

T.C
KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI DOĞAL MADDELER VE METALLERLE MODİFİYE EDİLEN KİLİN
ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YUNUS YILDIZ

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. METİN AÇIKYILDIZ

ORTAK DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. AYŞENUR ÖZŞAVLI

KİMYA ANABİLİM DALI

KİLİS

2014

TEZ ONAYI

Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ ve Yrd. Doç. Dr. Ayşenur ÖZŞAVLI danışmanlığında, Yunus YILDIZ tarafından hazırlanan “**Bazı Doğal Maddeler ve Metallerle Modifiye Edilen Kilin Antibakteriyel ve Antifungal Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması 02.05.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Üyeler	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Ahmet GÜRSES (Atatürk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Eğitimi ABD)	
Üye	Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya ABD)	
Üye	Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya ABD)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya ABD)	
Üye	Yrd. Doç. Dr. H. Aysun MERCİMEK (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../2014 tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Doç. Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE
Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI DOĞAL MADDELER VE METALLERLE MODİFİYE EDİLEN KİLİN ANTİBAKTERİYEL VE ANTİFUNGAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yunus Yıldız

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayşenur ÖZŞAVLI

Yıl: 2014

Sayfa: 70

Boya, tekstil, temizlik, mutfak, okul ve hastane malzemeleri gibi alanlarda potansiyel kullanımları nedeniyle antimikrobiyal aktiviteye sahip materyallerin geliştirilmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada, bakır (Cu^{+2}), demir (Fe^{+3}), karvakrol ve berberinle modifiye edilen kil örneğinin antimikrobiyal destek materyali olarak kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri; XRD, XRF ve termal analizle belirlenen bentonit türü kil, bakır (II) sülfat pentahidrat, demir (III) klorür, berberin ve karvakrol ile modifiye edilmiştir. Metal iyonlarıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde, temas süresi, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Modifiye kil örnekleriyle hazırlanan tabletlerin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* türlerine karşı antibakteriyel özellikleri, *Aspergillus niger* türüne karşı da antifungal özellikleri agara difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. Metal iyonlarından özellikle bakırla modifiye edilen kil örneklerinin ticari antifungal ve antibiyotiklerle yarışabilir düzeyde antimikrobiyal aktivite gösterdiği (10-20 mm zon çapı), karvakrol'un ise test edilen antibiyotiklerin üç katı kadar aktivite gösterdiği (14-60 mm zon çapı), berberinin ise çalışma aralığında antimikrobiyal aktivite göstermediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, antibakteriyel, antifungal, berberin, karvakrol

ABSTRACT

THE INVESTIGATION of ANTIFUNGAL and ANTIBACTERIAL ACTIVITIES of CLAY MODIFIED with SOME NATURAL PRODUCTS and METALS

Yunus Yıldız

Kilis 7 Aralık University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Metin AÇIKYILDIZ
Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayşenur ÖZŞAVLI

Year: 2014

Page: 70

The development of materials have antimicrobial activities is very important due to their potential use in everyday products like paints, textile, cleaning matters, kitchenware, school and hospital utensils, etc. In this study, it was aimed to the investigation of use of bentonite clay sample modified with copper (Cu^{+2}), iron (Fe^{+3}), carvacrol, and berberine as antimicrobial support materials. The physical and chemical properties of bentonite sample were determined by XRF, XRD, and thermal analysis and it was modified with copper (II) sulfate pentahydrate, iron (III) chloride, berberine, and carvacrol. In the adsorption experiments were carried out with metal ions, the effect of parameters such as initial metal ion concentration, contact time, and temperature was investigated. The antibacterial activities of the pellets prepared from modified clay samples against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* and their antifungal activities towards *Aspergillus niger* were determined using by agar diffusion method. As a result, it was concluded that the clay samples modified with especially copper ions can compete with commercial antifungals and antibiotics (10-20 mm zone), Carvacrol based materials have got highly antimicrobial activity more than the tested antibiotics about three times (14-60 mm zone), but berberine has not got any antimicrobial activity in the working concentration range.

Keywords: Bentonite, antibacterial, antifungal, berberine, carvacrol

TEŐEKKÖR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yÖrÖtÖlmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrÖbelerinden yararlandığım, yÖnlendirme ve katkılarıyla çalıŐmamı bilimsel temeller ışığında Őekillendiren danıŐmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ' a ve ikinci danıŐmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşenur ÖZŞAVLI'ya sonsuz teŐekkÖrlerimi sunarım.

Deney ve yazım aŐamasında engin bilgileri ile yÖn gÖsteren Prof. Dr. Ahmet GÖRSES, Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR, Prof. Dr. Bilal ACEMİÖĞLU, Yrd. Doç. Dr. H. Aysun MERCİMEK ve ArŐ. Gör. Evrim BARAN' a teŐekkÖr ederim.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme ve eŐime de ayrıca teŐekkÖr ederim.

Yunus Yıldız

Kilis, Mayıs 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Adsorpsiyon	1
1.2 Adsorpsiyon Türleri	2
1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	4
1.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı.....	4
1.3.2. Adsorbentin Partikül Boyutu.....	4
1.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekülünün Büyüklüğü	4
1.3.4. Adsorbatın Çözünürlüğü	5
1.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	5
1.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı	6
1.3.7. Karıştırma Hızı.....	6
1.3.8. Temas Süresi	7
1.4. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler	7
1.5. Adsorpsiyon Mekanizma Türleri	7
1.5.1. İyon Değişimi.....	8
1.5.2. İyon Çiftleşmesi	8
1.5.3. Hidrojen bağı.....	9
1.5.4. π (Pi) elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon	9
1.5.5. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon	9
1.5.6. Hidrofobik bağlanma	9
1.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri.....	10
1.6.1.Freundlich izotermi	11
1.6.2. Langmuir izotermi.....	12
1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	13
1.8. Adsorpsiyon kinetiği	14

1.9. Kil ve Kil Mineralojisi	15
1.10. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları	17
1.11. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	18
1.11.1. Kaolinit.....	18
1.11.2. Smektitler (Montmorillonit).....	19
1.11.3. İllit Grubu.....	21
1.12. Kil Minerallerinin Karakterizasyonunun Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler.....	21
1.12.1. X-ışınları kırınım (XRD) tekniği	21
1.12.2. Elektron mikroskop teknikleri	22
1.12.3. Differansiyel termal analiz (DTA)	22
1.12.4. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği	22
1.13. Killerin Elektrokimyasal Özellikleri	22
2. KAYNAK ÖZETLERİ	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3.1. Kullanılan Kilin Özellikleri	34
3.2 Modifikasyonda kullanılan doğal organik maddeler.....	35
3.3. Adsorpsiyon Deneyleri.....	35
3.4. Antimikrobiyal Aktivite Tayini.....	40
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	42
4.1. Bakırın Kil Üzerine Adsorpsiyonundan Elde Edilen Bulgular	44
4.2. Demirin Kil Üzerine Adsorpsiyonundan Elde Edilen Bulgular.....	51
4.3. Bakırla Modifiye Edilen Kilin Antimikrobiyal Özellikleri.....	54
4.4. Demirle Modifiye Edilen Kilin Antimikrobiyal Özellikleri	57
4.5. Berberin ve Karvakrol ile Yürütülen Deneylerden Elde Edilen Bulgular	58
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

g	: Gram
mL	: Mililitre
meg	: Mili eşdeğer gram
nm	: Nanometre
J	: Joule
kJ	: Kilo joule
K	: Kelvin
°C	: Santigrat derece
ΔH°	: Standart entalpi değişimi
ΔG°	: Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔS°	: Standart entropi değişimi
R^2	: Korelesyon katsayısı
d	: Por çapı

2. Kısaltmalar

MMT	: Montmorillonit
PI	: Plastik indeksi
CP	: Setil piridinyum
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromid
MIC	: Minimum inhibisyon konsantrasyonu
XPS	: X-ışını fotoelektronik spektroskopisi
Cu-MMT	: Bakır montmorillonit
CA	: Klor hegzidinasetas
AAM	: Asitle aktive olmuş montmorillonit
CP-STx1	: Ca^{+2} -MMT kalsiyum montmorillonit
CP*SWy-2	: Na^+ -MMT sodyum montmorillonit
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi
PEGDMA	: Polietilenglikol dimetilakrilat
HEMA	: Hidroksi etil metil akrilat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 İyon değişimi mekanizması	8
Şekil 1.2 İyon çiftleşmesi mekanizması.....	8
Şekil 1.3 Hidrojen bağı oluşumu	9
Şekil 1.4 Adsorpsiyon izotermi	11
Şekil 1.5 Si-tetrahedral ve Al-oktahedral yapıların gösterimi	16
Şekil 1.6 Kaolinit yapısı.....	19
Şekil 1.7 Smektit grubu killerin yapısı	20
Şekil 1.8 İllit grubu killerin yapısı	21
Şekil 1.9 Elektriksel çift tabaka	23
Şekil 3.1 Berberin (a) ve Karvakrol'ün (b) kimyasal formülü.....	35
Şekil 3.2 ICP-OES analizlerinde Cu ⁺² için elde edilen kalibrasyon grafiği	37
Şekil 3.3 ICP-OES analizlerinde Fe ⁺³ için elde edilen kalibrasyon grafiği.....	38
Şekil 3.4 Spektrofotometrik analizlerde Berberin için elde edilen kalibrasyon grafiği..	39
Şekil 3.5 <i>E. coli</i> 'nin optik ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri	40
Şekil 3.6 <i>S. aureus</i> 'un optik ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri	40
Şekil 3.7 <i>A. niger</i> 'in optik ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri.....	41
Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni	43
Şekil 4.2 Kil örneğinin termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analiz sonuçları	43
Şekil 4.3 Adsorlanan bakır iyonu miktarının başlangıç bakır iyonu konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi.....	45
Şekil 4.4 Karvakrol ile hazırlanan kompozitlerin <i>E. coli</i> 'ye karşı aktivitesinin karvakrol miktarıyla değişimi	61
Şekil 4.5 Karvakrol ile hazırlanan kompozitlerin <i>A. niger</i> 'e karşı aktivitesinin karvakrol miktarıyla değişimi	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	3
Çizelge 3.1 Berberin ve karvakrol'ün saflaştırma koşulları	35
Çizelge 3.2 ICP-OES ile yapılan analizlerde enstrümantal ve deneysel koşullar.....	36
Çizelge 3.3 Nutrient Broth, Mueller Hinton Agar, Potato Dextrose Agar Besiyerlerinin bileşimi	41
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi.....	42
Çizelge 4.2 Bakır adsorpsiyonundan elde edilen bulgular.....	44
Çizelge 4.3 Deneysel verilerin yalancı birinci derece kinetik modele uyumu ve hesaplanan parametreler.....	47
Çizelge 4.4 Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu ve hesaplanan parametreler.....	48
Çizelge 4.5 Deneysel verilerin intra-partikül difüzyon modeline uyumu ve hesaplanan parametreler.....	49
Çizelge 4.6 Bakır adsorpsiyonundan elde edilen bulguların çeşitli izoterm modellerine uyumu.....	50
Çizelge 4.7 Bakır adsorpsiyonuna ait termodinamik nicelikler.....	51
Çizelge 4.8 Demir adsorpsiyonundan elde edilen bulgular	52
Çizelge 4.9 Demir adsorpsiyonundan elde edilen bulguların çeşitli izoterm modellerine uyumu.....	53
Çizelge 4.10 Demir adsorpsiyonuna ait termodinamik nicelikler	54
Çizelge 4.11 Farklı konsantrasyonlarda bakır iyonu ile modifiye edilen kilin antimikrobiyal aktivitesi.....	54
Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda bakır iyonu ile modifiye edilen kilin antimikrobiyal aktivitesi.....	55
Çizelge 4.13 Antimikrobiyal aktivite ile adsorpsiyon süresi, başlangıç bakır konsantrasyonu ve adsorplanan bakır miktarı arasındaki ilişki	56

Çizelge 4.14 Farklı konsantrasyonlarda demir iyonu ile modifiye edilen kilin antimikrobiyal aktivitesi.....	57
Çizelge 4.15 Antimikrobiyal aktivite ile adsorpsiyon süresi, başlangıç demir konsantrasyonu ve adsorplanan demir miktarı arasındaki ilişki	58
Çizelge 4.16 Berberin adsorpsiyonundan elde edilen bulgular	59
Çizelge 4.17 Farklı şartlarda karvakrol adsorpsiyonuyla hazırlanan örneklerin antimikrobiyal özellikleri	59
Çizelge 4.18 Polimer-kil matrisinde tutunan karvakrol miktarının antimikrobiyal özelliklere etkisi	60

GİRİŞ

Antimikrobiyal karaktere sahip materyallerin boya, tekstil, temizlik maddeleri, mutfak malzemeleri, okul ve hastane araç-gereçlerinde potansiyel kullanımları ve halk sağlığıyla ilgili endişelerin artması, bu materyallerin geliştirilmesine yönelik çalışma alanlarına ilgiyi artırmıştır. Antimikrobiyal malzemeler organik ve inorganik karakterde veya bunların karışımı halinde olabilirler. Bu özelliklere sahip organik malzemelerin başında polimer temelli malzemeler gelir. İnorganik malzemeler ise daha çok inşaat sektöründe (asma tavan, sıva vb.) geniş uygulama alanına sahip ürünlerdir. Antimikrobiyal özellik kazandırılan inorganik bileşenlerle polimerlerin modifikasyonu ise bu iki grup arasındaki ortak çalışma alanını oluşturmaktadır. Modifikasyon amacıyla kullanılan katkı maddeleri; gümüş, bakır, çinko gibi metaller ve surfaktantlar (kuaterner amonyum tuzları) ve aminoasitler gibi organik maddelerdir. Katı atık depolamadan oyun hamurlarına kadar çok farklı alanlarda kullanılan, yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve yüzey yükü gibi özellikleriyle, killer antimikrobiyal nitelik kazandırılabilir önemli inorganik taşıyıcılar arasında yer alır. Bu taşıyıcıların hazırlanmasında yaygın bir yöntem olarak kullanılan adsorpsiyon, bir yüzey veya ara yüzeyde maddenin birikimi ve derişiminin yoğun faza göre artması olarak tanımlanabilir (Açıkyıldız, 2011).

1.1. Adsorpsiyon

Katıyı oluşturan tanecikleri bir arada tutan kuvvetlerin doğası ne olursa olsun her bir iyon, atom ya da molekülün etrafında bir çekim alanı oluşturduğu düşünülebilir. Katının yüzeyinde de böyle bir çekim alanının varlığından söz edilebilir. Yüzeydeki bu kuvvetlerden dolayı, katı temas halinde olduğu ortamdaki tanecikleri çekme eğilimindedir. Gazın ya da sıvının katı yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla denge kısmen sağlanmış olur. Yüzeye tutunan tür adsorbat, tutunmanın gerçekleştiği tür ise adsorbent olarak adlandırılır. Bir gazın katı ya da sıvı yüzeye adsorpsiyonu, sistemin serbest enerjisindeki azalmanın eşlik ettiği kendiliğinden gerçekleşen bir prostir. Dahası, adsorplanmış gaz moleküllerinin serbestlik derecesi gaz haldeki moleküllere oranla daha düşüktür. Bu durum adsorpsiyon sırasında entropide bir azalmaya yol açar.

Serbest enerji, entalpi ve entropi kavramları arasındaki termodinamik ilişki ve adsorpsiyon prosesinde etkin kuvvetlerin doğası gereği adsorpsiyon entalpisinin negatif yani adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olması gerektiği söylenebilir. Ancak, oksijenin gümüş üzerine adsorpsiyonunu konu alan çalışmaların sonuçlarında olduğu gibi endotermik yapıda olan adsorpsiyon bulguları da literatürde yer almaktadır. Bu proseslerin endotermik karakter taşınması, adsorpsiyon sürecinde moleküllerin ayrılmasından dolayı adsorbatın veya adsorbentın entropisindeki artış ile açıklanabilir.

1.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon; maddenin katı, sıvı veya gaz fazındaki molekül, atom veya iyonların katı ya da sıvı yüzeyler tarafından tutulması olarak tanımlanır. Yüzeyinde; molekül, atom veya iyonları tutan maddelere adsorban, tutulan bu molekül, atom veya iyonlara da adsorplanan (adsorbat) denir (Sarıkaya, 2005).

Temelde adsorpsiyon; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki şekilde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denir. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır (Açıkyıldız, 2011).

Fiziksel adsorpsiyon da, katı yüzeyler ve gaz molekülleri arasında elektron değişimi söz konusu değilken; Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat molekülleriyle katı yüzey (adsorbent) arasında kimyasal reaksiyonla sonuçlanan elektron paylaşımını veya alış-verişini gerektirir. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), van der Waals etkileşimlerinin etkin olduğu ve kimyasal adsorpsiyon(kemisorpsiyon) ise kimyasal bağlarla moleküllerin birbirine tutunduğu adsorpsiyondur (Rouquerol ve ark., 1999). Kemisorpsiyon işleminde adsorbat ile adsorbent arasında oluşan bağ temel olarak kimyasal bağdır ve fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. İki adsorpsiyon türü arasındaki en yaygın fark adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüdür. Yoğunlaşmada olduğu gibi fiziksel adsorpsiyonda da entalpi değeri 10-20 kJ/mol'ün üzerine çıkmazken kimyasal adsorpsiyonda bu değer genellikle 40-400 kJ/mol aralığındadır. Bununla birlikte bazı durumlarda bu ayırımı yapmak pek mümkün olmayabilir. Ayrıca, fiziksel adsorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirmediği ve düşük sıcaklıklarda bile çok hızlı gerçekleştiği halde kemisorpsiyon aktivasyon enerjisi gerektirir ve hızı daha yavaştır.

Kemisorpsiyon spesifik olduğu halde fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir ve herhangi bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşebilir. Örneğin karbon monoksit 450 °C’de bir demir katalizör tarafından kemisorpsiyonla tutunmadığı halde azot yaklaşık %50 oranında bir yüzey kaplamayla kemisorbe olabilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bir diğer farklılık da adsorplanmış fazın kalınlığıdır. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabildiği halde kemisorpsiyon tek tabaka halinde gerçekleşir. Bir adsorbat-adsorbent sisteminde gerçekleşen adsorpsiyonun türü yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın ve adsorbentın doğasına ve sıcaklığa bağlıdır. Örneğin oksijenin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu -100 °C’nin altındaki sıcaklıklarda büyük ölçüde fiziksel, oda sıcaklığında ve üzerinde kimyasaldır. Prosesin fiziksel ya da kimyasal olması durumu net olarak ortaya konulamaması durumunda tercih edilebilecek yol sorpsiyon teriminin kullanılmasıdır (Açıkyıldız, 2011; Bansal ve Goyal, 2005). Çizelge 1.1’ de fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar verilmiştir (Dönmez, 2006).

Çizelge 1.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon entalpisi	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Desorpsiyon	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Etkileşim türü	Moleküller arasında	Moleküller içinde

1.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

1.3.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentin sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür. Dolayısıyla adsorpsiyon miktarı, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığı ile artış gösterir (Dönmez,2006).

1.3.2. Adsorbentin Partikül Boyutu

Partikül büyüklüğü azaldıkça, adsorpsiyon hızı artmaktadır. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbentin gözenek boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artacak ve adsorplanan miktar da artmış olacaktır (Keskinler, 1994). Sabit boyuttaki parçacıkların adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon oranı belli bir boyut aralığındaki adsorbentin dozajı ile yaklaşık lineer olarak değişmektedir. Bu dozaj çözelti fazında kalan safsızlık konsantrasyonunda büyük değişimler meydana getirmemektedir. Fe (III) iyonu için yapılan adsorpsiyon işlemlerinde, bentonit ve kaolin adsorbentlerinin parçacık boyutundaki azalması (yüzey alanındaki artma) adsorpsiyonun artmasına neden olmuştur. Yüzeydeki aktif bölgelerin artması adsorpsiyon kapasitesinin de artmasını sağlayacaktır (Al-Haidary ve ark., 2008).

1.3.3. Adsorbe Olan Maddenin (Adsorbat) Molekülünün Büyüklüğü

Moleküler boyut adsorpsiyonda önemlidir. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi karbondaki adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece karbon adsorpsiyona elverişli hale gelir. Aktif karbon için yüzey alanı birkaç yüz m^2 'den $1500 m^2/g$ ' ye kadar değişebilmektedir. Ancak bu alanın tümü sudaki adsorbat tarafından kullanılmamaktadır. Porlar ortalama yarıçaplarına göre; makro porlar ($d > 50nm$), bunlar doğrudan doğruya aktif karbonun dış yüzeyine doğru açılırlar. Geçiş porları veya

gözenekleri $2 < d < 50$ nm olanlar makro porların daha gelişmiş bir biçimidir. Geçiş gözeneklerinde yapılanmalarının tamamlanmasıyla mikro porlar ($d < 2$ nm) adı verilen ve daha küçük yarıçapa sahip olan gözenekler meydana gelir. Mikrogözeneklerde kendi aralarında ultra mikrogözenekler ($< 0,5$ nm) ve süper mikrogözenekler (1-2 nm) olarak ayrılmaktadır (Patrick, 1995). Mikro porların ($d < 2$ nm) hacminde adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Bu küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Adsorbantta makro porların ($d > 50$ nm) geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki gözenek boyutunun ($2 < d < 50$ nm) adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir (Walker, 2000).

1.3.4. Adsorbatın Çözünürlüğü

Çözünürlük, adsorpsiyon öncesinde adsorbat ve çözücü arasındaki etkileşimin ortadan kaldırılması gerekir. Adsorbatın çözünürlüğü ne kadar büyük olursa adsorbat-çözücü arasındaki etkileşim de o kadar güçlü ve adsorbatın adsorbent yüzeyine tutunma eğilimi de o kadar düşük olacaktır (Baran, 2012).

1.3.5. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH güçlü etkiye sahiptir. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması, pH'ı etkilemekte ve böylece adsorpsiyonu da etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesinde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorblanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik türlerin adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedir. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır. Sulu fazın pH'ı düştüğü zaman katı yüzey çözültiden proton adsorpsiyonundan dolayı genellikle daha pozitif veya daha az negatif olacaktır. Bu durumda katyonik türlerin adsorpsiyonunda azalma ve anyonik türlerin adsorpsiyonunda artma gerçekleşecektir. pH arttığında ise tersi durum geçerli olacaktır.

Bu etki silika ve alumina gibi mineral oksitlerde ve yün ve diğer poliamitlerde önemli derecede gözlenebilir (Rosen ve Kunjappu, 2012). Cu(II) iyonunun desorpsiyonu da çözeltideki H⁺ iyonu konsantrasyonu artınca düşük pH olacaktır. Cu(II) iyonu ile H⁺ iyonu yarışma halinde olacak ve yüzey adsorpsiyon bölgesinde Cu(II) iyonlarının montmorillonit (MMT)' ten desorpsiyonu gerçekleşmiş olacaktır (Eren, 2008).

1.3.6. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir. Adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı genellikle artmaktadır. Fakat bazı sistemlerde bunun tersi de olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri ya da artışları adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir (Gündoğan ve ark, 2004).

Genel olarak bir sistemin en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğiliminde olduğu ifade edilir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ekzotermik) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri negatif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir. Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı absorplıyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise olay endotermiktir. ΔH° negatif ise olay ekzotermiktir.

1.3.7. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyon hızı, adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu

yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Açıkyıldız, 2011).

1.3.8. Temas Süresi

Adsorbent, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. Adsorbent ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbent ve adsorbata ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında da önemli bir yöntemdir (Açıkyıldız, 2011).

1.4. Adsorpsiyonda Kullanılan Adsorbentler

Metaller ve kristaller dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorblama gücüne sahiptirler. Adsorblama gücü yüksek olan bazı doğal katı maddeleri, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katı maddeleri, aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz (Dönmez, 2006).

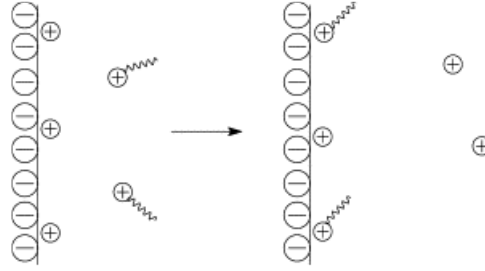
1.5. Adsorpsiyon Mekanizma Türleri

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına (transferine) dayanan ve faz yüzeyinde görülen bir ayırma yöntemidir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir.

Katı yüzeyinde tutunma işleminin gerçekleşebilmesi için, çözülmüş maddenin çözeltiden uzaklaştırılması, çözücünün katı yüzeyden uzaklaştırılması ve çözülmüş maddenin yüzeye tutunması gerekmektedir. Yüzeye tutunan madde adsorblanan (adsorbat), yüzeyinde tutunmanın gerçekleştiği madde ise adsorblayan (adsorbent) olarak adlandırılır. Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltiden adsorbentlere adsorplanabileceği birçok mekanizma vardır. Bu mekanizmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

1.5.1. İyon Değişimi

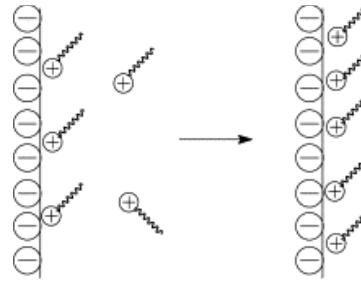
Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir. Adsorbent tarafından adsorplanmış zıt yüklü iyonların, benzer yüklü surfaktant iyonlarıyla yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Şekil 1.1.' de gösterilmiştir (Dağdelen, 2012).



Şekil 1.1. İyon değişimi mekanizması

1.5.2. İyon Çiftleşmesi

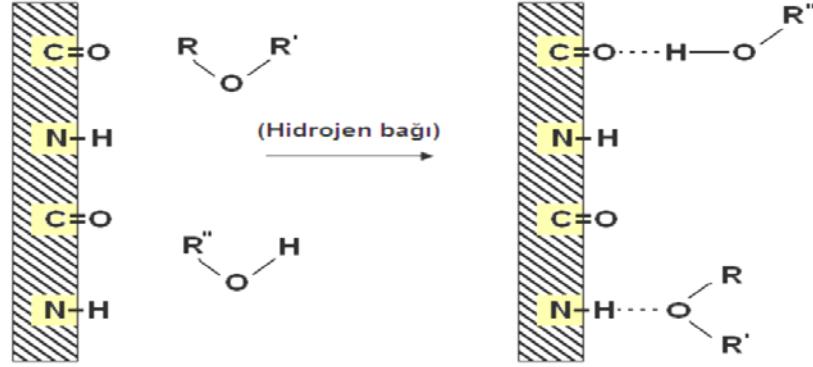
Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbentin yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere, çözümden surfaktant iyonlarının adsorbe olmasıdır. Aşağıda Şekil 1.2.' de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. İyon çiftleşmesi mekanizması

1.5.3. Hidrojen bağı

Şekil 1.3.' te belirtildiği gibi adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile adsorpsiyon gerçekleşir.



Şekil 1.3. Hidrojen bağı oluşumu

1.5.4. π (Pi) elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon mekanizması, adsorbatın elektronca zengin aromatik bir nüve, adsorbentin ise kuvvetlice pozitif merkezler içermesi durumunda meydana gelir.

1.5.5. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon

Adsorbent ve adsorbat arasında van der Waals dispersiyon kuvvetleri etkili olduğunda ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon genellikle adsorbatın molar kütlelerinin artmasıyla artar ve sadece bağımsız bir mekanizma olarak değil, aynı zamanda diğer tüm mekanizma tiplerinde yan bir mekanizma olması bakımından önemlidir.

1.5.6. Hidrofobik bağlanma

Bu mekanizma adsorbat moleküllerinin sulu ortamdan kaçma eğilimlerinin olması ve bu durumun adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agrega olmak suretiyle, adsorbent üzerine adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman meydana gelir. Surfaktant moleküllerinin sıvı fazdan adsorbente veya mevcut halde katıya adsorbe

olmuş diğerkomşusurfaktant moleküllerine adsorpsiyonu da bu mekanizmayla gerçekleşebilir (Aksakal, 2008; Rosen, 1978).

1.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Denklemleri

Araştırmacılar, adsorpsiyon işlemini daha etkin ve daha az maliyetli bir hale getirmek için ucuz ve yenilenebilir alternatif adsorbentlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri de adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde 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 (mg/L, ppm vs.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde genel formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izoterm Freundlich ve Langmuir denklemleridir. Sınıflandırılan adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından önerilen beş karakteristik tipi Şekil 1.4' de gösterilmiştir (Bansal ve Goyal, 2005).

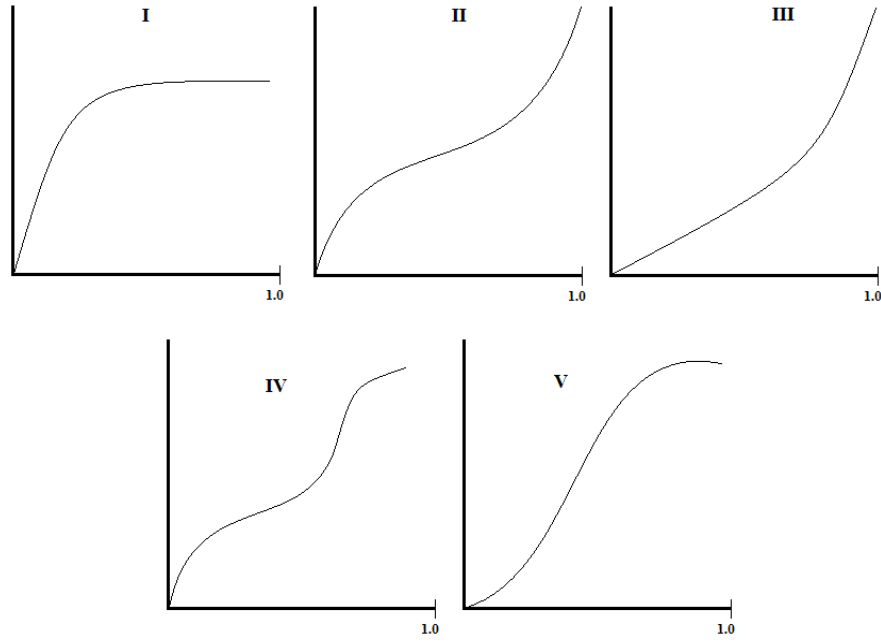
I. Tip izoterm, basıncın bir limit değere kadar yükseltilmesiyle, adsorpsiyon miktarındaki oldukça hızlı artışı gösterir. Bu izoterm Langmuir tipi olarak bilinir. Adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlandığı hallerde geçerlidir. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon izotermi bu tip izoterme yakındır.

II. Tip izoterm, normal fiziksel adsorpsiyonu temsil eden tipik bir örnektir. B noktası kabaca tek tabakanın tamamlanmasına karşılık gelir. Eğrinin geri kalanı çok tabakalı adsorpsiyonu belirtir.

III. Tip izoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

IV. Tip izoterme birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi benzerdir. Adsorblama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV. tip izoterme benzerdir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

V. Tip izoterm ise birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermidir.



Şekil 1.4. Adsorpsiyon izotermi

1.6.1.Freundlich izotermi

Freundlich (1909), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir; yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = k_f \cdot C_e^n \quad (1.1)$$

q_e : Dengede adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

C_e : adsorplanan maddenin çözültideki denge konsantrasyonu (mol/L)

k_f : Freundlich izotermi sabiti (mol/L)

n : Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)

Freundlich denkleminin lineer formu ise eşitlik 1.2’te gösterilmiştir;

$$\ln q_e = \ln k_f + n \cdot \ln C_e \quad (1.2)$$

Buna göre $\ln q_e$ ’e karşı $\ln C_e$ grafiği çizildiğinde, bir doğru elde ediliyorsa adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uyuyor demektir. Burada n ve k_f sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kesim noktalarından belirlenir.

1.6.2. Langmuir izotermi

Langmuir (1916) tarafından verilen adsorpsiyon izotermi kuramı fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilki olup izoterm denklemini her basınç aralığında kullanılabilir. Langmuir izoterm kuramı tek tabaka fizisorpsiyonu ve kemisorpsiyonunu yansıtır.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki düşünülmektedir.

1. Gazın yüzeyde adsorpsiyonu

2. Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

Adsorbent yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır.

Bu kabullerden yola çıkılarak Langmuir aşağıdaki 1.3 eşitliğini çıkarmıştır

$$q_e = \frac{K \cdot q_m \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (1.3)$$

Eşitlik 1.3’ te, K : adsorpsiyon denge sabitini, q_m : tek tabaka kapasitesi ya da doyumluk kapasitesini (mol/g), C_e : adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde

konsantrasyonunu (mol/L), q_e : Dengede adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarını (mol/g) göstermektedir. Yukarıdaki eşitlik şu şekilde düzenlenebilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{(1 + K C_e)}{K q_m C_e} \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(K \cdot q_m \cdot C_e)} \quad (1.5)$$

Sonuç olarak, $1/q_e - 1/C_e$ grafiği çizildiğinde bir doğru elde ediliyorsa, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uyduğu söylenebilir. $1/K \cdot q_m$ ve $1/q_m$ sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasından yararlanarak hesaplanır.

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır;

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından uniformdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur.
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir.
- Adsorpsiyonda yüzeyin mono moleküler tabaka ile kaplandığı kabul edilir.

1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile genellikle daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olması) için; aşağıdaki denklemde ΔH° değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.6)$$

Bu denklemde;

ΔG° : serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH° : entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS° : entropi değişimi (kJ/mol K), T: mutlak sıcaklık (K), R: gaz sabitidir (8,314 J/mol K).

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (1.7)$$

Bu denklemde K_c : denge sabitini, C_a : adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarını (mg/g), C_e : adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözültide kalan madde konsantrasyonunu (mol/L) belirtmektedir.

Bu denklem yardımı ile bulunan K_c değerinin denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (1.8)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesim noktası da ΔS° 'yi verecektir.

$$\ln K_c = \left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \quad (1.9)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden olması) olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

1.8. Adsorpsiyon kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak dizayn edilecek süreçler için deneysel verilerin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması elzemdir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için

önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorblanması işleminde 4 ana basamak vardır. Bunlar:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film kütle transferi/sınır tabaka difüzyonu).
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (intra-partikül difüzyon).
4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan halindeyse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Sevim, 2010).

1.9. Kil ve Kil Mineralojisi

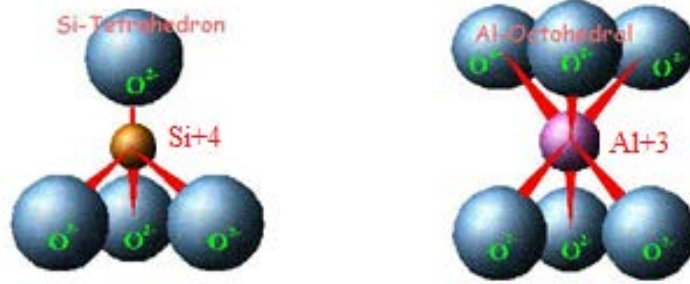
Kil ve kil mineralleri için henüz üzerinde uzlaşmaya varılmış evrensel bir terminoloji bulunmamaktadır. Kil için ilk formal tanım jeolojinin kurucusu Georgius Agricola (1494-1555) tarafından yapılmıştır. Daha sonraki çalışma yaklaşık beşyüz yıl sonra Joint Nomenclature Committees (JNC) tarafından yapılmıştır. JNC' ye göre killer, ince taneli minerallerden doğal olarak oluşan, yeterli su varlığında genellikle plastik özellik gösterebilen, kurutulduğunda ya da yakıldığında sertleşebilen materyallerdir (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Killeri tanımlamak için ana parametre parçacık boyutudur jeoloji, sedimentoloji ve jeomühendislikte 4 μm 'den küçük, kolloit biliminde ise 1 μm 'den küçük parçacıklar olarak belirlenmiştir (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Killerde plastik özelliğini, içerdiği kimyasal yapı ve parçacık boyutu gibi faktörler belirler. Plastik özellik, kalıplanabilme ve üzerinden basınç kaldırıldığında şeklini koruyabilme özelliğidir. Kilin plastik özelliği, plastik indeksine (PI) bakılarak karar verilir. $PI \geq \% 25$ ise kil ısıtıldığında genişler ve şişer.

Kil ve kil minerali farklı ifadelerdir. Kilin boyutu 4 μm ' den büyük olamazken, kil minerali her boyutta olabilir. Yine kil doğaldır, ancak kil mineralleri doğal ve sentetik olabilirler (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Kil minerallerinin iki temel yapıtaşı vardır (Şekil 1.5). Bunlar: Silisyum-Oksijen Tetrahedral ($\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$) ve Alüminyum Oktahedral (Gibsit Tabakası) $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ ' dir.



Şekil 1.5. Si-tetrahedral ve Al-oktahedral yapıların gösterimi

Kil minerallerindeki yükün, izomorfik yer değiştirme ve pH olmak üzere iki temel kaynağı vardır. Kil minerallerinin formülasyonu daha çok silisyum, alüminyum veya magnezyuma göre olduğu için genel olarak silikatlar diye adlandırılırlar. Bu mineraller silisyum, alüminyum veya magnezyum hidroksit ya da oksitleri olarak düşünülebilir. Kil mineralleri değişebilen katyonları olan iki boyutlu polianyonlardır. Yine oktahedron monomerlerin sıralanması ile oluşan oktahedral katmanlardan oluşan inorganik polimerler olarak da düşünülebilir (Bergaya and Lagaly, 2006). Kil mineralleri tabakalı silikatlar, metal oksitler, hidroksitler ve oksitler, amorf yapılar, alofenler ve kristal zincirli silikatları içerir.

Endüstriyel atık sularındaki organik maddelerin uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon prosesinde en önemli nokta, pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan materyallerin seçilmesidir. Organik bileşiklerin su ve havadan uzaklaştırılmasında, yüksek iç yüzey alanına ve poroziteye sahip, kuvvetli bir adsorbent olan aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Gürses ve ark, 2003). Ancak aktif karbonun hem maliyeti yüksektir, hem de adsorpsiyon sonrası rejenerasyonu güçtür. Bu bakımdan alternatif adsorbentlerin araştırılması yoluna gidilmiş ve bazı kil türevlerinin potansiyel adsorbent konumunda olduğu belirlenmiştir (Gürses ve ark, 2004). Kil, farklı anlamlara sahip bir terimdir. Bir kayaç terimi olarak kullanıldığı gibi, bir tanecik boyutu terimi olarak da kullanılır. Tanecik boyutu terimi olarak kilin ifade ettiği büyüklüğün üst limiti, her disiplin için aynı değildir. Jeologlar, kil materyali içerisine giren zerrelere irilik üst limitini 4 mikron olarak kabul ederken, diğerleri 2 mikron olarak kabul eder (Şimşek, 1998).

Kil mineralleri, kayaçları oluşturan birincil minerallerin ayrışmasıyla oluştuğu için, ikincil silikatlar olarak adlandırılmışlardır. Killer, yıpranan ana kayaçtan kopup taşınan parçaların bir başka ortamda çökmesi ile ya da ana kayacın ayrışma ürününün yanında kalması sonucu oluşur. Kil minerallerinin oluşumunda ana kayacın türü, bulunduğu ortamın iyon içeriği, sıcaklık ve pH gibi faktörler etkilidir.

Kil, hidrata alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşan doğal bir mineraldir. Kil, uygun miktarda su ile karıştırıldığında plastisite (işlenebilme ve şekillenme) özelliği kazanır. Su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya bırakıldığında ise rötre yapar (hacmi küçülür). Belli bir süre sonra kil hamuru katılaştır; su kaybı ve hacim küçülmesi mutlak kuruma haline kadar devam eder. Kurutulmuş kil hamuru gittikçe yükselen ısıda pişirildiği takdirde, hacim azalması devam eder. Kil, düşük sıcaklıklarda bir etüve koyulduğunda; önce serbest haldeki suyunu, daha sonra da emdiği suyun önemli bir kısmını kaybederek gittikçe artan bir rötre yapmaya başlar. Kilin kuruma ve pişme sırasında yapmış olduğu rötre, toplam rötredir (Aksakal, 2008).

1.10. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Kil mineralleri pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe de hayatımızda yeni uygulama alanları bulmaktadır. Kil minerallerinin adsorpsiyon amaçlı

olarak renk giderici madde, sigara filtrelerinde, deterjan ve temizlik maddelerinde, ilaç sanayiinde, tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı, hayvan altlığında kullanılırken; reolojide, sondaj çamuru olarak, seramik üretiminde, boyalarda, asfalt kaplamalarda gres kalınlaştırıcı, kozmetiklerde, kauçuk sanayiinde; katalizör amaçlı olarak ise taşıyıcı ve biyoreaktör sistemlerinde kullanılmaktadır (Demirbaş, 2006).

1.11. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri çoğu zaman tek mineralli yataklar oluşturmazlar. Kil mineralleri üstündeki yükün temel kaynağı silikat tabakalarının yüzeyinde bulunan kalıcı yüklerin izomorfik olarak yer değiştirmesidir. Diğerleri ise yüzeydeki hidroksil grupların iyonlaşmasıyla tarif edilen pH' ya bağlı yük değişimidir. İzomorfik yer değiştirmeye olan kalıcı yüklerin artmasının tersine, pH' ya bağlı yükler çeşitlidir ve pH' nın artmasıyla artar.

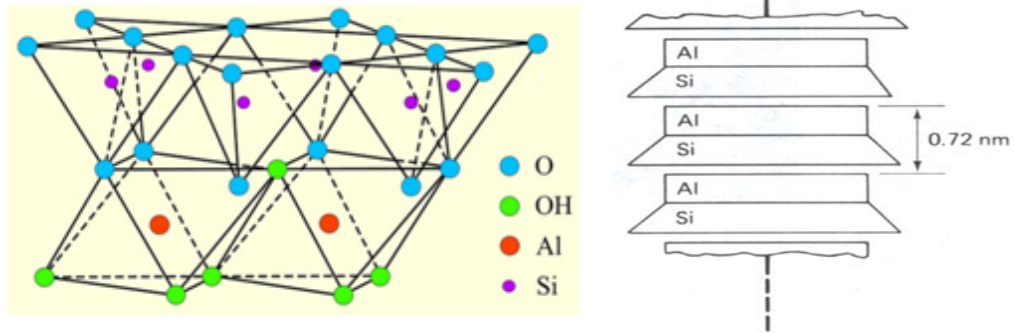
Bir kil örneğinde çoğunlukla birkaç çeşit kil türü vardır. Oktahedral katman tetrahedral katmana bağlandığı zaman 1:1 kil minerali, bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabakanın arasında sandwich şeklinde ise 2:1 kil minerali oluşur. 2:1 killer izomorfik yer değiştirmenin olduğu tabaka temeli üzerinde genişleyen (Smektitler) ve genişlemeyen (illit ve mikalar) olmak üzere ayrılır. Mineral türlerine göre ise 4 ana grupta incelenebilir (van Olphen, 1977). Bunlar:

- 1) Kaolinit Grubu
- 2) Smektit Grubu
- 3) İllite Grubu
- 4) Klorit Grubu

1.11.1. Kaolinit

Kaolin grubu mineraller, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genellikle $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde ifade edilebilir (Şekil 1.6). Kaolinit, kaolin mineralleri arasında en yaygın bulunandır. Bir oktahedral tabakaya bağlı bir tetrahedral tabakadan oluşur. Bu nedenle 1:1 tipi tabakalı silikatlar olarak sınıflandırılır ve bu mineralin yüzeyinde farklı iyonlar bulunur. Bir tarafta tetrahedral oksijenleri, diğer tarafta ise oktahedral bağlı OH^- iyonları

vardır. 1:1 düzlemi paketlenmiş halde bulunduğu, bir düzlemdeki OH⁻ iyonları komşu tabakanın O²⁻ iyonları ile temas halinde ve yan yana dizilmiştir. Bu düzenlemeden dolayı; OH⁻ tabakasındaki hidrojen iyonlarının pozitif yükü, komşu düzlemdeki negatif oksijenlerin üzerinde kuvvetli bir çekim uygular. Bu şekilde kaolinit, patelelet'ler bağlı bir şekilde arada bulunur. Kaolinit şişmeyen bir mineraldir. Bu nedenle ara tabakada su absorplamaz. Kaolinit diğer kil minerallerine göre daha küçük bazal boşluğa sahiptir.



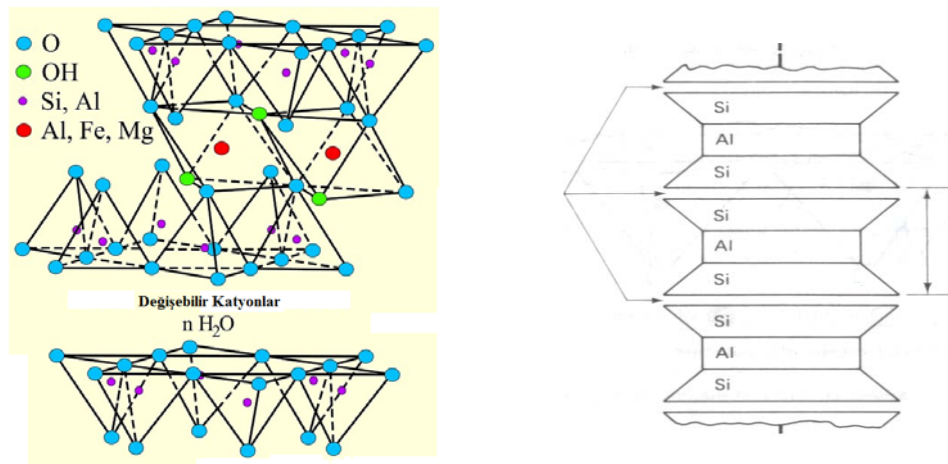
Şekil 1.6. Kaolinit yapısı

1.11.2. Smektitler (Montmorillonit)

Bu grup; propillit, talk, vermikulit, sakonit, saponit, nontronit ve montmorilloniti kapsayan birçok mineralden oluşur. Kimyasal içerikleri farklıdır. Genel formülleri; x farklı miktardaki su içeriğini göstererek (Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)₂ (Si, Al)₄O₁₀(OH)₂ -xH₂O şeklindedir (Şekil 1.7). Bu kil silikatları, çözünür silika ve magnezyumca zengin çözeltilerin kristalleşmesi sonucu oluşur. MMT, tetrahedral ve oktahedral tabakaların 2:1 diziliminde olan bir alüminyum silikat türüdür. Tetrahedralların tümü Si⁴⁺ iyonu içerir. Ortadaki düzlemde alüminyum atomu vardır. Ancak oktahedralların sekizde biri Al³⁺ iyonu yerine Mg²⁺ iyonu içermektedir. Yapısal tabakalar arasında diğer katyonlar veya bileşiklerle kolaylıkla yer değiştirebilen katyonlar vardır. Suda iyi dispers olması düşünüldüğünde MMT uygun antimikrobiyal taşıyıcı olarak dikkate alınabilir. Yer değiştirme sonucu oluşan negatif yük, düzlem yüzeyine adsorblanan hidrata katyonlarla dengelenmektedir. Katyonlarla düzlemler arasındaki bağlanma çok kuvvetli değildir ve mevcut suyun miktarına bağlıdır. Kuru

montmorillonitlerde bağlanma daha kuvvetlidir. Montmorillonitler su ile temas ettiğinde, su tabakalar arası boşluğa girer ve kil şişer. Montmorillonitlerin karakteristik özelliklerinden biri de; su ve iyon adsorpsiyonu için büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Smektitler her birim hücrede toplam olarak 0,4 ve 1,2 arasında negatif yüke sahiptir. Yaygın olarak Si^{+4} , Al^{3+} ve Fe^{3+} tetrahedral bölgede, Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Li^{+} oktahedral bölgede bulunurlar (van Olphen, 1977). Smektit grubunda tabaka kalınlıkları 0,98–1,8 nm arasında değişmektedir. Bu nedenle montmorillonitler, çok yüksek kation değiştirme kapasitesine sahiptir. Montmorillonit minerali, kimyasal olarak $(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6-nH_2O$ şeklinde gösterilmektedir. Mikroskopik boyutta ya da çok küçük kristal tipindedir. Su içeriği değişkendir ve kristalleri suyu emdiği zaman, kabarma oluşarak hacimde değişme olur.

Bentonit terimi Amerika’da 19. yüzyılda Wyoming eyaletinde Ford Benton’da işletilmeye başlanan killere verilen bir ad olarak kullanılmıştır. Bentonit esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup en az % 85 montmorillonit içeren yumuşak koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonit, ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktifiendirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (İpekoğlu, 1997).



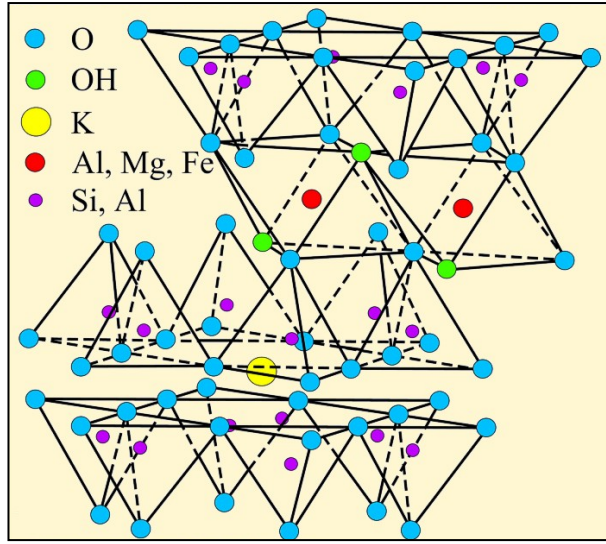
Şekil 1.7. Smektit Grubu Killerin Yapısı

Smektitler, döküm kumu, kağıt sanayi, sondaj işlemleri, lastik sanayi, gıda sanayinde şarap, meyve suyu ve bira gibi ürünlerin berraklaştırılması işleminde, yağ sektöründe

ağartma işleminde, gübre sanayi, boya sanayi, ilaç sanayi ve seramik sanayi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.11.3.İllit Grubu

Tetrahedral yapıların % 25'i içinde Al^{3+} ile Si^{4+} ün yer değiştirmesi ve her yer değiştirmede 1 negatif yük bölgesinin ayrılmasıyla oluşur. Tabakalar arasında köprü yapan K^+ iyonları tabakaları sıkı bir şekilde birlikte tutar (Şekil 1.8.) Genişleme gözlenmez ve katyon değişim kapasitesi yaklaşık 30 meq/100 g'dır (Meunier ve Velde, 2004).



Şekil 1.8. İllit Grubu Killerin Yapısı

1.12. Kil Minerallerinin Karakterizasyonunun Belirlenmesinde Kullanılan Metotlar

1.12.1. X-ışınları kırınım (XRD) tekniği

Bu teknik, kristal yapılar içerisinde dizilmiş olan atomların oluşturduğu yüzeylerin X ışınlarını kırınım açılarını ve kırılan ışınların şiddetinin tespit edilmesi esasına dayanır ve doğrudan kristal yapılarla ilgili olduğu için minerallere özgü kırılma açıları dikkate alınarak kil minerallerinin teşhisinde de rahatlıkla kullanılabilir. Bununla birlikte çok sayıda bileşenin bulunduğu zayıf kristalin yapıya sahip küçük kristaller için kesin sonuçlar elde etmek zordur (Brindley, 1952).

1.12.2. Elektron mikroskop teknikleri

Bu teknik, kil minerallerinin morfolojisini, yapısını, atomik latis görüntülemesini ve kimyasal bileşimini belirlemede kullanılabilir. Kilin birim hücresi ve hücre boyutu, elektron demetinin difraksiyonu ve difüzyonundan çizilen difraksiyon diyagramları görüntülerinden türetilmektedir. Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin bazı karakteristik morfolojik yapılar sergilediği tespit edilmiştir. Elektron mikrografları yardımıyla kil mineralinin tür tayininin yapılması zaman zaman tercih edilse de bu görüntüler daha çok yüzeyin topografik yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılır (Elsass, 2006).

1.12.3. Differansiyel termal analiz (DTA)

Termal metotlar, X-ışınları yansıma tekniği kadar hassas olmadıkları halde, genelde sekonder karakterde olan kil minerallerinin enerji absorpsiyonu ile serbest hale geçen farklı miktarlarda hidroksil grupları ihtiva etmeleri ve düşük sıcaklıkta ağırlık kaybetmelerinden dolayı kil mineralojisinde kullanılır. Bu metot, kavrulmuş bir dolgu maddesi ile aynı şartlarda bir hücrede, sabit bir hızla, belli bir sıcaklık derecesine kadar (1000 °C) ısıtılan örneğin, bu ısınma süresince, ağırlık ve ısı bakımından gösterdiği farkları tespit etme esasına dayanır (Aksakal, 2008).

1.12.4. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği

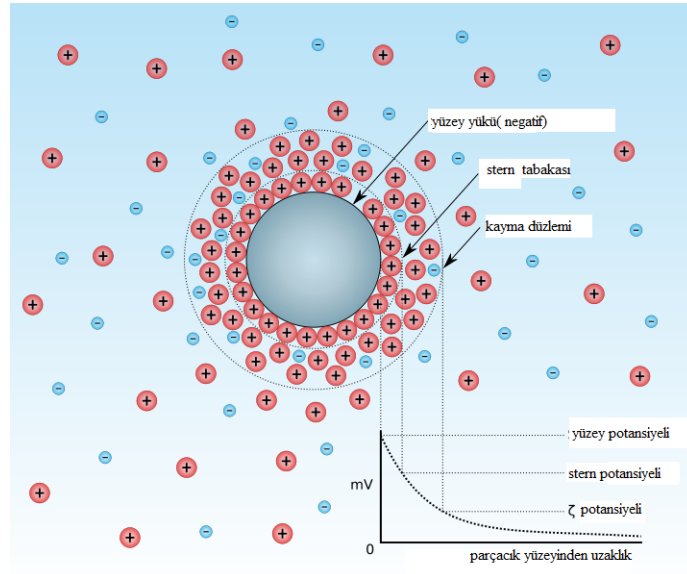
TGA tekniğine göre madde platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırına sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programında ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir (Sarıcı, 2008).

1.13 Killerin Elektrokimyasal Özellikleri

Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon veya elektron) büyük bir yer işgal ediyorsa bu sistem, elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle bir sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler ve özellikler dikkate alınmalıdır. Kil mineralleri ile pek çok organik ve inorganik elektrolitler sulu ortamda elektrokimyasal bir sistemi meydana getirirler. Bir kilin farklı

elektrolit ortamlarındaki davranışlarını açıklayabilmek için katı-sıvı ara yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılması çok önemlidir.

Coulomb Kanunu'na göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözelti içerisindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyinde artarken bazılarının ki azalır. Bu zıt yüklü iyonlar difüzyon bulutundaki kil minerallerinin çevresinde toplanırlar. Minerallerin yüzeyinin zıt yüklü iyonların difüze tabaka ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya elektriksel çift tabaka adı verilir ve Şekil 1.9' da gösterilmiştir. Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan koloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok bilgi verir (Demirbaş, 2006).



Şekil 1.9. Elektriksel çift tabaka

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlarla meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir. Dengeleyici iyonların yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana

getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzey potansiyeli (ψ) sifira inecektir.

Elektriksel çift tabakadaki dengeleyici iyonlar, potansiyel tayin edici iyonların kemisorpsiyonundan sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer dengeleyici iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırlarsa bunların çözeltideki kaynağı indifferent elektrolitler olarak adlandırılır. Eğer dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahipse, bunlar spesifik olarak adsorplanmış iyonlar olarak adlandırılır. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Çünkü kovalent bağ oluşumu ve solvasyon etkileri gibi olaylar meydana gelir. Hidrate olmuş çok değerlikli metal katyonları ve bunların hidroksi kompleksleri ile bazı flotasyon kolektörlerinin adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyonun bazı örnekleridir. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar zeta potansiyelinin işaretini tersine çevirebilme kabiliyetine sahiptirler. Aksine indifferent elektrolitler ve iyonlar zeta potansiyelinin değerini sadece sifira indirgeyebilirler. Bir yüzeyde iyonların spesifik olarak adsorplanıp adsorplanmadığı iki etkiyle anlaşılır. Spesifik adsorpsiyon iyon konsantrasyonu arttırıldığında sifir yk noktasında bir kaymaya sebep olur. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yeterince yüksek konsantrasyonda iseler zeta potansiyelinin işaretini değiştirirler (Kelly ve Spottiswood, 1982).

Çoğu zaman iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile potansiyelinin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü, birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına ve counter iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesine neden olabilir. Böylece kolloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru genişler. Kolloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı, adsorblanan iyonun çözelti konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonunun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olduğu anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıka, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır. İyon konsantrasyonunun azalması (rneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift

tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının eşdeğer konsantrasyonu kolloit yükünü nötralize eden sodyum iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değeriindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak tanımlanır.

Molekülün iyonlaşması çözeltinin pH'sına güçlü bir şekilde bağlıdır. pH düşük olduğunda molekül pozitif yüklü, yüksek olduğunda ise negatif yüklüdür. Net yükün sıfır olduğu noktaya izoelektrik nokta denir (Shaw, 1992). Farklı konsantrasyondaki aynı elektrolit çözeltisinin yüzey yükü-pH değerlerinin birbiriyle kesiştiği nokta sıfır yük noktası olarak tanımlanabilir. Sadece bu noktada yüzey yükü destekleyici elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası katıların önemli bir özelliğidir. Belli bir materyal için sıfır yük noktasının değeri materyalin kaynağına, hazırlanma metoduna, ön işlemlere ve eser miktardaki safsızlığa bağlı olarak değişebilir. Sıfır yük noktası aynı zamanda nötralleşme ısı ve inversiyon ısı gibi yüzey termodinamik özellikleri ile de ilişkilendirilebilir.

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüze tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüze tabakanın dışında sıfıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyeli Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüze tabakada üstel olarak azalarak sıfıra yaklaşır (Demirbaş, 2006). Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülememesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ya da kayma düzlemindeki potansiyel zeta potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyel olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli kayma düzlemindeki elektriksel potansiyeldir. Zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektrik nokta (pH_{iep}) olarak tanımlanır.

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüze çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı

tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve birçok durumda taneciklerin kararlılığından ve kolloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Malachova ve ark., (2009) tarafından yapılan çalışmada MMT üzerine tutturulan metalik Ag⁺ iyonları, setiltrimetilamonyum iyonları (CTA) ve setil piridinyum iyonları (CP) gibi antibakteriyel bileşenlerin aktivitesi, *E.coli* ve *Enteroccus faecium* bakteri türlerinde test edilmiştir. CP ve CTA'nın aksine tabakalar arasına giren Ag⁺ iyonları, MMT'den kolaylıkla uzaklaşmış ve uzun vadeli kullanımlarda çok etkili bir antibakteriyel bileşen olarak rol oynamıştır. Antibakteriyel bileşiklerin genellikle inorganik taşıyıcıdan serbest kaldığı zaman (uzaklaştığında) daha etkili olduğu belirtilmiştir. Yine bu çalışmada CTA ve CP'nin antibakteriyel aktivitesi, hücreler arası iyonlar ve düşük molekül ağırlıklı metabolitlerin dışarıya çıkışına izin veren hücre zarının geçirgenliğini değiştirmeleriyle sağlandığı ifade edilmiştir. Yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş killerin antibakteriyel etkisinin gram pozitif bakterilerde daha yüksek olduğu gözlenmiştir. CP ile modifiye edilen killerin antibakteriyel etkisinin CTA ile hazırlananlara kıyasla 24 saatlik dilimde daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Oya ve ark., (1994) tarafından yeni tip antimikrobiyal etken maddelerin geliştirilmesi için yürütülmüş çalışmada antimikrobiyal amonyum iyonlarıyla killerin modifikasyonu amaçlanmıştır. Oluşturulan kompleksler amonyum iyonlarının yavaş desorpsiyonundan dolayı antimikrobiyal etken madde olarak yüksek dayanıklılık sergileyebildiği belirtilmiştir. Beş farklı antimikrobiyal amonyum katyonu iki kil mineraline (saponit ve MMT) iyon değişimiyle interkale edilmiştir. Kil mineralleri katyon değişim kapasitelerinin yaklaşık % 90'ı kadar amonyum iyonu ile modifiye edilerek hazırlanan kompleks ürünlerin hem *Staphylococcus aureus* ve hem de *E. coli*' ye karşı antimikrobiyal aktivite sergilediği belirlenmiştir.

Magana ve ark., (2008) tarafından yapılan çalışmada, MMT farklı işlemler uygulanarak modifiye edilmiştir. Bu işlemler 3 saat süreyle 550 °C'de kalsinasyon, 5 dakika boyunca öğütme ve daha sonra iyon değişim yoluyla örneklere gümüş yüklenmesidir. Her iki örneğin *E.coli*' ye karşı yüksek antibakteriyel aktivite gösterdiği disk duyarlılıkları ve MIC (minimum inhibitör konsantrasyonu) yoluyla belirlenmiştir. XPS ile (X ışını fotoelektronik spektroskopisi) belirlenen sonuçlardan gümüşle modifiye edilen kilin antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir.

Antibakteriyel inorganik materyaller, genel olarak antibakteriyel özellikleri ile birlikte iyon değişim yoluyla seramik matriks içine yüklenen Ag^+ ve Cu^{2+} ye benzer iyonlara dayandırılmıştır. Bununla birlikte organik antibakteriyel materyaller geleneksel olarak kullanılan inorganik muadillerine göre kimyasal kararlılık, termal dayanıklılık, güvenli kullanım, uzun süreli dayanıklılık gibi bazı avantajlara sahiptir. Killer, zeolitler ve diğer alüminasilikatlar; iyon değişim kapasitesi, yüksek yüzey alanı sorbsiyon kapasitesi, negatif yüzey yükü, kimyasal inertlik, düşük ya da yoksun toksite gibi özelliklere sahip olduğundan uygun taşıyıcılar olarak kullanılmıştır. Bu adsorpsiyon işlemi, suda dağılan metalik iyon değişimli MMT'nin negatif yüklü bakteriyi çekmesiyle antibakteriyel özelliklerinin gelişmesi şeklinde olmuştur. Ayrıca MMT, aflatoksin, salisilik asit, herbisitler ve mantarlar gibi yüklü organik veya yüksüz organik moleküller için iyi de bir adsorbent olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur.

Hu ve ark., (2005) tarafından yapılan çalışmada Cu^{2+} ile iyon değişimine dayalı olarak modifiye edilmiş bakır-montmorillonit (Cu-MMT)' in *A.hydrophila* üzerine anti bakteriyel aktivitesi incelenmiştir. *A.hydrophila* üzerine Cu-MMT (bakır montmorillonit)' nin minimum inhibitör konsantrasyonu ve bakterisidal konsantrasyonu sırasıyla 150 ve 600 mg/L olarak belirlenmiştir. Yine bu çalışmada Cu-MMT'nin antibakteriyel aktivite devamlılığının bakır sülfattan çok daha uzun olduğu tespit edilmiştir.

Cu-MMT'nin antibakteriyel aktivite mekanizmasını aydınlatmak için, triptik soya suyu içinde (TSB), Cu-MMT'den bakırın uzaklaşması incelenmiştir. İlk iki saat supernatant içindeki Cu konsantrasyonu doymuşluk derecesine ulaşmış ve Cu-MMT içindeki bakırın yaklaşık % 1,22-2,27'si tekrar desorbe olmuştur. TSB içinde 24 saat süreyle yıkanan Cu-MMT'nin antibakteriyel aktivitesinde herhangi bir kayıp gözlenmemiş, yıkanan peletlerden elde edilen supernatantların çok az kısmının antibakteriyel etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu bulgulardan Cu-MMT'nin antibakteriyel aktivitesinin çözeltiye geçen Cu^{2+} 'den dolayı değil esas olarak kil yüzeyi üzerine tutunan bakırdan kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

He ve ark., (2006) tarafından yapılan çalışmada antibakteriyel aktiviteye sahip organokil, iyon değişimi yoluyla kalsiyum montmorillonit (Ca-MMT) ve klor hegzidin

asetas (CA) kullanılarak üretilmiştir. CA, iltihaplanmayı azaltmak, yaranın yüzeyini yıkamak ve dezenfekte etmek için yaygın olarak kullanılan antibakteriyel iyon etkinliğine sahip iki değerlikli katyonik surfaktantların bir türüdür. Organokillerin antibakteriyel aktiviteleri halo metod olarak adlandırılan yolla analiz edilmiştir. Düşük CA konsantrasyonunda hazırlanan organokillerde yatay tek tabaka dizilimi görülürken 1.0-4.0 katyon değişim kapasiteli (CEC) organokillerde hazırlananlarda ise interkale olan CA'nın kısmen üst üste çakışmasına yol açan özel bir düzenlenmenin olduğu belirlenmiştir.

E.coli' ye karşı yapılan antibakteriyel aktivite çalışma testlerinde, organokillerin antibakteriyel aktivitesinin CA içeriğine güçlü bir şekilde bağlı olduğu, bu organokilin en az bir yıl antibakteriyel aktivite gösterdiği ve bu şekilde üretilen organokillerin antibakteriyel aktivite açısından potansiyel kullanıma sahip olduğu ortaya konulmuştur. Antibakteriyel iyonların türüne bağlı olarak antibakteriyel materyaller inorganik ve organik antibakteriyel materyaller olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Kil temelli inorganik antibakteriyel materyallerin sentezinde en çok kullanılan antibakteriyel inorganik katyonlar Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi ağır metaller olduğu ve bu katyonların her birinin antibakteriyel madde olarak görev yaptığı bilinmektedir. Ancak ağır metallerle inorganik antibakteriyel materyallerin sentezinde ve bunların uygulamalarında çok sayıda problem ve/veya dezavantaj ortaya çıkmıştır. Bu sorunlar:

1- Ağır metallerin birikmesi ciddi çevresel problemlere yol açacak ve yüksek metal konsantrasyonu insanlar için zararlı seviyelere ulaşacak olması,

2- Ag^+ (gümüş) iyonu, sulu çözeltide kararlı olmaması, su içinde anyonlarla reaksiyona girdiği (Cl^- , HS^- , SO_4^{2-}), ısıtıldığı veya ışığa maruz kaldığı zaman metalik Ag 'ye indirgenme eğilimi göstermesi ve çözünmeyen bileşikler oluşturması ve böylece antibakteriyel aktivitelerini kaybetmesi,

3- MMT içinde bulunan hegzagonal oyuklar içerisine ve oktahedral boşluklara ağır metallerin kolaylıkla yerleşerek, antibakteriyel aktivitenin azalmasına neden olması gibi olumsuz özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

Organik antibakteriyel materyaller, inorganik antibakteriyel materyallere nazaran bazı avantajlara sahiptir. Örneğin, organik antibakteriyel materyallerin sentezi ve saklanması inorganik antibakteriyel materyallerde olduğu gibi hassasiyet gerektirmekte ve organik antibakteriyel materyaller organofilik özellik gösterdikleri için tekstil, boya, polimer gibi organik matrikslere uyumluluğu daha iyidir. Bu yüzden, inorganik antibakteriyel materyaller, organik olanlara kıyasla kısmen düşük kararlılığa sahip olmalarına karşın, düşük bozunma sıcaklığı, düşük erime noktası gibi üstün taraflarının olduğu belirlenmiştir (He ve ark.,2006).

Larraza ve ark., (2011) tarafından yapılan çalışmada, hazırlanan nanokompozitlerin *Bacillus subtilis* ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir. Her iki mikroorganizma yoluyla kolonileşmenin olduğu HEMA(hidroksi etil metil akrilat)/PEGDMA(Poli etilen glikol di metil akrilat) yüzeylerine kıyasla nanokompozitler için iki bakterinin yüzeye etkileşiminin inhibisyonu gözlenmiştir. Kuaterner amonyum bileşikler, mikroorganizma gelişimini engellemek amacıyla katyonik dezenfektan veya biosidal madde olarak kullanılmıştır.

Herrera ve ark., (2000) tarafından yürütülen çalışmada ise setilpridinyum (CP) gibi katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen MMT killerinin, sulu çözeltiden bakterilerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği ortaya konulmuştur. CP ile modifiye edilen çeşitli ürünlerin antibakteriyel aktivite potansiyelleri izlenmiş ve CP modifikasyonu ile üretilen en etkili üç kilin CP-AAM (asitle aktive olmuş MMT), CP-kalsiyum montmorillonit(Ca^{2+} -MMT) ve sodyum montmorillonit (Na^{+} -MMT)'olduğu belirlenmiştir. Bu üç kil örneğinin, bakteri sayılarını sırasıyla % 98,1, % 97,6 ve % 95,2 oranında azalttığı tespit edilmiştir. Modifiye olan killerden CP'nin desorpsiyonu için steril fizyolojik tuz çözeltisiyle yürütülen 24 saatlik yıkama sonucunda yıkanan killerin antimikrobiyal etkilerinde bir azalma gözlenmezken yıkama çözeltilerinin de bakteri koloni sayısında herhangi önemli bir değişikliğe yol açmadığı belirlenmiştir. Bu bulgular, killerin antibakteriyel etkisinin kil yüzeyinden uzaklaşan CP'nin etkisiyle değil kil yüzeyine tutunmuş olan CP'nin etkisine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Bağlanma hızları, sıcaklığın artmasıyla artarken, pH değişiminden etkilenmemiş, organik kirleticilerin varlığında ise azalmıştır. Bu çalışmalarda yüksek antimikrobiyal etkiye sahip çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilen montmorillonit kil

türü kullanılmıştır. Yapıları yaygın olarak bilinen kuaterner amonyum tuzlarının bir türü olan Setilpiridinyumklorit (CP), iki kutuplu yapısıyla katyonik yüzey aktif maddeye ıslatma ve temizleme özelliği kazandırır. CP'nin hücre içi iyonların ve düşük molekül ağırlıklı metabolitlerin hücre dışına çıkışına izin verecek şekilde hücre zarının geçirgenliğini değiştirdiği ve böylece antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirtilmiştir.

Killere antibakteriyel özellik kazandırılmasına yönelik çalışmaların çoğunda, antimikrobiyal etkiye sahip çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerle veya metal iyonlarıyla modifiye edilen smektit grubu kil türü olan MMT kullanılmıştır. MMT' nin su ile temas ettiğinde, suyun tabakalar arası boşluğa girmesi ve kilin şişmesi bu seçimlerde etkin olmuştur. Montmorillonitlerin karakteristik özelliklerinden biri de; su ve iyon adsorpsiyonu için büyük yüzey alanına ve yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olmasıdır. Kil temelli inorganik antibakteriyel materyallerin sentezinde en çok kullanılan antibakteriyel inorganik katyonlar ise Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi ağır metallerdir. Organik antibakteriyel katkı olarak kullanılan maddeler ise setilpiridinyum (CP), setiltrimetilamonyum (CTA) ve klorhekzidin asetaz (CA) gibi yüzey aktif maddelerdir. Bu bilgiler ışığında uygulanan metot, negatif yüklü kil yüzeyine katyon değişimi yoluyla antibakteriyel özelliği yapılan çalışma şartlarına en uygun olan inorganik Cu^{2+} katyonunun mekanik karıştırıcıda belli süreyle karıştırılması sonucu adsorbe olarak modifiye olmuş kil elde edilmesi şeklinde gerçekleşmiştir.

Berberin; bitkisel kaynaklı, izokinolin alkaloidlerin protoberberin grubuna bir kuaterner amonyum tuzudur. Berberin'in çok eski tarihlerden beri Uzakdoğuda tıbbi amaçlı kullanıldığı bilinmektedir. Berberin genellikle *Berberis aquifolium*, *Berberis vulgaris*, *Berberis aristata* gibi berberis cinsine ait türler ile , *Hydrastis canadensis*, *Phellodendron amurense*, *Coptis chinensis*, *Tinospora cordifolia* gibi tıbbi bitkilerin de kök, rizom ve kabuklarında bulunmaktadır (Bandyopadhyay ve ark., 2013).

Doğal bir alkaloit olan berberin geleneksel olarak hem gram pozitif hem de gram negatif bakterileri öldürmek için uygulanmaktadır. Hou ve ark (2010) tarafından yapılan çalışmada Berberin'in *M. fructicola*' ya karşı inhibisyon etkisi çarpıcı şekilde ortaya konulmuştur. Yapılan çalışmada EC_{50} değeri 4,55 mg/mL olarak belirlenmiş ve bu değer berberinin potansiyel ticari değerini gösterdiği ifade edilmiştir. Berberin, misel

büyümesini engelleyerek, spor çimlenme hızını ve kütinaz aktivitesini azaltarak inhibisyon aktivitesi göstermektedir. Günümüzde, berberin büyük ölçeklerde endüstriyel olarak üretilmektedir. Berberin'in çevreye uyumlu oluşunun yanında, kullanılabilirliği, düşük maliyetli oluşu (%99 saflık için Çin'deki kilogram fiyatı yaklaşık 12 dolar), insanlar için güvenilir oluşu, bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanım için dikkat çeken özelliklerdir (Hou ve ark., 2010).

Berberin, klinikte uzun yıllardan beri akut gastroenterit, kolera ve basili dizanteri gibi enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yaygın klinik kullanım, antimikrobiyal alanda devam eden araştırmaların yanında antikanser, antiviral, antienflamatuar, antiparazitik aktivite gibi diğer ilgili araştırmaları da teşvik etmektedir. Kuaterner azot ve önemli derecede π -konjugasyon sergileyebilen iskelete sahip Berberin'in özel yapısı, π - π istiflenme ve elektronik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimler ortaya koyabilir. Bu yapı berberin türevlerinin fizikokimyasal özelliklerini geliştirerek ve taşıyıcı proteinlere ilgisini artırarak antimikrobiyal aktivitelerini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda geniş biyoaktif spektrumda farklı enzimlerle ve biyolojik sistemdeki reseptörlerle kolaylıkla etkileşime geçmesine yardımcı olur (Zhang ve ark., 2013).

Berberin'in *S. aureus* ve *S. epidermidis*' e karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu literatürde rapor edilmesine rağmen biyofilm oluşumu üzerine etkisi konusunda yeterli çalışma bulunmamaktadır. Wang ve ark., (2009) tarafından yapılan çalışmada, berberinin *S. epidermidis*' in biyofilm oluşumu ve canlılığı üzerine etkisi incelenmiş ve 30–45 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyon aralığının antibakteriyel inhibitör etkisi göstermesi ve biyofilm oluşumunu önemli ölçüde inhibe etmesi için yeterli olduğu aynı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Wang ve ark, 2009).

Karvakrol, simofenol olarak da bilinen $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_7)$ kimyasal formülüne sahip monoterpenik sınıfı fenolik major bileşenidir. Keskin, ılık kekik kokusuna sahiptir. Karvakrol bazı aromatik bitkiler ve siyah kimyon (*Nigella sativa L.*), marjoram (*Origanum majorana L.*), oregano (*Origanum vulgare L.*), summer savory (*Satureja hortensis L.*) and thymine (*Thymus vulgaris L.*) (Landa ve ark., 2009) gibi baharatlar tarafından üretilen uçucu yağın monoterpen fenolik bileşenidir. Karvakrol'ün

antimikrobiyal ve antifungal etkileri *E.coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *S.aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *Bacillus subtilis* (Ben Arfa ve ark., 2006), *Penicilium notatum* (Tunç ve ark, 2007), *Trichophyton mentagrophytes* and *Trichophyton rubrum* (Inouye ve ark., 2001) içeren çoğu mikroorganizmalar üzerinde test edilmiştir.

Bu çalışmada Cu^{2+} , Fe^{3+} gibi metal iyonlarıyla ve karvakrol, berberin gibi doğal maddelerle smektit türü 2:1 tabakalı yapıya sahip kil örneğinin modifikasyonu ve modifiye edilen örneklerin çeşitli bakteri ve mantar türlerinde tiyol grupları (-SH) içeren aminoasitlerdeki H yerine Ag, Cu vb metaller (S-Ag, S-Cu) bağlanır. Böylece solunum enzimleri inhibe edilerek antimikrobiyal etki gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kilin Özellikleri

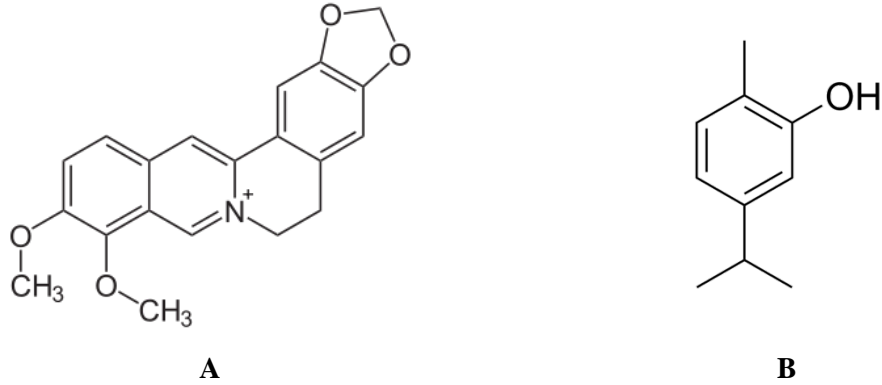
Çalışmada, Buyruk Madencilik firmasının Çankırı yöresinden elde ettiği ve sondaj bentoniti olarak satışı yapılan kil örneği kullanılmış ve % 90 oranında Montmorillonit içerdiği belirtilen kil örneği sedimentasyon yoluyla saflaştırılmıştır. Kili saflaştırmak için kil örneğinden 300 g tartılarak 6 L saf su ile birlikte karıştırma tankına alındı ve mekanik karıştırıcı ile 3 saat karıştırıldı. Süre sonunda safsızlıkların çökmesi için 5 dakika beklenerek dekantasyon sonucu oluşan fazlardan üst faz başka bir kaba aktarıldı.

Üst fazda kurutma işlemine geçildi. Kurutma işleminin kısa sürede yapılması için kil/su süspansiyonu bir gün bekletildi. Üst kısımda ayrılan su uzaklaştırarak dibe çöken kil geniş yüzeyli başka bir kaba alınarak 105 °C'de etüvde kurutularak kurutma işlemi tamamlandı. Kurutma işleminden sonra elde edilen örnekler tane boyutu 75 µm'nin altında olacak şekilde öğütüldü. Saflaştırılan kil örneğinin, kimyasal bileşimi Spectro IQ II X-Işını Floresans spektrometreyle, termal özellikleri 20-800 °C aralığında 20 °C/dk tarama hızında Seiko SII TG/DTA 7200 termal gravimetrik analiz cihazı ile ve mineralojik özellikleri ise 0,02°'lik adımlarla 2-40° aralığında CuKα radyasyonu kullanılarak Philips X'Pert Pro X-Işını kırınım cihazı ile belirlenmiştir.

3.2 Modifikasyonda kullanılan doğal organik maddeler

Metal iyonlarıyla ve doğal maddelerle modifiye edilen bentonitin çeşitli bakteri ve mantar türlerine karşı antimikrobiyal etkisinin incelendiği çalışmada antimikrobiyal özellikte olduğu bilinen berberin kullanılmıştır. Berberin eskiden yün, deri ve ahşap boyamakta kullanılmış sarı renkli, katyonik doğal boyarmadde (CI 75160) olup bir izokinolin alkaloittir. Genellikle *Berberis* türlerinden izole edilen, kimyasal formülü Şekil 3.1a'da gösterilen ve ultraviyole ışık altında güçlü sarı floresans özelliğe sahip berberin anti-kanser, anti-diyabetik, anti-bakteriyel, anti-fungal, anti-enflamatuar ve anti-oksidan özellikleri belirlenmiştir (Singh ve ark., 2010; Geto ve ark., 2013; Cheng ve ark., 2014;). Kimyasal yapısı Şekil 3.1b'de gösterilen karvakrol ise kekik türlerinin (*Thymus*, *Satureja*, *Origanum* vb.) uçucu yağlarında rastlanan antimikrobiyal aktiviteye

sahip fenolik karakterli terpenik bileşiktir (Ben Arfa ve ark., 2006; Lopez ve ark., 2007; Tunc ve ark., 2007; Kordalı ve ark., 2008;).



Şekil 3.1. Berberin (a) ve Karvakrol'ün (b) kimyasal formülü

Deneylerde kullanılan berberin ve karvakrol bitkisel kaynaklardan ardışık ekstraksiyon ve izolasyon işlemleriyle elde edilmiş ve saflaştırma koşulları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Berberin ve karvakrol'ün saflaştırma koşulları

	Berberin	Karvakrol
Kaynak	<i>Berberis thumbergii</i> bitkisinin kökleri	<i>Origanum onites</i> bitkisinin toprak üstü kısımları
Ekstraksiyon sistemi		
Çözücü	500 mL Metanol (4 defa)	Aseton
Sıcaklık	Oda sıcaklığı	Oda sıcaklığı
İzolasyon sistemi		
Sabit faz	Silika jel (70-230 mesh)	Silika jel (70-230 mesh)
Hareketli faz	Metanol:Su:Asetik asit (70:15:5 v/v)	Kloroform:Hekzan (1:1 ve 1:0)

3.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Deneylerde kullanılan Cu^{2+} ve Fe^{3+} çözeltileri, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve FeCl_3 kullanılarak sırasıyla $5 \cdot 10^{-3}$ ve $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L konsantrasyonunda hazırlanan stok çözeltiden uygun

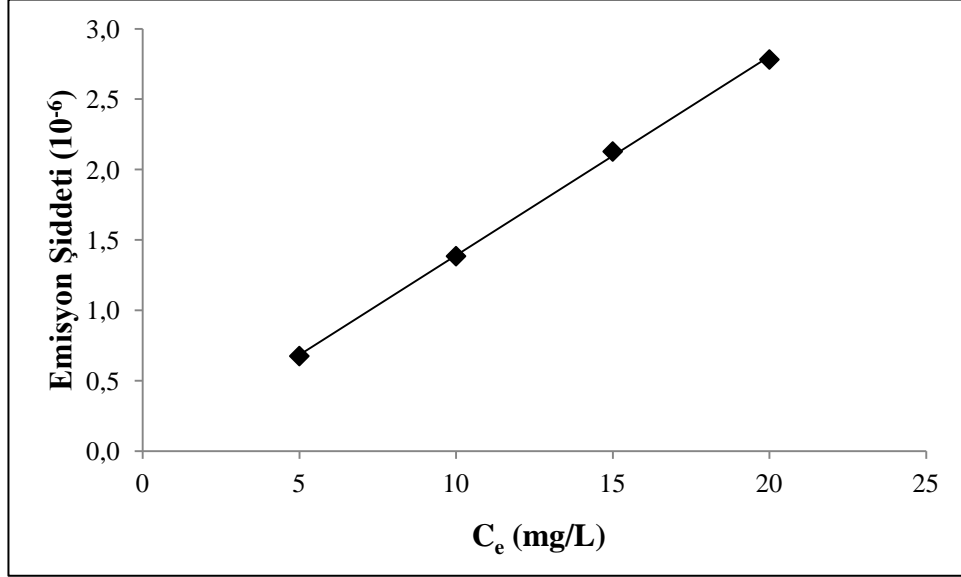
oranlarda seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki metal iyonu içeren çözeltiler, stok çözeltilerden seyreltme yapılarak hazırlanarak 500 mL'lik beherlere alındı. Adsorpsiyon deneyleri 1,0 g kil üzerine farklı konsantrasyonlarda Cu^{2+} (1.10^{-3} , 2.10^{-3} , 3.10^{-3} , 4.10^{-3} , 5.10^{-3} mol/L) ve Fe^{+3} (1.10^{-2} , 2.10^{-2} , 3.10^{-2} , 4.10^{-2} , 5.10^{-2} mol/L) içeren çözeltiler ilave edilerek manyetik karıştırıcıda, 200 devir/dk sabit karıştırma hızında, belirli sürelerde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresinin sonunda 10 mL'lik süpernatant örneği 4000 devir/dk hızla 5 dakika santrifüj edildikten sonra çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES, Perkin Elmer Optical Emmission Spectrometer Optima 7000 DV) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm şartları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. ICP-OES ile yapılan analizlerde enstrümental ve deneysel koşullar

Parametre	Tür/Miktar
R.F. Gücü (kW)	1,3
Plazma (Ar) akış hızı (L dak ⁻¹)	15
Yardımcı gaz akış hızı (L dak ⁻¹)	0,2
Nebulizer akışı hızı (L dak ⁻¹)	0,8
Pompa hızı (mL dak ⁻¹)	1,5
Gözlem yüksekliği (mm)	15
Dalga boyu (nm)	
Cu	327,4
Fe	238,2

Deneysel kullanımları metal iyonlarının konsantrasyonu bilinmeyen çözeltileriyle yapılacak optik emisyon ölçümleri öncesinde emisyon şiddeti ve metal iyonu konsantrasyonu arasındaki matematiksel ilişkiyi belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltiler ICP-OES cihazı ile

analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Cu^{2+} ve Fe^{3+} iyonları için sırasıyla Şekil 3.2 ve 3.3'de grafik edilmiştir.



Şekil 3.2. ICP-OES analizlerinde Cu^{+2} için elde edilen kalibrasyon grafiği

Cu^{+2} iyonu için ICP-OES cihazı ile belirlenen emisyon şiddeti değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.2'de gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.1' de gösterilen doğru denklemi ($R^2=0,999$) kullanılarak m hesaplanmıştır.

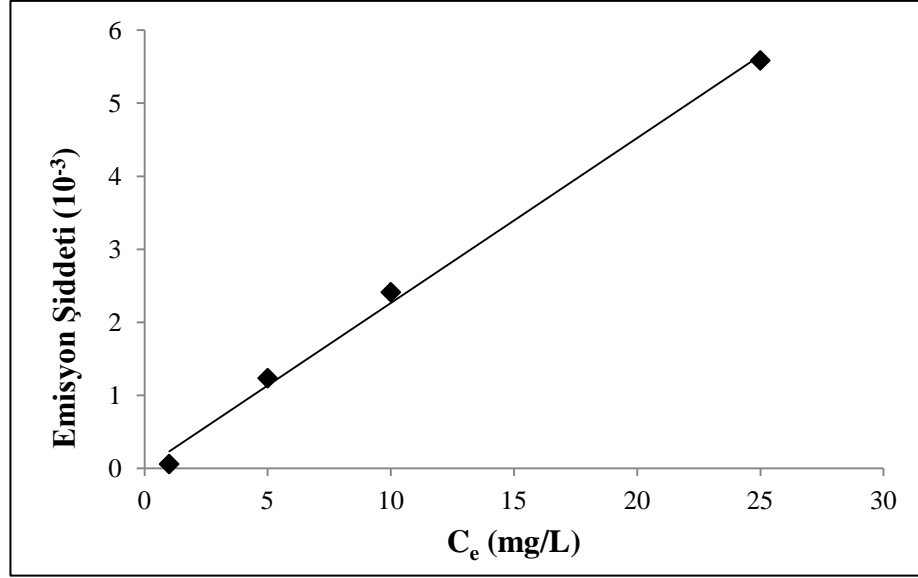
$$\text{Emisyon şiddeti} = 140400 \cdot C_e - 9500,8 \quad (3.1)$$

Bu denklemde; C_e , bakır iyonunun denge konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

Fe^{3+} iyonu için ICP-OES cihazı ile belirlenen intensity değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları, Şekil 3.5'te gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.2 de gösterilen doğru denklemi ($R^2=0,998$) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Emisyon şiddeti} = 226,2 \cdot C_e + 2,3 \quad (3.2)$$

Bu denklemde; C_e , demir iyonunun denge konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.



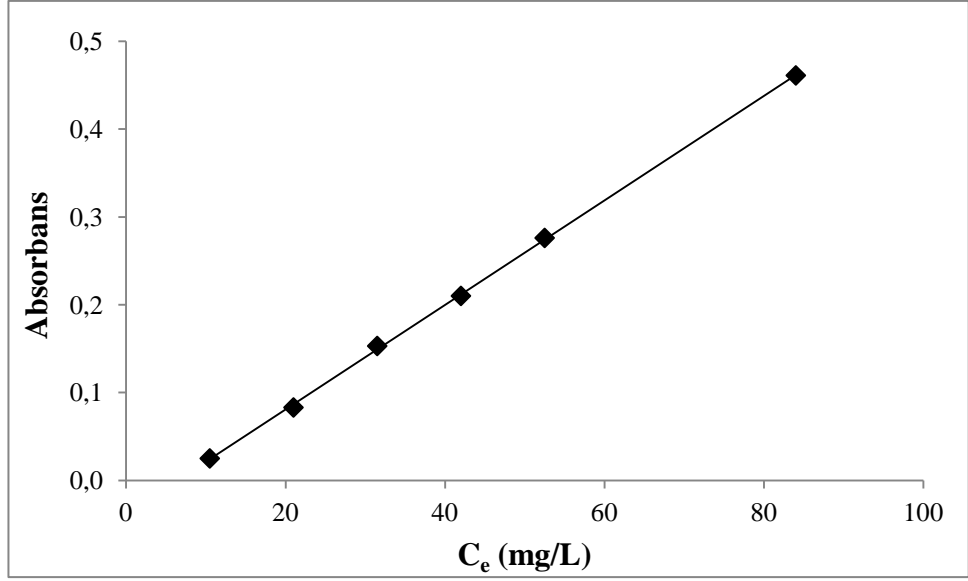
Şekil 3.3. ICP-OES analizlerinde Fe^{3+} için elde edilen kalibrasyon grafiği

Adsorpsiyon prosesi sonunda kilin birim miktarı tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı ise eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_b - C_d) \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

Bu eşitlik ile adsorplanan miktar belirlenmektedir. Burada q adsorblanan metal iyonu miktarını (mg/g), C_b adsorbentin başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), C_d adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbentin konsantrasyonunu, V çözültinin hacmini (L), ve m eklenen adsorbentin kuru ağırlığını (g) göstermektedir (Baran, 2012).

Deneylede kullanılan berberin konsantrasyonu bilinmeyen çözültileriyle yapılacak spektrofotometrik ölçümleri öncesinde absorbans ve berberin konsantrasyonu arasındaki matematiksel ilişkiyi belirlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda standart çözültiler hazırlanmış ve bu çözültiler UV-visible spektrofotometrede 266 nm' de analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4' te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Spektrofotometrik analizlerde Berberin için elde edilen kalibrasyon grafiği

Berberin için UV-Visible spektrofotometre cihazı ile belirlenen absorbans değerlerinin karşılık geldiği denge konsantrasyonları Şekil 3.4’de gösterilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen ve eşitlik 3.4’ te gösterilen doğru denklemi ($R^2=0,999$) kullanılarak hesaplanmıştır.

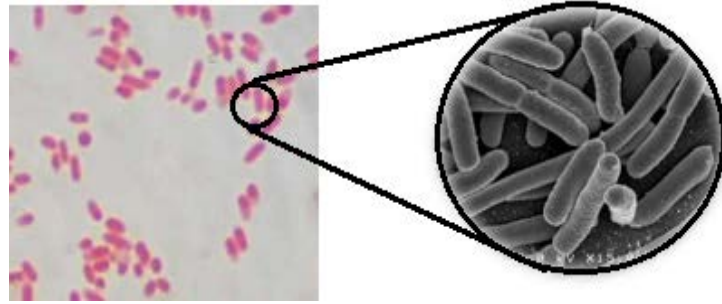
$$Absorbans = 6.10^{-3}.C_e - 3,83.10^{-2} \quad (3.4)$$

Bu denklemde; C_e , berberin’in denge konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

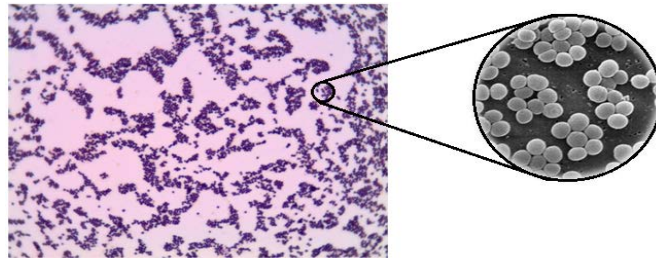
Karvakrolün farklı çözücü sistemlerinde kil yüzeyine tutunmaması nedeniyle modifikasyon işlemi için farklı bir yol izlenmesi gerektiği kanaatine varılmıştır. Bu amaçla karvakrol’ün kil-polimer matrisinde hapsedilmesine yönelik olarak öncelikle 0,25 g polistiren köpük dietil eter-toluen karışımında (3:0,5 v/v) çözüldü. Manyetik karıştırıcıda karıştırılan polimer çözeltisine belirli oranlarda (0,13; 0,25; 0,54 ve 1,12 g) karvakrol eklenerek homojen karışım elde edilinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Polimer-karvakrol çözeltisine 1,0 g kil örneği eklenerek 30 dakika süreyle karıştırma işlemine devam edilmiştir. 50-60 °C’de kurutulan örnekler öğütülerek sonraki antimikrobiyal aktivite ölçümleri için saklandı.

3.4. Antimikrobiyal Aktivite Tayini

Modifiye edilen bentonit örneklerinin antibakteriyel aktiviteleri Mueller-Hinton besiyerinde agara difüzyon yöntemine göre belirlenmiştir (Bauer ve ark., 1966). Modifikasyon sonucu elde edilen örneklerden 6 mm çaplı disk şeklinde tabletler hazırlanarak antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri incelenmiştir. Antibakteriyel aktivite testlerinde kullanılan standart bakteri suşları *E.coli* (Şekil 3.5) ve *S. aureus* (Şekil 3.6) Kilis 7 Aralık Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonlarından temin edilmiştir. Bakteriler Nutrient broth (Merck) içerisinde 24 saat 37 °C’de inkübe edilerek üretilmiştir. İnkübasyon sonrası sıvı kültürlerden 0,1 mL alınarak Mueller-Hinton agar (Merck) besiyerine cam bagelele inoküle edilmiştir. Modifiye edilen bentonit tabletleri besiyeri üzerine yerleştirilmiştir. Besiyerler 24-48 saat 37 °C’de inkübe edildikten sonra disklerin etrafındaki şeffaf zon oluşumu gözlenmiştir. Gentamisin antibiyotiği aynı şartlarda hassasiyet çalışmalarında pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Bentonit örneklerine karşı suşların gösterdiği hassasiyet/dirençlilik disklerin etrafındaki şeffaf zon çapları ölçülerek belirlenmiştir.

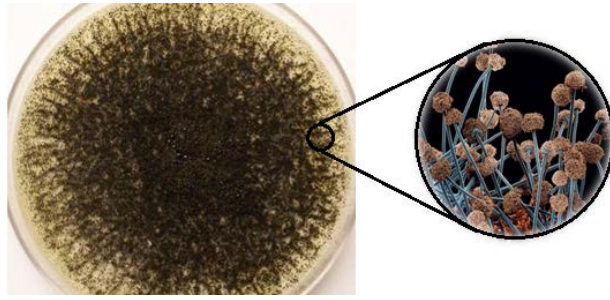


Şekil 3.5. *E. coli*'nin optik ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri



Şekil 3.6. *S. aureus*'un optik ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri

Anti-fungal aktivite çalışması Kilis 7 Aralık Üniversitesi Mikrobiyoloji Laboratuvarı'ndan temin edilen *A. niger* ile yapılmış olup kullanılan *A. niger* (Şekil 3.7) suşu Potato Dextrose Agar (Merck) besiyerinde 72 saat oda sıcaklığında inkübe edilmiştir ve besiyerinden alınan kesitler steril fizyolojik su içerisinde spor süspansiyonu hazırlanmıştır. Bu süspansiyondan 0,1 mL Mueller-Hinton besiyerine inoküle edildi ve modifiye edilen bentonit örnekleriyle hazırlanan tabletler besiyerine yerleştirilmiştir. 72 saat inkübe edilen besiyerlerinde diskin etrafında şeffaf zon oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir.



Şekil 3.7. *A. niger*'in optik ve taramalı elektron mikroskop görüntüleri

Çizelge 3.3. Nutrient Broth, Mueller Hinton Agar, Potato Dextrose Agar Besiyerlerinin bileşimi

Besiyeri	Bileşen	Miktarı (g/mL)
Nutrient Broth	Et Pepton	10
	Et özütü	10
	NaCl	5
	Distile su	1000
Mueller Hinton Agar	Et özütü	2
	Kazein hidrolizati	17,5
	Nişasta	1,5
	Agar	13
	Distile su	1000
Potato Dextrose Agar	Potato infusion	4
	D(+) Glikoz	20
	Agar	15
	Distile su	1000

Mikroorganizmaların çoğaltılması için çalışmada kullanılan besiyerlerinin bileşimi Çizelge 3.3' te özetlenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, farklı konsantrasyonlarda Cu^{2+} ve Fe^{3+} 'ün sulu çözeltiden farklı sürelerde bentonit üzerine adsorpsiyonunu ve bu yolla modifiye edilen kil örneğinin antifungal ve antibakteriyel özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneylerden elde edilen bulgular sunulmuştur. Doğal maddeler Berberin ve Karvakrol kullanılarak farklı şartlarda modifiye edilen kil örneklerinin antimikrobiyal aktiviteleri ise metal iyonlarıyla aynı şartlarda test edilmiştir. Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi

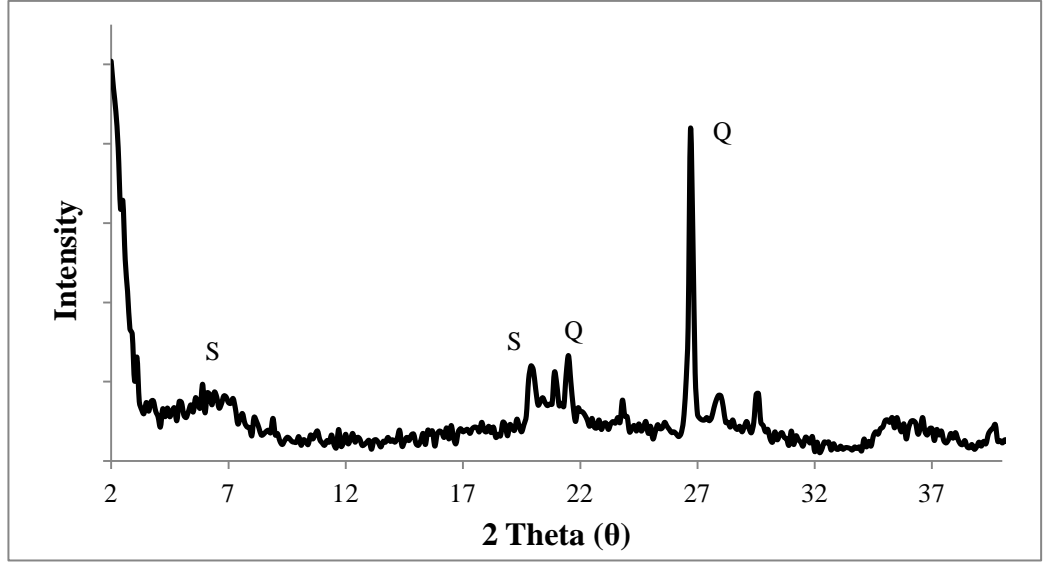
Bileşen	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	K_2O	P_2O_5	CaO	Kızdırma Kaybı
Kütlece %	53,4	16,02	3,58	3,29	4,47	1,85	0,31	3,04	12,54

Kullanılan kil örneğinin bentonit türü killer için beklenen bileşenleri ve bileşim oranlarını yansıttığı Çizelge 4.1'den görülmektedir.

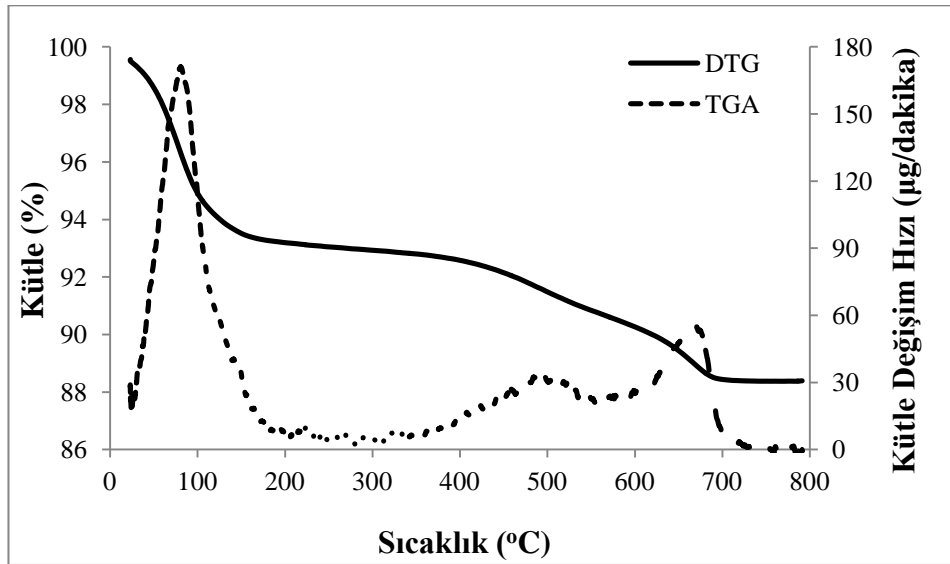
X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir.

Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni Şekil 4.1.' de verilmiştir. Kullanılan kil örneğinin smektit mineralinin yanında safsızlık olarak quartz minerali de içerdiği bu şekilde görülmektedir.

Çalışmada kullanılan kil örneğinin termal analizi, 20-800 °C aralığında ısıtma sırasında gerçekleşen dehidratasyon ve dehidroksilasyon gibi reaksiyonları gösteren, termogravimetrik analiz ve diferansiyel termogravimetri ile yapılmış ve elde edilen bulgular Şekil 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni (S: Smektit, Q: Quartz)



Şekil 4.2. Kil örneğinin termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analiz sonuçları

Şekil 4.2. incelendiğinde özellikle 78 ve 658 °C’de iki keskin ve 490-500 °C aralığında bir yayvan DTG pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta % 6-7’lik kütle kaybıyla sonuçlanan ilk bölgede fiziksel olarak tabakalar arasında absorplanmış nemin uzaklaştığı yüksek sıcaklıklarda % 4 kütle kaybına yol açan ikinci bölgede ise kil minerallerinin dehidroksilasyona uğradığı ve kimyasal olarak bağlanmamış metal oksitlerin uzaklaştığı söylenebilir.

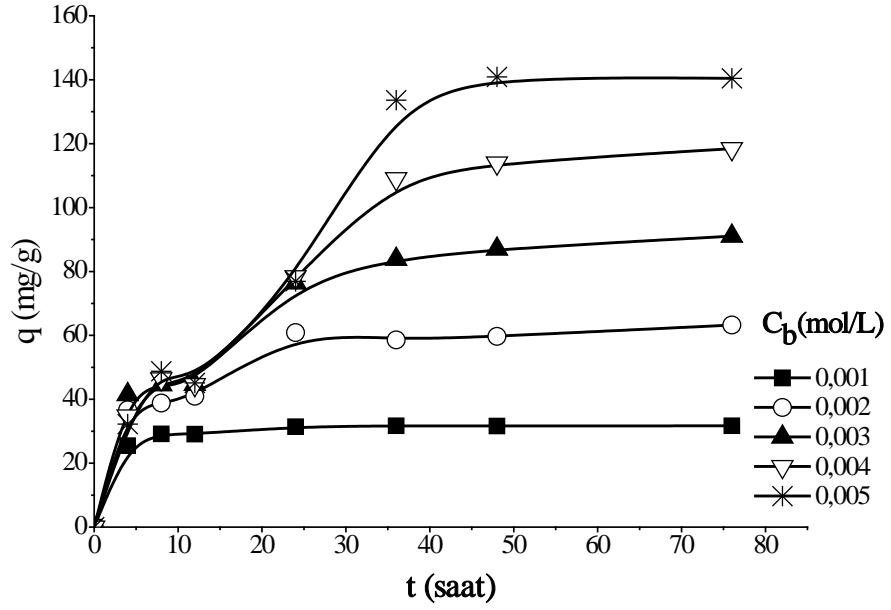
4.1. Bakırın Kil Üzerine Adsorpsiyonundan Elde Edilen Bulgular

Bakırla yürütülen adsorpsiyon deneyleri; 1,0 g kil üzerine farklı konsantrasyonlarda Cu^{+2} (1.10^{-3} , 2.10^{-3} , 3.10^{-3} , 4.10^{-3} , 5.10^{-3} mol/L) içeren çözeltiler ilave edilerek $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de farklı sürelerde (4, 8, 12, 24, 36, 48 ve 76 saat) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2. Bakır adsorpsiyonundan elde edilen bulgular

C_b (mol/L)	C_b (mg/L)	Süre (saat)	q (mg/g)	% Adsorpsiyon
0,001	63,5	4	25,51	80,33
		8	29,16	91,83
		12	29,07	91,57
		24	31,41	98,93
		36	31,71	99,86
		48	31,62	99,59
		76	31,72	99,89
0,002	127,0	4	36,70	57,79
		8	38,84	61,17
		12	40,94	64,48
		24	60,88	95,87
		36	58,57	92,24
		48	59,70	94,02
		76	63,24	99,59
0,003	190,5	4	41,48	43,54
		8	44,55	46,77
		12	44,66	46,89
		24	76,44	80,25
		36	83,82	88,00
		48	87,01	91,34
		76	91,08	95,62
0,004	254,0	4	34,79	27,39
		8	46,41	36,55
		12	44,58	35,10
		24	78,33	61,67
		36	109,03	85,85
		48	113,95	89,72
		76	118,42	93,24
0,005	317,5	4	32,23	20,30
		8	48,75	30,71
		12	45,13	28,43
		24	76,93	48,46
		36	133,62	84,17
		48	140,88	88,74
		76	140,47	88,48

C_b : başlangıç bakır iyonu konsantrasyonu, q: adsorblanan bakır iyonu miktarı



Şekil 4.3. Adsorlanan bakır iyonu miktarının başlangıç bakır iyonu konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimi

Çizelge 4.2 ve Şekil 4.3. incelendiğinde başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça adsorplanan metal miktarının beklendiği şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum çözeltilerden metal iyonlarının kil yüzeyine adsorpsiyonunda yürütücü kuvvet olan konsantrasyon farkıyla açıklanabilir. Yine bu veriler incelendiğinde en düşük konsantrasyonda adsorplanan miktarın 8 saate kadar arttığı ve daha sonra hemen hemen değişmediği görülmektedir. Bununla birlikte diğer konsantrasyonlarda adsorplanan miktarın 48 saate kadar artmaya devam ettiği ve bu süreden sonra önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Denge süresinin yüksek olması kinetik kontrolle açıklanabilir. Adsorpsiyon sürecinin başlangıcında, kildeki erişilebilir aktif merkezlerin sayısı ve etkin yüzey alanı oldukça büyüktür ve bu nedenle adsorpsiyon hızı yüksektir. Daha sonra boş yüzeylerin sayısına bağlı olarak adsorpsiyon hızı önemli ölçüde azalır ve bakır iyonlarının boş merkezlere adsorpsiyonu için birbirleriyle yarışmaları gerekir. Bu durumda adsorpsiyon hızı bakır iyonlarının bulkten ara yüzeye taşınım hızından önemli ölçüde etkilenir (Bhattacharyya ve Gupta, 2011).

Homojen yüzey difüzyon modeli, por difüzyon modeli ve heterojen difüzyon modeli gibi kesikli sistemlerde sorbatın adsorbentin iç kısımlarına doğru taşınımı için kullanılan pek çok model bulunmasına rağmen bu modellerin matematiksel karmaşıklığı

uygulamalarda kullanımı açısından sorunlara yol açar. Ayrıca herhangi bir kinetik veya kütle transfer modelinin farklı sistemler için kullanılabilir olması da gerekir (Karaca ve ark., 2004). Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla deneysel veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve intrapartikül difüzyon kinetik modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

Lagergren (1898) tarafından ortaya konulan birinci derece kinetik model eşitlik 4.1'deki gibi ifade edilmektedir (Sarkar ve Chattoraj, 1993).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (4.1)$$

Bu denklemde q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anında kil tarafından adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g), k_1 ise yalancı birinci derece hız sabitini (dk^{-1}) ifade etmektedir. Sınır şartlar dikkate alınarak eşitlik 4.1'in integrasyonu sonucu eşitlik 4.2 elde edilir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (4.2)$$

Farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin eşitlik 4.2 kullanılarak yalancı birinci derece kinetik modele uyumu incelenmiş bu amaçla zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin aktarıldığı grafiğin eğimi ve kayma değerleri kullanılarak hesaplanan hız sabiti k_1 , teorik q_e değerleri regresyon katsayılarıyla birlikte Çizelge 4.3' te sunulmuştur.

Bu çizelgeden yalancı birinci derece kinetik model için elde edilen regresyon katsayılarının 0,747-0,980 aralığında değiştiği ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabitinin önce azaldığı ve daha sonra ise arttığı görülmektedir. Bununla birlikte farklı konsantrasyonlar için elde edilen r^2 değerlerinin, tek konsantrasyon dışında, oldukça düşük çıkması adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceyle uyumlu olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.3. Deneysel verilerin yalancı birinci derece kinetik modele uyumu ve hesaplanan parametreler

C_b (mol/L)	k_1 (dk ⁻¹)	q_e (den) (mg/g)	q_e (teo) (mg/g)	r^2
0,001	$2,29 \cdot 10^{-3}$	31,72	11,70	0,802
0,002	$1,01 \cdot 10^{-3}$	63,24	37,33	0,747
0,003	$1,07 \cdot 10^{-3}$	91,08	79,04	0,980
0,004	$1,14 \cdot 10^{-3}$	118,42	132,96	0,962
0,005	$1,87 \cdot 10^{-3}$	140,47	254,67	0,866

C_b : adsorbatın başlangıç konsantrasyonu, k_1 : yalancı birinci derece hız sabiti, q_e : deneysel ve teorik adsorplanan metal iyonu miktarı

Deneysel verilerin kinetik açıdan incelenmesinde kullanılan diğer bir model ise yalancı ikinci derece kinetik modelidir (Ho ve McKay, 1998; Ho ve Chiang, 2001; Wu ve ark., 2002; Ho ve McKay, 2003; Tseng ve ark., 2003)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

Bu denklemde k_2 yalancı ikinci derece hız sabiti (g.mg⁻¹.dk⁻¹) olup sınır şartlar ($t=0$ iken $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_e = q_t$) dikkate alınarak bu denklemin integrasyonu sonucu eşitlik 4.4 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.4)$$

Başlangıç adsorpsiyon hızı; $h = k_2 \cdot q_e^2$ olarak alınır ve eşitlik 4.4 yeniden düzenlenirse eşitlik 4.5 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (4.5)$$

Farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarında yürütülen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin eşitlik 4.5 kullanılarak yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu incelenmiş bu amaçla zamana karşı t/q_t değerlerinin aktarıldığı grafiğin eğim ve kayma değerleri kullanılarak hesaplanan hız sabiti k_2 , teorik q_e değerleri, başlangıç hızı ve regresyon katsayıları Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyumu ve hesaplanan parametreler

C_b (mol/L)	q_e (den) (mg/g)	q_e (teo) (mg/g)	k_2 (g.mg ⁻¹ .dk ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .dk ⁻¹)	r^2
0,001	31,72	32,15	$5,78.10^{-4}$	0,598	1,000
0,002	63,24	67,11	$4,92.10^{-5}$	0,222	0,996
0,003	91,08	104,17	$1,60.10^{-5}$	0,174	0,986
0,004	118,42	151,52	$5,72.10^{-6}$	0,131	0,957
0,005	140,47	204,08	$2,82.10^{-6}$	0,117	0,882

Bu çizelgeden yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen regresyon katsayılarının 0,882-1,000 aralığında değiştiği, düşük konsantrasyonlarda uyumun daha yüksek olduğu ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabitinin azaldığı görülmektedir. Farklı konsantrasyonlar için elde edilen r^2 değerlerinin diğer modellere göre nispeten yüksek çıkması adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceyle uyumlu olduğunu ve kilin yapısından kaynaklanan aktifleşmiş adsorpsiyon mekanizmasının etkinliğini göstermektedir (Karaca ve ark., 2004). İkinci derece model hız belirleyici basamağın, bakır iyonları ve kil arasındaki elektron alış-verişine veya paylaşımına dayalı valans kuvvetleriyle gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon olduğunu kabul etmektedir (Ho ve McKay, 1999).

Önemli bir diğer kinetik model olan partikül içi difüzyon modeli eşitlik 4.6'da gösterilmiştir.

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (4.6)$$

Bu denklemde q_t herhangi bir t anında adsorplanan bakır miktarını (mg g^{-1} k_i ise partikül içi difüzyon modeli hız sabitini ($\text{mg s}^{-1/2} \text{g}^{-1}$) göstermektedir. Eşitlik 4.6'ya göre $t^{1/2}$ 'e karşı q_t verileri grafik edildiğinde eğimi k_i ve kayması C olan bir doğru elde edilmesi halinde adsorpsiyon mekanizmasının partikül içi difüzyon modeline uyduğu söylenebilir. Kayma değeri olan C sınır tabakanın kalınlığı hakkında bilgi verir ve büyük kayma değerleri sınır tabaka etkisinin büyük olacağını gösterir (Kannan ve Sundaram, 2001). Deneysel verilerin partikül içi difüzyon modeline uyumu ve bu model için hesaplanan parametreler Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Deneysel verilerin intra-partikül difüzyon modeline uyumu ve hesaplanan parametreler

C_b (mol/L)	k_i ($\text{mg s}^{-1/2} \text{g}^{-1}$)	C	r^2
0,001	0,104	26,028	0,693
0,002	0,573	29,179	0,818
0,003	1,132	23,363	0,886
0,004	1,865	6,0324	0,918
0,005	2,472	7,0137	0,891

C: sınır tabaka kalınlığı, k_i : partikül içi difüzyon modeli hız sabiti

Bu çizelgeden partikül içi difüzyon modeli için elde edilen regresyon katsayılarının 0,693-0,918 aralığında değiştiği ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça hız sabitinin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte elde edilen r^2 değerlerinin diğer modellere göre oldukça düşük çıkması adsorpsiyon kinetiğinin bu modelle uyumlu olmadığını göstermektedir. Ayrıca sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren C değerlerinin de artan konsantrasyona paralel olarak artmaması da bu durumu desteklemektedir.

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin çeşitli izoterm modellerine uyumu Langmuir, Freundlich, BET (1938) ve Harkins-Jura (1940) adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4.6' te gösterilmiştir. BET modeline uyum son derece düşük çıktığı için sonuçlar bu çizelgede gösterilmemiştir. Uyum karakteristiklerinin adsorpsiyon süresiyle değişmesi nedeniyle incelemeler tek bir denge süresinde değil farklı süreler dikkate alınarak yapılmıştır.

Çizelge 4.6 Bakır adsorpsiyonundan elde edilen bulguların çeşitli izoterm modellerine uyumu

İzoterm Modeli	İzoterm Sabitleri		R ²
Langmuir			
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	q _m = 153,8	K= 0,1313	0,880
Freundlich			
$\ln q = \ln k + n \cdot \ln C$	n= 0,284	k= 42,67	0,923
Harkins-Jura			
$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	A= 2193	B= 1,57	0,994

Çizelge 4.5 incelendiğinde deneysel verilerin Harkins-Jura modeliyle yüksek uyum gösterdiği, Langmuir ve Freundlich modeline ilişkin uyumun ise düşük olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon verilerinin Harkins-Jura modeliyle yüksekçe uyum göstermesi ise heterojen por dağılımıyla birlikte çok tabakalı adsorpsiyonun varlığına atfedilebilir (Gürses ve ark., 2004).

Adsorpsiyon prosesine ait termodinamik niceliklerin belirlenmesi için 5.10⁻³ mol/L Cu²⁺ içeren çözeltiler üzerine 1,0 g kil eklenerek farklı sıcaklıklarda (293, 313 ve 333 K) 8 saat süreyle adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Adsorpsiyon entalpisi, entropisi ve Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Bakır adsorpsiyonuna ait termodinamik nicelikler

Sıcaklık (K)	Termodinamik Nicelikler			
	K_c	ΔG (kJ/ mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
293	1,65	-1,21		
313	6,06	-4,69	34,07	121,5
333	8,67	-5,98		

Çizelge 4.7 incelendiğinde tüm sıcaklıklarda hesaplanan Gibbs serbest enerji değişiminin negatif değerler aldığı görülmektedir. Bu durum tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir. Hesaplanan entalpi değerinin pozitif ve nispeten yüksek olması kil yüzeyi ve bakır iyonları arasındaki iyon değişimi ve iyon adsorpsiyonuna dayalı güçlü etkileşimleri desteklemektedir. Hesaplanan pozitif entropi değişimleri ise çözeltilerdeki metal iyonlarının etrafını saran su moleküllerinin adsorpsiyon sonrası düzensizliklerindeki artmaya atfedilebilir.

4.2. Demirin Kil Üzerine Adsorpsiyonundan Elde Edilen Bulgular

Demir iyonları ile yürütülen adsorpsiyon deneyleri; 1,0 g kil üzerine farklı konsantrasyonlarda Fe^{3+} (1.10^{-2} , 2.10^{-2} , 3.10^{-2} , 4.10^{-2} ve 5.10^{-2} mol/L) içeren 500 mL' lik çözeltiler ilave edilerek 25 °C'de farklı sürelerde (2, 4, 8 ve 12 saat) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.2' de sunulmuştur.

Çizelge 4.8 incelendiğinde başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça adsorplanan metal miktarının genel olarak arttığı görülmektedir. Bu durum çözeltilerden metal iyonlarının kil yüzeyine adsorpsiyonunda yürütücü kuvvet olan konsantrasyon farkıyla açıklanabilir. Yine bu veriler incelendiğinde adsorplanan demir iyonu miktarının 8 saate kadar arttığı ve daha sonra bazı sapmalar dışında yaklaşık olarak sabit kaldığı görülmektedir. Bu nedenle 8 saatlik sürenin adsorpsiyon dengesine erişmek için yeterli olduğu kabul edilmiştir. Bakır iyonlarıyla yürütülen deneylere kıyasla daha düşük sürede dengeye erişilmesi, demir iyonlarının kil üzerine adsorpsiyonunda güçlü elektrostatik etkileşmelerle açıklanabilir.

Çizelge 4.8. Demir adsorpsiyonundan elde edilen bulgular

Süre (saat)	C _b (mol/L)	C _b (mg/L)	q (mg/g)	% Adsorpsiyon
2	0,01	958	247,3	52
4	0,01	958	255,7	53
8	0,01	958	275,7	58
12	0,01	958	266,2	56
2	0,02	1866	334,0	36
4	0,02	1866	364,5	39
8	0,02	1866	334,5	36
12	0,02	1866	309,0	33
2	0,03	2797	222,0	16
4	0,03	2797	335,5	24
8	0,03	2797	316,0	23
12	0,03	2797	377,0	27
2	0,04	3619	258,0	14
4	0,04	3619	79,5	4
8	0,04	3619	335,5	19
12	0,04	3619	318,5	18
2	0,05	4258	68,0	3
4	0,05	4258	406,0	19
8	0,05	4258	324,0	15
12	0,05	4258	114,0	5

C_b: adsorbatın başlangıç konsantrasyonu, q: adsorblanan metal iyonu miktarı

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin çeşitli izoterm modellerine uyumu Langmuir, Freundlich, BET ve Harkins-Jura adsorpsiyon modelleriyle değerlendirilmiş ve elde edilen veriler Çizelge 4.9’ da gösterilmiştir. BET modeline uyum derece düşük çıktığı için sonuçlar bu çizelgede gösterilmemiştir.

Çizelge 4.9 incelendiğinde verilerin Langmuir modeliyle yüksek uyum göstermesi, adsorpsiyonun bu şartlarda demir iyonlarının kil yüzeyine tek tabaka kaplanmasıyla

sınırlı olduğunu ve adsorplanmış türler arasındaki etkileşimlerin önemli ölçüde adsorpsiyon prosesini etkilemediğini göstermektedir.

Çizelge 4.9. Demir iyonu adsorpsiyonundan elde edilen bulguların çeşitli izoterm modellerine uyumu

İzoterm Modeli	İzoterm Sabitleri		R ²
Langmuir			
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	q _m = 333,3	K= 0,0109	0,998
Freundlich			
$\ln q = \ln k + n \cdot \ln C$	n= 0,084	k= 167,02	0,937
Harkins-Jura			
$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	A= 250000	B=5	0,952
BET			
$\frac{C_e}{q_e(1 - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot k} + C_e \left[\frac{(k - 1)}{(q_m \cdot k)} \right]$	q _m = -	k= -	0,856

Sıcaklığın adsorplanan miktara etkisinin belirlenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması için 5.10⁻² mol/L Fe³⁺ içeren çözeltiler üzerine 1,0 g kil eklenerek farklı sıcaklıklarda (293, 313 ve 333 K) 8 saat süreyle adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Sıcaklık artışının çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbat moleküllerinin dış sınır tabaka ve adsorbentın porları boyunca difüzyon hızını arttırdığı bilinmektedir (Karaca ve ark., 2008). Ayrıca sıcaklıktaki değişimin adsorbentın özel bir adsorbat için denge kapasitesini değiştireceği ifade edilmektedir (Wang ve ark., 2005). Adsorpsiyon prosesi için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri gibi termodinamik nicelikler hesaplanarak ve sonuçlar Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Bu çizelge incelendiğinde tüm sıcaklıklarda hesaplanan Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif değerler aldığı görülmektedir. Hesaplanan bu negatif değerler, demir iyonlarının kil yüzeyine yüksek ilgiyle yürüyen adsorpsiyon prosesinin bu şartlarda kendiliğinden gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Hesaplanan pozitif ve nispeten yüksek adsorpsiyon entalpi değeri ise adsorpsiyon prosesinin endotermik

doğasını ve güçlü fiziksel etkileşimleri yansıtmaktadır. Hesaplanan pozitif entropi değişimi ise çözeltilerdeki metal iyonlarının etrafını saran su moleküllerinin adsorpsiyon sonrası düzensizliklerindeki artmaya atfedilebilir.

Çizelge 4.10. Demir adsorpsiyonuna ait termodinamik nicelikler

Sıcaklık (K)	Termodinamik Nicelikler			
	K_c	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
293	3,80	-3,25		
313	8,74	-5,64	31,72	119,3
333	18,12	-8,02		

4.3. Bakırla Modifiye Edilen Kilin Antimikrobiyal Özellikleri

1,0 g kil üzerine farklı konsantrasyonlarda Cu^{2+} (1.10^{-3} , 2.10^{-3} , 3.10^{-3} , 4.10^{-3} , 5.10^{-3} mol/L) içeren çözeltiler ilave edilerek sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleriyle modifiye edilen kil örnekleriyle hazırlanan tabletler *E. coli*, *S. aureus* ve *A. niger* inoküle besiyerlerine aktarılmıştır. İnkübasyon süresinin sonunda tabletlerin etrafında oluşan zon çapları kaydedilerek Çizelge 4.11 ve 4.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Farklı konsantrasyonlarda bakır iyonu ile modifiye edilen kilin antimikrobiyal aktivitesi

C_b (mol/L)	<i>E. coli</i> (mm)	<i>S. aureus</i> (mm)	<i>A. niger</i> (mm)
0,001	16	18	10
0,002	17	19	10
0,003	15	18	12
0,004	18	18	12
0,005	20	20	14

Çizelge 4.12 Farklı sıcaklıklarda bakır iyonu ile modifiye edilen kilin antimikrobiyal aktivitesi

C_b (mol/L)	Sıcaklık (°C)	<i>E. coli</i> (mm)	<i>S. aureus</i> (mm)	<i>A. niger</i> (mm)
0,005	20	10	14	11
	40	13	20	12
	60	20	10	17

Antimikrobiyal aktivite çalışmalarında bakırı diğer antimikrobiyal metallere ayıran en önemli özelliklerinden biri geniş bir spektrumda bakteri ve mantar türlerine karşı etki göstermesidir. Bakırın bu etkisi çevresel koşullara, bakır iyonlarının konsantrasyonuna ve mikroorganizma türüne bağlıdır. Bitki ve hayvan hastalıkları ile ilgili patojenik organizmalara karşı bakırın etkinliği göz önüne alındığında, böcek ilacı ve büyüme hızlandırıcı olarak tarım ve hayvancılık sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır (Hu ve ark., 2010). Mikroorganizmaların kil yüzeyinde bulunan metal iyonlarına adsorplandığı ve metalin hücre zarının yüzeyine bağlandığı, geçirgenlik ve solunum gibi enerji üretim fonksiyonlarına zarar verdiği düşünülmektedir (Miyoshi ve ark., 2010). Bakırın antimikrobiyal özelliklerinden sorumlu önemli bir faktör ise yüksek düzeyde katalitik oksidasyon ve yüksek bir indirgeme potansiyeline sahip olmasından dolayı kolayca elektron verme ya da alma yeteneğidir (Nan ve ark., 2008). Bakırın yükseltgenme basamağı 2+ olduğu zaman, nükleik asitlerle, enzimlerin aktif merkezleriyle ve hücre zarı bileşenleriyle yaptığı güçlü etkileşimden dolayı hücrelere karşı oldukça etkilidir (Lejon ve ark., 2010). Ayrıca, bakırın hücre duvarlarına zarar vererek ve hücre içeriğini değiştirerek, *E. coli* gelişme hızını % 99,99 oranında azaltan bir antimikrobiyal ajan olduğu belirlenmiştir (Nan ve ark., 2008).

Ortamdaki bakır iyonu konsantrasyonunun artması durumunda, çözeltide serbest haldeki katyonların sayısının artışına bağlı olarak *E. coli*'ye karşı sitotoksik etkinin arttığı belirtilmiştir (Bruna ve ark., 2012). Konwar ve ark., (2010) metal partiküllerin kükürt, oksijen ya da azot içeren biyolojik moleküllerdeki elektron veren gruplara kuvvetlice bağlandığını ifade etmiştir. Malackova ve ark., (2011) ağır metal iyonlarının fungus türlerine karşı etkisinin bakterilere karşı gösterilen etkiden farklı olduğunu

belirtmiştir. Düşük konsantrasyonlarda çinko ve bakır gibi bazı metal iyonları fungal gelişim için gerekli olduğu halde gümüş temel elementlerden değildir. Bu durum Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} arasında hücre içine alınma açısından farklılıklara yolaçar. Cu^{2+} ve Zn^{2+} temel metal iyonlarının hücre içine alınması sistemiyle hücre içinde birikir ve yüksek konsantrasyonlarda toksik etki sergiler. Bakır iyonları enzim moleküllerindeki aromatik aminoasitlere bağlanabilir ve aynı zamanda proteinlere oksidatif olarak zarar verebilir. Ayrıca Cu^{2+} ve Zn^{2+} nin tüm fungus gruplarında morfolojik değişmelere yol açtığı ve çoğalmayı etkilediği tespit edilmiştir (Baldrian, 2003).

Zon çapları ile adsorpsiyon süresi, başlangıç bakır konsantrasyonu ve adsorplanan bakır miktarı arasındaki ilişki korelasyon analiziyle incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 incelendiğinde adsorpsiyon süresiyle *E. coli* ve *A. niger*’ e karşı aktivite arasında pozitif ve anlamlı bir korelasyon bulunduğu, bu pozitif korelasyonun başlangıç metal konsantrasyonunda da geçerli olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon süresiyle *S. aureus*’a karşı aktivite arasında ise negatif ve anlamlı korelasyon bulunduğu, bu negatif ilişkinin başlangıç bakır konsantrasyonu içinde geçerli olduğu yine bu çizelgeden görülebilmektedir. Korelasyon analizinden adsorplanan bakır miktarıyla *S. aureus* ve *A. niger*’e karşı aktivite arasında pozitif, *E. coli*’ ye karşı küçük ve negatif bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.13. Antimikrobiyal aktivite ile adsorpsiyon süresi, başlangıç bakır konsantrasyonu ve adsorplanan bakır miktarı arasındaki ilişki

Mikroorganizma	N	Adsorpsiyon Süresi		Başlangıç Bakır Konsantrasyonu		Adsorplanan Bakır Miktarı	
		r	p	r	p	r	p
<i>E. coli</i>	35	0,548*	0,001	0,306	0,074	-0,058	0,742
<i>S.aureus</i>	35	-0,471*	0,004	-0,085	0,628	0,302	0,078
<i>A. niger</i>	35	0,365*	0,031	0,149	0,394	0,284	0,098

*p<0,05

Nan ve ark., (2008) tarafından metallerin antimikrobiale aktivite mekanizmaları için iki farklı açıklama getirilmiştir; birincisi metallerin hücre zarında bir elektrik alan oluşumunu sağlayarak zar geçirgenliğini değiştirerek ikincisi ise metallerin katalitik yolla enzim sistemlerini ve metabolizmayı etkileyerek mikroorganizmaların statik sidale uğraması şeklinde tanımlanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular ışığında *E. coli* ve *A. niger* için ikinci mekanizmanın baskın olduğu *S.aureus* içinse her iki mekanizmanın geçerli olabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Korelasyon analizi sonuçları da bunu desteklemektedir.

4.4. Demirle Modifiye Edilen Kilin Antimikrobiyal Özellikleri

1,0 g kil üzerine farklı konsantrasyonlarda Fe^{3+} (1.10^{-2} , 2.10^{-2} , 3.10^{-2} , 4.10^{-2} , 5.10^{-2} mol/L) içeren çözeltiler ilave edilerek 25 °C’de farklı sürelerde (2, 4, 8 ve 12 saat) gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleriyle modifiye edilen kil örnekleriyle hazırlanan tabletler, *E. coli*, *S. aureus* ve *A. niger* ekimi yapılmış olan besiyerlerine konulmuştur. İnkübasyon süresinin sonunda tabletlerin etrafında oluşan zon çapları kaydedilerek Çizelge 4.14’ te gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 Farklı konsantrasyonlarda demir iyonu ile modifiye edilen kilin antimikrobiyal aktivitesi

C_b (mol/L)	<i>E. coli</i> (mm)	<i>S. aureus</i> (mm)	<i>A. niger</i> (mm)
0,01	-	-	12
0,02	9	-	14
0,03	12	-	14
0,04	12	-	18
0,05	10	-	18

-: aktivite gözlenmemiştir.

Çizelge 4.14 incelendiğinde demirle modifiye edilen kilin bakırla yapılan modifikasyon işlemine göre daha az aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte *S.Aureus* için aktivite gözlenmemesi bu mikroorganizmanın kalın duvarlı ve daha dirençli olmasıyla açıklanabilir.

Zon çapları ile adsorpsiyon süresi, başlangıç demir iyonu konsantrasyonu ve adsorplanan demir miktarı arasındaki ilişki korelasyon analiziyle incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Antimikrobiyal aktivite ile adsorpsiyon süresi, başlangıç demir konsantrasyonu ve adsorplanan demir miktarı arasındaki ilişki

Mikroorganizma	N	Adsorpsiyon Süresi		Başlangıç Demir Konsantrasyonu		Adsorplanan Demir Miktarı	
		r	p	r	p	r	p
<i>E. coli</i>	20	0,458	0,043*	0,099	0,678	-0,027	0,910
<i>S. aureus</i>	20	0,329	0,157	-0,408	0,074	0,320	0,169
<i>A. niger</i>	20	0,664	0,001*	0,151	0,526	0,038	0,874

*p<0,05

Çizelge 4.15 incelendiğinde adsorpsiyon süresiyle *E.coli* ve *A. niger*’e karşı aktivite arasında pozitif ve anlamlı bir korelasyon bulunduğu, adsorpsiyon süresiyle *S. aureus*’a karşı aktivite arasında bulunan pozitif korelasyonun ise istatistiksel olarak anlamlı olmadığı bu çizelgeden görülmektedir. Diğer değişkenlerle antimikrobiyal aktivite arasında ise anlamlı korelasyonlar tespit edilmemiştir.

4.5. Berberin ve Karvakrol ile Yürütülen Deneylelerden Elde Edilen Bulgular

Berberin ile yürütülen adsorpsiyon deneyleri 1,0 g kil üzerine farklı konsantrasyonlarda berberin (105, 210, 315, 420, 525 mg/L) içeren çözeltiler ilave edilerek 25 °C’de 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16’ da sunulmuştur.

Çizelge 4.16 incelendiğinde katyonik bir doğal madde olan berberinin % 90 oranında kil üzerine adsorbe olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte hazırlanan örneklerin, *E. coli*, *S. aureus* ve *A. niger* türlerine karşı aktiviteleri agara difüzyon yöntemiyle incelenmiş olup çalışılan konsantrasyon aralığında antimikrobiyal aktivite gözlenmemiştir.

Çizelge 4.16 Berberin adsorpsiyonundan elde edilen bulgular

C_b (mg/L)	C_d (mg/L)	q (mg/g)	% Adsorpsiyon
105	17,38	8,76	83,44
210	27,22	18,28	87,04
315	43,55	27,145	86,17
420	52,05	36,795	87,61
525	66,05	45,895	87,42

C_b: başlangıç berberin konsantrasyonu, C_d: adsorpsiyon sonrası çözültide kalan berberin konsantrasyonu, q: adsorblanan berberin miktarı

Çizelge 4.17. Farklı şartlarda karvakrol adsorpsiyonuyla hazırlanan örneklerin antimikrobiyal özellikleri

Kil (1 g)	Çözücü Sistemi	Karvakrol (g)	pH	E.coli (mm)	S.aureus (mm)	A.niger (mm)
Doğal	100 mg/L CTAB	0,020	Doğal	10	11	-
	200 mg/L CTAB	0,020	Doğal	12	11	-
	60:40 Etanol/Su	0,020	Doğal	12	10	-
	Etanol	0,038	Doğal	-	16	-
	Su	0,038	10	13	13	-
	Etanol	0,080	Doğal	10	10	-
	Etanol	0,120	Doğal	-	-	-
Organokil	Etanol	0,038	Doğal	11	-	-
	Etanol	0,080	Doğal	11	-	-
	Etanol	0,120	Doğal	11	-	-

- : aktivite gözlenmemiştir

0,1 g karvakrol ile yürütülen antimikrobiyal aktivite testleri sonucu *E. coli* için 25 mm'lik, *S. aureus* için 30 mm ve *A. niger* için 55 mm'lik zon çapları ölçülmüştür. Nötr bir organik molekül olan Karvakrol'un berberinden farklı olarak net yük taşımaması nedeniyle, 1,0 g kil (doğal ve CTAB'la hazırlanan organokil) kullanılarak 100 mL'lik farklı çözücü sistemleriyle farklı karvakrol miktarlarında adsorpsiyon çalışmaları

yürütülmüş bu şartlarda hazırlanan numunelerin kullanıldığı antimikrobiyal testlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17’de sunulmuştur.

Çizelge 4.17 incelendiğinde elde edilen değerlerin saf karvakrole kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu nedenle modifikasyon işlemine ilave bir polimer fazı kullanılarak devam edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite testleri sonucu farklı mikroorganizmalar için elde edilen zon çaplarının polimer-kil matriksinde tutunan karvakrol miktarıyla değişimi Çizelge 4.18’de sunulmuştur.

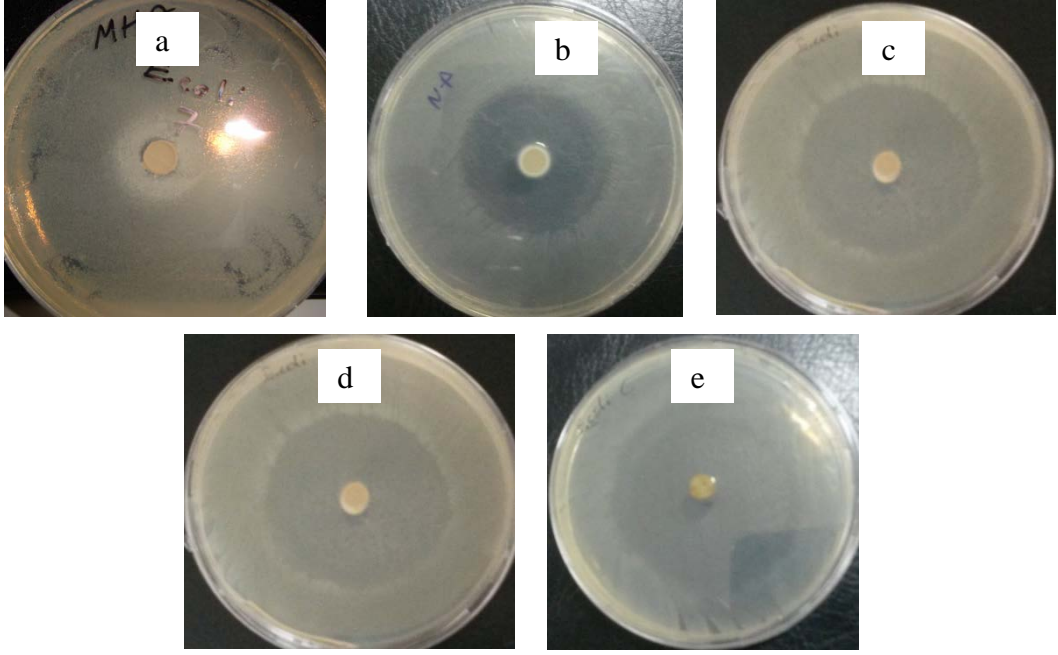
Çizelge 4.18. Polimer-kil matriksinde tutunan karvakrol miktarının antimikrobiyal özelliklere etkisi

Karvakrol Miktarı (g)	<i>E. coli</i> (mm)	<i>S. aureus</i> (mm)	<i>A. niger</i> (mm)
0,00	-	-	-
0,13	36	20	48
0,25	37	19	45
0,54	37	25	60
1,12	37	25	60

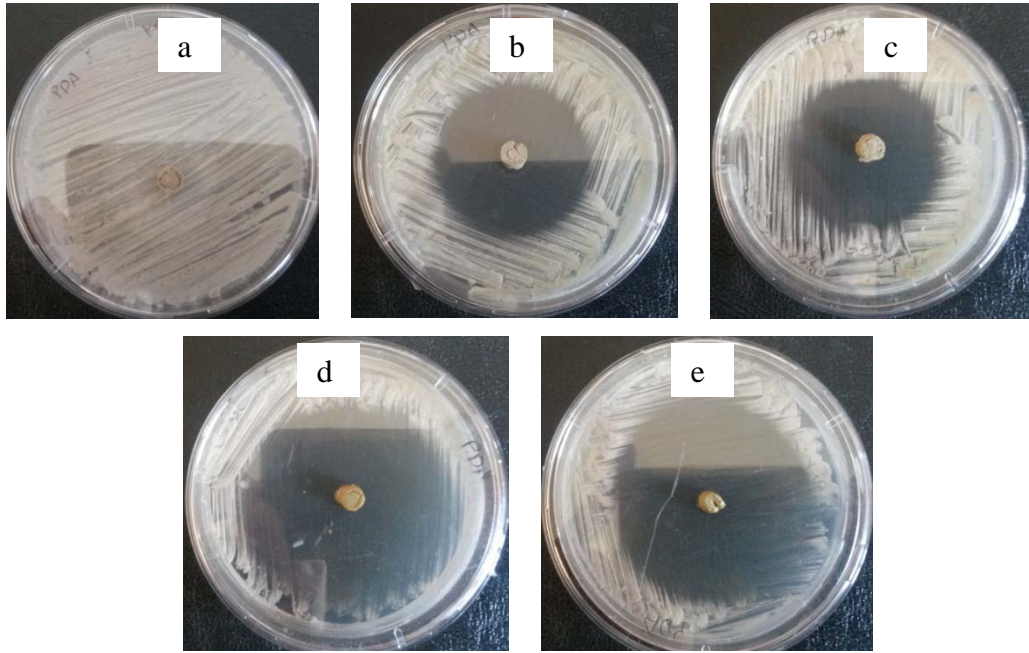
- : aktivite gözlenmemiştir

Çizelge 4.18 incelendiğinde *E. coli* için zon çaplarının 0,13 g’a kadar arttığı ve daha sonra sabit kaldığı, diğer organizmalar içinse 0,6 g’lık karvakrol miktarına kadar zon çaplarının arttığı ve daha sonra hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

Bununla birlikte hazırlanan kompozitlerin *A. niger*’e karşı en yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdikleri, en düşük aktiviteyi ise *S. aureus* türüne karşı sergiledikleri belirlenmiştir. Kompozitlerin *E. coli* ve *A. niger* türleri için kil tabletleri etrafında oluşan zon çaplarının karvakrol miktarıyla değişimini yansıtan deney resimleri sırasıyla Şekil 4.4. ve 4.5.’te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Karvakrol ile hazırlanan kompozitlerin *E. coli*'ye karşı aktivitesinin karvakrol miktarıyla değişimi (a: 0 g; b: 0,13 g; c: 0,25 g; d: 0,54 g ve e: 1,12 g)



Şekil 4.5. Karvakrol ile hazırlanan kompozitlerin *A. niger*'e karşı aktivitesinin karvakrol miktarıyla değişimi (a: 0 g; b: 0,13 g; c: 0,25 g; d: 0,54 g ve e: 1,12 g)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bakır, demir gibi metal iyonları ve karvakrol, berberin gibi doğal maddelerle smektit türü 2:1 tabakalı yapıya sahip kil örneğinin modifikasyonu ve modifiye edilen örneklerin iki bakteri ve bir mantar türüne karşı antimikrobiyal etkisinin incelenmesinin amaçlandığı çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Başlangıç bakır ve demir konsantrasyonu arttıkça kil tarafından adsorplanan metal iyonu miktarının arttığı, adsorpsiyon dengesine erişmek için sırasıyla 48 ve 8 saatlik sürenin yeterli olduğu ve deneysel verilerin yalancı ikinci derece kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir.
- Bakır adsorpsiyonundan elde edilen verilerin Harkins-Jura modeliyle yüksekçe uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Demir adsorpsiyonundan elde edilen verilerin ise diğer izoterm modellerine kıyasla Langmuir modeline yüksek uyum gösterdiği belirlenmiştir.
- Kil tarafından adsorplanan bakır ve demir miktarının, adsorpsiyonun endotermik doğasını yansıtacak şekilde, sıcaklık arttıkça arttığı ve adsorpsiyon prosesinin pozitif entropi değişimiyle kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir.
- Bakırla modifiye edilen kil örneklerinin demire göre daha yüksek antibakteriyel ve antifungal aktivite gösterdiği, antimikrobiyal aktivitenin adsorpsiyon süresiyle istatistiksel olarak anlamlı düzeyde ilişkili olduğu, bakırla modifiye edilen kil örneklerinin standart antibiyotiklerle yarışacak ölçüde antibakteriyel aktivite sergilediği tespit edilmiştir.
- Doğal organik maddelerden berberinin kile çok iyi tutunmasına rağmen bu yolla hazırlanan örneklerin çalışma aralığında antimikrobiyal aktivite göstermediği, karvakrolün kille etkileşimi için polimerik bir arayüzeye daha ihtiyaç olduğu ve bu ilaveyle hazırlanan örneklerin antibiyotiklerin 3 katından daha fazla olacak şekilde yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak, metal iyonları ve doğal organik maddelerle modifikasyon işlemlerinin başarıyla yürütüldüğü ve bu yolla antibakteriyel ve antifungal özellikler taşıyan kil temelli kompozitlerin üretilebildiği ve araştırma hedeflerinin önemli ölçüde başarıldığı söylenebilir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında; kil örneklerinin katalitik aktiviteleri yüksek gümüş dışında diğer metallerle ve timol ve oleuropein gibi doğal organik maddelerle modifikasyonunu içeren çalışmaların yürütülmesi, üretilen örneklerin boya, asma tavan, atık depolama havzası zeminleri gibi uygulamalarının test edilmesi, önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Açıkyıldız, M.,. “Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,.Erzurum, 2011
- Aksakal, F.,. “CTAB’ın Kil/Su Ara Yüzeyine Monomerik ve Miseler Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,. Erzurum, 2008.
- Al-Haidary, A.M., Hussain, A.F., Mahmmud, R.M., 2008. The Study adsorption of iron on selected iraqi clay surfaces. Journal of Kerbala University 6, 156-172.
- Baldrian, P., 2003. Interactions of heavy metals with white-rot fungi. Enzyme and Microbial Technology 32, 78–91.
- Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated carbon adsorption. CRC press, Taylor&Francis, Boca Raton.
- Bandyopadhyay, S., Patra, P.H., Mahanti, A., Mondal, D.K., Dandapat, P., Bandyopadhyay, S., Samanta, I., Lodh, C., Bera, A.K., Bhattacharyya, D., Sarkar, M., Baruah, K.K., 2013. Potential antibacterial activity of berberine against multi drug resistant enterovirulent *E.coli* isolated from yaks (*Poephagus grunniens*) with haemorrhagic diarrhoea. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine 6, 315-319.
- Baran, E., “Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B’ nin Adsorpsiyonunun Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis. 2012.
- Bauer, A.W., Kirby, W.M.M., Sherris, J.C., Turck, M., 1966. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. American Journal of Clinical Pathology 45 493-496.
- Ben, Arfa, A., Combes, S., Preziosi-Belloy, L., Gontard, N., Chalier, P., 2006. Antimicrobial activity of carvacrol related to its chemical structure. Letters in Applied Microbiology 43, 149–154.

- Bergaya, F., Lagaly G., 2006. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G., Handbook of Clay Science, Elsevier, Amsterdam-Netherlands.
- Bhattacharyya, K.G. and Gupta S.S., 2011. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm. Kinetic and Thermodynamics Desalination 272, 66–75.
- Brindley, G.W., 1952. Identification of clay minerals by x-ray diffraction analysis. Clays and Clay Minerals 1, 119-129.
- Bruna, J.E., Penaloza, A., Guarda, A., Rodriguez, F., Galotto, M.J., 2012. Development of MtCu²⁺/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. Applied Clay Science 58, 79–87
- Cheng, L-L., Wang, Y-J., Huang, D-H., Yao, S-D., Ding, G-J., Wang, S-L., Jiao, Z., 2014. Radiolysis and photolysis studies on active transient species of berberine. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 124, 670–676.
- Dağdelen S., "Remazol Brilliant Blue Boyasının Sulu Çözeltiden Uzaklaştırılması İçin Zeytin Posasının (Pirina) Adsorbent Olarak Kullanımının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kilis, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- Demirbaş Ö., "Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Dönmez R., "Doğal Kil Mineralleri Kullanarak Atık Sulardan Kurşun (II) iyonunun Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Elsass F., 2006. Transmission Electron Microscopy, in: Bergaya and F., Theng B.K.G. and Lagaly G., Handbook of Clay Science, Elsevier, Amsterdam-Netherlands.
- Eren E., 2008. Removal of copper ions by modified Ünye clay, Journal of Hazardous Materials 159, 235–244.

- Geto, A., Pita M., De, Lacey A. L., Tessema, M., Admassie, S., 2013. Electrochemical determination of berberine at a multi-walled carbon nanotubes-modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 183, 96–101.
- Gündoğan, R., Acemioğlu, B., Alma, M. H., 2004. Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 303–309.
- Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkyıldız, M. and Yalçın, M., 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 310-314.
- Gürses, A., Yalçın, M., Sözbilir, M., Doğar, Ç., 2003. The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel Processing Technology* 81, 57-66.
- He, H., Yang, D., Yuan, P., Shen, W., Frost, R. L., 2006. A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *Journal of Colloid and Interface Science* 297, 235–243.
- Herrera, P., Burghardt, R.C., Phillips, T.D., 2000. Adsorption of *Salmonella enteritidis* by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays. *Veterinary Microbiology* 74, 259-272
- Ho, Y.S., Chiang, C.C., 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbent. *Adsorption* 7, 139–147.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70, 115–124.
- Ho, Y.S., McKay, G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry* 38, 1047–1061.
- Hou, D-Y., Yan, C-Q., Liu, H-X., Ge, X-Z, Xu, W-J., Tian, P-F., 2010. Berberine as a natural compound inhibits the development of brown rot fungus *Monilinia fructicola*, *Crop Protection* 29, 979-984.

- Hu, C.H., Xu, Z.R., Xia, M.S., 2005. Antibacterial effect of Cu²⁺-exchanged montmorillonite on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism. *Veterinary Microbiology* 109, 193-198
- Hu, Y.H., Dang, W., Liu, C.S., Sun, L., 2010. Analysis of the effect of copper on the virulence of a pathogenic *Edwardsiella tarda* strain. *Letters in Applied Microbiology* 50, 97-103.
- Inouye, S., Uchida, K., Yamaguchi, H., 2001. *In-vitro* and *in-vivo* anti-*Trichophyton* activity of essential oils by vapour contact. *Mycoses* 44, 99-107.
- İpekoğlu B., Kurşun İ., Bilge Y., ve Barut A. Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16-17 Ekim 1997 İzmir.
- Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes and Pigments* 51, 25-40.
- Karaca, S., Gürses, A., Açıkıldız, M., Ejder, Korucu M., 2008. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 376-382.
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkıldız, M., 2004. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 257-263.
- Kelly, E.G., Spottiswood, D.J., 1982, *Introduction to Mineral Processing*, John Wiley & Sons Inc, New York.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No, 35, Erzurum, 1994: s. 148-175.
- Konwar, U., Karak, N., Mandal, M., 2010. Vegetable oil based highly branched polyester/clay silver nanocomposites as antimicrobial surface coating materials *Progress in Organic Coatings* 68, 265-273.
- Kordali, S., Cakir, A., Ozer, H., Cakmakci, R., Kesdek, M. and Mete, E., 2008. Antifungal, phytotoxic and insecticidal properties of essential oil isolated from

- Turkish Origanum acutidens* and its three components, carvacrol, thymol and p-cymene. *Bioresource Technology* 99, 8788–8795.
- Landa, P., Kokoska, L., Pribylova, M., Vanek, T., Marsik, P. 2009. In vitro anti-inflammatory activity of carvacrol: Inhibitory effect on COX-2 catalyzed prostaglandin E2 biosynthesis, *Archives of Pharmacal Research* 32, 75-78.
- Larrazza, I., Peinado, C., Abrusci, C., Catalina, F., Corrales, T., 2011. Hyperbranched polymers as clay surface modifiers for UV-cured nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 224, 46– 54.
- Lejon, D.P.H., Pascault, N., Ranjard, L., 2010. Differential copper impact on density, diversity and resistance of adapted culturable bacterial populations according to soil organic status. *European Journal of Soil Biology*, 46 , 168–174.
- Lopez, P., Sanchez C., Batlle, R., and Nerin, C., 2007. Vapor-Phase Activities of Cinnamon, Thyme, and Oregano Essential Oils and Key Constituents against Foodborne Microorganisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 , 4348–4356.
- Magana, S.M., Quintana, P., Aguilar, D.H., Toledo, J.A., Angeles-Chavez, C., Cortes, M.A., Leon, L., Freile-Pelegrin, Y., Lopez, T., Torres Sanchez R.M., 2008. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281,192-199.
- Malachova, K., Praus, P., Pavlickova, Z., Turicova, M., 2009. Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonite. *Applied Clay Science* 43, 364–368.
- Malachova, K., Praus, P., Rybkova, Z., Kozak, O., 2011. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science* 53 , 642–645.
- Miyoshi, H., Ohno, H., Sakai, K., Okamura, N., Kourai, H., 2010. Characterization and photochemical and antibacterial properties of highly stable silver nanoparticles prepared on montmorillonite clay in n-hexanol. *Journal of Colloid and Interface Science* 345, 433–441.

- Nan, L., Yang, W.C., Liu, Y.Q., Xu, H., Li, Y., Lu, M.Q., Yang, K., 2008. Antibacterial mechanism of copper-bearing antibacterial stainless steel against *E.coli*. Journal of Materials Science and Technology 24, 197–201.
- Oya, A., Funato, Y., Sugiyama, K., 1994. Antimicrobial and antifungal agents derived from clay minerals Part V. Journal of Materials Science 29 , 11-14.
- Rosen, M.J., Kunjappu, J.T., 2012. Surfactants and Interfacial Phenomena John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Rosen, M.J., 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena. Wiley, Interscience Publication, New York.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., 1999. Centre de Thermodynamique et de Microcalorimetrie, CNRS and Universite de Provence Academic Press, 200 p San Diego.
- Sarıcı, Ç., “Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- Sarıkaya, Y.2000. Fizikokimya.3. Baskı, Gazi Kitabevi, 1185 s, Ankara,.
- Sarkar, D., Chattoraj D.K., 1993. Activation Parameters for Kinetics of protein adsorption at silica-water interface. Journal of Colloid and Interface Science 157 , 219–226.
- Sevim, A.M..“Tetrapirel Türevlerinin Kil Minerallerine Adsorpsiyonu”. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- Shaw, D.J.,1992. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Singh, A., Duggal, S., Kaur, N., Singh, J., 2010. Berberine: Alkaloid with wide spectrum of pharmacological activities. Journal of Natural Products 3, 64-75.
- Şimsek, G., 1998. Erzurum ve Elazığ Civarında Benzer Topografik Şartlar Altında Farklı Ana Metaryallerden Oluşmuş Bazı Toprakların Kil Minareleri Üzerine Bir Araştırma, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, Yayın No: 203, Erzurum.

- Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S., 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, 487–495.
- Tunc, S., Chollet, E., Chalier, P., Preziosi-Belloy, L., and Gontard, N., 2007. Combined effect of volatile antimicrobial agents on the growth of *Penicillium notatum*, *International Journal of Food Microbiology* 113, 263-270.
- van Olphen H., 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd edition. Wiley, New York.
- Walker, G., 2000. Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds. *Separation Science and Technology* 35, 1329-1341.
- Wang, X., Yao, X., Zhu, Z., Tang, T., Dai, K., Sadovskaya, I., Flahaut, S., Jabbouri, S., 2009. Effect of berberine on *Staphylococcus epidermidis* biofilm formation. *International Journal of Antimicrobial Agents* 34, 60–66
- Zhang, L., Chang, J-J., Zhang, S-L., Damu, G.L.V., Geng, R-X., Zhou, C-H.. 2013. Synthesis and bioactive evaluation of novel hybrids of metronidazole and berberine as new type of antimicrobial agents and their transportation behavior by human serum albumin. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 21, 4158–4169

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Gaziantep'te doğan Yunus Yıldız, Ortaöğrenimini Gaziantep'te tamamladı. 2004 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü' nden mezun oldu. Özel bir dersanede Fen Bilgisi öğretmeni olarak çalıştığı dönemde Kilis 7 Aralık Üniversitesi'nde yüksek lisans yapmaya başladı. 2012 yılında Gaziantep Çalışma ve İş Kurumu İl Müdürlüğü' ne atandı. Halen aynı kurumda İş ve Meslek Danışmanı olarak çalışmaktadır.