	2,35	0.1457
D-Hidrojel mik.	64,71	1	0,92	0.3510
AB	2203,49	1	31,55	< 0.0001
AC	410,01	1	5,87	0.0285
AD	12,36	1	0,17	0.6799
BC	209,43	1	2,99	0.1038
BD	276,42	1	3,95	0.0652
CD	55,84	1	0,79	0.3853
A ²	1100,50	1	15,75	0.0012
B ²	27,14	1	0,38	0.5423
C ²	342,79	1	4,90	0.0426
D ²	179,30	1	2,56	0.1299

R² = 0.9353

$\%Ag^+$ adsorpsiyonu (Gerçek değerler) = 189,6656319-38,12343753 [pH]-0,781535229[Co]-2,005928417 [Sıcaklık] 388,080454 [Ads.mik.] 0,086928499 [pH][Co] 0,084370118 [pH][Sıcaklık] -3,906330672 [pH][Ads.mik.] -0,004019937 [Co][Sıcaklık] 1,231562016 [Co][Ads.mik.] -1,245507169 [Sıcaklık][Ads.mik.] 2,289958304 [pH]² -0,001598572 [Co]² 0,028756205 [Sıcaklık]² -1478,923856 [Ads.mik.]²

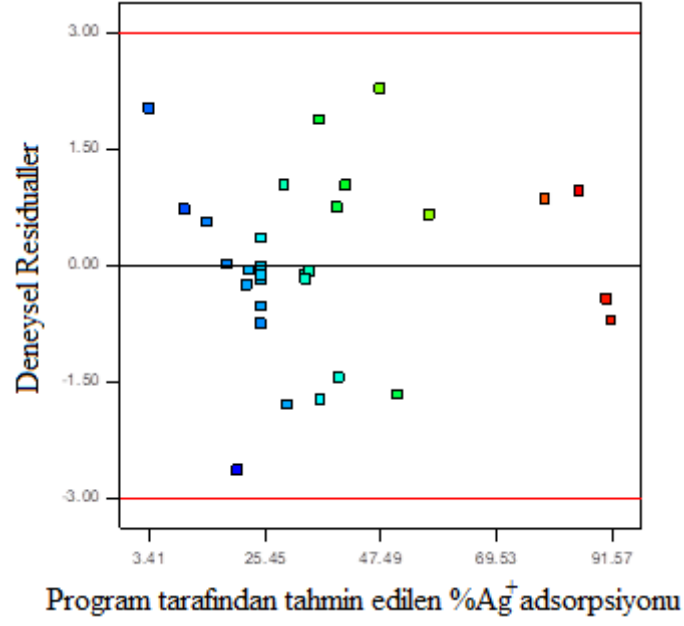
$\%Ag^+$ adsorpsiyonu (Kodlu değerler) = 24,75471144-11,46017459 [X₁] -18,11069851 [X₂]-3,02240679 [X₃] +1,896165124 [X₄] +11,73534741 [X₁][X₂] +5,062207097 [X₁][X₃] -0,878924401[X₁][X₄] -3,617943028 [X₂][X₃] +4,156521804 [X₂][X₄] -1,868260753 [X₃][X₄] +20,60962474 [X₁]² -3,23710766 [X₂]² +11,50248188 [X₃]² -8,318946693 [X₄]²

Optimum noktalar; % verim: %91,6364, Co:10,74 mg/L, pH:3,15, jel miktarı:0,12 g, sıcaklık:13,03 °C olarak tespit edildi.



Şekil 4.1. Gümüş (Ag^+)'ün hidrojel üzerinde adsorpsiyonu doğrulamak için sistem tarafından elde edilen normal % olasılığa karşılık deney sonucu elde edilen değerler.

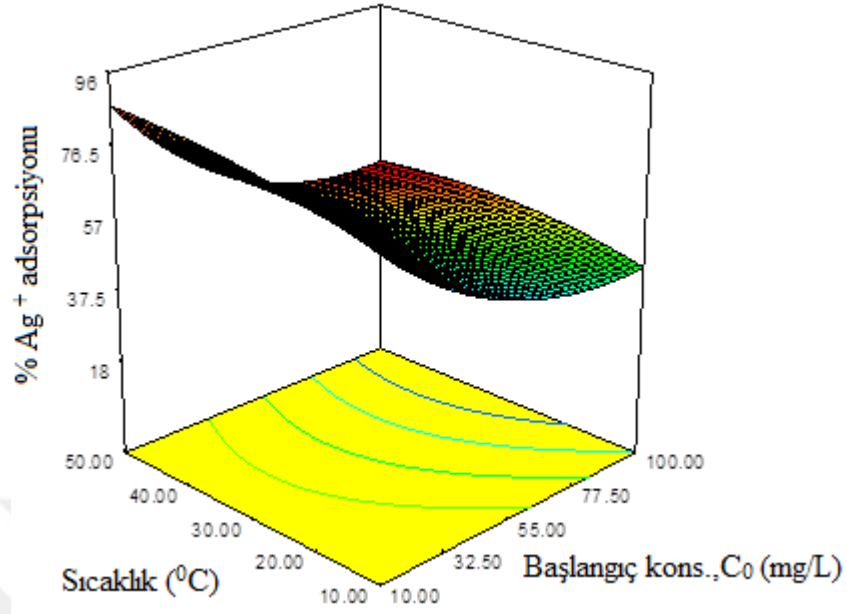
Şekil 4.1 model tarafından gözlenen (deneysel) değerlerin teorik olarak hesaplanan değerlere karşı ilişkisini göstermektedir. Modelden hesaplanan değerlerle, deneysel verilerin uyumlu olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayısı (R^2) 0.93'dır. Bu değer gözlenen (deneysel) ve hesaplanan değerler arasındaki uyumun %93 olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre önerilen quadratik model deneysel sistem üzerinde %93 başarıyla uygulanabilir. Dört bağımsız değişkenin etkilerinin incelendiği bir adsorpsiyon sisteminde hesaplanan R^2 değeri oldukça yüksektir (Kıran ve ark., 2007; Ecer, 2015).



Şekil 4.2. Tahmini değerlere karşılık deneysel hatalar.

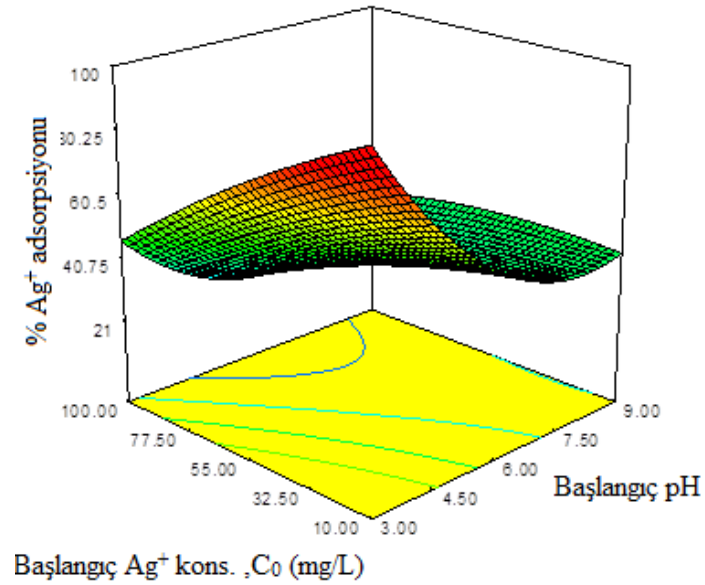
Kullanılan modelin, gerçek bir sisteme uygunluğunun yeterli olup olmadığını gözlemlemek önemlidir. Şekil 4.2'e bakıldığında, deneysel hataların ± 1.5 aralığında olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, deneysel hataların yüksek bir aralıkta dağılım göstermemiş olması deneysel verilerden elde edilen sonuçların uygunluğunu ortaya koymaktadır (Myers and Montgomery, 2002; Öztürk, 2013; Ecer, 2015).

Gümüş (Ag^+) adsorpsiyonu için MKT deneylerinden elde edilen ve parametrelerin simultane etkisini gösteren üç boyutlu grafikler şekil 4.3, 4.4 4.5 ve 4.6'da verilmektedir.



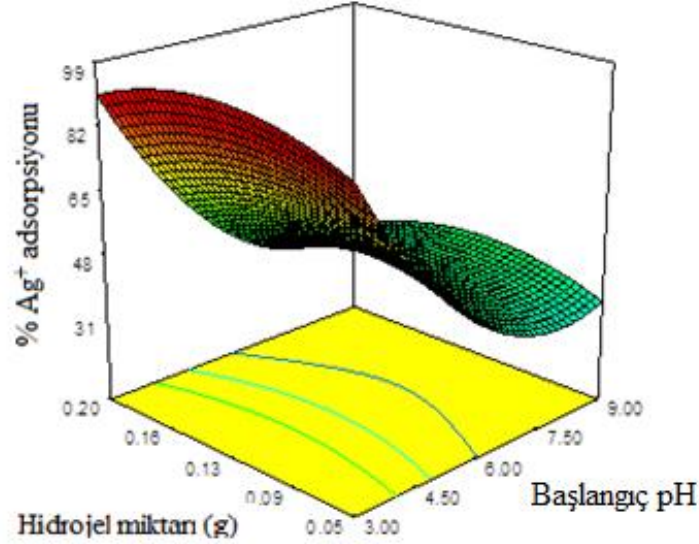
Şekil 4.3. C_0 ve sıcaklık değerlerindeki değişimin gümüş (Ag^+) adsorpsiyon etkisi.

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda daha çok gümüş (Ag^+) adsorpsiyonunun gerçekleştiği görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. C_0 ve pH değerlerindeki değişimin gümüş (Ag^+) adsorpsiyon etkisi.

pH azalınca adsorpsiyonda artma gözlemlenmiştir pH=3.1 civarında maksimum gümüş (Ag^+) adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Düşük pH ve düşük konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

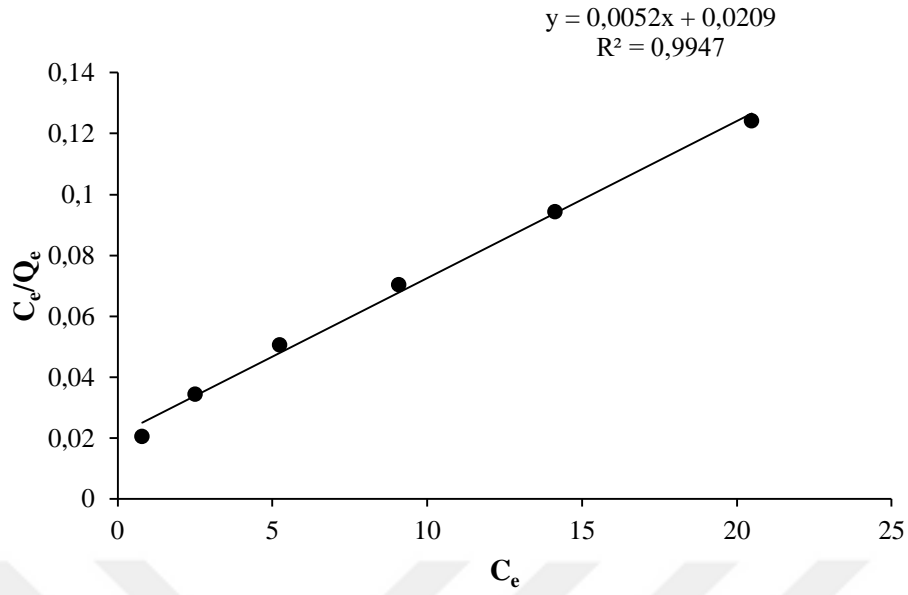


Şekil 4.5. Hidrojel miktarı pH değişiminin gümüş (Ag^+) adsorpsiyon etkisi.

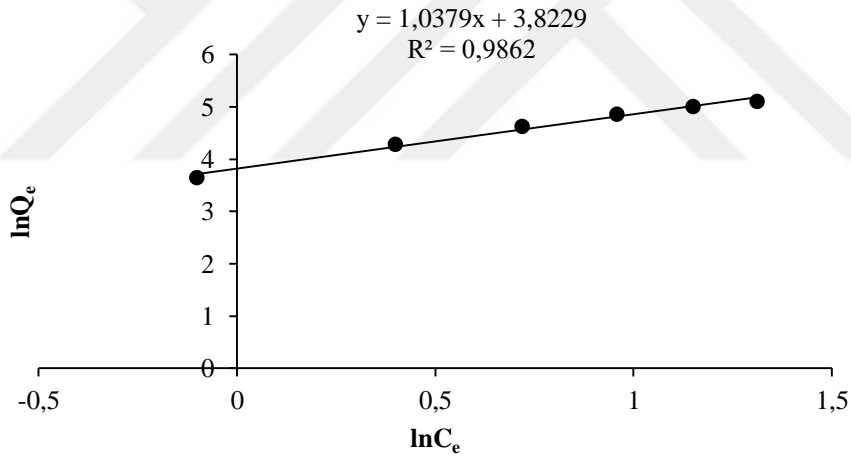
Hidrojel miktarı artıkça adsorpsiyonun artığı görülmüştür maksimum adsorpsiyonun 0.12 g da olduğu görülmüştür. Ayrıca pH 3'ten 9 artıkça gümüş (Ag^+) adsorpsiyonun şekil 4.5'olduğu gibi azalma görülmüştür. pH =3.1'de adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu görülmektedir.

4.2. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması

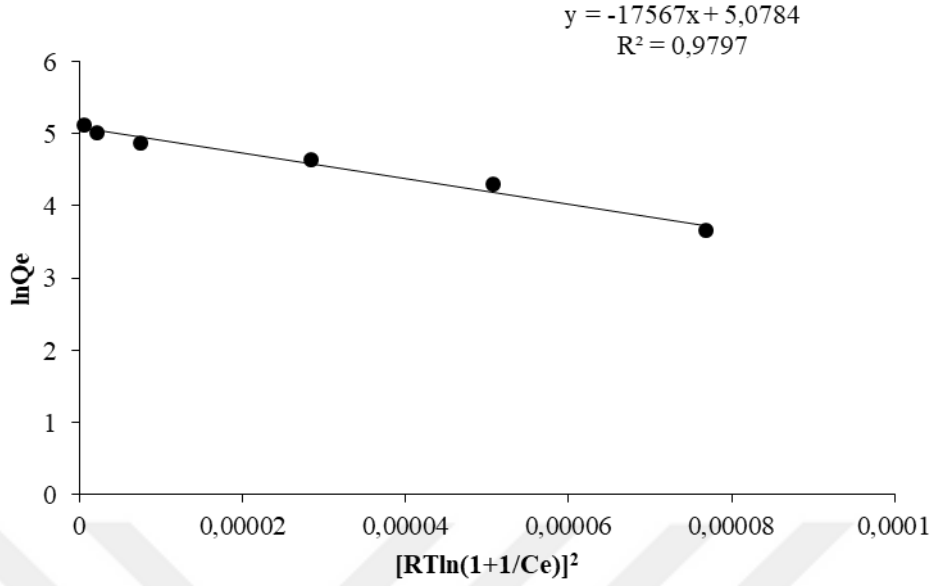
Adsorpsiyon sistemlerinin mekanizmasını anlayabilmek için deneysel bilgileri adsorpsiyon izoterm modellerine uygulamak gerekir. Genel olarak, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimin nasıl olduğu hakkında bilgiyi adsorpsiyon izotermi ile sağlarız. Adsorpsiyon izotermi bağıntıları ile adsorpsiyon dengesini ifade edebiliriz. Ag^+ adsorpsiyonunun deneysel denge bilgileri üç farklı adsorpsiyon izoterm denkleminde (Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich) uygulanmıştır. Elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.3' de verilmiş, ayrıca bu dört denklemin lineer eğrileri Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Langmuir izoterm eğrisi (T=13,03 °C, adsorbent miktarı= 10,74 g/L, pH= 3,15, hidrojel miktarı 0,12g).



Şekil 4.7. Freundlich izoterm eğrisi (T=13,03 °C, adsorbent miktarı = 10,74 g/L, pH= 3,15, hidrojel miktarı 0,12g).



Şekil 4.8. Dubinin-raduskevich izoterm eğrisi (T=13,03 °C, Adsorbent Miktarı = 10,74 g/L, pH= 3,15, hidrojel miktarı 0,12g).

Çizelge 4.3. %Ag⁺ adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri (T=13,03 °C, adsorbent miktarı = 10,74 g/L, pH= 3,15, hidrojel miktarı 0,12g).

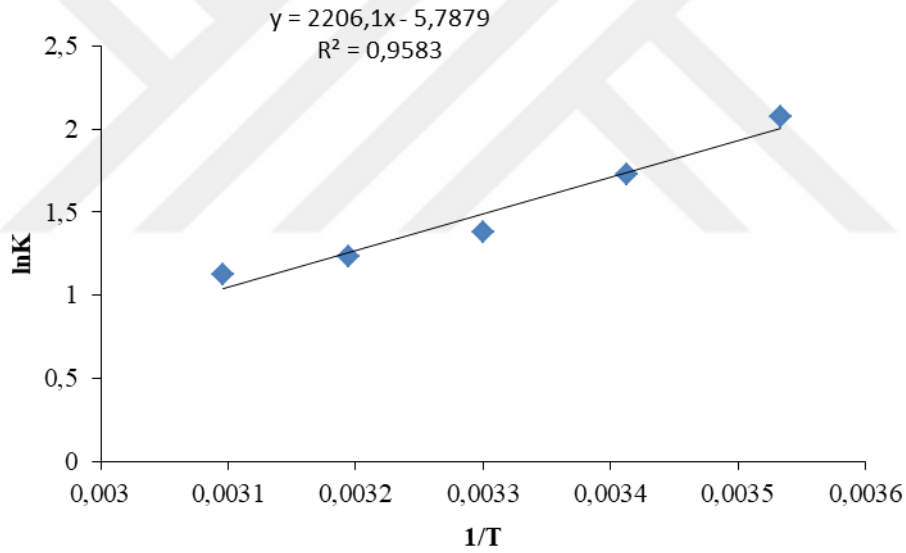
Langmuir	Freundlich	Dubinin-Raduskevich
$q_{\max}(\text{mg/g})=192.3077$	$n = 0.963484$	$q_m(\text{mg/g}) = 128.1626$
$K_L(\text{L/mg})=0.248804$	$K_f = 45.73665$	$B_D(\text{mg}^2/\text{j}^2) = 3 \times 10^{-7}$
$R_L = 0.062782$	$R^2 = 0.9862$	$E(\text{kJ/mol}) = 1.290994$
$R^2 = 0.9947$		$R^2 = 0.84$

Çizelge 4.3'deki korelasyon katsayılarına bakıldığında, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin deney sistemimiz için uygun olduğu görülmektedir. Langmuir denklemindeki K_L parametresi kullanılarak, boyutsuz ayırma faktörü R_L değeri 0.006 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, adsorpsiyon prosesinin uygulanabileceğini (favori olduğunu) gösterir (Yahaya ve ark., 2009). Dubinin-Radushkevich izotermine göre hesaplanan E değeri ise 1,29 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bilgilere dayalı olarak, adsorpsiyon prosesinin mekanizmasının fiziksel olduğu söylenebilir (Tunalı ve ark., 2006).

4.3. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Sistemin termodinamik parametrelerinden olan entalpi değışimi ve büyüklüğü ile adsorpsiyonun endotermik mi ekzotermik mi olup olmadığını ayırt edilebilir. Bazı kimyasal adsorpsiyonlar hariç, sabit basınç ve sıcaklıkta adsorpsiyon genellikle kendiliğinden gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak, adsorpsiyon serbest enerji değışimi (ΔG°) negatif olmaktadır (Erdem, 2004; Bozkaya, 2010; Baran, 2012).

Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların özellikle ΔH° , ΔS° ve ΔG° gibi parametrelerini inceleyerek, denge hakkında bilgi edinebilir ve reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya konulabilir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Nollet ve ark., 2003). Termodinamik çalışmalarda elde edilen grafik ve sonuçlar, sırasıyla Şekil 4.9 ve Çizelge 4.4' de verilmiştir.



Şekil 4.9. 1/T'ye karşılık lnKc grafiği (T=13,03 °C, adsorbent miktarı= 10,74 g/L, pH= 3,15, hidrojel miktarı 0,12g).

Çizelge 4.4. %Ag⁺ adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (T=13,03 °C, adsorbent miktarı= 10,74 g/L, pH= 3,15, hidrojel miktarı 0,12g).

T(K)	lnK _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
283	2,077	-4,73		
298	1,726	-4,24		
303	1.382	-3,76	-18,34	-0,049
313	1,233	-3,27		
323	1,127	-2,79		

Çizelge 4.4'deki sonuçlara bakıldığında ΔH 'nin negatif değerde olduğu görülmektedir (Özcan ve ark., 2005). Bu da adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu ifade eder. Negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğine ve artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki artma Adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğuna işaret eder. ΔS°'nin negatif değeri ise katı çözültü ara yüzeyinde adsorbent üzerine metal iyonunun ilgili olduğunu veya adsorbent yüzeyinde metal iyonunun daha düzenli bir hal aldığını göstermektedir.



5. SONUÇ

Tez kapsamında yapılan literatür çalışmaları neticesinde p(NHMA) hidrojel üzerine Ag^+ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine bakılmıştır. p(NHMA) hazır laboratuvar ortamında hazırlandı. Daha sonra literatür çalışmaları sonucunda adsorpsiyonu etkileyen başlıca parametrelerin pH, C_0 , sıcaklık ($^{\circ}C$) ve adsorbent miktarı (g) olduğu tespit edilmiştir. p(NHMA) yapısı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR analizi ve şişme denge deneyi yapılmıştır. (FT-IR) analizi sonucu 3830,94-560,30 1/cm dalga boyu aralığında spektrumları elde edilmiştir. Şime dengesi hesaplanıp şişmenin $T= 400$ dk civarında dengeye geldiği gözlemlenmiştir. p[NHMA] hidrojel yapısal karakterizasyonlarının yapılabilmesi için Ag^+ iyonlarının adsorpsiyon kapasitesine, yüzdesine, pH, başlangıç iyon derişimi ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin etkili olduğu saptanmıştır. p(NHMA) hidrojel üzerine antibakteriyel Ag^+ iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır.

Belirlenen aralıklarla, MKT' de 30 deneyli bir optimizasyon programı oluşturulmuş ve deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlar sisteme girilip quadratik model oluşturulduktan sonra numerik optimizasyon ile Ag^+ adsorpsiyonu için optimum koşullar pH 3.15, C_0 10.74 mg/L, sıcaklık 13.03 $^{\circ}C$ ve adsorbent miktarı 0.12 g olarak tespit edilmiştir. Bu optimum şartlarda adsorbe edilen Ag^+ miktarı 4.1 mg/g ve adsorpsiyon verimi %91.63 olarak tespit edilmiştir. MKT' den elde edilen optimum şartlardaki deneysel veriler üç izoterm modeline (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) uygulanmıştır. Adsorpsiyon denge bilgilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine daha iyi uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik parametreler hesaplanarak, adsorpsiyonun ekzotermik karakterli olduğu tespit edilmiştir.

Bütün bu sonuçları dikkate alarak; p(NHMA) üzerine Ag^+ adsorpsiyonunun yüksek verimde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, daha önce yapılan çalışmalarda p(NHMA) üzerine Ag^+ adsorpsiyonunun çalışılmamış olması çalışmanın önemini daha da arttırmıştır. Bu anlamda yeni bir malzeme literatüre eklenmiştir. Bu çalışmanın bütün bu yönleriyle literatür için önemli bir başvuru kaynağı olacağı ve değerli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Akkaya, H., Saloğlu, D., 2016. Kitosan Bazlı Hidrojeller ile Değerli Metallerin Geri Kazanılması ve Sistem Kinetiğinin İncelenmesi. *Sinop University Journal of Natural Sciences*, **1** (2): 90-101.
- Al-Durı, B., McKay, G., 1988. Basic dye adsorption on carbon using a solid phase diffusion model. *The Chemical Engineering Journal*, **38**: 23-31.
- Altay, P., Başal, G., 2010. Yara örtüleri. *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4** (1), :109-121.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, **21**: 695-702.
- Aksu, Z., Calık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., 1999. biosorption of iron(iii)-cyanide complex anionsto rhizopus arrhizus: Application of adsorption isotherms. *Process Biochem.*, **34**: 483-491.
- Aktaş, ř., 2010. Farklı bir yara bakım ürünü grubu: Kollajen, Ag⁺ Kollajen, *Güncel Yönleriyle Kronik Yara*. İ. Ü. İstanbul Tıp Fakültesi Yayınları, Ankara, **21**:223-230.
- Aktaş, N., (2005). Optimization of bio polymerization rate by response surface methodology (RSM). *Enzyme and Microbial Technology*, **37**(4): 441-447.
- Ball, A., Özkahraman, B., Gök, M. K., Acar., (2014). Sodyum akrilat esaslı hidrojel ve kriyojellerin şişme, adsorpsiyon ve mekanik özelliklerinin incelenmesi *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, **20**(7): 258-265.
- Baran, E., 2012. *Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachit Green ve Rhodamine b' nin Adsorpsiyonunun Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi, basılmamış). Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Baykal, B., 2011. *Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları)* Istanbul Technical University, Istanbul.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L., 1994. *Fizikokimya*, İ. Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- Boateng, J.S., Matthews, K.H., Stevens, H.N.E., Eccleston, G.M. 2007 “wound healing dressings and drug delivery systems: A review” *J. Pharm. Sci.*, **97**(8):2892-2923.
- Bozkaya, O., 2010. *Cıva İyonlarının Çinko ve Nikel İyonları İçeren Sulu Ortamda 4-Vinil Piridin Aşılarmış Poli (Etilen Tereftalat) Lifler İle Seçimli Adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale
- Chiou, M.-S., Li, H.-Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross linked chitosan beads. *Chemosphere*, **50**: 1095-1105.
- Christgau, M., Caffesse, R.G., Schmalz, G., D'Souza, R.N. 2007. Extra cellular matrix expression and period on talwound-healing dynamics following guided tissue regeneration therapy in canine furcation defects *J. Clin. Periodontol.*, **34**(8) :691-708.
- Çetinkale, O., (2008). Yanık yarası tedavisi, İ.Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri, *Sempozyum Dizisi*, **67** :08-109.
- Du J., ve ark. 2014 Preparation and mechanical properties of a transparent ionic nanocomposite hydrogel, *J. Poly. Res.*, **21**(9) :541.
- Ecer, Ü., 2015. *Sulu Ortamlarda Bulunan Pb(II) İyonlarının Doğal Polyporus Squamosus Biyosorbenti İle Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının*

- Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) İle Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Erdem, B., 2004. *Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Evmenenko, G., Alexev, V., Budtova, T., Buyanov, A., Frenkel, S., 1999. Swelling-induced changes of polyelectrolyte gels. *Polymer*, **40**: 2975-2979.
- Flory, P.J., 1990. *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornell University. 400-423.
- Fong, J. ve Wood, F. 2006. Nanocrystalline silver dressings in wound management: a review, *International Journal of Nanomedicine*, **1**(4):441-449.
- Hanna,J.R., Giacoplli,J.A. “A Review of 1997 Wound Healing and Wound Dressing Products” *the journal of foot and Ankle Surgery* **36**(1):2-14.
- Hermans, P.H., 1949, *Colloid Science*, **2**, Ed. Kruyt, H.R., Elsevier Publishing Company, Inc, Amsterdam. 483.
- Horch, R.E., Bleiziffer, O., Kneser, U. 2010. “Physiology and wound Healing” in Plastic and Reconstructive Surgery. *Springer Specialist Surgery Series*. . (Editor: Siemionow, M.Z., Eisenmann-Klein, M). Springer-Verlag Limited London.:3-10
- Gürkan,T., Tunç. 2013. *Kontrollü İlaç Salınımı Gösteren Montmorillonit İçerikli Agar/K-Karagenan Hidrojel Yara Örtüsü Hazırlanması* (Doktora Tezi). Fenbilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Akdeniz Üniversitesi.
- Kapoor, M., Nomiya, T., Bruemmer, D., Kojima, F., Crofford, L.J. 2006 “Growth factors and cytokines: Emphasis on their role in wound healing and atherosclerosis” *Current Anaesthesia & Critical Care*, **17**:13–20.
- Kıran, B., Kaushik, A., Kaushik, C.P., 2007. Response surface methodological approach for optimizing removal of Cr(VI) from aqueous solution using immobilized cyano bacterium. *Chemical Engineering Journal*. **126**:147-153.
- Kök Yetimoğlu, E., Kahraman, M.V., Erca. Ö., Akdemir,Z S., Kayaman,N., 2006. Poliçelat yapıcı hidrojellerle ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması **XX. Ulusal Kimya Kongresi**, Erciyes Üniversitesi, 4-8 Eylül 2006, Kayseri
- Kumar, S., Wong, P.F., Leaper, D.J. 2004. What is new in wound healing?. *Turk. J. Med. Sci.*,**34**: 147-160.
- Lowman, A.M., Dziubla, T.D., 2002. Encyclopedia of smart materials, gels, *Drexel University, Philadelphia, PA*, 490-503.
- Mendez-Eastman, S. 2005. Wound dressing categories. *Plastic Surg. Nurs.*, **25**(2): 95-99.
- Mckay, G.,1996. *Use of Asdorvents for the Removal of Pollutants from Waste Waters*, CRC Press, USA.
- Mckay, G., Otterburn, MS., Sweeney, AG., 1980. The removal of clour from effluent using various adsorbents. Silica Rate Processes. *Water Research*, **14**: 15-20.
- Moon, H., J.Lee, W.K., 1983. Intraparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenols with activated carbon in finite batch adsorber. *Journal of Colloid and Interface Science*, **96**: 162-171.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., 2002. *Response Surface Methodology*. John Wiley & Sons Inc., USA.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., Mckay, G., 2003. Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, **52**: 1021-1030.

- Noll, K.E., Gounaris, V., and Hou, W.S., 1991. *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, CRC Press.: 45-74.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van Der Meeren, P., Verstraete, W., 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, **53** : 655-665.
- Öztürk, D., 2013. *Ağrı Dağı Eteğinden Toplanan Pomza Örnekleri Üzerine Kurşun(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Ortam Koşullarının CYY (Cevap Yüzeyi Yöntemi) İle Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Paul, W., Sharma, C.P. 2004 “Chitosan and alginate wound dressings: A short review” Trends biomater. *Artif. Organs*, **18** (1):18-23.
- Rai, M., Yadav, A. ve Gade A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnology Advances*, **27**:76-83.
- Saraydın, D., Karadağ, E., 2000. Binding of some dyes onto crosslinked poly(Nvinylpyrrolidone). *Polymer Bulletin*, **44** (5-6): 501-508.
- Saraydın, D., Karadağ, E., Guven, O., 1995. Acrylamide/maleic acid hydrogels. *Advanced Polymer Technology*, **6**: 719-726.
- Sarıkaya, Y., 2003. *Fizikokimya*, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Schultz, G.S., Sibbald, R.G., Falanga, V., Ayello, E.A., Dowsett, C., Harding, K., et al. 2003 “Wound bed preparation: A systematic approach to wound management” *Wound Repair Regen.* **11**:1-28.
- Singer, A.J., Clark, R.A. 1999. Cutaneous wound healing. *N. Engl. J. Med.* **341**(10): 46-738.
- Singh, V.P., ve Yadava, R.N., 2003. *Wastewater Treatment and Waste Management*, Allied Publishers, New Delhi.
- Şahan, T. 2008. *Atık sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon ile Uzaklaştırılması ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu (Doktora tezi, basılmamış)*. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Şahan, T., Öztürk, D., 2014. Investigation of Pb(II) adsorption onto pumice samples: application of optimization method based on fractional factorial design and response surface methodology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16**(5): 8819-831.
- Tanaka, T., 1981. Gels, *Scientific America*, 124-244.
- Tunalı, S., Akar, T., 2006. Zn(II) biosorption properties of Botrytis cinerea biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **131**:137-145.
- Türkyılmaz, H., 2011 *Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi ile Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi, basılmamış). SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Tünay, O., Kabdaşlı, N. I., 1996. *I. Fiziksel Kimya*, İTÜ Yayınları, 168, İstanbul.
- Valenta, C., Auner, B.G. 2004 “The use of polymers for dermal and transdermal delivery” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **58**:279-289.
- Weber, W.J., 1972. *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.
- Wichterle, O., Mark, H.F., Gaylord, N.G. (Ed.), 1971. Hydrogels, in encyl. *Polym. Sci. and Technol.*, **15**: 273-291.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of acid dyes on chitosan –Equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem.*, **39**:693-702.

- Yağcı, E., Yiğitoğlu, M., 2012. **4-Vinil Piridin Aşulanmış Poli(Etilen Tereftalat) Liflere Gümüş Adsorpsiyonu Yapılarak Antibakteriyel Özelliğinin İncelenmesi** (Yüksek Lisans Tezi). Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Kırıkkale.
- Yahaya, Y.A., Mat Don, M., Bhatia, S., 2009. Biosorption of Cu(II) onto immobilized cells of *pycnoporus sanguineus* from aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. ***Journal of Hazardous Materials*, 161(1):189- 95.**
- Zahedi, P., Rezaeian, I., Ranaei-Siadat, S.O., Jafari, S.H., Supaphol, P. 2010. A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages. ***Polym. Adv. Technol.*, 21:77-95.**
- Zbigniew, R., Schwartz, R.A. 2000. Modern aspects of wound healing: An update. ***Dermatol Surg.* 26:219–229.**



ÖZ GEÇMİŞ

1991 yılında Muş'ta doğdu. Lise öğrenimini Muş Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2010 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne başladı. 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılı Eylül ayında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü'nde Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede ve aynı bilim dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir. Aynı zamanda özel bir şirkette İş Güvenliği Uzmanı/Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 21/08/2019

Tez Başlığı / Konusu: Hidrojellerden Anti Bakteriye Yara örtü Malzemesi Geliştirilmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 75 sayfalık kısmına ilişkin, 09/08/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 2 (iki) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

21.08.2019
İmza

Adı Soyadı: Yusuf KESKEÇ

Öğrenci No: 149101095

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

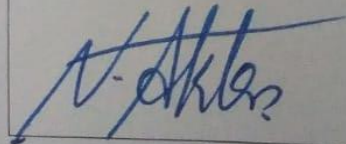
Programı: Kimya Mühendisliği

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Nahit AKTAŞ



ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Suat SENSÖY
Enstitü Müdürü