

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DENİZEL KÖKENLİ ATIK MATERYALLERLE
ANTİBİYOTİK TAŞIYICILARININ
GELİŞTİRİLMESİ

Nurşin DONUT

Ekim, 2015
İZMİR

**DENİZEL KÖKENLİ ATIK MATERYALLERLE
ANTİBİYOTİK TAŞIYICILARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Biyoteknoloji Anabilim Dalı**

Nurşin DONUT

**Ekim, 2015
İZMİR**

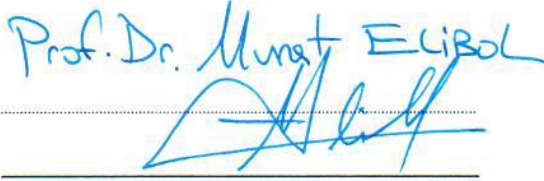
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

NURŞİN DONUT, tarafından PROF.DR.LEVENT ÇAVAŞ yönetiminde hazırlanan “DENİZEL KÖKENLİ ATIK MATERYALLERLE ANTİBİYOTİK TAŞIYICILARININ GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof.Dr.Levent ÇAVAŞ

Yönetici



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof.Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince kişisel gelişimim ve becerilerim adına bana sağladığı bütün katkı ve desteklerinden dolayı danışmanım Prof.Dr.Levent ÇAVAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında benden her türlü yardımı, desteği ve dostluğu esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

114Y046 numaralı proje ile sağlanan burstan dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Ayrıca bu uzun süreçte eğitimim için sağladıkları maddi ve manevi desteklerden dolayı SANAÇ ailesine teşekkür ederim.

Son olarak, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen babam Yılmaz DONUT ve annem Suna DONUT'a teşekkür ederim.

Nurşin DONUT

DEVELOPMENT OF ANTIBIOTIC CARRIERS BY MATERIALS BASED MARINE WASTES

ABSTRACT

Posidonia oceanica is an endemic sea grass in the Mediterranean Sea. It falls off its leaves seasonally. The dead leaves accumulated on the beaches are considered as marine wastes in Turkey and they are collected and burned. The adsorption of tetracycline, one of the model antibiotics, by using adsorbents obtained from dead leaves of *P. oceanica* was studied in this study. The adsorption data were evaluated through both classical (kinetics, isotherm, thermodynamics) and a modern method, artificial neural network (ANN). pH, antibiotic concentration, temperature, shaking rate, adsorbent amount, ionic strength and volume of solution were selected as input parameters in ANN modeling studies. Adsorption amount was defined as output value. According to classical evaluation results, pseudo-second order kinetic and Langmuir isotherm were well in line with kinetic and isotherm of the experimental data, respectively. Thermodynamics parameters such as entropy, enthalpy and Gibbs Free Energy were also studied in the study. In the ANN modeling, the best back propagation algorithm, optimum number of hidden neuron and optimum training:validation:testing ratio were found as Bayesian Regulation, 16 and 70:10:20, respectively. After ANN modeling, the results of sensitivity analysis reveal that the determination coefficients were found over than 0.99.

In conclusion, the accumulated sea grass based marine waste can be used in the development of high performance adsorbents for environmental pollutants. However, it is not to forgotten that *P.oceanica* is an endangered species; therefore, only dead leaves accumulated in recreational area should be collected and evaluated.

Keywords: Adsorption, Artificial neural network biosorption, *Posidonia oceanica* (L.), Tetracycline hydrochloride

DENİZEL KÖKENLİ ATIK MATERYALLERLE ANTİBİYOTİK TAŞIYICILARININ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Posidonia oceanica Akdeniz’de endemik bir deniz çayıdır. Yapraklarını sezon olarak döker. Kıyılarda birikim yapan bu ölü yapraklar Türkiye’de denizel atık olarak değerlendirilmekte ve toplanıp yakılmaktadır. Bu çalışmada, *P. oceanica* ölü yapraklarından elde edilen adsorbent kullanılarak model bir antibiyotik olan tetrasiklin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon verileri hem klasik (kinetik, izoterm, termodinamik), hem de modern bir yöntem olan yapay sinir ağları (YSA) yöntemiyle değerlendirilmiştir. YSA kullanılarak yapılan modelleme çalışmalarında girdi parametreleri olarak pH, antibiyotik konsantrasyonu, sıcaklık, çalkalama hızı, adsorbent miktarı, iyonik şiddet ve çözelti hacmi seçilmiştir. Adsorpsiyon miktarı ise çıktı olarak tanımlanmıştır. Klasik değerlendirme sonuçlarına göre adsorpsiyon kinetik verilerinin ve izoterminin sırasıyla yalancı ikinci mertebeye ve Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir. Tez kapsamında ayrıca entropi, entalpi ve Gibbs Serbest Enerjisi gibi termodinamik parametreler de çalışılmıştır. YSA modellemesinde en iyi geri yayılım algoritmasının Bayesian Regulation, optimum gizli nöron sayısının 16, optimum öğrenme:doğrulama:test oranının 70:10:20 olduğu saptanmıştır. YSA modeli oluşturulduktan sonra yapılan hassaslık testlerinde modelin belirleme katsayısının 0,99 üzerinde olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, birikim yapan deniz çayı tabanlı denizel atıklar çevresel kirleticiler için yüksek performanslı adsorbent gelişiminde kullanılabilir. Ancak unutulmamalıdır ki, *P. oceanica* nesli tehlike altında bir türdür, bu sebeple sadece rekreasyonel alanlarda birikim yapan ölü yapraklar toplanmalı ve değerlendirilmelidir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, biyosoprsiyon, *Posidonia oceanica* (L.), Tetrasiklin hidroklorür, yapay sinir ağları

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR- GİRİŞ.....	1
1.1 Deniz Bitkileri	1
1.1.1 <i>Zostera marina</i> Linnaeus 1753.....	3
1.1.2 <i>Zostera noltei</i> Hornermann 1832	4
1.1.3 <i>Cymodocea nodosa</i> (Ucria) Ascherson 1870	4
1.1.4 <i>Posidonia oceanica</i> (Linnaeus) Delile 1813	4
1.1.5 <i>P. oceanica</i> 'nın Biyoteknolojik Önemi	6
1.2 Antibiyotikler	11
1.2.1 Antibiyotiklerin Sınıflandırılması.....	12
1.3 Yapay Sinir Ağları.....	15
1.4 Adsorpsiyon Mekanizmaları	17
1.4.1 Adsorpsiyon Kinetiği.....	18
1.4.2 Adsorpsiyon İzotermi	19
1.4.2.1 Langmuir İzotermi	19
1.4.2.2 Freundlich İzotermi.....	20
1.4.2.3 Dubinin-Radushkevich İzotermi.....	21
1.4.2.4 Temkin İzotermi.....	21
1.4.3 Adsorpsiyon Termodinamiği	22
1.5 Tezin Amacı	26

BÖLÜM İKİ- MATERYAL VE METOT	28
2.1 Materyaller	28
2.1.1 Kimyasallar.....	28
2.1.2 Ekipmanlar.....	28
2.2 Metot	28
2.2.1 Adsorbent ve Adsorbatın Hazırlanması.....	30
2.2.2 <i>P. oceanica</i> Ölü Yaprakları ile Adsorpsiyon Çalışmaları	32
2.2.3 Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu.....	33
2.2.4 Adsorpsiyon Prosesinin YSA ile modellenmesi.....	34
2.2.5 Adsorpsiyon Prosesinin Kinetiği	36
2.2.6 Adsorpsiyon Prosesinin İzotermiği	37
2.2.7 Adsorpsiyon Prosesinin Termodinamiği	38
2.2.8 <i>P. oceanica</i> 'nın FT-IR Spektrumu	39
BÖLÜM ÜÇ-BULGULAR.....	40
3.1. Adsorbent ve Adsorbatın Hazırlanması	40
3.2 <i>P. oceanica</i> Ölü Yaprakları ile Adsorpsiyon Çalışmaları	41
3.3 Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu	43
3.4 Adsorpsiyon Prosesinin YSA ile Modellenmesi	48
3.5 Adsorpsiyon Prosesinin Kinetiği.....	63
3.6 Adsorpsiyon Prosesinin İzotermiği	71
3.7 Adsorpsiyon Prosesinin Termodinamiği	75
3.8 <i>P. oceanica</i> 'nın FT-IR Spektrumu	77
BÖLÜM DÖRT- TARTIŞMA	78
BÖLÜM BEŞ-SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 İzmir kıyılarında biriken <i>P. oceanica</i> ölü yapraklarının belediye tarafından temizlenme çalışmaları	7
Şekil 1.2 Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları (Madigan ve John, 1970)	14
Şekil 1.3 Biyolojik sinir hücresi (a) ile yapay sinir hücresi (b) arasındaki ilişki	16
Şekil 2.1 Adsorpsiyon metodunun akım şeması	29
Şekil 2.2 Ham <i>P. oceanica</i> adsorbentinden salınan materyaller	31
Şekil 2.3 <i>P. oceanica</i> adsorbenti üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon çalışmaları	33
Şekil 2.4 Çalışılan yapay sinir ağlarının mimarisi	34
Şekil 3.1 Tetrasiklin hidroklorür standart çözeltisinin spektrum taraması	40
Şekil 3.2 Ham (1) ve etanolik ekstraksiyon sonrası (2) <i>P. oceanica</i> adsorbentinin spektrum taraması	41
Şekil 3.3 Tetrasiklin hidroklorür standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 3.4 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)	42
Şekil 3.5 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)	42
Şekil 3.6 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)	43
Şekil 3.7 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)	43
Şekil 3.8 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (pH: 3, 5, 7, 9 ve 11; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L;	

sıcaklık: 303 K; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)	44
Şekil 3.9 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna tetrasiklin hidroklorürün etkisi (Tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonları: 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L; pH: 5; sıcaklık: 303 K; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)	45
Şekil 3.10 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Sıcaklıklar: 293, 303, 313, 323 ve 338 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)	45
Şekil 3.11 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna çalkalayıcı hızının etkisi (Çalkalayıcı hızları: 60, 90, 120, 150 ve 180 rpm; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; adsorbent miktarı: 0,5 g; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)	46
Şekil 3.12 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (Adsorbent miktarları: 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 ve 1 g; çalkalayıcı hızı: 120 rpm; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)	47
Şekil 3.13 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi (NaCl miktarları: 0,01, 0,02, 0,01, 0,04 ve 0,05 M; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; çalkalayıcı hızı: 150 rpm; adsorbent miktarı: 0,1 g; çözelti hacmi: 30 mL	47
Şekil 3.14 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna çözelti hacminin etkisi (TC-HCl çözücü miktarları: 25, 30, 35, 40 ve 50 mL; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; çalkalayıcı hızı: 150 rpm; adsorbent miktarı: 0,1 g; iyonik güç: 0,01 M)	48
Şekil 3.15 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve Random Weight/Bias Rule geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20)	56

Şekil 3.16 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve Levenberg–Marquardt geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20).....	56
Şekil 3.17 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve BFGS quasi-Newton geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20).....	57
Şekil 3.18 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve Bayesian Regulation geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20).....	57
Şekil 3.19 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik direnç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)	63
Şekil 3.20 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)	64
Şekil 3.21 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL).....	64
Şekil 3.22 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)	65
Şekil 3.23 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)	65

Şekil 3.24 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)	66
Şekil 3.25 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)	66
Şekil 3.26 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)	67
Şekil 3.27 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)	67
Şekil 3.28 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)	68
Şekil 3.29 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)	68
Şekil 3.30 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)	69
Şekil 3.31 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç; 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL)	71

Şekil 3.32 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL).....	72
Şekil 3.33 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Dubinin-Raduskevich izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL).....	72
Şekil 3.34 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL).....	73
Şekil 3.35 <i>P. oceanica</i> üzerine farklı tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonlarının (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyon termodinamiği (Adsorbent miktarı: 0,1 g, çalkalama hızı: 150 rpm, pH: 5, iyonik güç: 0,01 M, çözelti hacmi: 40 mL)	75
Şekil 3.36 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin FT-IR spektrumu	77
Şekil 3.37 Tetrasiklin hidroklorürün kimyasal yapısı ve ayrılma bölgeleri.....	80
Şekil 3.38. Tetrasiklinin zwitterionik formu	80

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyon prosesinin optimizasyon koşulları	33
Tablo 3.1 Yapay sinir ağları modelleme çalışmalarında gizli nöron sayısının optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt, öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri: 70-15-15).....	50
Tablo 3.2 Yapay sinir ağları modelleme çalışmalarında öğrenme-doğrulama-test yüzdelerinin optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt).....	52
Tablo 3.3. Farklı geri besleme algoritmalarının sonuçlarının karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16, öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20).....	55
Tablo 3.4 150 mg/L tetrasiklin hidroklorür standardının <i>P. oceanica</i> üzerine adsorpsiyonunun optimizasyon şartları ile adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişki (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL)).....	58
Tablo 3.5 YSA modelinin hassaslık analiz sonuçları (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL))	59
Tablo 3.6 Tetrasiklin hidroklorürün <i>P. oceanica</i> üzerine adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertebe kinetik parametreleri.....	70
Tablo 3.7 Tetrasiklin hidroklorürün <i>P. oceanica</i> üzerine adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci mertebe kinetik parametreleri.....	70
Tablo 3.8 Tetrasiklin hidroklorürün <i>P. oceanica</i> üzerine adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon kinetik parametreleri.....	70
Tablo 3.9 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm parametreleri	74

Tablo 3.10 <i>P. oceanica</i> üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik termodinamik parametreler	76
Tablo 3.11 <i>P. oceanica</i> adsorbentinin fonksiyonel grupları	77
Tablo 3.12 Literatürdeki tetrasiklin antibiyotiği ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları ...	88

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Deniz Bitkileri

Deniz çayırları tek çenekli (monokotiledon) bitkiler sınıfında Alismatales takımında bulunan ve dünyada yaklaşık olarak 60 türünün bulunduğu bilinen çiçekli deniz bitkileridir (Algaebase, b.t.; Fonseca, Kenworthy ve Thayer, 1998; Janssen ve Bremer, 2004; Les, Cleland ve Waycott, 1997). Deniz çayırları diğer bitkilerden farklı olarak tamamen su altında büyür. Deniz çayırları deniz suyunun sığ, subtidal ya da intertidal bölümlerinde yaşar. Deniz ekosistemlerinde kapalı tohumlu bitkiler grubuna ait olan deniz çayırı türleri normal bitkiler gibi fotosentez yaparak besin ihtiyaçlarını karşılamaktadır. Deniz çayırları güçlü kökleriyle genellikle yumuşak sedimentlere bağlanarak yaşamlarını sürdürürler (Fonseca, Kenworthy ve Thayer, 1998). Deniz çayırları bağlandıkları sedimentler üzerinde çeşitli şekillerde büyüme ve dağılım gösterirler. Deniz çayırları farklı dağılım şekilleri ile kıyılarda çok geniş bir alana yayılarak denizel ekosistem açısından büyük bir öneme sahip olan deniz çayırı yataklarını oluştururlar. Kıyılarda oluşan bu deniz çayırı yatakları sayesinde deniz çayırları çok uzun süre hayatta kalabilmektedir (Fonseca, Kenworthy ve Thayer, 1998). Deniz çayırları deniz suyu altında uzun yıllar boyunca hayatta kalabilmek için bazı adaptasyonlar geliştirmişlerdir. Örneğin, karada yaşayan çiçekli bitkiler gibi tozlaşarak üremeyi sağlarlar. Deniz suyu içerisinde çok yüksek tuzluluk derecelerine dayanabilmek için geliştirdikleri özel sistemleri vardır. Ayrıca gelgit ve dalga etkilerine rağmen su altında büyümelerini sağlayan bir bağlanma sistemi ile sedimentlere sıkı bir şekilde bağlanmaktadır. Bunlara ek olarak, deniz suyu altında gaz konsantrasyonu azaldığında düşen difüzyon hızına rağmen su içerisinde büyüemeye devam edebilirler (Den Hartog, 1970; Green ve Short, 2003). Çevresel etkilerle gelişen bu adaptasyonlar deniz çayırları arasında birçok morfolojik özelliğin oluşmasına neden olmuştur.

Deniz çayırları sedimentler üzerinde birbirine çok yakın bölgelerde sık bir biçimde büyürler. Deniz çayırları az sayıda türe sahip olmasına rağmen, fiziksel

yapısı ve ekosistemdeki yüksek verimliliğinden dolayı önemli bir biyokütleye sahiptir. Deniz çayırları yaşadıkları sucul ekosistemde başka canlı türlerinin biyoçeşitliliğini de sağlamaktadır. Binden daha fazla deniz bitkisi ve hayvan türünün deniz çayırı habitatlarını kullandığı bilinmektedir (Kenworthy, Wyllie-Echeverria, Coles, Pergent ve Pergent-Martini, 2006). Denizatları, karides, tarak balığı gibi birçok balık ve omurgasız türün üreme gibi kendi hayat döngüleri için deniz çayırları bir yaşam alanı sağlamaktadır. Deniz çayırları aynı zamanda mercan kayalıkları, mangrovlar, tuzlu bataklıklar, çift kabuklu resifler ve diğer deniz habitatları ile ekolojik olarak bağlantılı halde bulunurlar. Bazı deniz canlıları ise (Örneğin; dugonglar, denizinekleri, deniz kaplumbağaları ve su kuşları) temel besin kaynağı olarak deniz çayırlarını kullanmaktadır. Bunlara ek olarak, rüzgar, kasırga ve gelgit olayları sonucu çok yüksek enerjide dalgalar meydana gelmektedir. Kıyılarda çok geniş bir alana yayılan deniz çayırı yatakları sedimentlere güçlü kökleri sayesinde sıkıca bağlı olduğu için oluşan bu dalga enerjisi dağıtır ve kıyı erozyonunu filtreleme işlevini yerine getirmektedir (Green ve Short, 2003). Ancak doğal ve insan kaynaklı bazı faaliyetler sonucu deniz bitki türlerinin yaşamları büyük bir tehdit altına girmiştir (Delgado, Ruiz, Pérez, Romero, ve Ballesteros, 1999; Ceccherelli, Campo, ve Milazzo, 2007). Dünya genelinde özellikle artan insan nüfusu ve buna bağlı olarak artan insan faaliyetlerinin kıyılarda oluşturduğu tahribatlar sonucu deniz çayırları hızlı bir şekilde azalmaya başlamıştır (Waycott ve diğer., 2009). İnsan kaynaklı küresel iklim değişikliğinde ortaya çıkan deniz seviyesi artışı ve şiddetli fırtınalar da deniz çayırı dağılımını etkilemektedir (Costanza ve diğer., 1997). Deniz bitkileri fotosentez ihtiyacından dolayı büyük ölçüde ışığa gereksinim duyar. Artan besin ve sediment miktarıyla suyun niteliği düşmekte ve deniz çayırları savunmasız hale gelmektedir. Antartika hariç dünyadaki bütün kıyı bölgelerinde geniş deniz çayırı yatakları bulunmaktadır. Ancak yapılan bazı araştırmalar sonucu birçok kıyı bölgesinde deniz çayırlarının çekildiği veya yok edildiği ortaya çıkmıştır (Green ve Short, 2003). Sucul ekosisteme önemli ekolojik katkılar sağlayan bu türlerin korunması ve mevsimsel olarak izlenmesi gerekmektedir.

Deniz çayırları Zosteraceae, Cymodoceaceae, Posidoniaceae Hydrocharitaceae adlı familya gruplarından oluşmaktadır (Algaebase, b.t.). Ancak yapılan bazı

alışmalar sonucunda sucul ekosistemde yaşıyan *Ruppia* habitatlarında ortaya çıkması üzerine *Ruppiacea* familyası deniz çayırları familyasına eklenmiştir (Den Hartog ve Kuo, 2006). Bu türlerin gerçek sayısı, deniz ortamına yatkınlıkları, fiziksel taksonomileri ve genetik ayrımları hen tartışılmakta olan konulardan biridir

Türk kıyılarında deniz çayırları türlerinden *Posidonia oceanica* Linnaeus, *Zostera noltei* Hornermann, *Zostera marina* Linnaeus ve *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson'un dağılım gösterdiği belirtilmiştir (Taşkın, ztrk, Kurt ve ztrk, 2008). Varela-Alvarez ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Kızıl denizde dağılım gösteren bir deniz çayırları türü olan *Halophila stipulacea*'nın İzmir kıyılarında bulunduğı belirtilmiştir. Akdeniz kıyısının doğı kısmında, *Posidonia oceanica* Linnaeus çayırlarının infralittoral zonun alt seviyelerinde hakim olduğı ancak aynı bölge de *C. nodosa* ve *Z. noltei*'nin bulunduğı belirtilmiştir (Pergent, 1985; Green ve Short, 2003). Ege kıyılarında ise özellikle İzmir Körfezinde 20-50 metre çapında bir alanda *C. nodosa* ve 150 metre çapından daha fazla bir alanda ise *P. oceanica*'dan oluşan ayır yataklarının yer aldığı belirtilmiştir (United Nations Environment Programme [UNEP], 1998; Green ve Short, 2003).

1.1.1 *Zostera marina* Linnaeus 1753

Zostera marina Linnaeus Zosteraceae familyasına aittir (Algaebase, b.t.). 2-5 mm genişliğinde köklere sahiptir. Yaprakları 1,5-12 mm genişliğinde damarlı ve 2 metreye uzanan boya sahiptir. *Z. marina* bulunduğı alanda intertidal ve subtidal zonda, yumuşak çamurlu ve kumlu alanların karışık olduğı substratlarda büyüyerek geniş bir alana yayılır. Bu türün tuzluluk toleransı özellikle genotipine ve yaşadığı alana bağılı olarak değışmektedir. *Z. marina* türünün büyüme derinliğini suyun berraklığı, sudaki askıda kalan materyaller, akıntı aralığı, dalga etkinliği, kasırğa varlığı ve iklim etkilemektedir. *Z. marina* temiz sularda 30 metre derinliğe kadar bulanık sularda ise 1,2-2 metreye kadar büyüme göstermektedir. *Z. marina* 22 C'nin üstünde iek ya da tohum üretebilir. *Z. marina* yataklarının en geniş dağılımının Pasifik ve Atlantik okyanusunun kuzeyinde yer aldığı belirtilmiştir (Phillips ve Meñez, 1988).

1.1.2 *Zostera noltei* Hornemann 1832

Zostera noltei Hornemann 0,5-2 mm genişliğinde gövdeye sahiptir. *Z. noltei*'nin yaprakları 6-22 cm uzunluğunda, 0,5-1,5 mm genişliğinde, genellikle asimetrik, kenarları ve tepesi çentikli bir yapıya sahiptir. *Z. noltei* intertidal zonda yaygın olarak büyüme gösterir. *Z. noltei* yüksek tuzluluk derecelerinde yaşayabilen türlerdendir. Tuzluluğun azalmasıyla daha derinlerde büyüyebilir ve su altında sürekli olarak yaşayabilirler. Bu türler özellikle Atlantik sahilleri ve Norveç güney kıyılarından Britanya adalarında kadar olan bölgelerde yetişmesine rağmen Akdeniz, Karadeniz, Hazar ve Aral Denizinde de ortaya çıktığı belirtilmiştir (Phillips ve diğer., 1988).

1.1.3 *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson 1870

Cymodocea nodosa (Ucria) Ascherson Cymodoceaceae familyasının en öncül türlerinden biridir (Algaebase, b.t.). 1-6 cm uzunluğunda köklere sahiptir. Yaprakları 10-30 cm uzunluğunda, 2-4 mm genişliğinde ve 7-9 damardan oluşur. *C. nodosa*'nın vejetatif olmayan sedimentlerde koloni oluşturabildiği ve son yıllarda özellikle *Posidonia oceanica* türlerinin yayılım gösterdiği bölgelerde bulunduğu belirtilmiştir. *C. nodosa* türleri genel olarak kumlu ve çamurlu substratlar üzerinde büyüme ve gelişme göstermektedir. *C. nodosa* türlerinin Dünya kıyıları üzerinde özellikle İspanya'nın güney kıyılarında, Afrika'nın Atlantik kıyılarında ve Akdeniz kıyılarında dağılım gösterdiği belirtilmiştir (Phillips ve diğer., 1988).

1.1.4 *Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile 1813

Posidonia oceanica (Linnaeus) Delile Posidoniaceae familyasında bulunan ve Akdeniz kıyılarında yayılım gösteren endemik bir deniz çayırı türüdür. Bu çayır türü Akdeniz eriştəsi ve Neptün bitkisi da olarak bilinmektedir. *P. oceanica*'nın morfolojik yapısı incelendiğinde köklerinin 15 cm uzunluğunda ve dallarının 4 mm kalınlığında olduğu belirtilmiştir. *P. oceanica*'nın yapraklarının ise 40-50 cm uzunluğunda, 5-9 mm genişliğinde ve yaklaşık 13-17 damar bulunduran çentikli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak, *P. oceanica* 2,5-4,5 cm

uzunluğunda hermafrodit çiçekleri sayesinde yaklaşık 10 mm genişliğindeki oval şekilli meyveleri oluşturabilmektedir. *P. oceanica* çayırları açık deniz kıyılarında ve koy başlangıç bölgelerinde 40 metreden daha az derinliklerde büyürler. Bu deniz çayırı türü tuzluluk ve sıcaklık değişimlerine karşı dirençli değildir ve oksijenin az olduğu sucul bölgede yaşayamaz. *P. oceanica* 20-22 °C su sıcaklığında yüksek canlılık gösterirken 10 °C'nin altına düştüğünde yok olmaktadır. (Phillips ve diğer., 1988).

P. oceanica sahip olduğu morfolojik özelliklerinden dolayı çok uzun yıllar hayatta kalabilen deniz çayırı türlerinin öncüllerindendir. Bilindiği gibi açık denizlerde sürekli ortaya çıkan güçlü kasırga, fırtına, rüzgâr veya gelgitler nedeniyle sahillerde özellikle yumuşak yapılı sedimentlerde aşınma (kıyı erozyonu) meydana gelmektedir. *P. oceanica* türleri ise kıyılarda meydana gelen bu kıyı erozyonunu kökleriyle kıyılardaki yumuşak kumlu sedimentlere bağlanarak engellemektedir. *P. oceanica* denizel ekosistemdeki hayat döngüsünü tamamlarken karasal bitkiler gibi mevsimsel olarak yapraklarını döker. Dökülen atık ölü yapraklar kıyılarda birikir ve bazı kuşlar yumurtalarını kıyılarda ölü yaprakları kullandıkları yuvalara bırakırlar. Deniz suyu içerisinde ise bazı balık ve omurgalı canlılar yuva olarak *P. oceanica* yataklarını kullanarak kendilerine bir yaşam alanı sağlarlar (Red List, 2015). Bu nedenle, Akdeniz ekosisteminde endemik bir tür olması ve biyoçeşitliliği sağlaması açısından *P. oceanica* türü oldukça büyük bir öneme sahiptir (Montefalcone, 2009). Yapılan çalışmalara bakıldığında zaman istilacı bir tür olan *Caulerpa cylindracea* makro alginin çevresinde bol miktarda *P. oceanica* çayırının bulunduğu ve bu iki türün birbirini ile etkileşim halinde olduğu belirlenmiştir (Cavas ve Yurdakoc, 2005; Deudero, Box, Alós, Arroyo, ve Marbà, 2011).

P. oceanica çayırları diğer bitkiler gibi fotosentez yolu ile oksijen üretirler. Bu sebeple Akdeniz ülkelerinde “Akdeniz’in akciğerleri” olarak bilinirler. *P. oceanica* ile ilgili yapılan araştırmalar sonucu bu çayır türlerinin eser element döngüsüne katkıda bulunduğu ve su kalitesi etkileyen bir biyoindikatör olduğu belirlenmiştir (Sanz Lázaro ve diğer., 2012; Pergent-Martini ve Pergent, 2000; Bhattacharya, Sarkar ve Das, 2003; Montefalcone, 2009).

1.1.4.1 *P. oceanica* 'nın Biyoteknolojik Önemi

Akdenizde endemik bir tür olarak bulunan *P. oceanica* türü diğer bitkiler gibi mevsimsel olarak yapraklarını dökmektedir. *P. oceanica* 'nın dökülen ölü yaprakları dalga ve rüzgâr etkisiyle kıyılarda birikerek bütün kıyı bölgelerini tamamen kaplamaktadır. Bilindiği üzere, ülkemiz kıyıları hem denizel ekosistem hem de turistik aktiviteler açısından büyük bir öneme sahiptir. Özellikle turistik aktivitelere sahip olan kıyı bölgelerinde bu ölü yaprakların birikimiyle görüntü kirliliği, kötü koku gibi estetik ve hijyenik problemler meydana gelmektedir (Cengiz ve Cavas, 2010). Bunun yanında bazı kuşlar ve omurgalılar bu atık yaprakların birikimlerini yuva olarak kullanmaktadır (Bellan-Santini ve diğer., 2002). Bu nedenle *P. oceanica* 'nın ölü yapraklarının hem kıyılar hem de sucul ekosistem açısından büyük bir önemi vardır. Ancak bu ölü yaprakların kumsallarda oluşturduğu olumsuz etkilerden dolayı bu ölü yapraklar belediyeler tarafında turistik bölgelerde toplanmakta ve yakılmaktadır (Şekil 1.1). Son yıllarda birçok araştırmacının yenilenebilir/sürdürülebilir materyallere gereksinimi artmasıyla birlikte bu deniz çayırılarının gerek canlı gerekse atık ölü yaprakları toplanarak alternatif endüstriyel ve biyoteknolojik bir materyal olarak kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 1.1 İzmir kıyılarında biriken *P. oceanica* ölü yapraklarının belediye tarafından temizlenme çalışmaları

Literatürde *P. oceanica* tarımsal, endüstriyel ve biyoteknolojik faaliyetlerde faydalanmak için birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tarımsal faaliyetlerde *P. oceanica* biyokütlesinin yüksek karbon, nitrojen ve fosforlu bileşenlerinden dolayı gübre üretiminde kullanılabileceği belirmiştir (Castaldi ve Melis, 2002). Buna ek olarak, *P. oceanica* içeren bir gübrenin *Lycopersicon esculentum* bitkisinin boyunu, meyve genişliğini, hacmini ve çapını arttırdığı görülmüştür (Castaldi ve Melis, 2004). Yapılan başka bir çalışmada ise cherry domates büyümesinde substrat olarak içerisinde *P. oceanica* bulunan besiyeri kullanılması sonucu domatesler daha geniş çaplı ve daha yüksek oranda C vitaminli olarak elde edilmiştir (Serio, Gara, Caretto, Leo ve Santamaria, 2004). Bunlara ek olarak, *P. oceanica* yapısında seskiterpenoidler ve fenolik bileşenler gibi önemli birçok biyoaktif bileşen bulundurmaktadır (Castellano, Tena ve Torrens, 2012). Yapılan birçok araştırmada biyoaktif bileşenlerin endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için geliştirilen ekstraksiyon prosesleri ile bu bileşenler izole edilmiştir. Yapılan bir çalışmada *P. oceanica*'nın kloroform-metanol-su ile elde edilen ekstraktının gram pozitif, gram

negatif ve bazı maya hücreleri üzerinde antibakteriyel ve antifungal etkilerinin olduğunu belirtilmiştir (Bernard ve Pesando, 1989). Bir başka çalışmada *P. oceanica*'nın metanol-toluen ile elde edilen ekstraktının *Candida albicans* ve *Aspergillus niger* türleri üzerinde antifungal etkisinin olduğu belirlenmiştir (Ballesteros, Martin ve Uriz, 1992). *P. oceanica*'dan elde edilen bir etanolik ekstraktan ise gentisik asit, kumarik asit, kafeik asit, şikorik asit, ferulik asit, sinnamik asit ve vanilin bileşenleri tayin etmiş ve bu bileşenlerin antitümör, antioksidan, antibakteriyel, anti-HIV ve immunostimulan aktiviteler gösterebileceği belirtilmiştir (Haznedaroglu ve Zeybek, 2007). *P. oceanica*'nın etanolik ekstraktının antidiabetik, antioksidan ve vazoprotektif, antikolinesteraz, etkileri de incelenmiştir (Gökçe ve Haznedaroglu, 2008; Kartal ve diğer., 2009). *P. oceanica*'nın etil asetat ve bütanolik ekstraktlarının antibakteriyel aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Hammami ve diğer., 2012). Ayrıca *P. oceanica*'nın hem etanolik hem de asetonik ekstraktı kullanılarak basit fenol türevleri, fenilmetan, feniletan, fenilpropan türevleri, kalkonlar, flavonollar, 5a-kolestan ve kolestan-5-en türevleri elde edilmiştir (Heglmeier ve Zidorn, 2010). Aynı şekilde, *P. oceanica*'dan etil asetat ile ekstraksiyon sonucu yüksek miktarda fenolik bileşik elde edilmiş ve bu bileşenlerin gıdalarda lipid peroksidasyonunu önleyici doğal maddeler olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Kesraoui, Marzouki, Maugard ve Limam, 2011). Yapılan bir diğer çalışmada *P. oceanica*'nın lokal yapısı, fiziksel özellikleri ve etanolik ekstraksiyon sonucu elde edilen fenolik bileşen miktarı üzerinde kentsel akıntıların etkileri incelenmiştir (Boumaza, Boudefoua, Boumaza ve Semroud, 2014). *P. oceanica* yapraklarının etanol ile süper kritik sıvı ekstraksiyonu sonucu yapılan bir çalışmada fenolik bileşikler elde edilmiş ve ekstraksiyon optimizasyonu matematiksel olarak modellenmiştir (Pilavtepe ve Çeliktas, 2013).

Genel olarak atıklar evsel, klinik ve endüstriyel atıklar olarak sınıflandırılabilir (Couto, Silva, Monteiro ve Rouboa, 2013). Endüstriyel atıkların yönetimi endüstriyel tehlikeli maddelerin toplanmasını, ulaşımını, arıtımını, geri dönüşümünü ve bertarafını içermektedir. Endüstriyel tehlikeli maddeler ise sanayide üretim ve imalat işlemleri sonucunda ortaya çıkan ve çevreye yayılması durumunda risk teşkil eden, yanıcı, zehirli ve aşındırıcı olan tehlikeli maddelerdir. Tehlikeli madde oluşturan

Üretim proseslerinin rnekleri Őunlardır; ahŐap koruyucular, inorganik pigment üretimi, organik/inorganik kimyasal imalatı, böcek ilaçları imalatı, patlayıcı imalatı, petrol arıtma, demir ve  elik üretimi, alüminyum üretimi, kurşun işleme, veteriner ilaçlarının üretimi, mürekkep formülasyonları, kok kömürü oluŐurma, elektrolizle ve diğer yöntemlerle metal kaplama işlemleri, dioksin yataklama ve klorlanmış alifatik hidrokarbonların retimi (Samanlioğlu, 2013). Günümüzde en büyük problemlerden biri herhangi bir arıtma işlemi uygulanmamıŐ endüstriyel atıkların çevreye yayılmasıdır. Çevreye yayılan bu endüstriyel atıkların doğal yollarla bozunmaya karşı dirençlerinin yüksek olması organizmalar üzerinde zararlı etkilere sebep olmaktadır. Örneğin endüstriyel arıtımı saĐlanamamıŐ olan atık boyalar nehir ve gl gibi sucul ekosistemlerin yüzeyinde tabaka oluŐurmaktadır. Oluşan bu tabaka sonucu fotosentetik organizmalar güneŐ iŐıĐına ulaŐmaz ve böylece organizmalarda fotosentez inhibisyonu gerçekleşir (Raghuvanshi, Singh, Kaushik ve Raghav, 2004; Cengiz ve Cavas, 2008). Bunun yanında bozunma direnci yüksek olan bazı atık kimyasallar besin zinciri yoluyla insan gıdalarına ulaŐmakta ve birçok zararlı etkilere sebep olmaktadır. Endüstriyel atıkların çevreye yayılmadan önce ön arıtım işlemi için adsorpsiyon, flokülasyon, elektro-flotasyon, presipitasyon, elektro-kinetik koagülasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, elektrokimyasal yıkım, ıŐınımlama, ozonlama ve katoks arıtımı gibi birçok farklı metot geliştirilmiştir (Bekçi, Seki ve Cavas, 2009). Bu arıtım yöntemleri arasında bulunan adsorpsiyon metodu adsorpsiyon prosesinde kullanılan materyallerin daha ekonomik ve yenilenebilir olmasından dolayı diğer yöntemlere oranla daha fazla tercih edilmektedir. Günümüze kadar araştırmacılar tarafından yapılan bilimsel çalışmalara bakıldığı zaman literatüründe, endüstriyel atıkların arıtımı için adsorpsiyon metodunun kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda düşük maliyetli, yüksek kapasiteli, yenilenebilir ve  evre dostu adsorbatların geliştirilmesi önerilmiŐtir. Bu bağlamda çeşitli endüstriyel akıntılarının adsorpsiyon ile arıtımı için *P. oceanica*'nın atık yaprakları yapılan birçok çalışmada adsorbent olarak kullanılmıştır. Literatürde Şimdiye kadar yapılan bu çalışmalarda araştırmacılar tarafından kadmiyum (II) (Pinzon, Meseguer ve Ortuno, 2004), fenol (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2006a), aniyonik direkt solofenil kahvesi AGL ve iyonik reaktif cibacron kırmızıısı FNR (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2006b), metilen mavisi (Cavas,

Karabay, Alyuruk, Dogan ve Demir, 2011; Demir, Dural, Alyuruk ve Cavas, 2012; Douissa, Bergaoui, Mansouri, Khiari ve Mhenni, 2013; Dural, Cavas, Papageorgiou ve Katsaros, 2011; Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2007a), temel mavi 41 (Chadlia ve M'henni, 2007), reaktif kırmızı 228 (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2007b), bakır iyonları (Alvarez-Hornos ve diğer., 2008; Gabaldón, Izquierdo, Marzal ve Sempere, 2007; Izquierdo, Gabaldón, Marzal ve Álvarez-Hornos, 2010; Izquierdo, Marzal, Gabaldón, Silveti ve Castaldi, 2012; Izquierdo, Marzal, Gabaldón, 2014), nikel (Gabaldón, Izquierdo, Martin ve Marzal, 2008), aniyonik ve non-iyonik sürfaktan (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2008a), cibacron red (Mahjoub, Ncibi ve Seffen, 2008), azo direct dye solophenyl brown (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2008a), alpacide grey (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2008b), alpacide yellow (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2009a), krom (Ncibi, Mahjoub ve Seffen, 2009b), yellow 59 (Guezguez, Dridi-Dhaouadi ve Mhenni, 2009), metil viyole (Cengiz ve Cavas, 2010), amonyum (Jellali, Wahab, Anane, Riahi ve Jedidi, 2011; Wahab, Jellali ve Jedidi, 2010), fosfor (Wahab, Hassine ve Jellali, 2011a) kurşun (Allouche, Mameri ve Guibal, 2011; Dridi-Dhaouadi, Douissa-Lazreg ve M'Henni, 2011), acid yellow 44 (Diridi-Dhaouadi ve diğer., 2011), ortofosfat (Wahab, Hassine ve Jellali, 2011b), 2,4 diklorofenol (Demirak, Dalman, Tilkan, Yıldız, Yavuz ve Gökçe, 2011) uranyum (Aydin, Cavas ve Merdivan, 2012), astrazon kırmızısı (Cengiz, Tanrikulu ve Aksu, 2012; Ncibi 2009c;), heksavalent krom (Krika, Azzouz ve Ncibi, 2012), Antrasen (Saad, Khiari, Elaloui ve Moussaoui, (2014), Acid Blue 25 ve Direct Blue 86 (Douissa, Dridi-Dhaouadi ve Mhenni, 2014) gibi absorbatların uzaklaştırılmasında adsorbent olarak *P. oceanica* kullanılmıştır.

Adsorpsiyon tekniği prosesin düşük maliyeti, esnekliği, tasarım sadeliği ve özellikle zehirli kirletici çalışmalarındaki hassasiyeti kolaylaştırması açısından diğer fiziksel arıtım tekniklerinden daha üstün olarak kabul edilmiştir (Crini, 2006; Dąbrowski, 2001). Bu çalışmada, yüksek miktarlarda doğaya salınımı gerçekleşen antibiyotiklerin uzaklaştırılması, deniz bitki atıklarını biyoteknolojik olarak değerlendirilmesi ve alternatif antibiyotik taşıyıcılarının geliştirilmesi amacıyla endüstri, çevre ve birçok uygulamada pratik kullanımı olan adsorpsiyon çalışmaları *P. oceanica* ile gerçekleştirilmiştir.

1.2 Antibiyotikler

Mikroorganizmalar tarafından başka bir mikroorganizmanın üremesini engellemek ya da onu öldürmek için üretilen kimyasal ajanlara antibiyotik denir (Béhal, 2000). 1950'lerin başından beri, antimikrobiyal ajanlar enfeksiyonların tedavisinde, büyümeyi ve verimliliği artırmak için hayvancılıkta kullanılmaktadır. 1999 yılında, Avrupa'da ve İsviçre'de kullanılan 13.288 ton antibiyotiğin %29'u veteriner hekimlikte, %6'sı büyüme düzenleyici ve %65'inin de insan sağlığı alanında kullanıldığı belirtilmiştir (European Federation of Animal Health [FEDESA], 2001; Kemper 2008). Dünyada ise yılda yaklaşık olarak toplamda 200.000 ton antibiyotik tüketildiği tahmin edilmektedir (Wise, 2002).

Veteriner ilaçları genel olarak iyileştirici ve özellikle hastalıklardan korumak amacıyla canlı hayvan yetiştirme sistemlerinde terapötik seviyelerde kullanılmaktadır (Dasenaki ve Thomaidis, 2015). Bu ilaçlardan bazılarının büyüme destekleyici etkisi gösterdiği için gereğinden fazla dozajlarda kullanılması bazı temel dokularda ilaç kalıntılarının birikmesine sebep olmaktadır. Gıdalarda veteriner ilaç kalıntılarının olası varlığı, bu besin gıdalarını tüketen ve alerjik reaksiyonlara karşı aşırı duyarlılığı olan bireylerde toksik etkilerin ortaya çıkmasına neden olup tüketici sağlığını tehdit etmektedir. Enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde antibakteriyellerin kullanımı büyük bir devrim oluşturmuştur. Bununla birlikte yüksek dozajda ve yanlış kullanılan ilaçlar bakterilerin antibiyotik dirençli suşlarının gelişmesine neden olmuştur. Tedavi, hastalığın önlenmesi veya büyüme için hayvanlarda antibiyotik kullanımı dirençli bakterilerin ve dirençli genlerin gıda zinciri yoluyla hayvanlardan insanlara yayılmasına sebep olmaktadır. Avrupa Birliği'nde her yıl 25.000'in üzerinde kişi antibiyotiğe dirençli bakterilerin neden olduğu enfeksiyonlardan dolayı hayatını kaybetmektedir (World Health Organization [WHO], 2011). Antibiyotikler yaygın olarak kullanılmasına rağmen gün geçtikçe etkinlikleri de azalmıştır. Buna bağlı olarak artan antibiyotik direnci ile bazı organizmalar antibiyotiklerin toksik seviyelerinde bile büyüme yeteneğini göstermişlerdir. Hatta Coutinho ve arkadaşlarının 2013'de yaptıkları bir çalışmada bazı patojenlerin tedavisi için kullanılabilir herhangi bir ilacın bulunmadığını belirtmişlerdir. Bu sebeple

yenilenebilir dokularda veteriner ilaç kalıntılarının olma ihtimali, sürekli artan antibiyotik direnci ve buna bağılı olarak her jenerasyonda daha yüksek dozajlarda antibiyotik ilaç üretimi gıda güvenliği açısından büyük bir kamu endişesi uyandıran önemli konulardan biri haline gelmiştir.

1.2.1 Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

Antibiyotikler parenteral, ağızdan ya da lokal olarak uygulanabilen, antimikrobiyal aktivitesi olan yarı sentetik ve sentetik bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Kemper, 2008). Yapılan çalışmalarda antibiyotiklerin gelişmiş ülkelerde yaşayan insanlarda sadece hastalıkları tedavi etmek amacıyla iyileştirici dozajlarda kullanıldığı belirtilmiştir. Modern hayvan çiftliklerinde ise hayvanların hastalıklarını hem tedavi etmek hem de büyüme gelişimlerini kontrol etmek için düşük dozajlarda kullanıldığı belirtilmiştir (Mojica ve Aga, 2011). Ancak günümüzde veteriner ürünlerinden özellikle antibiyotikler bakteriyel enfeksiyonlarla savaşmak için hayvan çiftliklerinde yüksek dozajlarda yanlış bir tutum ile kullanılmaktadır. Yüksek dozajlarda kullanılan veteriner tıbbi ürünlerinin geniş bir çevreye yayılması nedeniyle bu ürünler kirletici olarak kabul edilmiştir (Brooks, Maul ve Belden, 2008; Di Nica, Menaballi, Azimonti ve Finizio, 2015). İngiltere’de 2007 yılında Hayvan Sağlığı Enstitüsü’nün (HSE) yapmış olduğu bir incelemede yaklaşık olarak 12,6 milyon kilogram (27,8 milyon pound) aktif antibiyotik katkısının satıldığı ve bunun yaklaşık %13’ünün büyüme düzenleyicisi ve besin etkinliğini arttırmak için kullanıldığı belirtilmiştir. Ayrıca HSE üyelerinin 2008’de veteriner ilaçlarında antibakteriyel katkıların satış dağılımı üzerine yaptığı bir incelemede tetrasiklinlerin %39 oranla diğer antibiyotiklere göre daha fazla tüketildiği belirlenmiştir (Mojica ve diğer., 2011). Antibiyotikler çoğunlukla hayvanların idrarı ve dışkıyla birlikte dışarıya atılır ya da onların bağırsak ve midelerine adsorbe olurlar (Sarmah, Meyer ve Boxall, 2006). Antibiyotiklerin çoğu suda çözünabilir ve bu nedenle tek bir dozun yaklaşık %90’ı hayvanların idrarı ile %75’i ise dışkı yolu ile dışarıya atılmaktadır (Halling-Sørensen, 2001). Hayvanların bu atıklarının kara da ve suda gübre olarak kullanılmasıyla çevreye direk olarak salınımları gerçekleşmektedir (Figuerola, Leonard ve MacKay, 2004). Bakterilerin

evreyeye karşı yüksek toksisitesi olduğu için, toprakta, yeraltında ve yüzey sularındaki antibiyotik varlığı doğadaki mikroorganizmaları yok edebilir ve onların florasına zarar verebilir. Öte yandan, bu patojen mikroorganizmaların antibiyotik dirençlerinin açığa çıkmasına sebep olabilir. Antibiyotikler; hedef hücreye etki glerine, etki mekanizmalarına, etki gösterdiği mikroorganizma grubuna, etki spektrumuna ve immunmodülatör etkilerine göre sınıflandırılabilir. Ancak en çok kullanılan sınıflandırma bu ilaçların etki mekanizmalarına ve etki glerine göre yapılan sınıflandırmadır (ėekil 1.2). Bu grupta bulunan tetrasiklin antibiyotikleri veterinerlikte büyüme düzenleyici ve tedavi edici olarak kullanılan en yaygın antibiyotiklerden biridir (Ji, Chen, Duan ve Zhu, 2009). Bu nedenle literatürde yapılan birçok adsorpsiyon çalışmasında tetrasiklin antibiyotikleri adsorbat olarak kullanılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında *P. oceanica* adsorbenti ile modeli bir antibiyotik olan tetrasiklin antibiyotiğinin adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

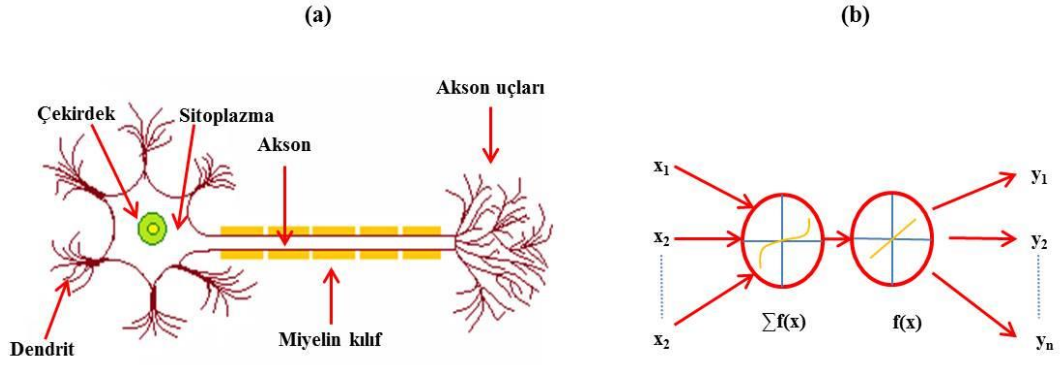
i) Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive edenler	ii) Sitoplazma membran permeabilitesini bozanlar	iii) Ribozomlarda protein sentezini bozanlar	iv) Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar	v) Bakteriyel antimetabolitler
•Beta-Laktamlar •Sikloserin •Ristoetin •Basitrasin •Teikoplamin •Vankomisin	•Polimiskiner •Gramisidin •Nistatin •Amfoterisin B •Kandisein •Ketokonazol ve diğer antifungal imidazoller •Flukonazol ve diğer antifungal trizoller •Hekzaklorofen •Katyonik	•Tetrasiklinler •Aminoglikozidler •Makrolitler •Amfenikoller •Linkozamidler •Füsidik asid	•Florokinolonlar •Rifamisinler •Nalidiksik asid •Metronidazol •Aktinomisinler •Mitomisinler •Bleomisin •Asiklovir •Doksorubisin •Daunorubisin •Metotreksat	•Sülfonamidler •Sülfonlar •PAS •İzoniazid (INH) •Etambutol •Trimetoprim

Şekil 1.2 Antibiyotiklerin etki mekanizmalarına göre sınıflandırılmaları (Madigan ve John, 1970)

1.3 Yapay Sinir Ağları (YSA)

Yapay zekâ (YZ) insan zekâsı ile yerine getirilebilecek faaliyetlerin bilgisayarlar veya diğer makinelerin insan beynini taklit etme yeteneği olarak tanımlanmaktadır (Kriesel, 2007). Son yıllarda yapay zeka oyunlarda, otomasyon sistemlerinde, tıp ve proses kontrolü de dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. YZ tabanlı tahmin araçları, bir sistemin geliştirilmesinde önemli olan ancak ölçülemeyen parametreleri tahmin etmek için tasarlanmış hesaplama algoritmalarına sahiptir. Günümüzde birçok alanda YZ tahmini, yapay sinir ağı (YSA), bulanık mantık, genetik algoritma (GA) ve uzman sistemini (ES) içeren algoritmaları ele almaktadır. Tahmin algoritmaları, MATLAB ve Labview gibi yazılımlar kullanılarak birçok alanda geliştirilmiştir (Ali ve diğer., 2015).

YSA, lineer olmayan verilerin çözümlenmesi ve modellenmesi için insan beyninin bilgi işleme tekniğinden esinlenerek geliştirilmiştir. Verilerin bilgisayar ortamlarına aktarılmasıyla birlikte veri tahmini işleminin gerçekleştirildiği sistemlerdir (Webb ve diğer., 2009). YSA bir biyolojik sinir hücresinin çalışma şekli simüle edilerek oluşturulmuştur. Diğer bir ifadeyle, YSA'lar, bir insanın düşünme ve gözlemlemeye yönelik doğal yeteneklerini gerektiren problemlere çözüm üreten matematiksel modellerdir. YSA'nın, biyolojik sinir hücresi ile ilişki Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Biyolojik bir sinir hücresi; bir gövde, bir akson, çok sayıda sinir ucu (dendrit) ve akson ile diğer sinir hücresinin sinir ucu arasında kalan ince uzantılar (sinaps) olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır. Sinyaller dendritler aracılığıyla çekirdeğe iletilip burada toplanır ve aksone iletilir. Toplanan bu sinyaller, akson tarafından işlenerek sinapslara gönderilir ve sinapslarda yeni üretilen sinyalleri diğer sinir hücrelerine iletir (Kriesel, 2007).



Şekil 1.3 Biyolojik sinir hücresi (a) ile yapay sinir hücresi (b) arasındaki ilişki

YSA ise girdiler, veriler, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıktıların bulunduğu tekli veya çoklu katmanlardan oluşmaktadır. Öncelikler bilgiler (girdiler) sisteme tanıtılır, yapay sinir hücreleri arasındaki bağlantıların sayısal değerini ifade eden veriler toplama fonksiyonu kullanılarak net girdi giriş katmanında oluşturulur. Hücre içerisine transfer fonksiyonu ile gelen net girdi aktivasyon fonksiyonu ile işlenerek bu girdiye karşılık üretilecek olan net çıktılar matematiksel büyüklükler ile gizli katmanda belirlenir. Üretilen çıktı dış dünyaya, başka bir hücreye ya da kendisine girdi olarak çıktı katmanında belirlenip geri gönderilebilir. YSA'nın hata değeri hedef çıktı değerleri ile elde edilen çıktı arasındaki fark olarak tanımlanır. YSA'da nöronlar arasındaki matematiksel büyüklüklerin optimizasyonu için girdiler hata oranını minimuma düşürene kadar geri ve ya ileri besleme ile tekrarlı öğrenmeler yapılarak gerçekleştirilir. Özellikle analitik uygulamalarda geri yayılım algoritma teknikleri kullanılmaktadır (Zupan ve Gasteiger, 1999; Doble ve diğer., 2003). Minimum hataya ulaşıldığında öğrenme tamamlanır ve deneysel veriler ile YSA tahmini verileri arasındaki yakınlık derecesi belirlenir.

Yapılan bu tez çalışmasında ise geri beslemeli ve çok katmanlı bir YSA modeli adsorpsiyon prosesinin optimizasyon verilerinin modellenmesinde kullanılmıştır.

1.4 Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon; bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonun artması ya da diğer bir ifadeyle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetleri ile o yüzeye bağlanmasıdır. Adsorbat yüzeye tutunan maddeye denir, sıvı ya da gaz olabilir (Bajpai ve Rajpoot, 1999). Adsorbent; adsorblayan madde olarak tanımlanabilir. Katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay da olabilir. Adsorplayan katı yüzeyi ile adsorplanan madde arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir:

Fiziksel Adsorpsiyon; adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında zayıf van der Waal's kuvvetlerinin etkili olduğu adsorpsiyon türüdür.

Kimyasal Adsorpsiyon; adsorbat ve adsorbent molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişinin veya paylaşımının olduğu, fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli kimyasal bağlar ile oluşan adsorpsiyon çeşididir (Tanis, Hanna ve Emmanuel, 2008; Ma ve diğer., 2014).

Adsorpsiyon prosesini etkileyen parametreler ise denge süresi, pH, sıcaklık, adsorbentin boyutu, adsorbatın yapısı ve özellikleridir. Denge süresi, adsorbat ile adsorbent arasındaki bağlanmanın dengeye geldiği, adsorbent yüzeyinde adsorbe ve desorbe olan adsorbat miktarının birbirine eşit olduğu denge anıdır. Bu noktada çözücü konsantrasyonu sabitlenmektedir. Kullanılan adsorbentin üzerinde adsorbatın adsorpsiyon miktarı 1.1 numaralı formül ile hesaplanır (Cengiz, 2007):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1.1)$$

q: Dengedeki adsorpsiyon miktarı; C₀: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L); C_e: Dengedeki adsorbat konsantrasyonu; V: Çözelti (adsorbat) hacmi (mL) ve M: Adsorbent miktarı (g).

1.4.1 Adsorpsiyon Kinetiği

Sulu bir çözelti içinde, çözünen bir maddenin katı bir yüzeye adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve diğer ilgili parametreleri belirleyebilmek için öncelikle adsorpsiyon prosesinin kinetik parametreleri incelenmelidir. Adsorpsiyon hızını özellikle katı yüzey ve adsorpsiyonun meydana geldiği fizikokimyasal şartlar etkilemektedir. Adsorpsiyon prosesi ve adsorpsiyon hızı hakkında gerekli verileri incelemek için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleridir. Adsorpsiyon proseslerinin kinetik parametrelerinin belirlenmesi için geliştirilen adsorpsiyon kinetiği modellerinden sık kullanılanlarından bazıları aşağıda tanımlanmıştır.

Lagergren pseudo-first-order (yalancı birinci mertebe) modelinin en yaygın kullanılan lineer formu eşitlik 1.2'deki denklemde tanımlanmıştır (Lagergren, 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.2)$$

q_e ve q_t (mg/L), sırasıyla dengedeki ve t süresindeki adsorpsiyon kapasiteleridir. k_1 (L/dk) ise yalancı birinci mertebe adsorpsiyonunun hız sabitidir.

Gözenek difüzyonu, adsorpsiyon işlemini sınırladığı zaman ilk adsorbat konsantrasyonu ve adsorpsiyon hızı arasında doğrusal bir ilişki meydana gelir. Ancak, yalancı birinci mertebe kinetik model sonucu elde edilen belirleme katsayısı (R^2) çoğu adsorpsiyon verisinin yorumlanması için düşük değerlerde elde edilmektedir. Bu sebeple başka kinetik model sabitlerinin kullanılması gerekmektedir. Adsorbent üzerindeki ilgili bağlanma bölgelerinin sayısı ile orantılı olduğu düşünülen adsorpsiyon kapasitesi çok sık kullanılan yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile şu şekilde hesaplanmaktadır (Ho ve McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.3)$$

1.3 numaralı denklemde q_t : t süresindeki adsorpsiyon miktarı (mg/L); q_e : Dengedeki adsorpsiyon miktarı (mg/g); k_2 : Yalancı ikinci mertebe hız sabitidir.

Bunlarla birlikte adsorpsiyon mekanizmasını bulmak için partikül içi difüzyon kinetik modeli de kullanılmaktadır. Partikül içi difüzyon modeli 1.4 numaralı eşitlikteki denklem ile tanımlanmıştır (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (1.4)$$

1.4 numaralı denklemde q_e : Herhangi bir t anındaki adsorbente adsorbe olmuş adsorbat miktarı (mg/g); k_{id} : Partikül içi difüzyon modelinin hız sabiti (mg/gdk^{1/2}); C: Partikül içi difüzyon modelinin kesişimidir.

1.4.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi adsorbatın adsorbent ile nasıl etkileştiğini tanımlayan bazı parametrelerin hesaplanması için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini yorumlamak için literatürde birkaç izoterm modeli bulunmaktadır (Dubinin ve Radushkevich, 1947; Freundlich, 1906; Langmuir, 1918).

1.4.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir düz yüzeyde kinetik yöntemle dayalı adsorpsiyonun koherent teorisini ilk yayınlayan bilim adamıdır. Bu model katı bir yüzey üzerindeki eş merkezlerin üzerinde tek bir kimyasal yapıdan oluşan adsorbatın adsorpsiyonu için geçerlidir. Langmuir izotermi için aşağıdaki varsayımlar göz önüne alınmalıdır (Langmuir, 1918; Masoudi-Nejad ve Fatemi, 2014):

- I. Adsorbe eden bölgeleri içeren yüzey mükemmel bir şekilde düzdür.
- II. Adsorbe edilen gaz molekülleri tutuksuz haldedir.
- III. Bütün bölgeler aynı yüzey enerjisine sahiptir.
- IV. Herbir bölge sadece bir adsorbat molekülünü tutabilir.

- V. Adsorbe edilen adsorbat molekölü ile diğér adsorbe eden bölgeler arasında herhangi bir etkileşim yoktur.

Langmuir izoterminin literatürde yaygın olarak kullanılan formu denklem 1.5'te gösterilmektedir:

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

q_e : Dengedeki adsorpsiyon miktarı (mg/g); q_m : Tek tabaka adsorpsiyonun kapasitesi (mg/g); b : Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit; C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonudur (mg/L).

1.4.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi çok tabakalı ve heterojen yüzeylere sahip adsorbentle gerçekleştirilen adsorpsiyona yönelik bir izoterm tipidir (Freundlich, 1906). Literatürde yaygın olarak kullanılan Freundlich izoterminin lineer formu denklem 1.6'da gösterilmektedir:

$$\log q_e = \log K_f + n_f \log C_e \quad (1.6)$$

q_e : Dengedeki adsorpsiyon miktarı (mg/g); K_f : Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich izoterm modelinin sabiti; n_f : Heterojen yüzeylerdeki heterojenite faktörü; C_e : dengedeki adsorbat konsantrasyonudur (mg/L). n_f değérinin 0 ile 1 arasında olması gerekir ve çoğú heterojen yüzeyli proseslerde 0'a daha yakın olarak bulunmuştur (Al Duri, 1995; Hoda, Bayram ve Ayrancı, 2006).

1.4.2.3 Dubinin-Radushkevich İzotermi

Adsorpsiyon araştırmalarında yaygın olarak kullanılan bir diğeri izoterm Dubinin-Radushkevich izotermidir. Bu izoterm tipinin lineer hale getirilmiş eşitliğı denklem 1.7’de gösterilmektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (1.7)$$

q_e : Denge anında adsorbent üzerindeki adsorbe olmuş adsorbat miktarı (mg/g); q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); β : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit; ε Polanyi potansiyelidir. ε değerinin hesaplanmasına yönelik eşitlik denklem 1.8’de verilmektedir:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.8)$$

R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K); T: Sıcaklık (K); C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonudur (mg/L).

1.4.2.4 Temkin İzotermi

Bu izoterm adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimleri ortaya koyan bir izoterm tipidir. Temkin modeli aşağıdaki koşulları kabul eder:

1. Tabakada var olan bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı adsorbent adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı lineer olarak azalır;
2. Bağlanma enerjilerinin eş dağılımı maksimum bağlanma enerjisine kadar adsorpsiyonu karakterize etmek için kullanılır.

Temkin adsorpsiyon izoterm modelinin lineer hale getirilmiş eşitliğı denklem 1.9’da gösterilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (1.9)$$

$$B = \frac{RT}{A_T} \quad (1.10)$$

q_e : Denge anında adsorbent üzerindeki adsorbe olmuş adsorbat miktarı (mg/g); R: İdeal gaz sabiti (kJ/mol.K); T: Adsorpsiyon sıcaklığı (K); A_T : Komşu iki adsorpsiyon bölgesi arasındaki Temkin adsorpsiyon enerjisi değişimi (J/mol); K_T : Temkin sabiti; C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L).

1.4.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon deneylerinde çalışılması gereken önemli süreçlerden biri termodinamik parametrelerin hesaplanmasıdır. Termodinamik parametreler; entalpi değişimi, entropi değişimi ve serbest enerji değişimidir. Bu parametrelerin hesaplanması sırasıyla adsorpsiyon prosesinin enerjisi, evrende yarattığı düzensizlik ve adsorpsiyon prosesinin istemli olup olmadığını ortaya koyar. Adsorpsiyon prosesine ilişkin enerjinin hesaplanması termodinamiğin birinci yasasına dayanmaktadır. Enerji değişimleri hesaplanırken evren enerji değişimlerinin olduğu sınırlı bölümlere ayrılır. Bunlar sistem ve çevre olarak adlandırılmıştır. Örneğin; sistem, kimyasal bir reaksiyonun reaktanları ve ürünleri olarak tanımlanırken çevre ise kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği kap ve diğer şeylerle ilişkilendirilmiştir. Termodinamiğin birinci yasasına göre enerji bir enerji türünden diğer enerji türüne dönüşebilir ancak yok edilemez ve yaratılamaz. Bu nedenle evrenin enerjisi sabittir. Evrendeki enerji değişimi termodinamik olarak yapılan iş ve ısı içeriğindeki değişimin toplamına eşittir (Brown, LeMay, Bursten ve Murphy, 2014). Bununla ilgili denklem eşitlik 1.11’de gösterilmektedir:

$$\Delta E = q + w \quad (1.11)$$

Eşitlik 1.11’de ΔE : Enerji değişimi; q: Aktarılan ısı enerjisi; w: Sistem tarafından yapılan iş.

İş, hacim-basınç işi olarak tanımlanır ve gazların sıkıştırılması/genleştirilmesini kapsar. Bir proseste sabit basınçta basınç-hacim işinin ifadesi eşitlik 1.12'deki denklemde gösterilmektedir:

$$w = -P\Delta V \quad (1.12)$$

Eşitlik 1.12'de w: Sistem tarafından yapılan iş; P: Basınç; V: Hacimdir.

Entalpi, sistemin hacim ve basıncının ürünü olan iç enerji olarak tanımlanır. Entalpinin hacim ve basınca bağlı olarak türetilen eşitliği 1.13'teki denklemde gösterilmektedir:

$$H = E + PV \quad (1.13)$$

Eşitlik 1.13'te H: Entalpi; E: Enerji; P: Basınç; V: Hacimdir.

Kimyasal reaksiyonların çoğu sabit basınçta gerçekleşir. Sabit basınçta entropi değişimini veren eşitlik ise 1.14'te gösterilmektedir:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P\Delta V \end{aligned} \quad (1.14)$$

Eşitlik 1.14'te ΔH : Entalpi değişimi; ΔE : Enerji değişimi; P: Basınç; V: Hacimdir.

Sabit basınçta ısı akışı sistemin ısı içeriğindeki değişime eşittir ($q_p = \Delta H$). Bunun için eşitlik 1.11 ve 1.13 eşitlik 1.14'te yerine yazıldığında eşitlik 1.15 elde edilir:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = (q_p + w) - w = q_p \quad (1.15)$$

Eşitlik 1.15'te ΔH : Entalpi değişimi; ΔE : Enerji değişimi; P: Basınç; V: Hacim; q_p : Sabit basınçta sistemdeki ısı akışı; w: Sistem tarafından yapılan iş.

Sistem ve çevre arasındaki ısı alışverişi ile entalpi değişimi arasındaki ilişkiye göre reaksiyonlar adlandırılır. Eğer:

$\Delta H < 0$ ise sistem çevreden ısı alır ve proses “endotermik” olarak adlandırılır.

$\Delta H > 0$ ise sistem çevreye ısı verir ve proses “ekzotermik” olarak adlandırılır.

Termodinamik bir durumun düzensizliğinin bir fonksiyonu olan entropi ise termodinamiğin ikinci yasasında incelenmiştir. Termodinamiğin ikinci yasasında evrende spontan (kendiliğinden) olarak gerçekleşen her olayın evrenin entropisini arttırdığı belirtilmiştir (Brown ve diğer., 2014). Evrenin entropi değişimini veren ifade eşitlik 1.16’da gösterilmektedir:

$$\Delta S_{evren} \geq \Delta S_{sistem} + \Delta S_{çevre} \quad (1.16)$$

Eşitlik 1.16’da ΔS_{evren} , ΔS_{sistem} ve $\Delta S_{çevre}$ sırasıyla evren, sistem ve çevrenin entropi değişimidir.

Termodinamiğin ikinci kuralına göre iki tür proses vardır: Eğer;

$\Delta S_{evren} = \Delta S_{sistem} + \Delta S_{çevre} = 0$ ise proses tersinirdir.

$\Delta S_{evren} = \Delta S_{sistem} + \Delta S_{çevre} > 0$ ise proses tersinmezdir.

İzotermal proseslerde $\Delta S_{çevre}$, transfer edilen ısıнын mutlak sıcaklığa bölünmesi ile elde edilir (Eşitlik 1.17):

$$\Delta S_{çevre} = -\frac{\Delta H_{sistem}}{T} \quad (1.17)$$

Eşitlik 1.17’de $\Delta S_{çevre}$: Çevrenin entropi değişimi; ΔH_{sistem} : Sistemin entalpi değişimi; T: Mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik 1.17’de $\Delta S_{çevre}$ eşitlik 1.16’da yerine yazıldığında eşitlik 1.18’deki denklem elde edilir:

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_{sistem} - \frac{\Delta H_{sistem}}{T} \quad (1.18)$$

Eşitlik 1.18’de ΔS_{evren} : Evrenin entropi değişimi; ΔS_{sistem} : Sistemin enerji değişimi; ΔH_{sistem} : Sistemin entalpi değişimi; T: Mutlak sıcaklıktır.

Eşitlik 1.18’deki denklemin her iki tarafı -T ile çarpıldığında eşitlik 1.19’daki denklem elde edilir:

$$-T\Delta S_{evren} = -T\Delta S_{sistem} + \Delta H_{sistem} \quad (1.19)$$

Eşitlik 1.19’da T: Mutlak sıcaklık; ΔS_{evren} : Evrenin entropi değişimi; ΔS_{sistem} : Sistemin entropi değişimi; ΔH_{sistem} : Sistemin entalpi değişimidir.

Bir reaksiyon sabit basınç ve sıcaklık altında gerçekleştiğinde reaksiyonun kendiliğinden olup olmadığını belirlemek için serbest enerji hesaplanmaktadır. Serbest enerji J. Williard Gibbs tarafından (1839-1903) ilk olarak geliştirilmiş ve serbest Gibbs enerjisi olarak tanımlanmıştır. İzotermal sistemlerde serbest Gibbs enerjisi eşitlik 1.20’deki denklem ile gösterilmektedir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.20)$$

Eşitlik 1.20’de ΔG : Serbest Gibbs enerjisi (kJ/mol); ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol); ΔS : Entropi değişimidir (J/molK).

Basınç ve sıcaklığın sabit olduğu koşullarda, ΔG ’nin önemi ve reaksiyonun istemliliği arasındaki ilişki aşağıdaki koşullara göre belirlenir:

$\Delta G < 0$ ise adsorpsiyon prosesi istemlidir.

$\Delta G = 0$ ise adsorpsiyon prosesi dengededir.

$\Delta G > 0$ ise adsorpsiyon prosesi istemsizdir.

Kimyasal bir reaksiyonda reaksiyonun denge sabiti (K_d) ve ΔG arasındaki ilişki eşitlik 1.21’de gösterilmektedir.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (1.21)$$

ΔG : Serbest Gibbs enerjisi (kJ/mol); R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK); T: Mutlak sıcaklık (K); K_d : Reaksiyonun denge sabitidir.

Eşitlik 1.21 eşitlik 1.20’de yerine yazılarak van’t Hoff eşitliği türetilmiştir. Entalpi ve Entropi ise van’t Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.22)$$

Eşitlik 1.22’de K_d : Reaksiyonun denge sabiti; ΔS : Entropi değişimi (J/molK); R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK); ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol); T: Mutlak sıcaklıktır (K).

K_d adsorpsiyon proseslerinde adsorpsiyon kinetikleri hesaplanırken eşitlik 1.23’deki denklem ile hesaplanır.

$$K_d = \left(\frac{q_e}{C_e} \rho \right) \quad (1.23)$$

q_e : Denge anındaki adsorblanan adsorbat miktarı (mg/g); C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/L); ρ : Çözücü yoğunluğudur (g/L).

1.5 Tezin Amacı

Ülkemizin üç tarafı denizlerle çevrili olup bu denizel ekosistemlerde *P. oceanica*, *Z. noltei*, *Z. marina*, *C. nodosa* ve *H. stipulacea* gibi deniz çayırları bulunmaktadır. Bu çayırlar karasal bitkiler gibi mevsimsel olarak yapraklarını dökmektedirler. Dalgaların etkisiyle bu ölü yapraklar kumsallarda birikmekte ve “yararlı” bir kumsal

ekosistemi oluşturmaktadır. Ancak, bu banketler turistik plajların olduğu bölgelerde atık materyal olarak değerdendirilmektedir. Bu atık materyaller gerek belediyelerce, gerekse otel yönetimlerince toplanıp, kurutulup ve yakılıp imha edilmektedir. Sunulan tez kapsamında atık materyal olarak değerdendirilen bu türlerden çevreye salınımı patojenik mikroorganizmaların oluşmasına neden olan antibiyotiklerin uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent geliştirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan ön arazi çalışmaları sonrasında *P. oceanica* ölü yapraklarının diğerdere türlere göre bariz olarak daha büyük ölçüde birikim yaptığı saptanmıştır. Bu nedenle, tez çalışmalarında denizel kökenli atık materyal olarak *P.oceanica* seçilmiştir. Sunulan tez kapsamında adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerin yapay sinir ağıları ile modellenmesi de gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin hidroklorürün *P. oceanica*'dan elde edilen adsorbentler üzerine adsorpsiyonuna yönelik verilerin yapay sinir ağılarıyla modellenmesine yönelik literatürde herhangi bir çalışmanın olmaması tezin orjinalliliğini ortaya koymaktadır.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOT

2.1 Materyaller

2.1.1 Kimyasallar

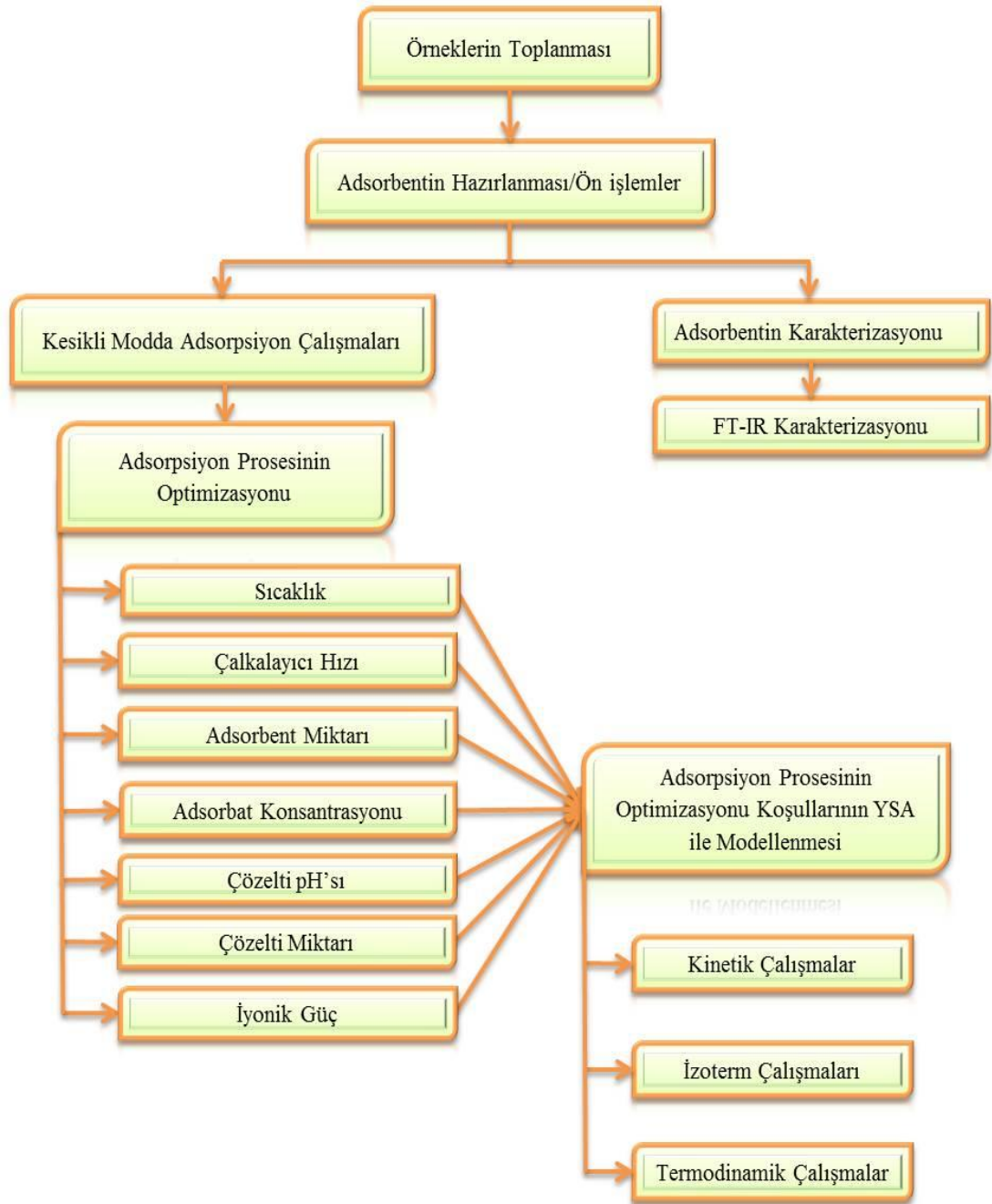
Etanol (Tekkim, %99), saf su, HCl (Merck, %37), NaCl (Merck, %99,5), NaOH (Riedel-de Haen, Sigma-Aldrich, %99-100,5), Tetrasiklin hidroklorür (TC-HCl, (Sigma-Aldrich, T-3383, CAS: 64-75-5).

2.1.2 Ekipmanlar

Manyetik karıştırıcı, ultrasonik banyo (Medisson, ultraconic cleaner) ve vorteks karıştırıcı (ISOLAB, Labogerate GmbH), ısıtmalı karıştırıcı (GFL 1086 model), santrifüj (Hettich, D-78532), UV-VIS spektrofotometre (T80+UV/VIS Spectrophotometer, PG Instruments), FT-IR (Perkin-Elmer, Spectrum BX).

2.2 Metot

Tetrasiklin hidroklorür antibiyotiği için bir taşıyıcı geliştirmek amacı ile *P. oceanica* ölü yaprakları ön işlemlerden geçirilmiştir. Antibiyotik taşıyıcısı geliştirme çalışmaları adsorpsiyon denemeleri ile gerçekleştirilmiştir. *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu için kullanılan metodun akış şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Adsorpsiyon metodunun akış şeması

2.2.1 Adsorbent ve Adsorbatın Hazırlanması

Bu tez çalışmasında *P. oceanica* ölü yaprakları İzmir'in Dikili sahillerinden toplanmıştır. Atık çayırılar öncelikle distile su ile yıkanarak epifitlerinden ve tuzlarından arındırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulmuş olan *P. oceanica* ölü yaprakları kahve makinasında öğütölüp toz haline getirilmiştir. Elde edilen toz materyal 500 µm'lik elekten geçirilmiştir. (Şekil 2.1). Literatüründe şimdiye kadar *P. oceanica* ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ölü yapraklar yıkanıp, kurutulup, öğütöldükten sonra direkt adsorbent olarak kullanılmıştır (Pinzon ve diğer., 2004; Cengiz ve Cavas, 2010; Dural ve diğer., 2011; Cavas ve diğer., 2011; Aydın ve diğer., 2012; Cengiz ve diğer., 2012; Krika ve diğer., 2012). Ancak bu tez çalışmasında içerisinde sadece saf su (30 mL) ve adsorbent (0,5 g) bulunan bir süspansiyon hazırlanmıştır. Süspansiyon çözelti 2 saat boyunca 30 °C sıcaklıkta çalkandıktan sonra 1 mL örnek alınmıştır. Alınan örnek santrifüjlendikten sonra spektrofotometrede spektrum taraması yapıldığında UV-VIS bölgede TC-HCl'ün maksimum dalga boyunda bazı piklere rastlanmıştır (Şekil 3.1). Yapılan bu testin ve literatür araştırmasının sonucunda *P. oceanica* atık çayırılarının yapısında bulunan bazı organik maddelerin belirli koşullarda çözöcö fazına desorbe olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu deniz çayırı atıklarının adsorpsiyon çalışmalarından önce bir ön muameleye tabii tutulması gerektiği anlaşılmıştır.



Şekil 2.2 Ham *P. oceanica* adsorbentinden salınan materyaller

Bu sebeple, öğütülmüş *P. oceanica* saf su içerisinde manyetik ısıtıcılar kullanılarak 24 saat kaynatılmıştır. Kaynatılan örnekler kurutulup adsorpsiyon için sulu süspansiyon çözelti hazırlanmış ve adsorpsiyon şartları altında su banyosunda 3 saat boyunca çalkalanmıştır. 3 saatlik sürenin sonunda süspansiyon çözeltiden örnekler alınmış, santrifüjlenmiş ve spektrofotometre kullanılarak UV-VIS bölgede spektrum taramaları yapılmıştır (Şekil 3.1). Adsorpsiyon prosesinin optimizasyon çalışmalarında farklı sıcaklık, pH ve iyonik direnç gibi farklı çözücü şartlarının kullanılacağı da göz önüne alınarak, elde edilen piklerde *P. oceanica* çayırının yapısında bulunan bazı önemli organik maddelerin desorpsiyonunun gerçekleştiği ön görülmüştür. Bu nedenle kaynatma süresi, kaynatılan *P. oceanica* çayırından 3 saatte bir alınan örneklerin santrifüjlenip süpernatant kısımlarının spektrum

taramasının yapılması ile salınan madde miktarındaki azalmaya göre belirlenmiştir. Elde edilen spektrum taramaları sonunda ilgili dalga boyunda pik gözlenmediği süreçte kaynatma işlemi durdurulmuş ve adi filtre kâğıdı ile *P. oceanica*'lar süzölmüştür. Daha sonra sekonder metabolitlerin uzaklaştırılma işleminden emin olmak için Cuny, Serve, Jupin ve Boudouresque'nun (1995) ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bunun için etanol-su (50:50 v/v) çözeltisi hazırlanarak 40°C'de ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonunda *P. oceanica* saf su ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu işlem sonunda örneklerin spektrum taramaları yapılmıştır (Şekil 3.1).

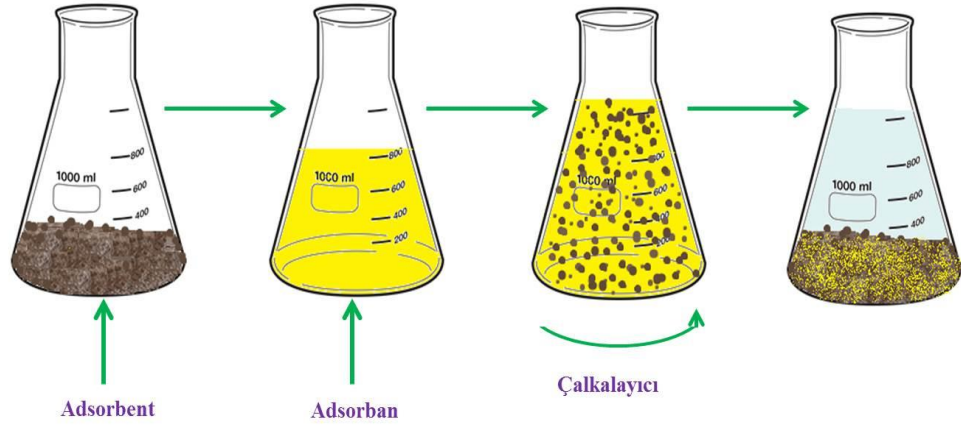
TC-HCl stok çözeltisi distile su içerisinde konsantrasyonu 1000 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. TC-HCl çözeltisinin karıştırma işlemi sonrası ultrasonik banyoda 30 dakika bekletilmiştir. Kalibrasyon için 0,5-10 mg/L aralığında farklı konsantrasyonlarda TC-HCl çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan farklı TC-HCl konsantrasyonları spektrofotometrede 355 nm dalga boyunda analiz edilmiş ve Microsof Office programlarından Excel kullanılarak kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur. Adsorpsiyon işlemleri ve kalibrasyon için TC-HCl çözeltileri her çalışmada taze stok çözeltiler oluşturularak hazırlanmıştır.

2.2.2 *P. oceanica* Ölü Yaprakları ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon prosesi boyunca uygun optimizasyon koşullarının, kinetik modellerin ve izoterm modellerinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon prosesi sonunda bazı temel işlemler rutin olarak her basamakta yapılmıştır. Bu basamaklar aşağıda adım adım açıklanmıştır:

- ⇒ Antibiyotik çözeltisine miktarı bilinen adsorbent eklendikten sonra süre başlatılır (Şekil 2.2).
- ⇒ Değişik zaman aralıklarında örnek kabından örnek alınır, santrifüjlenir ve süpernatantlar antibiyotiğın maksimum dalga boyunda absorbanslar ölçölür.
- ⇒ Elde edilen absorbans değlerleri ilgili kalibrasyon denkleminde yerine yazılarak anlık antibiyotik konsantrasyonu hesaplanır.

- ⇒ 1.1 nolu denklemde q değeri hesaplanır ve q - t grafiği çizilerek denge süresi saptanır. Bu süre diğer deneysel aşamalarda kullanılır.
- ⇒ Denge süresinde pH, sıcaklık, adsorbent miktarı, antibiyotik konsantrasyonu gibi girdi parametreleri çalışılarak hem klasik hesaplamalar hem de YSA değerlendirmesi için veriler elde edilir.



Şekil 2.3 *P. oceanica* adsorbenti üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon çalışmaları

2.2.3 Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu

Adsorpsiyon prosesinin optimizasyonunda girdi parametreleri olarak pH, TC-HCl konsantrasyonu (mg/L), sıcaklık (K), çalkalayıcı hızı (rpm), adsorbent miktarı, çözücü iyonik gücü ve çözücü hacmini seçilmiştir (Tablo 2.1). Konsantrasyon dışındaki diğer optimizasyon çalışmalarının tümünde 150 mg/L TC-HCl çözeltisi kullanılmıştır.

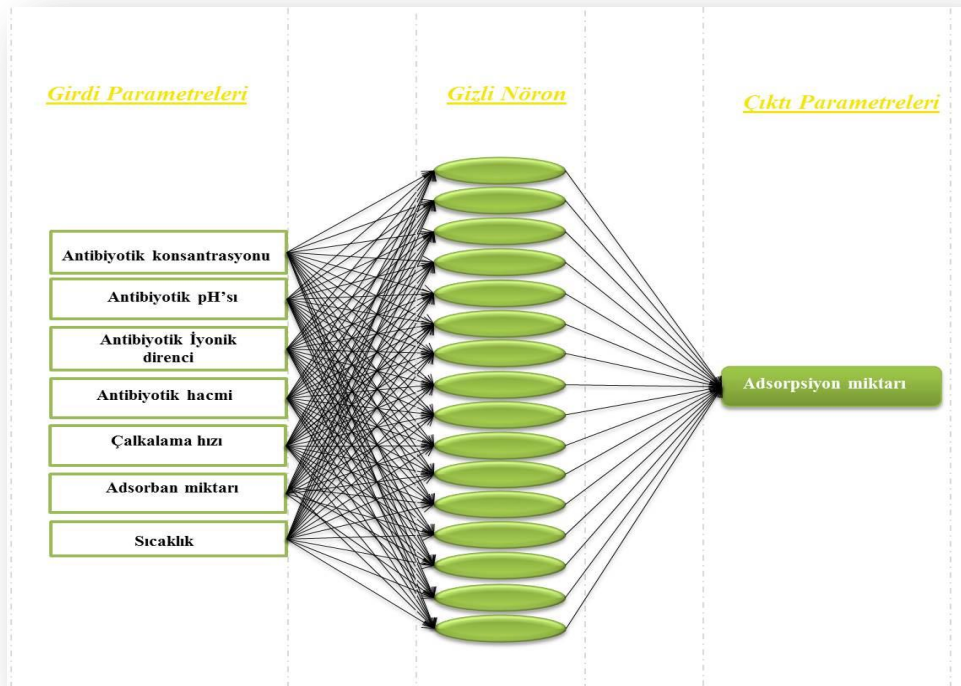
Tablo 2.1 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyon prosesinin optimizasyon koşulları

pH	3	5	7	11	13
Konsantrasyon (mg/L)	100	150	200	250	300
Sıcaklık (K)	293	303	313	323	338
Çalkalayıcı hızı (rpm)	60	90	120	150	180
Adsorbent miktarı (g)	0,1	0,3	0,5	0,8	1
İyonik güç (M)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Çözelti hacmi (mL)	25	30	35	40	50

2.2.4 Adsorpsiyon Prosesinin YSA ile Modellenmesi

P. oceanica üzerine TC-HCl adsorpsiyon prosesinin optimizasyonuna yönelik elde edilen veriler MATLAB 2013b programında yer alan Artificial Neural Network tool box'ı kullanılarak Mert, Topcam ve Cavas (2014)'ın makalesindeki yöntemle göre modellenmiştir. Modelleme çalışmasında, girdi parametresi olarak çözücü pH'sı, TC-HCl konsantrasyonu (mg/L), sıcaklık (K), çalkalayıcı hızı (rpm), adsorbent miktarı, çözücü iyonik gücü (M) ve çözücü hacmi (mL) seçilirken, çıktı parametresi olarak adsorpsiyon miktarı kullanılmıştır (Şekil 2.3).

Çıktı parametresinin en doğru şekilde tahmin edilebilmesi için çapraz-validasyon ile "leave-%10-out" metodu kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu çalışmaları sonucunda adsorpsiyon miktarına yönelik toplamda 87 veri elde edilmiştir. Elde edilen 87 veri içerisinde rastgele seçilen 15 veri en iyi yaklaşım algoritmasının bulunmasında ve YSA modelinin hassaslık denemelerinde kullanılmıştır.



Şekil 2.4 Çalışılan yapay sinir ağlarının mimarisi

İki katmanlı YSA modelinin geliştirilmesinde ilk önce optimum gizli nöron sayısı 5 ile 30 arasında değiştirilerek optimize edilmiştir. Bu adımda öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri 75:15:15 olarak seçilmiştir. Optimum gizli nöron sayısı en düşük MSE ve en yüksek R^2 değerinin bulunmasıyla belirlenmiştir.

Elde edilen optimum gizli nöron sayısı sabit tutularak YSA modelinin öğrenme, test ve doğrulama parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Test, öğrenme ve doğrulama optimizasyonu için sırasıyla 90:5:5, 85:5:10, 80:5:15, 75:5:20, 70:5:25, 65:5:30, 60:5:35, 85:10:5, 80:10:10, 75:10:15, 70:10:20, 65:10:25, 60:10:30, 55:10:35, 80:15:5, 75:15:10, 70:15:15, 65:15:20, 60:15:25, 55:15:30, 50:15:35, 75:20:5, 70:20:10, 65:20:15, 60:20:20, 55:20:25, 50:20:30, 45:20:35, 70:25:5, 65:25:10, 60:25:15, 55:25:20, 50:25:25, 45:25:30, 40:25:35, 65:30:5, 60:30:10, 55:30:5, 50:30:20, 45:30:25, 40:30:30, 35:30:35, 60:35:5, 55:35:10, 50:35:15, 45:35:20, 40:35:25, 35:35:30 ve 30:35:35 oranları kullanılmıştır. En iyi test, öğrenme ve doğrulama değeri en düşük hata değeri (MSE) ve en yüksek belirleme katsayısının (R^2) elde edilmesiyle belirlenmiştir.

Geliştirilen YSA modeline en iyi yaklaşımı ve bu YSA yaklaşımının performansını belirlemek için “*nntool*” fonksiyonu ile 14 geri yayılım algoritması kullanılmıştır. İlk basamaklarda optimize edilen gizli nöron sayısı ve test-öğrenme-doğrulama yüzdeleri sabit tutularak 14 geri yayılım algoritması (*trainbfg*, *trainbr*, *traincgb*, *traingd*, *traingdm*, *traingda*, *traingdx*, *trainlm*, *trainoss*, *trainr*, *trainrp* ve *trainsc*) hesaplanmıştır. Uygun geri yayılım algoritması ise tahmin için ayrılan 15 verinin transfer fonksiyonu (*tansig*) ve lineer fonksiyonunun (*purelin*) geri beslemeli olarak kullanılmasıyla hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlarda göre en düşük MSE ve en yüksek R^2 değeri ile en iyi geri yayılım algoritması belirlenmiştir.

Geliştirmiş olan YSA modelinin hassasiyetinin belirlenmesinde ise ilk üç basamakta optimize edilen en uygun test-doğrulama-öğrenme oranı, gizli nöron sayısı ve geri yayılım algoritması seçilerek her bir girdi parametresinin 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7’li kombinasyonları test edilmiştir. Geri yayılım algoritmasını hesaplamada

kullanılan 15 verinin çıktısı kullanılarak en düşük MSE ve en yüksek R^2 değerleri hesaplanmıştır.

2.2.5 Adsorpsiyon Prosesinin Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik modellerinin belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda TC-HCl çözeltileri hazırlanmıştır (50, 75 ve 100 mg/L). Adsorpsiyon denemeleri için 50 mL polietilen kaplarda 0,5 gr *P. oceanica* adsorbenti ve 30 ml hacimli farklı konsantrasyonlardaki antibiyotik çözeltileri karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon çözeltiler farklı sıcaklıklarda (293, 303, 313 ve 323 K) 3 saat boyunca su banyosunda karıştırılarak biyosorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kinetik hesaplamalar için 3 saat boyunca 5 ve 180 arasındaki belirlenen dakikalarda 1'er mL örnekler alınmış ve örnekler 5000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Örneklerin süpernatant kısımları alınarak her bir örneğin 355 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ölçülmüştür. Absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinde yerine yazılarak çözücündeki TC-HCl'ün denge konsantrasyonu (C_e) belirlenmiştir.

50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonlarda ve 293, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen adsorpsiyon denemeleri sonucu farklı sürelerde alınan örneklerin öncelikle adsorbe olan TC-HCl miktarı 1.1 eşitliği kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Denge süresi sonunda alınan örneklerin q değerleri belirlenmiş ve zamana karşı her bir sıcaklıkta her bir konsantrasyon için ayrı ayrı grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen q-t grafiklerinden her sıcaklıktaki ilgili konsantrasyonun dengedeki adsorbe olmuş TC-HCl miktarı (q_e) belirlendikten sonra kinetik modeller hesaplanmıştır.

Yalancı birinci mertebe kinetik modelinin belirlenmesi için 1.2 numaralı eşitlik kullanılmıştır. Yukarıda bahsedilen işlemlerde belirlenen q_e ve q_t verileri kullanılarak, t'ye karşı $\log(q_e - q)$ grafikleri her bir sıcaklık ve konsantrasyon basamağı için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Elde edilen grafiklerde ilgili denklemin eğim ve kayma verileri kullanılarak yalancı birinci mertebe adsorpsiyonunun 1.2 numaralı

eşitlikte belirtilen hız sabiti (k_1) ve *P. oceanica* üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon miktarları (q_e) hesaplanmıştır.

Yalancı ikinci mertebe kinetik modelinin belirlenmesi için ise 1.3 numaralı eşitlik kullanılmıştır. Yalancı birinci mertebe kinetik modelinde anlatıldığı gibi q_e ve q_t değerleri her bir sıcaklık ve konsantrasyon için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak, t 'ye karşı $1/q_t$ grafikleri her bir sıcaklık ve konsantrasyon basamağı için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Elde edilen $t-1/q_t$ grafiklerindeki ilgili denklemlerin eğim ve kaymadan verileri kullanılarak 1.3 numaralı eşitlikte belirtilen yalancı ikinci mertebe adsorpsiyonunun hız sabitleri (k_2) ve q_e hesaplanmıştır.

Son olarak da partikül içi difüzyon kinetik modeli belirlenmiştir. Bunun için 1.4 numaralı eşitlik kullanılmıştır. Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modellerinde anlatıldığı gibi q_e ve q_t değerleri her bir sıcaklık ve konsantrasyon için yine ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak, $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafikleri her bir sıcaklık ve konsantrasyon basamağı için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Elde edilen $t^{1/2}-q_t$ grafiklerinin ilgili denklemlerindeki eğim ve kayma verileri kullanılarak partikül içi difüzyon hız sabiti ve C partikül içi difüzyon modelinin kesişim değeri hesaplanmıştır.

2.2.6 Adsorpsiyon Prosesinin İzotermi

Adsorpsiyon prosesine ilişkin uygun izoterm modelinin belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda TC-HCl çözeltileri hazırlanmıştır (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L). Adsorpsiyon denemeleri için 50 mL polietilen kaplarda 0,1 gr *P. oceanica* adsorbenti ile 40 mL hacimli farklı konsantrasyonlardaki antibiyotik çözeltileri ayrı ayrı karıştırılmıştır. Oluşan süspansiyon çözeltiler farklı sıcaklıklarda (293, 303, 313, 323 ve 338 K) ve daha önceki aşamalarda belirlenen denge süresi boyunca su banyosunda çalkalanarak biyosorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İzoterm hesaplamaları için belirlenen denge süresi sonunda her bir konsantrasyondan 1'er mL örnekler alınmış ve 5000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Örneklerin süpernatant kısımlarının 355 nm dalga boyundaki absorbans değerleri belirlenmiştir. Absorbans

değerleri kalibrasyon denkleminde yerine yazılarak denge süresi sonunda çözütüdeki TC-HCl'ün denge konsantrasyonu (C_e) belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesi sonunda elde edilen veriler öncelikle Langmuir izoterm modeline uygulanmıştır. Bunun için 1.5 numaralı eşitlik kullanılmıştır. Eşitliğe göre $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ değerler grafiğe geçirildiğinde ilgili denklemden *P. oceanica*'nın TC-HCl'ü adsorplama kapasitesi (q_m) ve b sabiti hesaplanmıştır.

Freundlich izoterm modelinin uygulanması için 1.6 numaralı lineer eşitlik kullanılmıştır. Eşitliğe göre $\log C_e$ ve $\log q_e$ değerleri kullanılarak ilgili grafikler elde edilmiştir. Her bir sıcaklığın ilgili grafik denklemlerinin eğim ve kayma verileri kullanılarak sırasıyla n_f ve K_f değerleri hesaplanmıştır.

Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin belirlenmesi için 1.7 numaralı eşitlik kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin (q_m) hesaplanması için öncelikle ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmelidir. Bunun için öncelikle ε değerleri her bir sıcaklık için 1.8 eşitliğine göre her bir konsantrasyon düzeyi için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Daha sonra her bir ε değeri ile $\ln q_e$ değerlerinden grafikler oluşturulmuştur. Grafiklerden elde edilen denklemler kullanılarak q_m ve β değeri hesaplanmıştır.

Son olarak adsorpsiyonun Temkin izoterm modeli ile ilgili parametreler hesaplanmıştır. Bunun için 1.9 numaralı eşitlik kullanılarak, $\ln C_e$ 'ye karşı q_e grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğin doğru denklemi kullanılarak eğimden Temkin sabiti (K_T) ve temkin adsorpsiyonu enerji sabiti (A_T) hesaplanmıştır.

2.2.7 Adsorpsiyon Prosesinin Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik parametrelerinin belirlenmesi için farklı konsantrasyonlarda TC-HCl çözeltileri hazırlanmıştır (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L). Adsorpsiyon denemeleri için 40 mL polietilen kaplarda 0,1 gr *P. oceanica* adsorbenti ve 30 ml hacimli farklı konsantrasyonlardaki antibiyotik çözeltileri ayrı ayrı

çalkalanmıştır. Oluşan süspansiyon çözeltiler farklı sıcaklıklarda (293, 303, 313, 323 ve 338 K) ve belirlenen denge süresi boyunca su banyosunda karıştırılarak adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. İzoterm hesaplamaları için belirlenen denge süresi sonunda her bir konsantrasyondan 1'er mL örnekler alınmış ve 5000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Örneklerin süpernatant kısımlarının 355 nm dalga boyundaki absorbans değerleri belirlenmiştir. Absorbans değerleri kalibrasyon grafiğinde yerine yazılarak denge süresi sonunda çözücüdeki TC-HCl'ün denge konsantrasyonu (C_e) belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesi sonunda elde edilen veriler kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır. ΔG iki farklı eşitlik ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 1.20 ve 1.21). Eşitlik 1.20'deki denkleme göre ΔG 'nin hesaplanması için öncelikle ΔS , ΔH ve K_d değerinin belirlenmesi gerekir. K_d değeri 1.23 eşitliğine göre hesaplanmıştır. Hesaplanan K_d değerleri van't Hoff eşitliğinde (1.22) yerine yazılarak $1/T - \ln K_d$ grafikleri elde edilmiştir. $1/T - \ln K_d$ grafiklerinden elde edilen denklemler kullanılarak ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. ΔH ve ΔS değerleri eşitlik 1.20 numaralı eşitlikte yerine ΔG değerleri belirlenmiştir. Ayrıca her bir sıcaklıktaki K_d değeri kullanılarak ΔG değerleri eşitlik 1.21'e göre hesaplanmıştır. İki farklı eşitlik ile hesaplanan ΔG değerleri arasındaki yakınlık incelenmiştir.

2.2.8 *P. oceanica* 'nın FT-IR Spektrumu

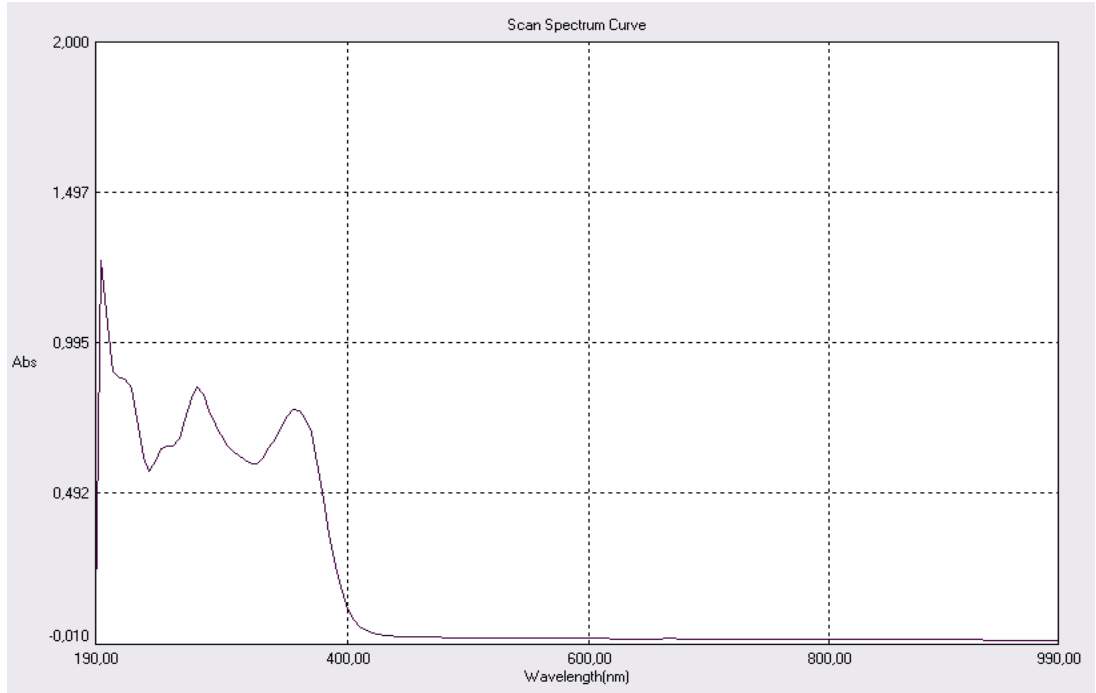
P. oceanica adsorbenti üzerindeki kimyasal bağlanmaların türlerini ve fonksiyonel grupların olası varlığını belirlemek için ham *P. oceanica* ile 200 mg/L TC-HCl adsorbe olmuş *P. oceanica* rezidülerinin FT-IR ile spektrum tarama işlemi yapılmıştır. Bunun için 110 °C'de kurutulmuş 100 mg KBr tozu ve 1 mg *P. oceanica* tozu karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımı ile pelletler oluşturulmuş ve bu pelletler FT-IR ile analiz edilmiştir. *P. oceanica* adsorbentinin rezidüleri ile yapılan FT-IR spektrumu sonucu rezidülerde bulunabilecek fonksiyonel gruplar ve bağlanma türleri Tablo 3.11'de gösterilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

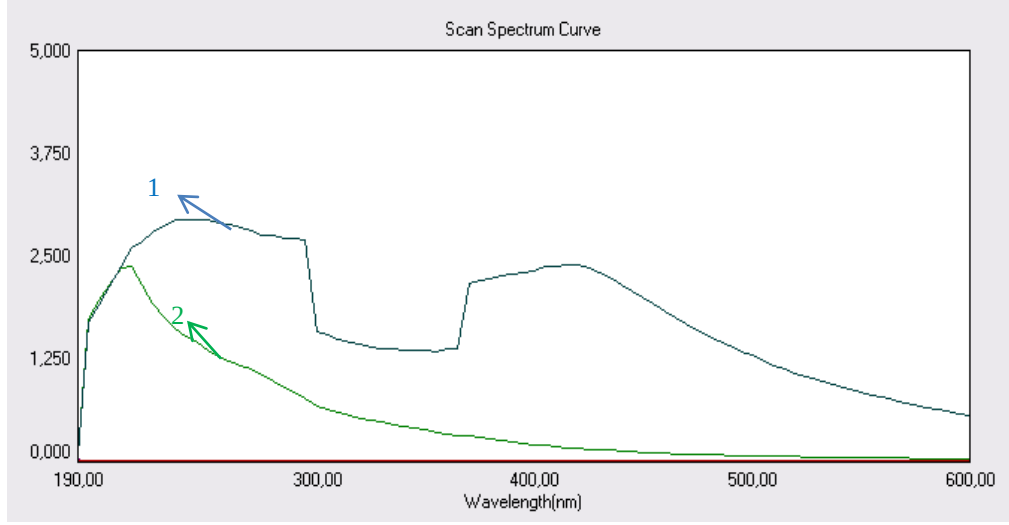
BULGULAR

3.1 Adsorbent ve Adsorbatın Hazırlanması

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılacak olan TC-HCl'ün maksimum absorbans verdiği dalga boyu 355 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 3.1). *P. oceanica* ölü yapraklarından elde edilen adsorbentlerin ham ve kaynatma/ekstraksiyon ön işlemleri sonucu örneklerin spektrum taramaları Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Spektrum taramalarına bakıldığı zaman ham *P. oceanica* adsorbentinin kullanılması durumunda (1 numaralı spektrum taraması) 355 nm civarlarında piklere rastlanmıştır. Ön işlemler uygulanan *P. oceanica* kullanılan süspansiyon örneğinin spektrumunda (2 numaralı spektrum) 355 nm dalga boyunda bahsedilen pikler gözlenmemiştir.

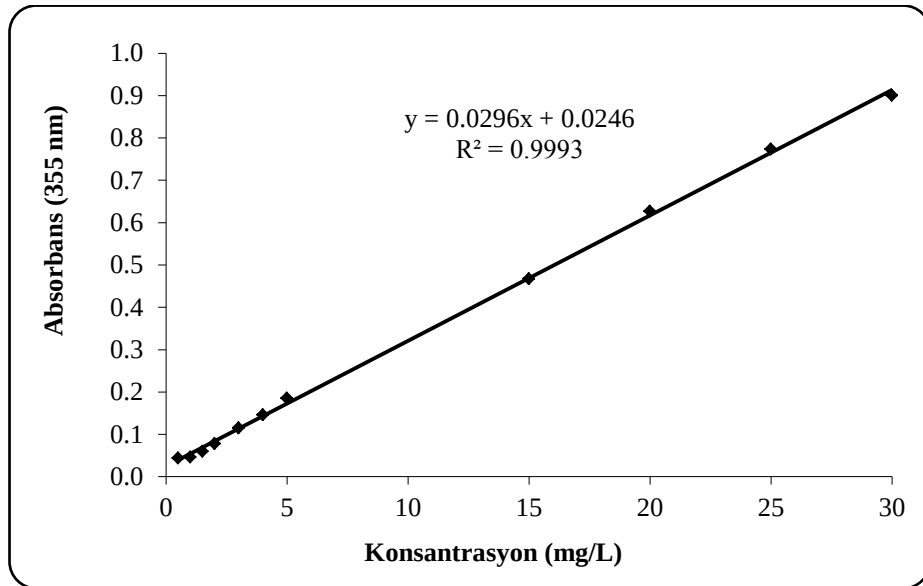


Şekil 3.1 Tetrasiklin hidroklörür standart çözeltisinin spektrum taraması



Şekil 3.2 Ham (1) ve etanolik ekstraksiyon sonrası (2) *P. oceanica* adsorbentinin spektrum taraması

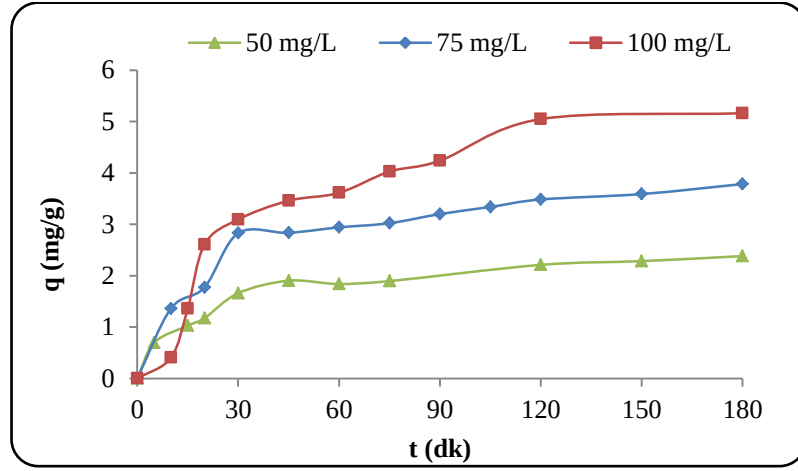
0,5-30 mg/L aralığında hazırlanan TC-HCl çözeltileri spektrofotometrede 355 nm dalga boyunda analiz edilmiş ve Şekil 3.3'deki kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklemin belirleme katsayısı (R^2) 0,993 olarak hesaplanmıştır.



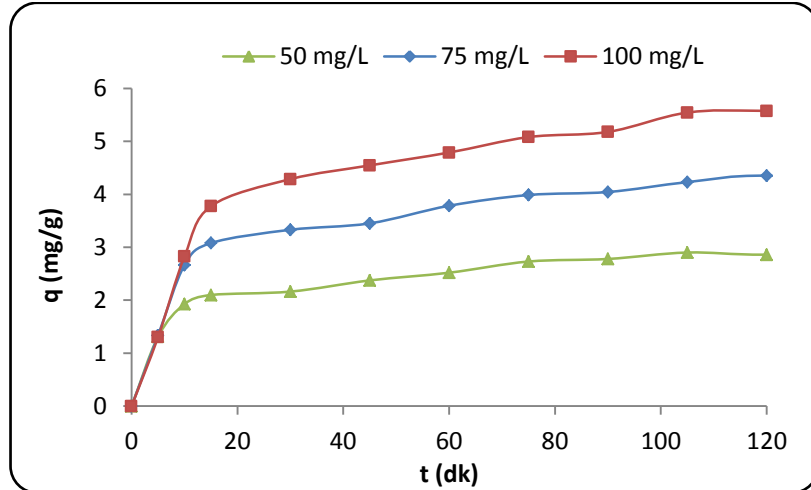
Şekil 3.3 Tetrasiklin hidroklorür standardı ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi

3.2 *P. oceanica* Atıkları ile Adsorpsiyon Çalışmaları

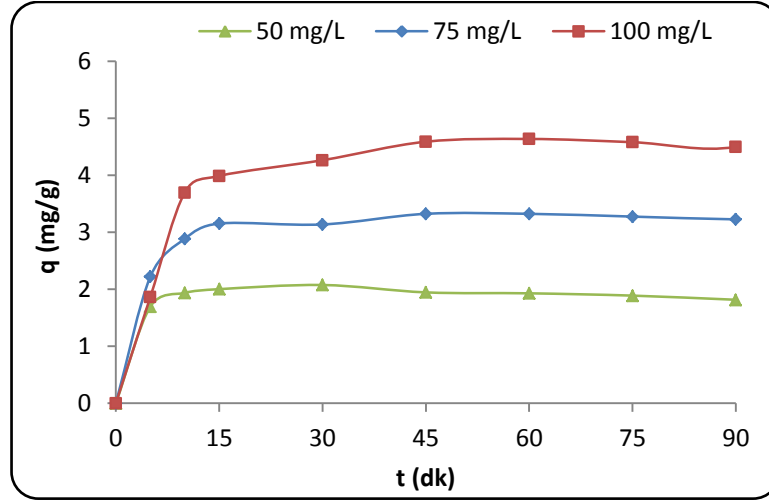
P. oceanica adsorbentinin ön işlemleri tamamlandıktan sonra, denge süresinin belirlenmesi için ilk olarak 50, 75, ve 100 mg/L TC-HCl çözeltileri ile hazırlanan süspansiyonların adsorpsiyon denemeleri 293, 303, 313 ve 323 K sıcaklığında 180 dakikaya kadar çalışarak Şekil 3.4-3.7'deki q-t grafikleri elde edilmiştir. Bütün sıcaklık ve konsantrasyonlarda denge süresi 120 dakika olarak bulunmuştur.



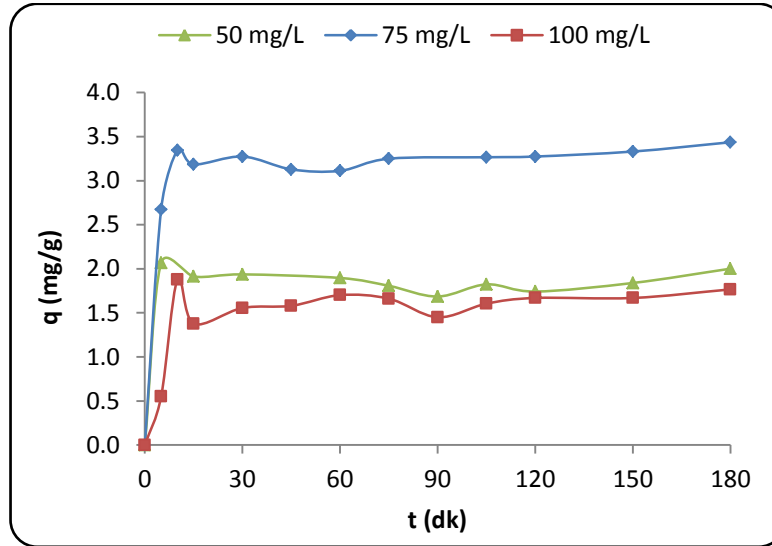
Şekil 3.4 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)



Şekil 3.5 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)



Şekil 3.6 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)

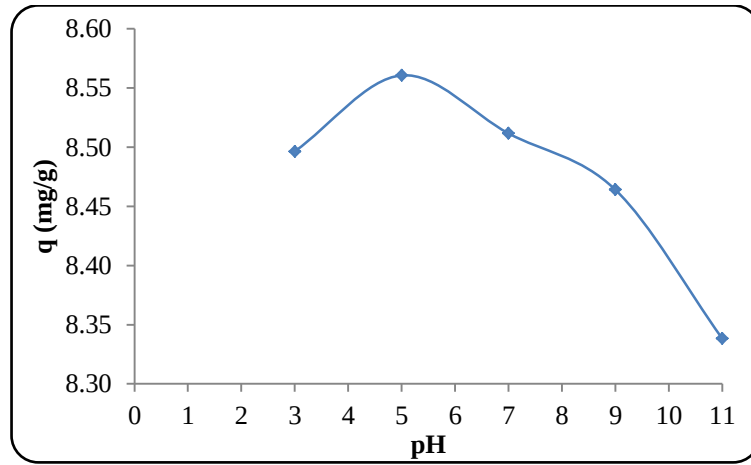


Şekil 3.7 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonu (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)

3.3 Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu

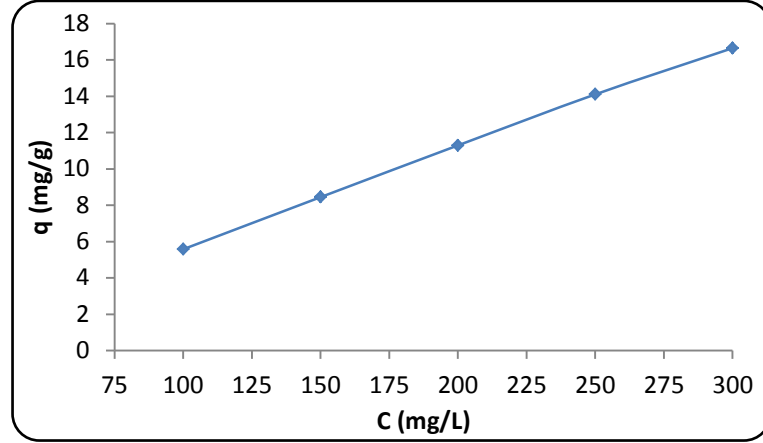
Adsorpsiyon prosesinin ilk basamağında pH optimizasyonu için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH'sı 3, 5, 7, 9 ve 11'e ayarlanmış TC-HCl çözeltileri ile

hazırlanmış süspansiyonların 120 dakika boyunca adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri sonunda 1.4 numaralı bölümde belirtildiği gibi 1.1 numaralı eşitlik kullanılarak adsorpsiyon miktarları hesaplanmış ve adsorpsiyon miktarına (q_e) karşı pH değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 3.8 elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan en yüksek adsorpsiyon miktarı için optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir.



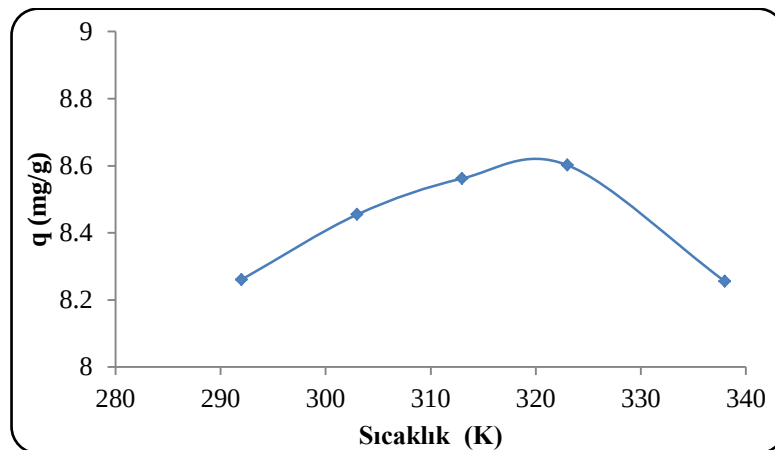
Şekil 3.8 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (pH: 3, 5, 7, 9 ve 11; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; sıcaklık: 303 K; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)

Adsorpsiyon prosesinin ikinci optimizasyon basamağında farklı TC-HCl konsantrasyonlarının (100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L) adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi çalışılmıştır (pH: 5; sıcaklık: 303 K; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL). Adsorpsiyon çalışmaları sonucu adsorbe olmuş TC-HCl miktarları hesaplanmış ve farklı konsantrasyonlara karşı Şekil 3.9'daki grafik elde edilmiştir. Grafiğe bakıldığı zaman optimum TC-HCl konsantrasyonu 150 mg/L olarak bulunmuştur.



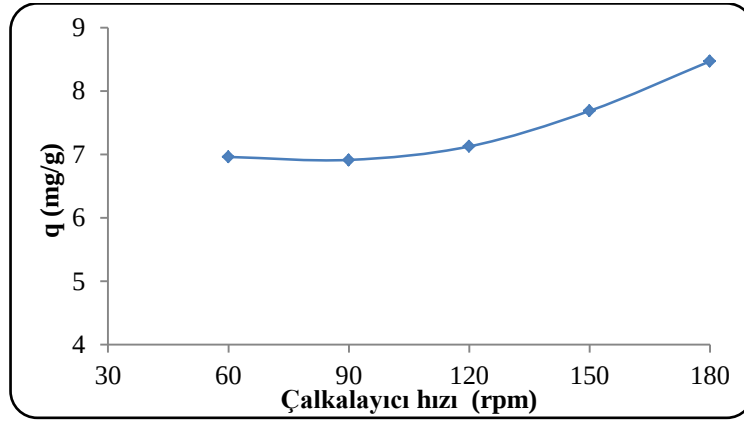
Şekil 3.9 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna tetrasiklin hidroklorürün etkisi (Tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonları: 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/L; pH: 5; sıcaklık: 303 K; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 150 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)

Üçüncü optimizasyon basamağında ise farklı sıcaklıkların (293, 303, 313, 323 ve 338 K) adsorpsiyon miktarı üzerine etkisini belirlemek için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (pH: 5; TC-HCl konsantrasyonu: 150 mg/L; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL). Sıcaklığa karşı adsorpsiyon miktarları grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.10 elde edilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi belirtilen şartlar altında optimum TC-HCl adsorpsiyonu 323 K de gerçekleşmiştir.



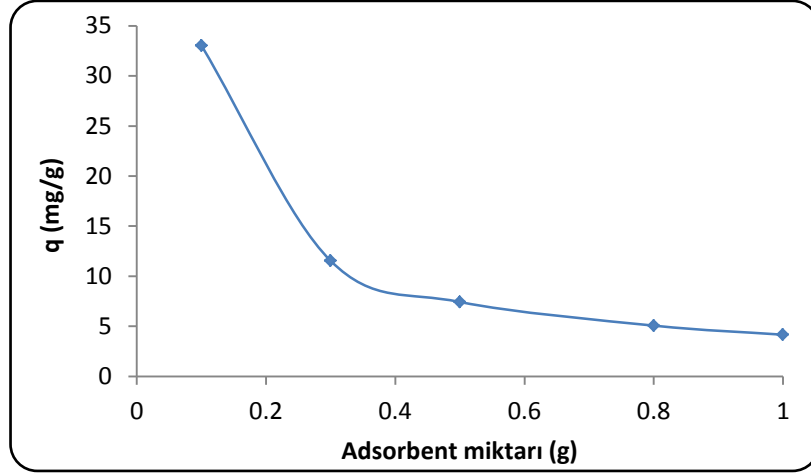
Şekil 3.10 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Sıcaklıklar: 293, 303, 313, 323 ve 338 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)

Dördüncü optimizasyon basamağında farklı çalkalayıcı hızlarının (60, 90, 120, 150 ve 180 rpm) adsorpsiyon miktarı üzerine etkisini incelemek için adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır (pH: 5; TC-HCl konsantrasyonu: 150 mg/L; sıcaklık: 323 K; adsorbent miktarı: 0,5 g; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL). Yapılan çalışmalar sonunda hesaplanan adsorpsiyon miktarı ile Şekil 3.11'deki grafik elde edilmiştir.



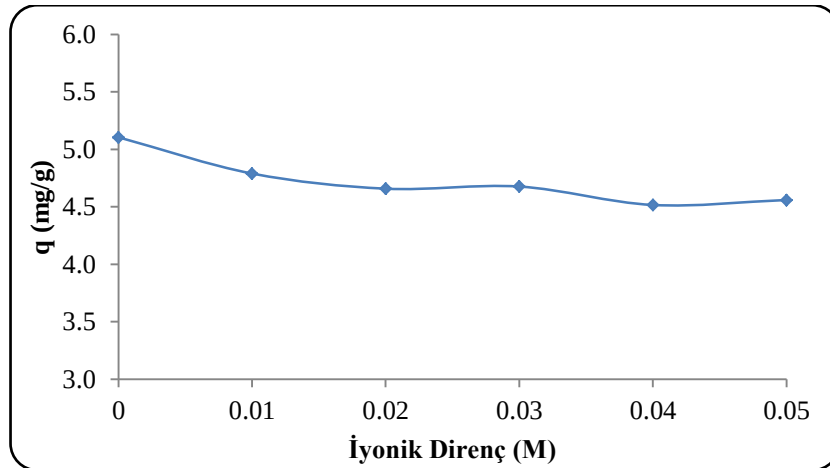
Şekil 3.11 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna çalkalayıcı hızının etkisi (Çalkalayıcı hızları: 60, 90, 120, 150 ve 180 rpm; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; adsorbent miktarı: 0,5 g; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)

Adsorpsiyon prosesinin beşinci basamağında farklı adsorbent miktarlarının (0,1, 0,3, 0,5 0,8 ve 1 g) adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi çalışılmıştır (pH: 5; TC-HCl konsantrasyonu: 150 mg/L; sıcaklık: 323 K; çalkalama hızı: 150 rpm; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL). Adsorpsiyon prosesi sonunda TC-HCl adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır. Sonuçlara göre en yüksek adsorpsiyon miktarı 0,1 g *P. oceanica* ile elde edilmiştir (Şekil 3.12).



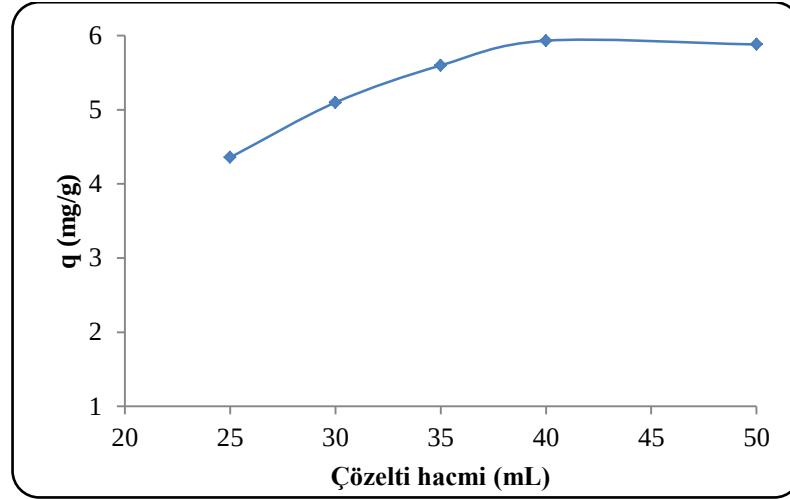
Şekil 3.12 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna adsorbent miktarının etkisi (Adsorbent miktarları: 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 ve 1 g; çalkalayıcı hızı: 120 rpm; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 30 mL)

Altıncı optimizasyon denemesinde ise çözelti iyonik gücünün adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ve 0,05 M NaCl kullanılarak çalışılmıştır (pH: 5; TC-HCl konsantrasyonu: 150 mg/L; sıcaklık: 323 K; çalkalama hızı: 150 rpm; adsorbent miktarı: 0,1 g; çözelti hacmi: 30 mL). Farklı iyonik dirençlerin adsorpsiyon üzerine etkisi Şekil 3.13'te gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında zaman iyonik gücün adsorpsiyon miktarı üzerinde bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 3.13 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna iyonik gücün etkisi (NaCl miktarları: 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ve 0,05 M; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; çalkalayıcı hızı: 150 rpm; adsorbent miktarı: 0,1 g; çözelti hacmi: 30 mL)

Son optimizasyon basamağında ise farklı çözelti hacimlerinin adsorpsiyon miktarı üzerinde etkisi incelenmiştir (İyonik direnç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; TC-HCl konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; çalkalayıcı hızı: 150 rpm; adsorbent miktarı: 0,1 g). Bu basamakta elde edilen adsorpsiyon miktarı ile Şekil 3.14'deki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 3.14 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna çözelti hacminin etkisi (TC-HCl çözücü miktarları: 25, 30, 35, 40 ve 50 mL; sıcaklık: 323 K; tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu: 150 mg/L; pH: 5; çalkalayıcı hızı: 150 rpm; adsorbent miktarı: 0,1 g; iyonik güç: 0,01 M)

3.4 Adsorpsiyon Prosesinin YSA ile Modellenmesi

Bu çalışmada, *P. oceanica* üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon prosesinin optimizasyonundan elde edilen veriler kullanılarak YSA ile bir model oluşturulmuştur. Öncelikle YSA'da “*nftool*” komutu kullanılarak öğrenme, doğrulama ve test yüzdeleri 70-15-15'de sabit tutulmuş ve farklı gizli nöron sayıları kullanılarak (5-30) gizli nöron sayısı optimize edilmiştir. Bu basamakta en düşük MSE değeri 0,00784 olarak bulunurken belirleme katsayısının ise 0,99983 olduğu tespit edilmiştir. Bu optimizasyon sonucu TC-HCl'ün optimize edilmiş gizli nöron sayısı 16 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.1).

TC-HCl'ün gizli nöron sayısının optimizasyonundan sonra öğrenme, doğrulama ve test yüzdelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneme sonuçlarında TC-HCl için en düşük MSE ve en yüksek R^2 sırasıyla 0,00649 ve 0,99984 olarak bulunmuştur. Buna bağlı olarak en iyi öğrenme, doğrulama ve test yüzdeleri sırasıyla %70 (51 veri), %10 (7 veri) ve %20 (14 veri) olarak belirlenmiştir (Tablo 3.2).

P. oceanica üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon *prosesinin* optimizasyonuna yönelik verilere en iyi YSA model yaklaşımını belirlemek için “*nntool*” komutu kullanılmıştır. “*nntool*” komutu ile YSA'da 14 farklı geri yayılım algoritması kullanılmış ve sonuçlar Tablo 3.3'de gösterilmiştir. TC-HCl için en uygun geri yayılım algoritması Bayesian-Regulation olarak bulunmuştur. TC-HCl'ün Bayesian Regulation geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen MSE, R^2 ve döngü sayısı sırasıyla 0,0314, 0,99933 ve 127 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.1 Yapay sinir ağıları modelleme çalışmalarında gizli nöron sayısının optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt, öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri: 70-15-15)

Gizli nöron sayısı	Öğrenme yüzdesi (n)	Doğrulama yüzdesi (n)	Test yüzdesi (n)	Döngü sayısı	MSE			R ²		
					Öğrenme	Doğrulama	Test	Öğrenme	Doğrulama	Test
1	70(42)	15(9)	15(9)	15	7,19298	23,73705	0,23971	0,82246	0,88745	0,98470
2	70(42)	15(9)	15(9)	41	0,05240	23,31501	25,19145	0,99655	0,84217	0,90003
3	70(42)	15(9)	15(9)	9	6,38311	0,28034	25,21615	0,92258	0,97864	0,94626
4	70(42)	15(9)	15(9)	18	0,07209	0,92302	0,73567	0,99844	0,91450	0,99462
5	70(42)	15(9)	15(9)	29	0,00522	0,11099	0,02544	0,99992	0,99576	0,99932
6	70(42)	15(9)	15(9)	15	0,01607	0,00979	0,00757	0,99997	0,99976	0,99977
7	70(42)	15(9)	15(9)	10	0,08270	0,80786	0,98105	0,99886	0,97990	0,93430
8	70(42)	15(9)	15(9)	20	0,00099	2,79996	1,38981	0,99977	0,98250	0,96536
9	70(42)	15(9)	15(9)	27	0,01064	0,00067	0,18738	0,99977	0,99995	0,98929
10	70(42)	15(9)	15(9)	12	0,00990	0,00148	0,01479	0,99978	0,99996	0,99924
11	70(42)	15(9)	15(9)	15	0,00193	0,00361	0,08614	0,99997	0,99992	0,99668
12	70(42)	15(9)	15(9)	13	0,01563	0,30851	0,16620	0,99983	0,98231	0,99053
13	70(42)	15(9)	15(9)	10	0,04697	0,89758	0,02559	0,99961	0,96752	0,99167
14	70(42)	15(9)	15(9)	15	0,01940	0,04856	0,02684	0,99973	0,99715	0,99883
15	70(42)	15(9)	15(9)	12	0,10801	0,88738	1,22605	0,99899	0,93128	0,93095
16	70(42)	15(9)	15(9)	10	0,01006	0,00290	0,01057	0,99984	0,99985	0,99965
17	70(42)	15(9)	15(9)	7	0,00196	0,08159	0,00187	0,99997	0,99084	0,99972
18	70(42)	15(9)	15(9)	10	0,23526	0,26305	1,05147	0,99508	0,99246	0,99158

Tablo 3.1 Yapay sinir ağıları modelleme çalışmalarında gizli nöron sayısının optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt, öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri: 70-15-15) (devamı)

Gizli nöron sayısı	Öğrenme yüzdesi (n)	Doğrulama yüzdesi (n)	Test yüzdesi (n)	Döngü sayısı	MSE			R ²		
					Öğrenme	Doğrulama	Test	Öğrenme	Doğrulama	Test
19	70(42)	15(9)	15(9)	7	0,01074	0,02116	0,04847	0,99978	0,99983	0,99142
20	70(42)	15(9)	15(9)	9	0,01054	0,26420	0,13903	0,99976	0,99825	0,99519
21	70(42)	15(9)	15(9)	12	0,89228	0,97505	0,57980	0,98794	0,99653	0,94323
22	70(42)	15(9)	15(9)	6	0,01030	0,00561	0,00234	0,99985	0,99990	0,99925
23	70(42)	15(9)	15(9)	11	9,23318	0,22390	7,07794	0,86985	0,99643	0,90700
24	70(42)	15(9)	15(9)	9	0,24218	0,08531	0,08686	0,97760	0,98860	0,97875
25	70(42)	15(9)	15(9)	9	0,02317	0,01429	0,01058	0,99959	0,99795	0,99993
26	70(42)	15(9)	15(9)	6	0,01728	14,73978	14,52013	0,99951	0,98636	0,95056
27	70(42)	15(9)	15(9)	9	0,00164	0,85285	4,47286	0,99998	0,97412	0,68292
28	70(42)	15(9)	15(9)	6	0,01165	0,07247	0,07269	0,99984	0,99353	0,99258
29	70(42)	15(9)	15(9)	6	0,01084	0,00163	0,05107	0,99975	1,00000	0,99832
30	70(42)	15(9)	15(9)	7	0,02049	0,13986	0,07149	0,99987	0,99070	0,99693

Tablo 3.2 Yapay sinir ağıları modelleme çalışmalarında öğrenme-doğrulama-test yüzdelерinin optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt)

Gizli nöron sayısı	Öğrenme yüzdesi (n)	Doğrulama yüzdesi (n)	Test yüzdesi (n)	Döngü sayısı	MSE			R ²		
					Öğrenme	Doğrulama	Test	Öğrenme	Doğrulama	Test
16	90(64)	5(4)	5(4)	10	0,01097	0,00217	0,00647	0,99982	0,99973	0,99994
16	85(61)	5(4)	10(7)	8	0,00174	0,22286	0,00210	0,99997	0,99516	0,99994
16	80(57)	5(4)	15(11)	11	0,00933	0,00904	0,00408	0,99977	0,99625	0,99997
16	75(54)	5(4)	20(14)	9	2,21809	0,12920	4,36355	0,96733	0,99057	0,97749
16	70(50)	5(4)	25(18)	13	0,00096	0,01007	0,25253	0,99999	0,99985	0,98908
16	65(46)	5(4)	30(22)	14	0,01122	0,00338	0,04713	0,99976	0,99714	0,99939
16	60(43)	5(4)	35(25)	12	0,01133	0,04042	0,02535	0,99977	0,94781	0,99962
16	85(61)	10(7)	5(4)	15	0,40264	0,06964	0,26453	0,99818	0,99114	0,99939
16	80(58)	10(7)	10(7)	16	0,00947	0,10213	0,01904	0,99985	0,99949	0,99954
16	75(54)	10(7)	15(11)	14	0,01499	0,00788	0,01770	0,99980	0,99950	0,99977
16	70(51)	10(7)	20(14)	9	0,01011	0,00662	0,00274	0,99984	0,99988	0,99986
16	65(47)	10(7)	25(18)	10	0,77908	0,07122	0,40012	0,99059	0,98665	0,97709
16	60(43)	10(7)	30(22)	10	0,13964	3,36151	0,21548	0,99739	0,98655	0,92467
16	55(40)	10(7)	35(25)	9	0,46617	8,64586	3,71212	0,99965	0,92958	0,95082
16	80(57)	15(11)	5(4)	7	0,06077	0,23580	0,34061	0,99964	0,98033	0,99999
16	75(54)	15(11)	10(7)	8	0,00217	0,07915	0,00285	0,99997	0,99627	0,99987
16	70(50)	15(11)	15(11)	12	0,01070	0,00698	0,02032	0,99975	0,99996	0,99923

Tablo 3.2 Yapay sinir ağıları modelleme çalışmalarında öğrenme-doğrulama-test yüzdelerinin optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt) (devamı)

Gizli nöron sayısı	Öğrenme yüzdesi (n)	Doğrulama yüzdesi (n)	Test yüzdesi (n)	Döngü sayısı	MSE			R ²		
					Öğrenme	Doğrulama	Test	Öğrenme	Doğrulama	Test
16	65(47)	15(11)	20(14)	6	0,01077	2,12404	3,25608	0,99985	0,93667	0,93615
16	60(43)	15(11)	25(18)	7	0,00162	0,06490	2,85263	0,99998	0,99650	0,54370
16	55(39)	15(11)	30(22)	13	0,65958	0,08159	1,22093	0,99499	0,99805	0,92938
16	50(36)	15(11)	35(25)	10	0,01241	0,25219	0,20499	0,99978	0,99185	0,99653
16	75(54)	20(14)	5(4)	9	0,04093	0,07939	0,22685	0,99964	0,99366	0,98978
16	70(51)	20(14)	10(7)	6	0,16089	11,95939	26,01381	0,99652	0,92529	0,93288
16	65(47)	20(14)	15(11)	9	0,00228	0,16314	0,51078	0,99995	0,99835	0,99627
16	60(44)	20(14)	20(14)	9	0,07262	2,28684	0,29756	0,99855	0,93696	0,99720
16	55(39)	20(14)	25(18)	6	0,00168	0,06474	22,08624	0,99992	0,99628	0,93716
16	50(36)	20(14)	30(22)	8	4,35438	3,99552	3,58858	0,97083	0,73139	0,81546
16	45(33)	20(14)	35(25)	9	0,00240	2,47141	2,64920	0,99997	0,89625	0,93478
16	70(50)	25(18)	5(4)	9	0,00240	0,09839	0,32717	0,99995	0,99880	0,98977
16	65(47)	25(18)	10(7)	8	0,01385	0,31758	0,00511	0,99981	0,96350	0,99943
16	60(43)	25(18)	15(11)	10	0,04871	2,04119	3,17135	0,99962	0,92507	0,80151
16	55(40)	25(18)	20(14)	12	0,01170	0,29443	0,19364	0,99985	0,97804	0,99425
16	50(36)	25(18)	25(18)	13	0,05021	0,21263	5,88327	0,99937	0,99777	0,45924
16	45(32)	25(18)	30(22)	7	2,28319	4,61932	2,39620	0,98462	0,80058	0,95284
16	40(29)	25(18)	35(25)	8	7,08658	2,45919	3,80087	0,98683	0,78665	0,83101

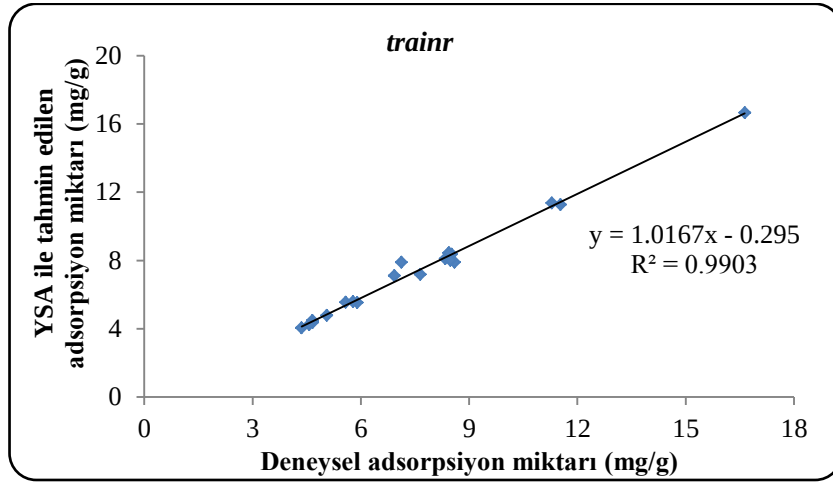
Tablo 3.2 Yapay sinir ağıları modelleme çalışmalarında öğrenme-doğrulama-test yüzdelerinin optimize edilmesi (Geri yayılım algoritması: Levenberg-Marquardt) (devamı)

Gizli nöron sayısı	Öğrenme yüzdesi (n)	Doğrulama yüzdesi (n)	Test yüzdesi (n)	Döngü sayısı	MSE			R ²		
					Öğrenme	Doğrulama	Test	Öğrenme	Doğrulama	Test
16	65(46)	30(22)	5(4)	11	0,00230	0,42470	0,00053	0,99997	9,94935	1,00000
16	60(43)	30(22)	10(7)	6	0,01072	0,16302	0,17977	0,99984	0,99824	0,99981
16	55(39)	30(22)	15(11)	8	0,00110	0,01046	12,88486	0,99999	0,99964	0,53581
16	50(36)	30(22)	20(14)	11	0,00253	0,06224	0,02570	0,99997	0,99711	0,99891
16	45(32)	30(22)	25(18)	6	0,00061	0,78354	1,20969	0,99999	0,96089	0,98834
16	40(28)	30(22)	30(22)	7	2,12525	8,08889	8,88271	0,98121	0,91030	0,91621
16	35(25)	30(22)	35(25)	5	4,33702	30,27100	18,37156	0,96604	0,57132	0,81950
16	60(43)	35(25)	5(4)	9	0,19170	0,62333	0,27879	0,99745	0,99152	0,92152
16	55(40)	35(25)	10(7)	9	0,18679	20,58319	5,24768	0,99463	0,88147	0,98926
16	50(36)	35(25)	15(11)	7	0,04894	9,55971	21,18632	0,99914	0,91243	0,95367
16	45(33)	35(25)	20(14)	7	0,02438	1,03906	1,29465	0,99978	0,98735	0,94398
16	40(29)	35(25)	25(18)	8	0,56847	5,26400	6,96075	0,99225	0,93193	0,06758
16	35(25)	35(25)	30(22)	11	2,51246	1,92279	1,31736	0,99137	0,88236	0,92986
16	30(22)	35(25)	35(25)	8	1,59847	10,88751	14,17122	0,99273	0,84530	0,75654

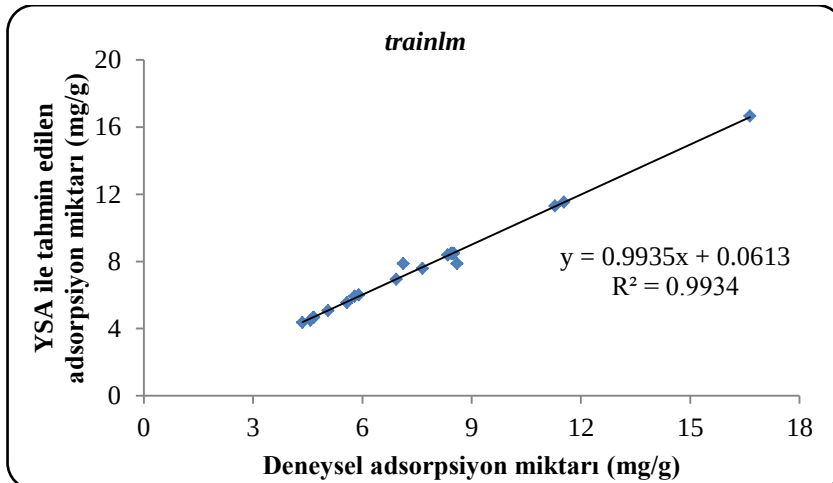
Tablo 3.3 Farklı geri yayılım algoritmalarının sonuçlarının karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16, öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20)

Geri yayılım Algoritma Türleri	Fonksiyon	Döngü sayısı	MSE	R ²
BFGS quasi-Newton geri yayılım	<i>trainbfg</i>	7	0,00050	0,99898
Bayesian Regulation	<i>trainbr</i>	124	0,0314	0,99933
Powell–Beale conjugate gradient geri yayılım	<i>traincgb</i>	6	0,15162	0,99753
Fletcher–Reeves conjugate gradient geri yayılım	<i>traincgf</i>	11	0,89733	0,99353
Polak–Ribière conjugate gradient geri yayılım	<i>traincgp</i>	6	0,27023	0,99573
Batch gradient descent	<i>traingd</i>	6	583,09880	0,19619
Batch gradient descent with momentum	<i>traingdm</i>	6	3475,61320	0,45623
Gradient descent with Adaptive Learning Rate	<i>traingda</i>	18	17,64060	0,64439
Variable learning rate geri yayılım	<i>traingdx</i>	14	3,90070	0,99933
Levenberg–Marquardt geri yayılım	<i>trainlm</i>	8	0,67093	0,98685
One step secant geri yayılım	<i>trainoss</i>	23	0,08916	0,99807
Random Weight/Bias Rule	<i>trainr</i>	1000	0,05349	0,99889
Resilient geri yayılım (Rprop)	<i>trainrp</i>	6	1,43070	0,98313
Scaled conjugate gradient geri yayılım	<i>trainscg</i>	7	0,26845	0,99616

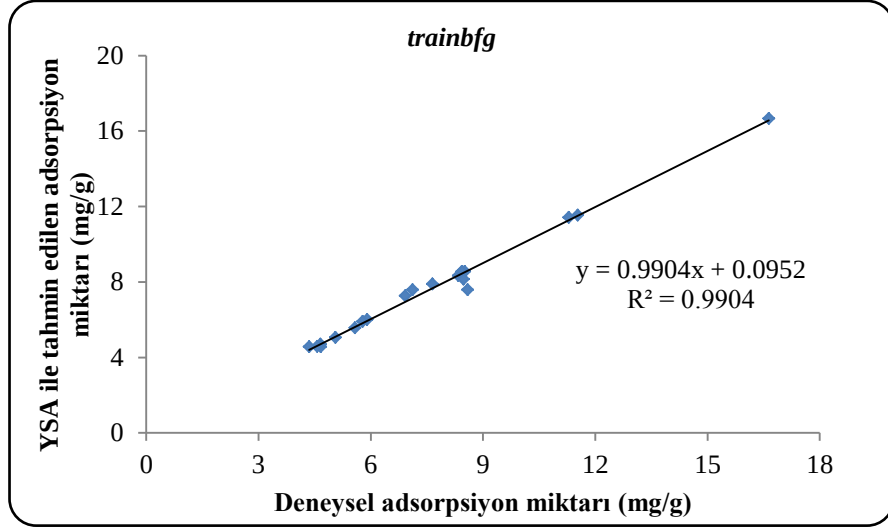
Geliştirmiş olan YSA modelinin performansını belirlemek için 15 verinin girdi verisi kullanılmıştır. *P. oceanica* üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon prosesi sonrasında elde edilen deneysel adsorpsiyon miktarı verilerine karşı YSA ile tahmin edilmiş adsorpsiyon miktarı grafiği çizilmiştir. Elde edilen sonuçlarda deneysel veriler ile tahmini veriler arasında yüksek belirleme katsayıları elde edilmiştir (Şekil 3.15-3.18).



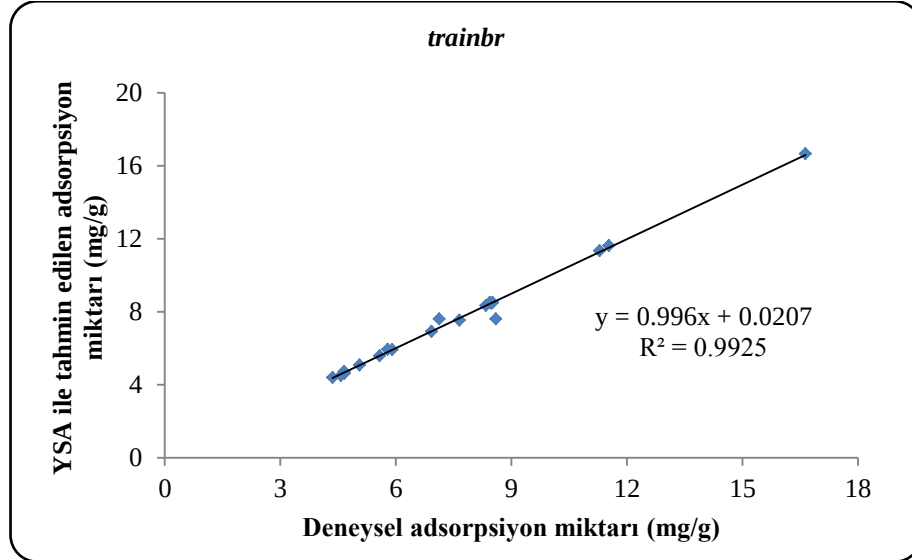
Şekil 3.15 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve Random Weight/Bias Rule geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20)



Şekil 3.16 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve Levenberg–Marquardt geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20)



Şekil 3.17 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve BFGS quasi-Newton geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20)



Şekil 3.18 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyon miktarı için deneysel ve Bayesian Regulation geri yayılım algoritması kullanılarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması (Gizli nöron sayısı:16; öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri:70-10-20)

TC-HCl'ün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyon prosesinin Tablo 3.4'de belirtilen her bir girdi parametresinin adsorpsiyon miktarı üzerindeki etkisini belirlemek için hassaslık çalışması optimize edilmiş gizli nöron sayısı ve geri yayılım algoritması

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 16 gizli nöron ve Bayesian Regulation geri yayılım algoritması kullanılarak parametrelerin 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7'li kombinasyonları test edilmiştir.

Tablo 3.4 150 mg/L tetrasiklin hidroklorür standardının *P. oceanica* üzerine adsorpsiyonunun optimizasyon şartları ile adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişki (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL))

p_1	q_{p1}	p_2	q_{p2}	p_3	q_{p3}	p_4	q_{p4}	p_5	q_{p5}	p_6	q_{p6}
3	8,50	100	5,57	20	6,96	60	33,03	0,1	5,11	0,02	4,36
5	8,56	150	8,44	30	6,91	90	11,53	0,3	4,79	0,04	5,10
7	8,51	200	11,29	40	7,13	120	7,43	0,5	4,66	0,06	5,60
9	8,46	250	14,10	50	7,69	150	5,07	0,8	4,68	0,08	5,93
11	8,34	300	16,65	65	8,47	180	4,16	1	4,52	0,1	5,88

TC-HCl'ün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyon miktarının modellenmesine yönelik elde edilen hassasiyet sonuçları Tablo 3.5'de verilmiştir. TC-HCl'ün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyon miktarı üzerinde 1'li grupta bulunan p_5 en yüksek R^2 (0,90734) ile en etkili parametre olmuştur. p_5 'in bulunduğu 2'li gruplarda düşük MSE ve yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. 2'li grupta en etkili parametre en düşük MSE (4,1283) ve en yüksek R^2 (0,92458) ile p_3+p_5 olarak belirlenmiştir. R^2 değeri özellikle 3'lü gruplarda ($p_2+p_4+p_5$) artmıştır (0,99733). 4 değişkenin olduğu gruplarda ise en etkili grup $p_2+p_4+p_5+p_7$ grubu olarak 0,99839 R^2 ile elde edilmiştir. 5'li gruplar değerlendirildiğinde en yüksek R^2 değeri $p_2+p_3+p_4+p_5+p_7$ grubu ile 0,99983 olarak bulunmuştur. 6'lı gruplarda bütün R^2 değerleri diğer gruplara göre daha yüksek olarak bulunmuştur ve R^2 değeri 0,99963 olarak hesaplanmıştır. Bütün gruplar birarada değerlendirildiğinde en iyi grup 0,99974 R^2 ile $p_1+p_2+p_3+p_4+p_5+p_6+p_7$ olarak bulunmuştur.

Tablo 3.5 YSA modelinin hassaslık analiz sonuçları (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL))

Girdi parametreleri	Döngü sayısı	MSE	R ²
p_1	62	29,0453	0,00225
p_2	1000	24,3282	0,4294
p_3	1000	28,4362	0,21212
p_4	1000	20,2777	0,08281
p_5	237	5,0311	0,90734
p_6	1000	27,55580	0,28351
p_7	1000	30,0488	0,10377
$p_1 + p_2$	263	3,0488	0,43073
$p_1 + p_3$	1000	27,9758	0,21606
$p_1 + p_4$	1000	30,0174	0,08332
$p_1 + p_5$	139	5,1437	0,90725
$p_1 + p_6$	1000	28,5257	0,28096
$p_1 + p_7$	1000	20,0373	0,09902
$p_2 + p_3$	227	13,753	0,43472
$p_2 + p_4$	1000	23,9694	0,44103
$p_2 + p_5$	179	24,6207	0,42791
$p_2 + p_6$	1000	12,9859	0,48210
$p_2 + p_7$	1000	14,1671	0,43510
$p_3 + p_4$	1000	26,5705	0,25157
$p_3 + p_5$	626	4,1283	0,92458
$p_3 + p_6$	1000	26,607	0,31248
$p_3 + p_7$	1000	27,4725	0,22133
$p_4 + p_5$	66	3,3335	0,91819
$p_4 + p_6$	123	16,2748	0,28476
$p_4 + p_7$	1000	28,2147	0,14914
$p_5 + p_6$	213	5,4669	0,90252
$p_5 + p_7$	125	4,9497	0,90878
$p_6 + p_7$	268	26,7151	0,31234
$p_1 + p_2 + p_3$	321	13,8657	0,43359
$p_1 + p_2 + p_4$	301	23,8781	0,44685
$p_1 + p_2 + p_5$	63	0,27779	0,99467
$p_1 + p_2 + p_6$	288	23,153	0,49161

Tablo 3.5 YSA modelinin hassaslık analiz sonuçları (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL)) (devamı)

Girdi parametreleri	Döngü sayısı	MSE	R ²
$p_1 + p_2 + p_7$	341	24,5505	0,43684
$p_1 + p_3 + p_4$	1000	27,9092	0,25756
$p_1 + p_3 + p_5$	62	3,147	0,93664
$p_1 + p_3 + p_6$	1000	16,1529	0,31562
$p_1 + p_3 + p_7$	1000	28,5742	0,23147
$p_1 + p_4 + p_5$	88	4,6595	0,92017
$p_1 + p_4 + p_6$	1000	26,7102	0,28078
$p_1 + p_4 + p_7$	1000	28,6072	0,14690
$p_1 + p_5 + p_6$	203	4,7633	0,90790
$p_1 + p_5 + p_7$	591	4,7991	0,90972
$p_1 + p_6 + p_7$	184	16,6509	0,31348
$p_2 + p_3 + p_4$	331	24,2003	0,45814
$p_2 + p_3 + p_5$	165	0,18498	0,99630
$p_2 + p_3 + p_6$	300	23,1204	0,49187
$p_2 + p_3 + p_7$	300	13,988	0,43581
$p_2 + p_4 + p_5$	159	0,15011	0,99733
$p_2 + p_4 + p_6$	268	25,5999	0,49928
$p_2 + p_4 + p_7$	1000	13,9784	0,45532
$p_2 + p_5 + p_6$	86	0,28519	0,99502
$p_2 + p_5 + p_7$	926	0,17795	0,99630
$p_2 + p_6 + p_7$	1000	12,7725	0,49961
$p_3 + p_4 + p_5$	34	4,3039	0,92660
$p_3 + p_4 + p_6$	1000	15,8068	0,32489
$p_3 + p_4 + p_7$	1000	16,7677	0,25854
$p_3 + p_5 + p_6$	31	4,2764	0,92566
$p_3 + p_5 + p_7$	41	4,362	0,92133
$p_3 + p_6 + p_7$	1000	26,8093	0,33349
$p_4 + p_5 + p_6$	143	3,665	0,91442
$p_4 + p_5 + p_7$	1000	3,9927	0,91724
$p_4 + p_6 + p_7$	158	17,9384	0,31132
$p_5 + p_6 + p_7$	29	5,0279	0,90212
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4$	386	13,5866	0,41302

Tablo 3.5 YSA modelinin hassaslık analiz sonuçları (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL)) (devamı)

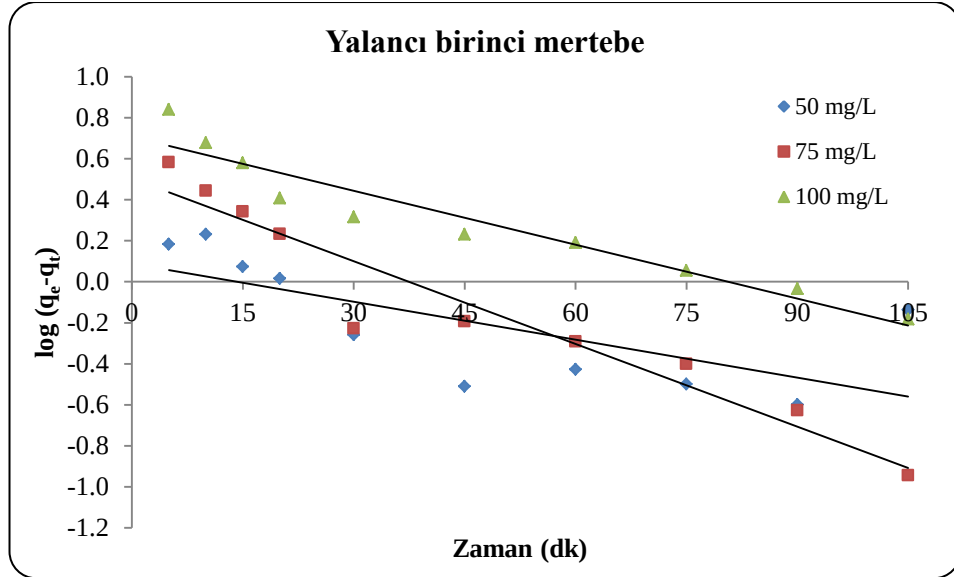
Girdi parametreleri	Döngü sayısı	MSE	R ²
$p_1 + p_2 + p_3 + p_5$	70	0,18046	0,99624
$p_1 + p_2 + p_3 + p_6$	564	23,044	0,49192
$p_1 + p_2 + p_3 + p_7$	507	24,5755	0,43773
$p_1 + p_2 + p_4 + p_5$	141	0,19222	0,83091
$p_1 + p_2 + p_4 + p_6$	374	22,3982	0,49948
$p_1 + p_2 + p_4 + p_7$	423	24,0069	0,46037
$p_1 + p_2 + p_5 + p_6$	96	0,24449	0,99558
$p_1 + p_2 + p_5 + p_7$	62	0,1407	0,99684
$p_1 + p_2 + p_6 + p_7$	391	23,2684	0,49881
$p_1 + p_3 + p_4 + p_5$	147	2,9154	0,93956
$p_1 + p_3 + p_4 + p_6$	1000	16,8878	0,32685
$p_1 + p_3 + p_4 + p_7$	1000	27,9277	0,27451
$p_1 + p_3 + p_5 + p_6$	1000	2,9999	0,93798
$p_1 + p_3 + p_5 + p_7$	99	2,7477	0,93764
$p_1 + p_3 + p_6 + p_7$	1000	28,4242	0,22608
$p_1 + p_4 + p_5 + p_6$	120	3,1011	0,92105
$p_1 + p_4 + p_5 + p_7$	177	4,3383	0,91900
$p_1 + p_4 + p_6 + p_7$	36	4,4795	0,90180
$p_1 + p_5 + p_6 + p_7$	434	5,4368	0,90430
$p_2 + p_3 + p_4 + p_5$	176	0,09589	0,83508
$p_2 + p_3 + p_4 + p_6$	407	22,7653	0,50136
$p_2 + p_3 + p_4 + p_7$	379	23,8563	0,46737
$p_2 + p_3 + p_5 + p_6$	414	0,14852	0,99725
$p_2 + p_3 + p_5 + p_7$	625	0,06689	0,99857
$p_2 + p_3 + p_6 + p_7$	376	22,8049	0,50166
$p_2 + p_4 + p_5 + p_6$	335	0,11841	0,99730
$p_2 + p_4 + p_5 + p_7$	106	0,06650	0,99839
$p_2 + p_4 + p_6 + p_7$	368	22,8629	0,51244
$p_2 + p_5 + p_6 + p_7$	106	0,20718	0,99631
$p_3 + p_4 + p_5 + p_6$	41	4,1304	0,92699
$p_3 + p_4 + p_5 + p_7$	63	3,9019	0,92856
$p_3 + p_4 + p_6 + p_7$	1000	14,8654	0,34110

Tablo 3.5 YSA modelinin hassaslık analiz sonuçları (p_1 : pH; p_2 : tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonu (mg/L); p_3 : sıcaklık (K); p_4 : çalkalama hızı (rpm); p_5 : adsorbent miktarı (g); p_6 : iyonik güç (M); p_7 : çözelti hacmi (mL)) (devamı)

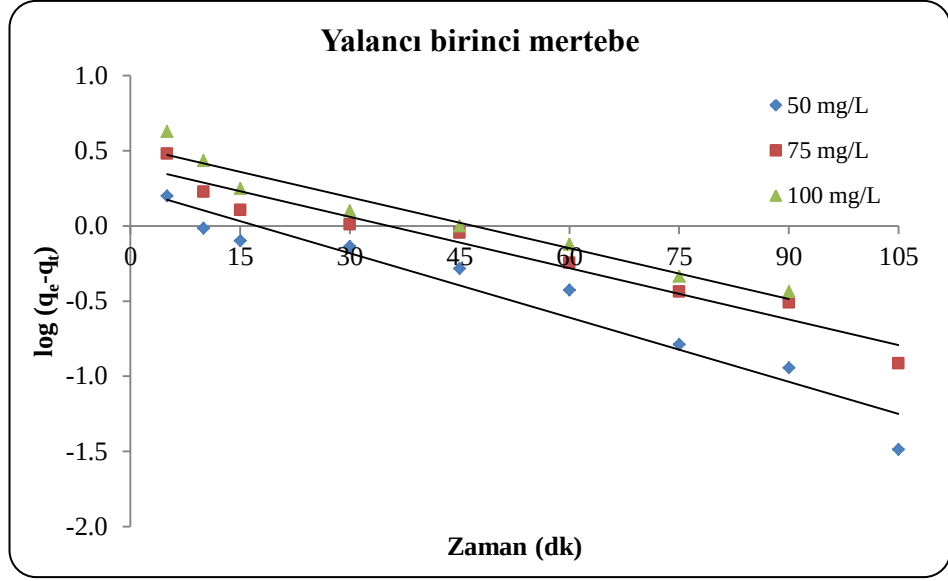
Girdi parametreleri	Döngü sayısı	MSE	R ²
$p_3 + p_5 + p_6 + p_7$	37	4,173	0,92670
$p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	399	4,8758	0,91546
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5$	391	0,08290	0,99855
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_6$	531	22,9336	0,50109
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_7$	650	24,0355	0,46687
$p_1 + p_2 + p_3 + p_5 + p_6$	146	0,14797	0,99730
$p_1 + p_2 + p_3 + p_5 + p_7$	280	0,08642	0,99672
$p_1 + p_2 + p_3 + p_6 + p_7$	540	22,8874	0,50065
$p_1 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$	90	2,5344	0,93909
$p_1 + p_3 + p_4 + p_5 + p_7$	148	3,5079	0,93803
$p_1 + p_3 + p_4 + p_6 + p_7$	1000	15,9103	0,34482
$p_1 + p_3 + p_5 + p_6 + p_7$	105	3,2191	0,92583
$p_1 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	1000	2,7909	0,99103
$p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$	371	0,08572	0,99817
$p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_7$	392	0,0100	0,99983
$p_2 + p_3 + p_4 + p_6 + p_7$	467	22,2505	0,51456
$p_2 + p_3 + p_5 + p_6 + p_7$	58	0,05723	0,99847
$p_3 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	44	3,6023	0,91929
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$	285	0,06133	0,99862
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_7$	1000	0,00264	0,98496
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_6 + p_7$	662	0,00155	0,99963
$p_1 + p_2 + p_3 + p_5 + p_6 + p_7$	66	0,08735	0,99853
$p_1 + p_2 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	116	0,07575	0,99868
$p_1 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	1000	2,4265	0,93657
$p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	1000	0,00958	0,99728
$p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6 + p_7$	908	0,00199	0,99974

3.5 Adsorpsiyon Prosesinin Kinetiği

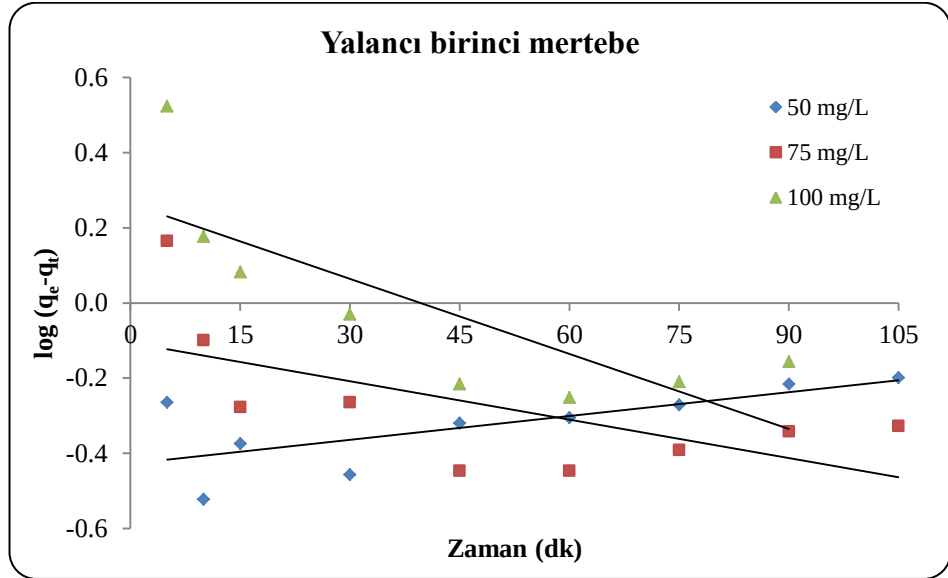
Adsorpsiyon prosesinin kinetik modelleri için 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonlarda örnekler hazırlanıp 293, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarında 120 dakika boyunca adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. 1.2, 1.3 ve 1.4 numaralı eşitlikler kullanılarak yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine ilişkin Şekil 3.19-3.30'daki grafikler elde edilmiştir. Eşitliklerdeki hesaplamalar ile ilgili sonuçlar Tablo 3.6, 3.7 ve 3.8'de gösterilmektedir.



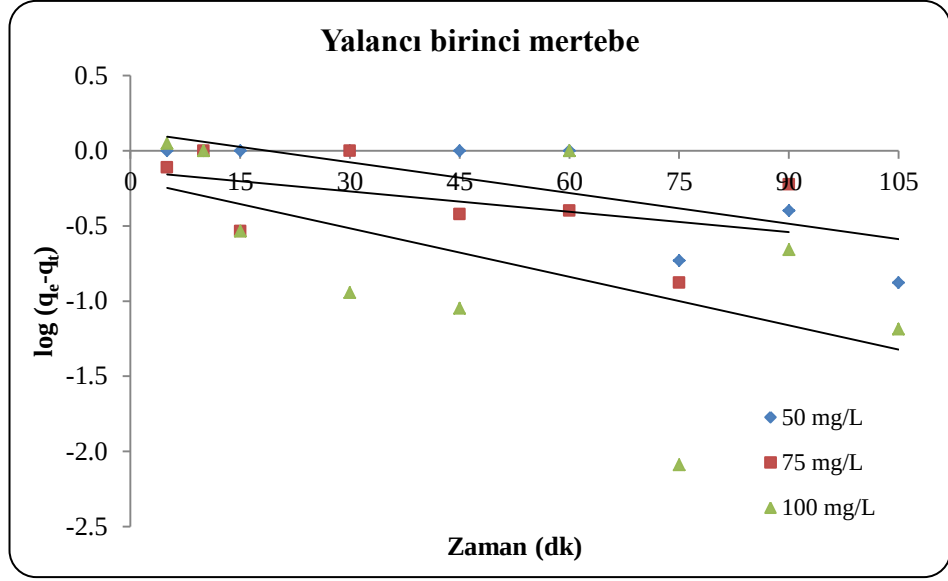
Şekil 3.19 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertebe kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik direnç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)



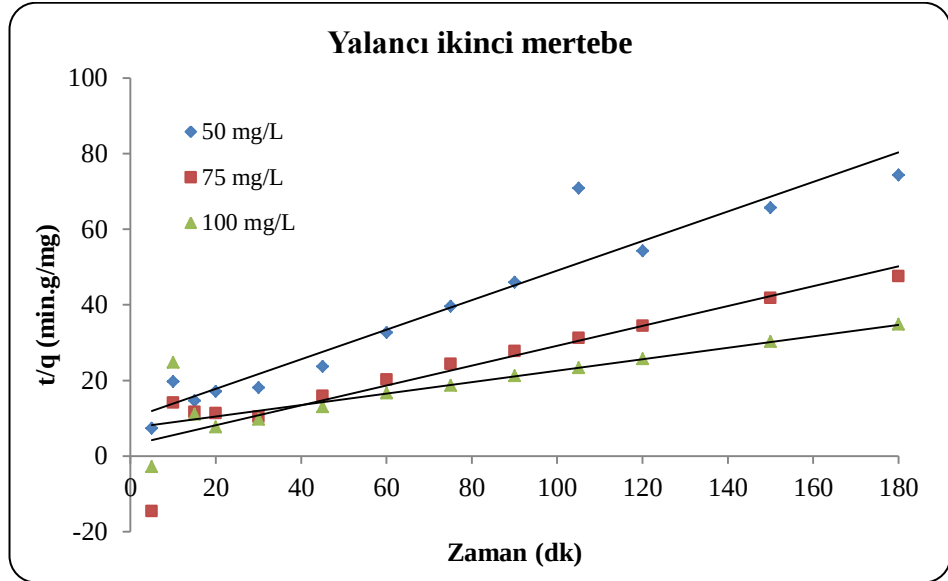
Şekil 3.20 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)



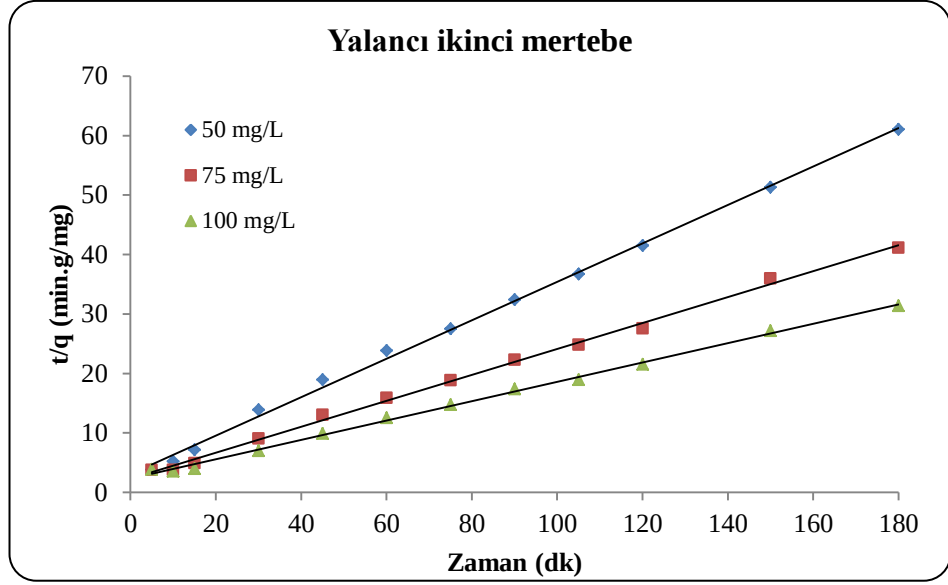
Şekil 3.21 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)



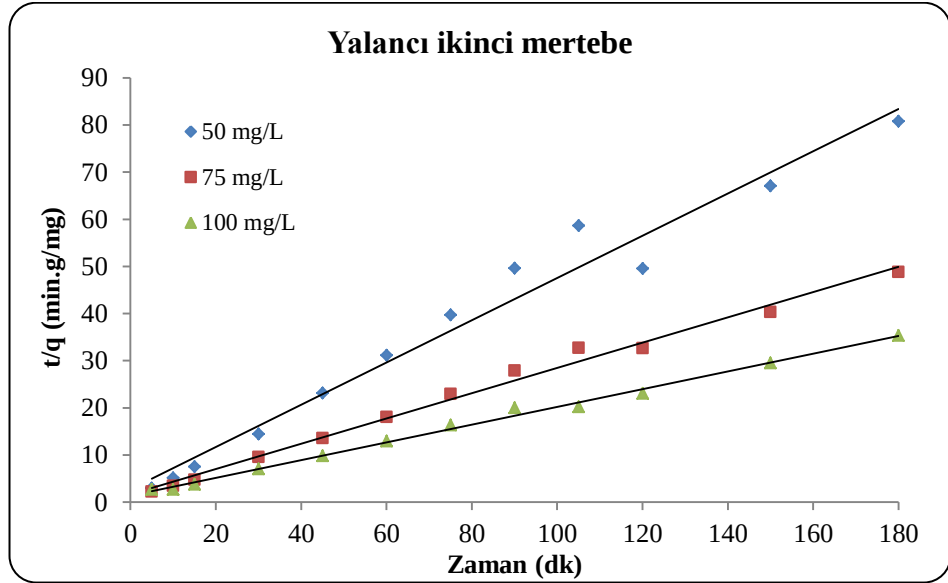
Şekil 3.22 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)



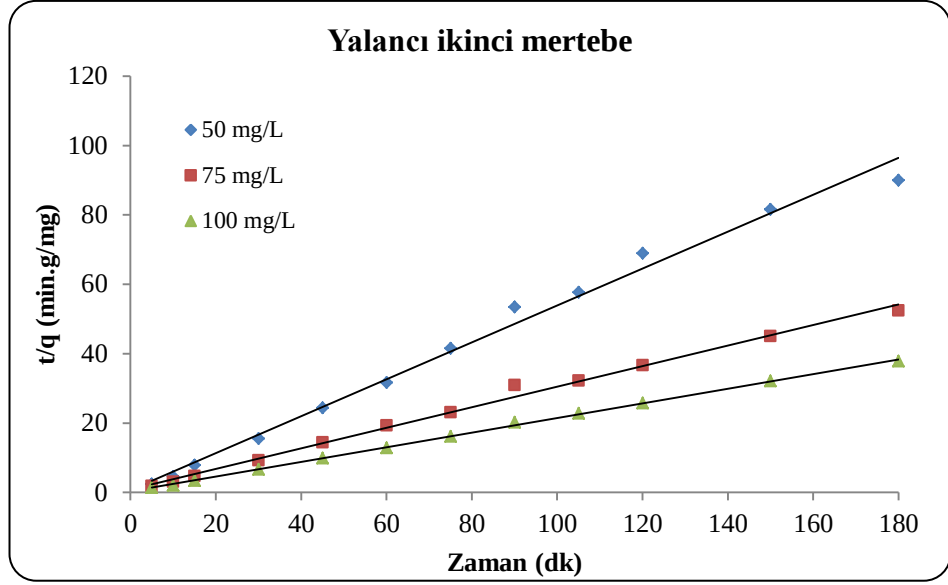
Şekil 3.23 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)



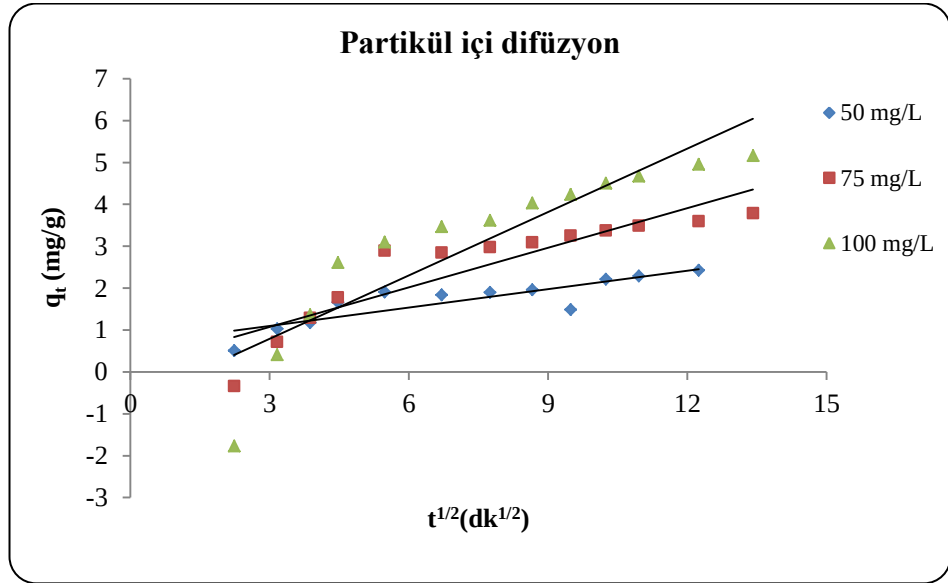
Şekil 3.24 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)



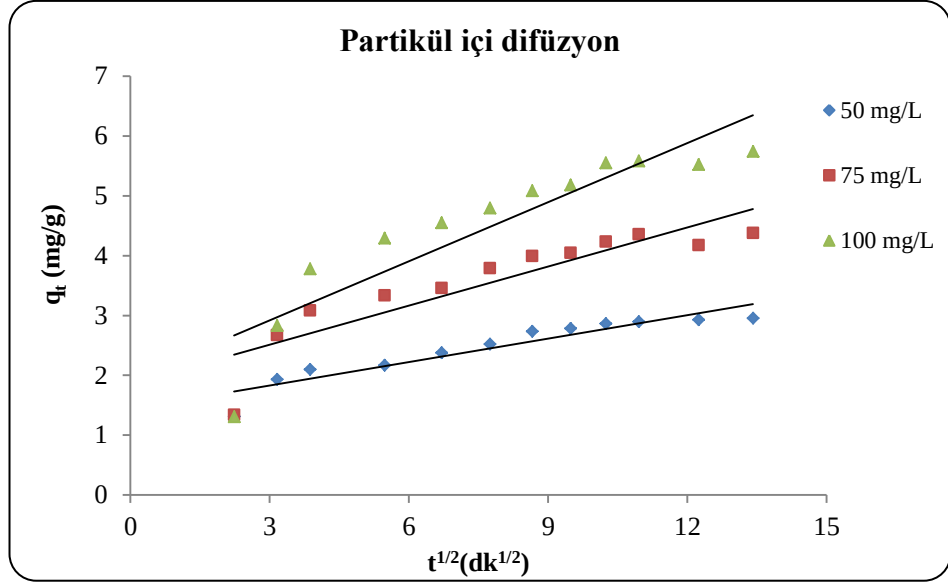
Şekil 3.25 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)



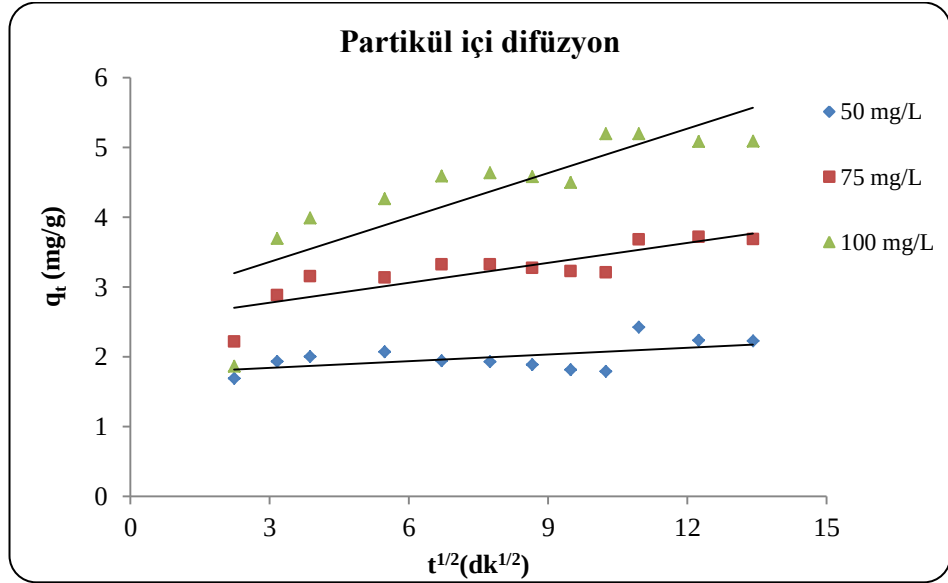
Şekil 3.26 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci merteye kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)



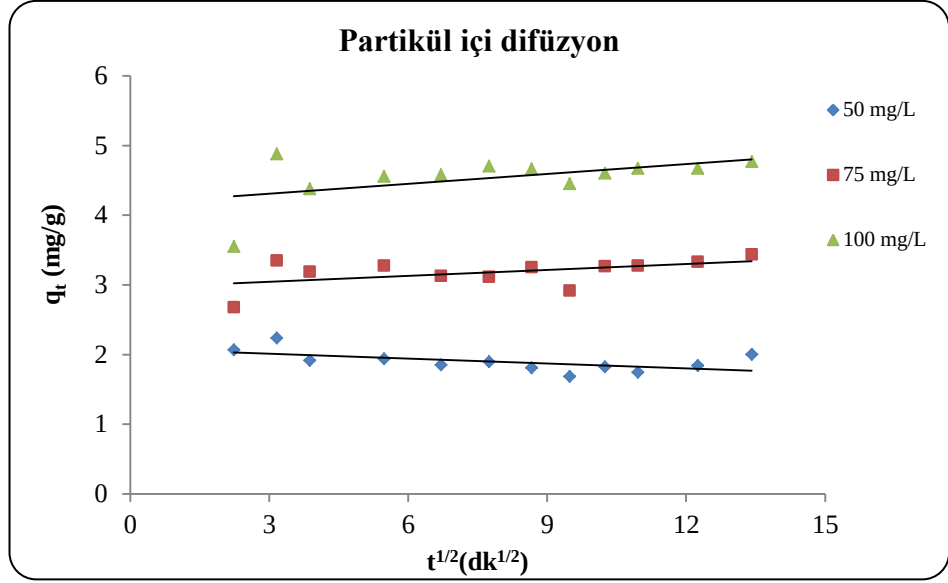
Şekil 3.27 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 293 K; çözelti hacmi: 30 mL)



Şekil 3.28 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi adsorpsiyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 303 K; çözelti hacmi: 30 mL)



Şekil 3.29 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 313 K; çözelti hacmi: 30 mL)



Şekil 3.30 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon kinetiği (Adsorbent miktarı: 0,5 g; çalkalama hızı: 120 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; sıcaklık: 323 K; çözelti hacmi: 30 mL)

Tablo 3.6 Tetrasiklin hidroklorürün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyonuna yönelik yalancı birinci mertbe kinetik parametreleri

Sıcaklık (K)	293				303				313				323			
Konsantrasyon (mg/L)	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²
50	2,212	1,223	0,014	0,5004	2,893	1,760	0,003	0,9367	2,423	0,469	-0,002	0,098	1,839	1,321	0,016	0,6494
75	3,485	3,188	0,031	0,9264	4,352	2,523	0,026	0,9494	3,679	0,784	0,008	0,4063	3,266	0,732	0,195	0,2253
100	5,163	5,169	0,020	0,9603	5,544	2,472	0,021	0,9900	5,196	1,837	0,015	0,6324	4,669	0,641	0,025	0,3127

Tablo 3.7 Tetrasiklin hidroklorürün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyonuna yönelik yalancı ikinci mertbe kinetik parametreleri

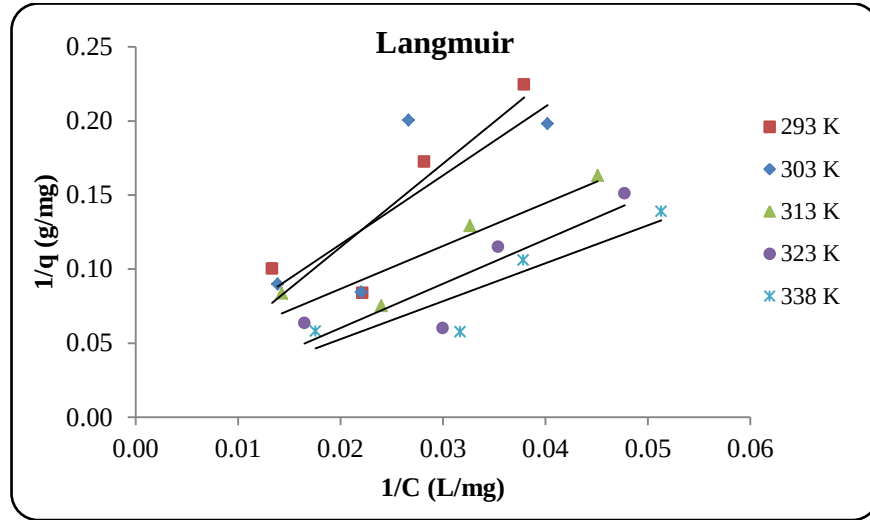
Sıcaklık (K)	293				303				313				323			
Konsantrasyon (mg/L)	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²	q _{e,deneysel}	q _{e,hesaplanan}	k ₁	R ²
50	2,212	2,560	0,015	0,9166	2,893	3,093	0,034	0,9979	2,423	2,232	0,073	0,9710	1,839	1,881	0,391	0,9907
75	3,485	3,381	0,023	0,8474	4,352	4,585	0,021	0,9974	3,679	3,729	0,044	0,9916	3,266	3,378	0,099	0,9947
100	5,163	6,614	0,003	0,6931	5,544	6,173	0,011	0,9975	5,196	5,316	0,025	0,9953	4,669	4,730	0,145	0,9991

Tablo 3.8 Tetrasiklin hidroklorürün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyonuna yönelik partikül içi difüzyon kinetik parametreleri

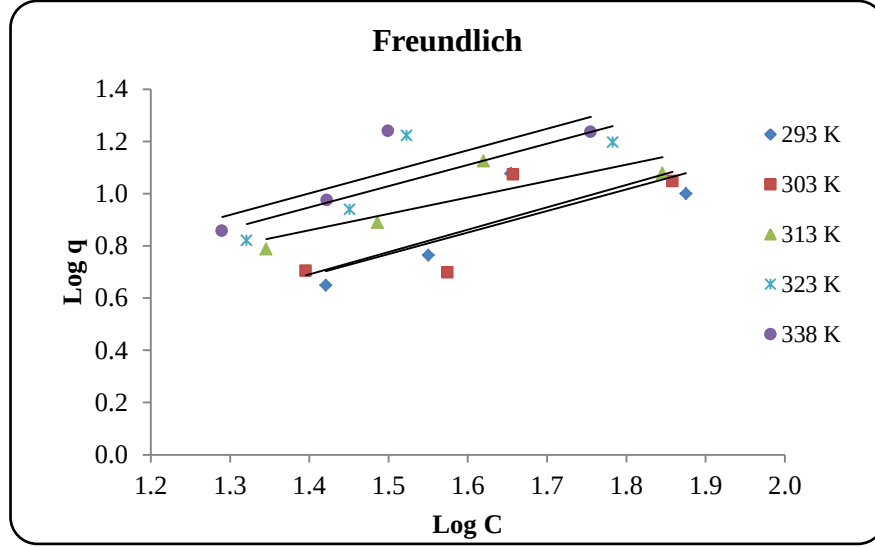
Sıcaklık (K)	293			303			313			323		
Konsantrasyon (mg/L)	k _{id}	C	R ²	k _{id}	C	R ²	k _{id}	C	R ²	k _{id}	C	R ²
50	0,1511	0,4733	0,8026	0,1307	1,4349	0,8833	0,0319	1,7458	0,3024	-0,0233	2,0823	0,3231
75	0,3150	0,125	0,8036	0,2181	1,8559	0,8007	0,0948	2,4916	0,7161	0,0282	2,9616	0,2412
100	0,5043	-0,726	0,8101	0,3296	1,9268	0,8183	0,2119	2,7255	0,6900	0,0471	4,1681	0,2561

3.6 Adsorpsiyon Prosesinin İzotermi

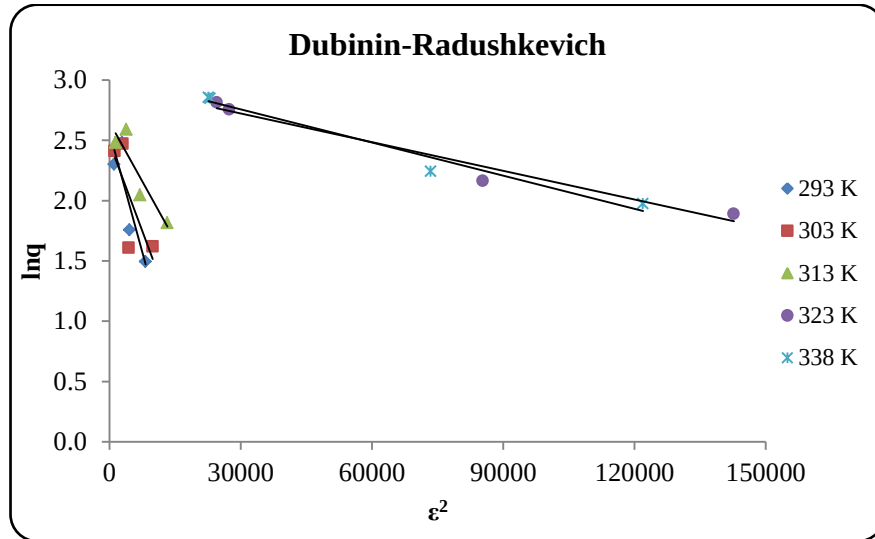
Adsorpsiyon prosesinin izoterm modelleri için hazırlanan 37,5, 50, 75 ve 100 mg/L TC-HCl çözeltileri ile 293, 303, 313, 323 ve 338 K sıcaklıklarında 120 dakika boyunca belirlenen şartlarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemler sonucu *P. oceanica* adsorbentinin TC-HCl'ü adsorblama kapasitesi ve ilgili diğer parametreler için Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modellerinin ilgili eşitlikleri kullanılarak Şekil 3.31-34'deki grafikler elde edilmiştir. Elde edilen grafiklerin ilgili denklemlerinden belirlenen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, ilgili sabitler ve modellerin belirleme katsayıları Tablo 3.9'da gösterilmektedir.



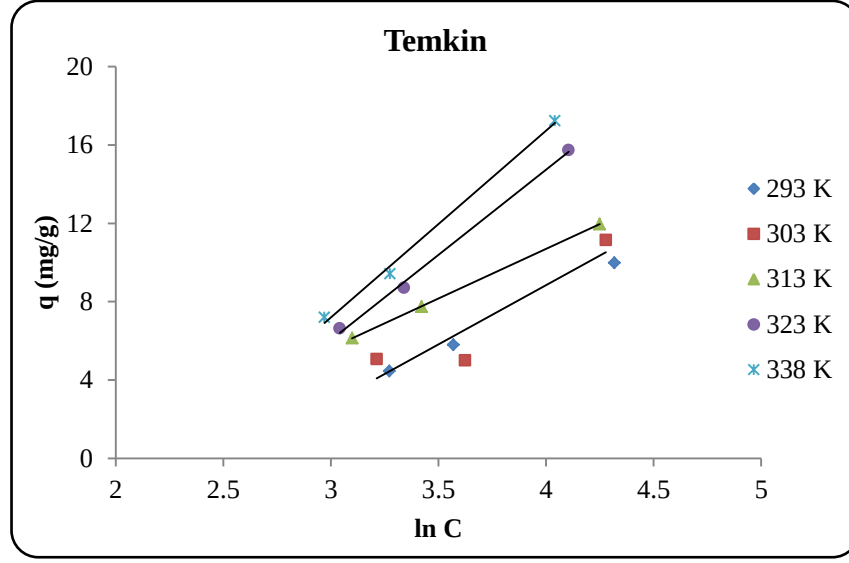
Şekil 3.31 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL)



Şekil 3.32 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL)



Şekil 3.33 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Dubinin-Radushkevich izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL)



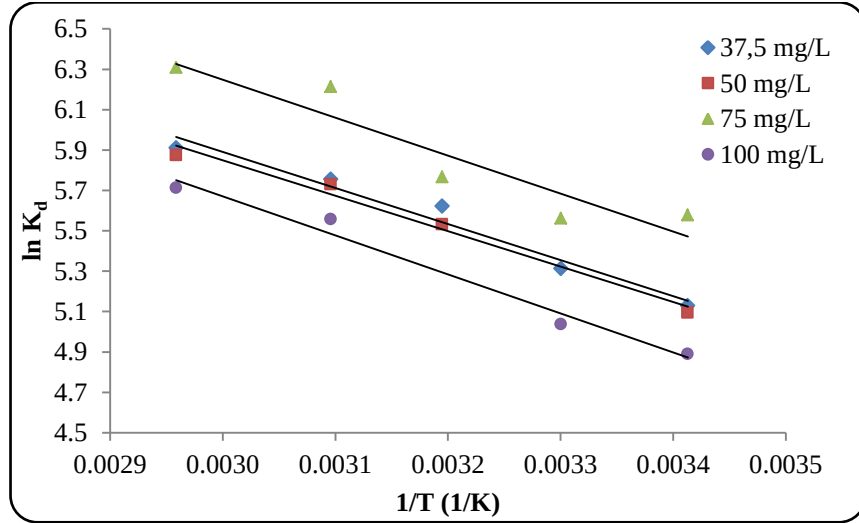
Şekil 3.34 *P. oceanica* üzerine farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin hidroklorür (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyonuna ilişkin Temkin izoterm modeli (Adsorbent miktarı: 0,1 g; çalkalama hızı: 150 rpm; pH: 5; iyonik güç: 0,01 M; çözelti hacmi: 40 mL)

Tablo 3.9 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin izoterm parametreleri

Sıcaklık (K)	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri				Dubinin-Radushkevich Sabitleri				Temkin Sabitleri		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f	n	n_f	R^2	q_m (mg/g)	$B \times 10^{-6}$ (mol ² L ⁻²)	E (kJ/mol)	R^2	A_T (kJ/mol)	K_T	R^2
293	500,0	0,0004	0,7968	0,338	1,210	0,826	0,6312	12,9	132,3	0,087	0,7760	0,414	0,0042	0,5508
303	42,0	0,0051	0,6271	0,309	1,166	0,858	0,6281	11,9	97	0,102	0,5752	0,380	0,0032	0,6120
313	64,1	0,0180	0,9455	0,130	0,816	1,226	0,9432	14,1	65	0,124	0,8398	0,460	0,0128	0,6606
323	2000,0	0,0002	0,7845	0,643	1,229	0,814	0,6492	19,3	8	0,354	0,9664	0,305	0,0072	0,6139
338	666,7	0,0006	0,8187	0,707	1,215	0,823	0,7042	20,7	9	0,333	0,9682	0,290	0,0077	0,6880

3.7 Adsorpsiyon Prosesinin Termodinamiği

P. oceanica üzerine TC-HCl adsorpsiyon prosesine ilişkin termodinamik parametrelerin hesaplanması için 37,5, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonlarında TC-HCl çözeltileri hazırlanmış ve 293, 303, 313, 323 ve 338 K sıcaklığında 120 dakika boyunca adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi sonunda elde edilen veriler ile 1.10 eşitliği kullanılarak hesaplanan K_d değerleri $1/T$ değerleri kullanılarak Şekil 3.35'deki grafik elde edilmiştir. Şekil 3.35'deki grafikte her bir konsantrasyonun termodinamik parametreleri bölüm 1.4.3'de anlatıldığı gibi ilgili denklemin eğim ve kayma değerinde hesaplanarak Tablo 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.35 *P. oceanica* üzerine farklı tetrasiklin hidroklorür konsantrasyonlarının (37,5, 50, 75 ve 100 mg/L) adsorpsiyon termodinamiği (Adsorbent miktarı: 0,1 g, çalkalama hızı: 150 rpm, pH: 5, iyonik güç: 0,01 M, çözelti hacmi: 40 mL)

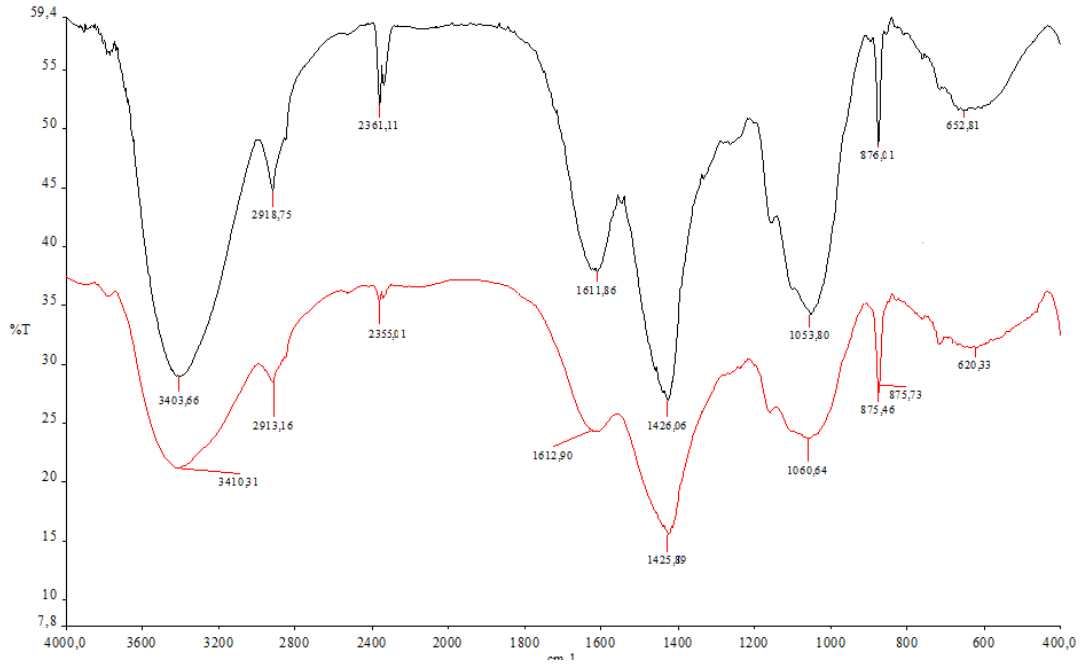
Tablo 3.10 *P. oceanica* üzerine tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonuna yönelik termodinamik parametreler

Konsantrasyon (mg/L)	R ²	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)	ΔG (kJ/mol)				
				293 K	303 K	313 K	323 K	338 K
37,5	0,9691	14,881	0,094	-12,551 ¹	-13,487 ¹	-14,423 ¹	-15,359 ¹	-16,764 ¹
				-12,497 ²	-13,385 ²	-14,631 ²	-15,457 ²	-16,613 ²
50	0,9825	14,614	0,093	-12,481 ¹	-13,406 ¹	-14,331 ¹	-15,256 ¹	-16,642 ¹
				-12,413 ²	-12,317 ²	-14,397 ²	-15,388 ²	-16,512 ²
75	0,9986	18,323	0,107	-12,920 ¹	-13,986 ¹	-15,053 ¹	-16,119 ¹	-17,719 ¹
				-13,588 ²	-14,014 ²	-15,010 ²	-16,689 ²	-17,732 ²
100	0,9793	16,066	0,095	-11,870 ¹	-12,824 ¹	-13,777 ¹	-14,730 ¹	-16,161 ¹
				-11,912 ²	-12,693 ²	-13,374 ²	-14,927 ²	-16,054 ²

^{1,2} ΔH değerleri sırasıyla $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ve $\Delta G = -RT\ln K_d$ eşitliklerine göre hesaplanmıştır.

3.8 *P. oceanica*'nın FT-IR Spektrumu

Bu tez kapsamında geliştirilen adsorbentin adsorbat ile adsorpsiyonunda rol oynayan fonksiyonel grupları ortaya koyabilmek için FT-IR çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin FT-IR analiz sonuçları Şekil 3.36'da verilmektedir.



Şekil 3.36 Adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin FT-IR spektrumu

Tablo 3.11'de fonksiyonel grupların standart dalga sayıları, adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorbentin FT-IR sonuçları verilmektedir.

Tablo 3.11 *P. oceanica* adsorbentinin fonksiyonel grupları

Fonksiyonel grup	Standart dalga sayısı (cm ⁻¹) (Skoog ve Leary, 1992)	Adsorpsiyon öncesi sonuçların dalga sayısı (cm ⁻¹)	Adsorpsiyon sonrası sonuçların dalga sayısı (cm ⁻¹)
Hidroksil; O-H	3250-3700	3410	3404
Karboksil; COOH	2400-3300	2913	2919
Amin; NH ₂	3300-3500	3410	3404
C-O	1050-1300	1061	1054
Sülfonil; S=O	1040-1200	1061	1054
Karbonil; C=O	1670-1780	1613	1612
S-O	550-650	620	652

BÖLÜM DÖRT

TARTIŞMA

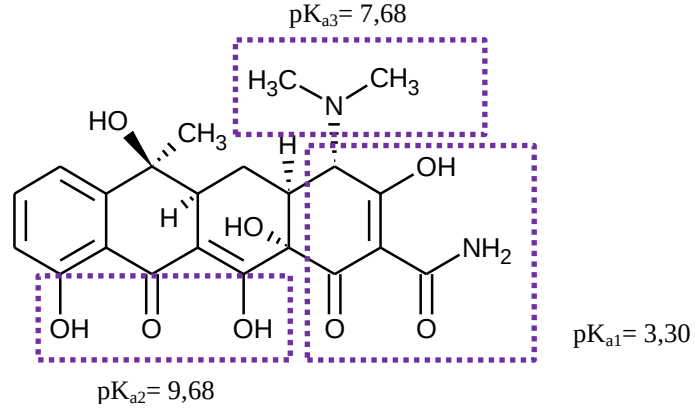
Yapılan tez çalışması kapsamında denizel kökenli atık materyallerle antibiyotik taşıyıcılarının geliştirilmesi için adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Antibiyotikler insan ve hayvan hastalıklarını tedavi etmek amacıyla her geçen gün daha yüksek dozajlarda üretilmekte ve yanlış bir tutum ile kullanılmaktadır. Antibiyotiklerin neredeyse %80'ninin metabolize edilmeden dışkı ve idrar yoluyla doğaya salındığı bilinmektedir (Cavas ve Gokoglu, 2011). Veterinerlikte ise özellikle hayvan çiftliklerinde hayvan hastalıklarının iyileştirilmesinden ziyade hayvanları hastalıklardan korumak ve büyümelerine katkı sağlamak amacıyla çok yüksek dozajlarda antibiyotik kullanımı söz konusudur. Hayvan çiftliklerinde yüksek dozajda kullanılan antibiyotikler hayvanların dışkı veya idrarı ile dışarıya bırakılmaktadır. Atık su arıtım tesislerinde antibiyotiklerin giderimi biyolojik proseslerde gerçekleşir. Ancak artan antibiyotik dozajları ve buna bağlı olarak antibiyotiğe karşı organizmaların farklı direnç mekanizması geliştirmesi ile antibiyotiklerin arıtımı tam olarak sağlanamamaktadır (Halling-Sørensen ve diğer., 1998; Yahiat, Fourcade, Brosillon ve Amrane, 2011). Arıtım tesislerinin arıtım sonrası çıkış suları deşarj yolu ile nehlere ve derelere aktarılmaktadır. Çıkış suyunda arıtımı gerçekleşmemiş olan antibiyotikler nehir ve dere suları ile toprağa, yeraltı sularına ve hatta içme sularına bile karışabilmektedir. Özellikle yarı ömrü çok uzun olan bazı antibiyotik türleri doğada çok uzun süre aktif kalarak birçok organizmanın antibiyotik direnci kazanmasına sebep olmaktadır (Heberer, 2002; Hirsch, Ternes, Haberer ve Kratz, 1999; Kümmerer, 2003; Turkdogan ve Yetilmezsoy, 2009). Bu tez çalışmasında, veterinerlikte en çok kullanılan ve doğaya çok fazla miktarda salınan antibiyotiklerden biri olan TC-HCl'ün *P. oceanica* tabanlı adsorbent üzerine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan tez çalışmaları boyunca denizel kökenli atık materyal olarak bir deniz çayırı türü olan *P. oceanica*'nın atık yaprakları adsorpsiyon prosesinde kullanılmıştır. *P. oceanica* diğer bitkiler gibi mevsimsel olarak yapraklarını döken bir deniz bitkisidir. Mevsimsel olarak dökülen bu atık yapraklar ekosistemde diğer canlılar açısından faydalı bir durumdur. Ancak *P. oceanica* atık yaprakları kıyılarda birikerek hem kötü kokuların oluşmasına hem

de görüntü kirliliğine neden olmaktadır. Ülkemizde önemli ölçüde turistik aktiviteler bulunduran kıyılarda meydana gelen bu birikimlerin önüne geçmek amacıyla bu atık yapraklar belediyeler tarafından toplanmakta ve yakılmaktadır. Bu sebeple, İzmir kıyılarında çok fazla miktarda birikim yapan bu atık çayır yaprakları, biyoteknolojik ve endüstriyel uygulamalar için düşük maliyetli ve alternatif bir sorbent geliştirmek amacı ile Dikili sahillerinden toplanarak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon prosesi süresince spektrofotometre de analizler gerçekleştirilmiştir. Analitik çalışmalarda özellikle spektroskopik yöntemlerin kullanıldığı proseslerde çözücü ortamında ilgili maddenin doğru olarak tayin edilmesi (spesifikliği) büyük önem taşımaktadır. Literatürde *P. oceanica*'nın atık yapraklarının direk kurutulup adsorbent olarak kullanıldığı birçok adsorpsiyon çalışması bulunmaktadır. Ancak yine literatüründe yapılan birçok çalışmada *P. oceanica*'nın yapısında birçok yararlı biyoaktif bileşenin bulunduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon prosesleri farklı şartlar (pH, sıcaklık, iyonik direnç) altında yapılan birçok deneme ile gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda farklı koşullar altında *P. oceanica* atık yapraklarının direk adsorbent olarak kullanımı ile *P. oceanica*'nın yapısında bulunan biyoaktif bileşenlerin çözücü ortamına desorbe olma ve ilgili adsorbat ile girişim oluşturma ihtimali oldukça yüksektir. Bu sebeple bu tez çalışmasında, ham *P. oceanica* ve saf su ile hazırlanan bir süspansiyon çözeltisinin UV-VIS bölgede spektrum taramaları yapılmış ve elde edilen spektrumlarda TC-HCl'ün maksimum dalga boyunda piklere rastlanmıştır. Daha sonra, *P. oceanica*'nın çözücü ortamına desorbe olan biyoaktif bileşenlerinin kullanılan adsorbat ile aynı dalga boyunda girişim oluşturma ihtimali göz önüne alınarak *P. oceanica* atık yaprakları ön işlemlerinden geçirilmiş ve adsorbent olarak kullanılmıştır.

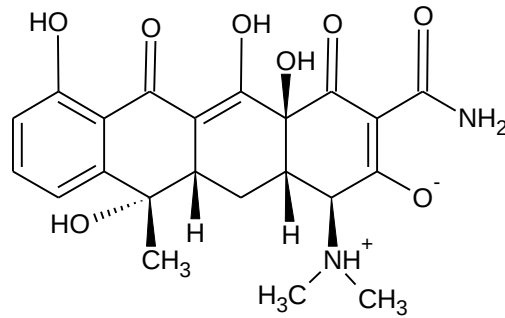
Yapılan tez çalışması kapsamında, TC-HCl'ün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyonunda denge süresi kinetik çalışmalar ile 120 dakika olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge süresi belirlendikten sonra TC-HCl'ün *P. oceanica* üzerine maksimum adsorpsiyon miktarını belirlemek için öncelikle adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. pH, TC-HCl'ün sulu çözeltiye dağılımını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. TC-HCl'ün

kimyasal yapısı Şekil 3.37’de gösterilmektedir. TC-HCl amfoterik bir moleküldür ve katyonik (H_3TC^+ , pH 3,30), zwitterionik (H_2TC , pH 3,30-7,68) ve anyonik (HTC^- ve TC_2^- , pH 7,68) formlarda bulunabilir (Figueroa ve diğer., 2004).



Şekil 3.37 Tetrasiklin hidroklorürün kimyasal yapısı ve ayrılma bölgeleri

P. oceanica üzerine TC-HCl’ün adsorpsiyonunda pH etkisi incelendiğinde çözücü pH’sı 3’den 5’e geçildiği zaman adsorpsiyon miktarının arttığı, pH 5 den sonra ve özellikle 9-11 arasında adsorpsiyon miktarında keskin bir azalmanın olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlara göre TC-HCl’ün adsorpsiyonunda optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. *P. oceanica* adsorbenti ve tetrasiklin antibiyotik çözeltisi ile oluşturulan süspansiyonun pH değeri 5 olduğunda tetrasiklin hidroklorür zwitterionik formundadır (Şekil 3.38).



Şekil 3.38 Tetrasiklinin zwitterionik formu

FT-IR spektrumu incelendiğinde adsorbentin yapısındaki hidroksil ($-\text{OH}$), karboksil ($-\text{COOH}$), amin ($-\text{NR}_2$), sülfonil ($\text{S}=\text{O}$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), C-O ve S-O

fonksiyonel gruplara ait olabilecek bantlar gözlenmiştir. Bu bantlardan –COOH bandı pH 5’te zwitterionik formunda olan tetrasiklin hidroklorürün negatif yüklü oksijeni ile H bağı yapabilir. Tetrasiklin hidroklorürün maksimum adsorpsiyon miktarına pH 5 de ulaşması, tetrasiklin hidroklorürün pH 5’deki pozitif ve negatif yüklerinin adsorbent fonksiyonel grupları ile etkileşmesinden kaynaklanabilir. Bu bağlamda, *P. oceanica* adsorbentinin asidik pH derecelerinde çevre dostu bir adsorbent olduğunu söylemek mümkündür. TC-HCl’ün uzaklaştırılması içi yapılan birçok çalışmada düşük pH değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon miktarı elde edilmiştir (Kang ve diğer., 2011; Liu ve diğer., 2015; Zhu ve diğer., 2014). TC-HCl’ün adsorpsiyonunda adsorbent miktarı ve TC-HCl konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. Erşan ve arkadaşlarının (2013) kriyojeller üzerine TC-HCl’ün adsorpsiyon çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. *P. oceanica* üzerine TC-HCl’ün adsorpsiyonunda iyonik şiddet etkisine bakıldığı zaman, artan iyonik güç ile adsorpsiyon miktarında düşük oranlar ile azalmanın olduğu ancak iyonik gücün çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Diğer optimizasyon basamağında ise çalkalama hızı arttıkça *P. oceanica* üzerine TC-HCl’ün adsorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. Çok yüksek çalkalama hızlarına çıkıldığında süspansiyon çözeltisinden alınan örneklerde olası askıda adsorbent varlığının deneylerde problem oluşturmaması için optimum çalkalama hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir. 150 rpm seçilmesinin bir diğer nedeni ise kullanılan çalkalayıcının yüksek hızlarda düşük sürede çalışma problemi. TC-HCl adsorpsiyonunu gerçekleştirmek için çözücü hacminin adsorpsiyona etkisi de incelenmiş ve elde edilen sonuçlarda 40 mL çözücü hacminde en yüksek adsorpsiyon miktarına ulaşılmıştır. Son olarak adsorpsiyon üzerinde etkili bir diğer parametre olan sıcaklığın etkisi incelendiğinde, artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon miktarının arttığı (293-323 K) ancak 323 K’den sonra adsorpsiyon miktarının azaldığı gözlenmiştir. Çok yüksek sıcaklıklarda yapılan denemelerde TC-HCl’ün bozunma ihtimalinden dolayı optimum sıcaklık 323 K olarak belirlenmiştir.

P. oceanica üzerine TC-HCl’ün adsorpsiyonuna yönelik elde edilen veriler optimize edildikten sonra bu veriler yapay sinir ağları yöntemiyle modellenmiştir. Spektrofotometre birçok organik molekülün tayin edilmesinde büyük önem taşıyan

bir analitik enstrümandır. İlgili çevre numunesi içerisinde hedeflenen analit konsantrasyonunun spektrofotometre ile tespit edilmesinden önce deney şartlarının optimize edilmesi deneysel verimliliği belirleyen en önemli aşamayı oluşturmaktadır. Adsorpsiyon çalışmalarında amaç ekonomik ve yenilenebilir bir adsorbent ile yüksek miktarda adsorbat uzaklaştırmaktır. Bunun için adsorpsiyon prosesi boyunca sıcaklık, pH, adsorbat ve adsorbent miktarı gibi önemli parametrelerin optimum değerlerinin doğru olarak tahmini adsorpsiyon analizlerini yapan araştırmacılara büyük katkılar sağlamaktadır. Analitin analizinden önce bu parametrelerin doğru olarak tahmin edilmesi kullanılan çözgenlerin, standart maddelerin tüketimini azaltabilir.

Yapılan tez çalışmasında, YSA yapısını optimize etmek için gizli nöron sayısı ve öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri test edilmiştir. Optimum gizli nöron sayısı 16 olarak belirlenirken (Tablo 3.1) optimum öğrenme-doğrulama-test yüzdeleri 70:10:20 olarak bulunmuştur (Tablo 3.2). Belirlenen bu optimum şartlarda en iyi yaklaşım Bayesian Regulation geri yayılım algoritması ile bulunmuştur (Tablo 3.4). Deneysel ve YSA ile hesaplanan adsorpsiyon miktarı verileri arasındaki yüksek belirleme katsayıları ($R^2 > 0,99$) değeri geliştirilen YSA'nın performansını ortaya koymaktadır (Şekil 14-17). 1998 yılında Myhara, Sablani, Al-Alawi ve Taylor Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) eşitliğini ve YSA'yı kullanarak adsorpsiyon izotermelerinin modelleme işlemini gerçekleştirmiştir. Yaptıkları bu çalışmada 13 girdi, 2 çıktı, 13 gizli nöron kullanmışlardır. Deneysel çalışma sonunda toplamda 222 veri elde etmiş, bunun %85'i deneme %15'i test etme için kullanılmıştır. Elde ettikleri sonuçlarda YSA ile tahmin edilen verilerin deneysel verilere çok yakın olarak elde edildiği ancak GAB eşitliği kullanıldığında bu durumun söz konusu olmadığı belirtilmiştir. 2007 yılında ise Aber, Daneshvar, Sorouredin, Chabok ve Asadpour-Zeynali aktif karbon kullanarak acid orange 7 boyasının sulardan uzaklaştırma işlemini adsorpsiyon ile gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen deneysel sonuçları ise YSA ile modellemişlerdir. Toplamda 219 verinin 146'sını denemede 73'ünü tahminde kullanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve denge süresi girdi parametresi olarak kullanılırken çıktı parametresi olarak dengedeki boya konsantrasyonu kullanılmıştır. YSA ile tahmin edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar

arasında %5,81 standart hata değeri elde edilmiştir. 2008 yılında ise Yetilmezsoy ve Demirel antep fıstığı kabuklarını adsorbent olarak kullanarak Pb (II) adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmada Pb (II)'nin adsorpsiyon prosesi YSA kullanarak modellenmiştir. YSA modellenmesinde girdi parametresi olarak adsorbent miktarı (g), başlangıç Pb (II) konsantrasyonu (mg/L), pH, sıcaklık (°C) ve denge süresi (dk) kullanılırken çıktı parametresi olarak adsorpsiyon etkinliği (%) seçilmiştir. YSA modelleme işleminde optimum gizli nöron sayısı 11 olarak belirlenmiş ve en iyi geri yayılım algoritması Levenberg–Marquardt olarak 0,000398 MSE ile belirlenmiştir. YSA modeli ile tahmin edilen veriler ve deneysel veriler arasında 0,936 değerinde belirleme katsayısı (R^2) elde edilmiştir (Araştırmacılar makalelerinde belirleme katsayısı (R^2) ile korelasyon katsayısını (r^2) birbirine karıştırmışlardır). YSA modelinin performansını belirlemek için hassaslık çalışmaları yapılmış ve en iyi grup 5'li kombinasyonun bulunduğu $p_1+p_2+p_3+p_4+p_5$ gurubu olarak bulunmuştur. Belirlenen bu grupta MSE ve R^2 değeri sırasıyla 0,00023 ve 0,936 olarak hesaplanmıştır. 2009 yılında Kumar ve Porkodi tarafından aktif karbon ile auramine O boyasının uzaklaştırılması için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan katı-sıvı adsorpsiyon prosesinde yalancı ikinci mertbe kinetikleri analiz edilmiş ve YSA ile modelleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu modelleme işleminde girdi parametreleri denge süresi, başlangıç boya konsantrasyonu, çalkalama hızı, sıcaklık, pH ve aktif karbon miktarı olarak belirlenmiştir. Uzaklaştırılan boya miktarı göz önüne alınarak, deneysel ve YSA ile tahmin edilen qe değerlerinin birbirine çok yakın olarak hesaplanmıştır. Kumar, de Castro, Martinez-Escandell, Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso'nun 2010 yılında yaptığı diğer bir çalışmada ise farklı aktif karbonlar kullanılarak hidrojen adsorpsiyon prosesinin izoterm modelleme işlemi yapılmıştır. Kullanılan YSA modelinde 11 girdi, 15 gizli nöron ve 1 çıktı kullanılmıştır. 244 deney sonucundan 123'ü denemede, 69'u validasyonda ve 52'si test etmede kullanılmıştır. İzotermelerin YSA tahmininde Levenberg-Marquardt stratejisi kullanılmıştır. Deneysel ve YSA ile tahmin edilen izoterm sonuçlarının % sapmaları -18,51 ile 9,77 arasında değişmektedir. 2011 yılında ise Çelekli ve Geyik tarafından yapılan bir çalışmada *Chara contraria* üzerine Lanaset Red G (LRG) boyasının adsorpsiyonunun modelleme işlemini YSA ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde deneysel

veriler yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde sabitlenmiştir. Girdi parametresi olarak adsorbent partikül boyutu, adsorbent miktarı, pH, boya konsantrasyonu ve denge süresi seçilirken, çıktı parametresi olarak herhangi bir sürede uzaklaştırılmış olan boya miktarı seçilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin YSA modelinde 23 gizli nöron kullanılmıştır. Sonuçlara bakıldığında, YSA ile tahmin edilen ve deneysel koşullarda hesaplanmış olan adsorpsiyon miktarları arasında yüksek belirleme katsayıları elde edilmiştir. Çelekli, Birecikligil, Geyik ve Bozkurt'un 2012 yılında yaptığı bir çalışmada ise ceviz yaprağı üzerine LRG boyasının adsorpsiyonu ve YSA ile tahmini gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada 2011 yılında Çelekli ve arkadaşlarının yöntemindeki gibi girdi parametreleri yalancı ikinci mertebe kinetiği üzerinde uygulanmıştır. Sonuçlara göre YSA ile tahmin edilen girdi parametrelerinden adsorpsiyon üzerinde en etkili parametre pH (%43) olarak belirlenmiştir. Deneysel ve YSA ile belirlenmiş kinetik parametreler incelendiğinde R^2 değeri 0,995'den büyük olarak elde edilmiştir. MSE değerleri ise 0,4993 ile 5,0057 arasında hesaplanmıştır. 2013 yılında ise Asl, Ahmadi, Ghiasvand, Tardast ve Katal zeolit ile uçucu kül hazırlamış ve Cr (VI) adsorpsiyonunu bu ham kül ile gerçekleştirmiştir. Yapılan bu çalışmada farklı şartlar altında Cr (VI) uzaklaştırılmasının YSA modellenmesi yapılmıştır. YSA modelleme işleminde deneme-öğrenme-test yüzdeleri 70:15:15 olarak ve gizli nöron sayısı ise 6 olarak belirlenmiştir. YSA'nın kullanıldığı sonuçlarda belirleme katsayısı (R^2) ve MSE sırasıyla 0,98 ve 0,00027 olarak bulunmuştur.

Bu tez kapsamında yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda adsorpsiyon denge süresi 120 dk olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin bazı fizikokimyasal parametreleri ve uygun kinetik modelini belirlemek için kinetik modeller uygulanmıştır. Yalancı birinci mertebe kinetik modelinde en iyi belirleme katsayısı (R^2), 303 K sıcaklığındaki 100 mg/L'lik süspansiyon çözeltisi ile elde edilmiştir (Tablo 3.6). En yüksek adsorpsiyon miktarı ise 313 K sıcaklığında 100 mg/L'lik antibiyotik çözeltisinin kullanıldığı denemede 5,169 mg/g olarak bulunmuştur. Yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde ise yapılan bütün denemelerde yüksek belirleme katsayıları elde edilmiştir ($R^2 > 0,99$). Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile en yüksek adsorpsiyon miktarı 6,614 mg/g olarak 293 K sıcaklığında ve 100 mg/L

antibiyotik çözeltisi konsantrasyonu kullanılarak bulunmuştur (Tablo 3.7). Partikül içi difüzyon kinetik modelinde düşük belirleme katsayıları elde edilmiştir. Bu kinetik model denemelerinde ise en iyi R^2 , 0,8833 olarak 50 mg/L antibiyotik çözeltisinin 303 K sıcaklığındaki adsorpsiyon denemesinde elde edilmiştir. Bu şartlar altında C ve k_{id} değerleri sırasıyla 1,4349 ve 0,1307 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3.8). Bu üç kinetik model kendi arasında kıyaslandığı zaman adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu yüksek R^2 değerleri ile belirlenmiştir. Yuan ve arkadaşları 2009 yılında TC-HCl'ün Fe/OMC kompoziti üzerine yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında en iyi adsorpsiyon kinetik modelini ($R^2= 0,999$) yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olarak ($q_e=208$ mg/g) belirlemişlerdir. Li ve arkadaşları (2010) TC-HCl'ün kalonite üzerine adsorpsiyon prosesinin en iyi kinetik modelini yalancı ikinci mertebe olarak belirlemiş ve adsorpsiyon miktarını 25,5 mg/g olarak hesaplamışlardır. Cavas ve Gokoglu 2011 yılında yaptıkları bir çalışma da antibiyotik taşıyıcısı geliştirmek için *Caulerpa scalpelliformis* (*C. scalpelliformis*) makroalgini kullanmışlardır. Cavas ve Gokoglu *C. scalpelliformis* üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon prosesine en uygun kinetik modeli farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda yaptıkları denemeler sonucu yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olarak yüksek belirleme katsayıları (R^2) ile belirlemişlerdir ($q_e= 2,613$ mg/g). 2011 yılında yapılan başka bir çalışmada TC-HCl'ün TiO₂-SiO₂'li kompozitleri üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetik parametrelerini belirlemek için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve por difüzyon kinetik modelleri çalışılmıştır (Brigante ve Schulz, 2011). Yapılan bu çalışma sonucunda TC-HCl'ün en iyi kinetik modeli yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olarak belirlenmiştir ($q_e= 6,2$ mg/g). Zhang ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada TC-HCl'ün adsorpsiyonu için çok duvarlı karbon nanotüpü (MWCNT) adsorbent olarak kullanmışlardır. Yaptıkları çalışma sonrasında adsorpsiyon kinetik modelini belirlemek için yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve Weber–Morris kinetik modellerini hesaplamışlardır. TC-HCl'ün MWCNT üzerine adsorpsiyonuna en uygun modeli 333 K'de yalancı ikinci mertebe kinetik modeli olarak belirlemiş ve adsorpsiyon miktarını 154,560 mg/g olarak bulmuşlardır. Zhou, Li, Shuang, Li, Zhang ve Wang 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada 4 farklı reçine kullanarak (Q80, Q100, NDA150 ve XAD-4) TC-HCl'ün adsorpsiyon denemelerini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları

çalışmalar sonucunda adsorpsiyon prosesinin partikül içi difüzyon kinetik modelinin parametrelerini hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda 3,85-6,18 mg/g.dk arasında k değerini ve 4,43-63,36 arasında X değerlerini elde etmişlerdir. Shao, Ren, Zhang ve Chen (2012) $MnFe_2O_4$ türevli ve ham aktif karbon kullanarak TC-HCl adsorpsiyonun kinetik parametrelerini hesaplamışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucu prosesin yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğunu ve kemisorpsiyonun gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre ise $MnFe_2O_4$ türevli aktif karbonun q_e değeri 232,3 mg/g ($R^2=0,748$), ham aktif karbonun q_e değeri ise 217,6 mg/g ($R^2=0,929$) olarak bulunmuştur. Ocampo-Pérez, Rivera-Utrilla, Gómez-Pacheco, Sánchez-Polo ve López-Peñalver, (2012) TC-HCl adsorpsiyonu için çeşitli türevlerde aktif çamur kullanmış ve en iyi verimi fenolik türevli aktif çamurda elde etmiştir. Yaptıkları denemeler sonucunda ise en iyi kinetik modeli yalancı ikinci mertebe olarak belirlemiş ($R^2=0,993$) ve q_e değerini 638 mg/g olarak hesaplamışlardır. Liu ve arkadaşları ise (2012b) TC-HCl'ün organo-montmorillonite üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetiğini incelemiş ve en iyi kinetik modeli yalancı ikinci mertebe olarak belirlemiştir ($R^2= 0,999$). Elde ettikleri sonuçlara göre q_e değeri 5,62 mg/g'dır. Hao, Xiao, Zuo, Nan ve Zhang, (2012) BiOI mikroporları üzerine TC-HCl adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetik modelini incelemiş ve q_e değerinin 29,31 mg/g olarak belirlemişlerdir. Gao ve arkadaşları (2012) TC-HCl'ün grafen oksit üzerine adsorpsiyon prosesinin kinetik modelini incelemiş ve q_e değerini 35 ile 318 mg/g arasında yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile bulmuştur. Liu ve arkadaşları 2013 yılında TC-HCl'ün adsorpsiyonu için bir zeolit türevini modifiye ederek A-MCM-41 adsorplayıcısını sentezlemişlerdir. Adsorpsiyon prosesine en uygun kinetik modeli yalancı ikinci mertebe modeli olarak belirlemiş ($R^2= 0,996$) ve q_e değerini 370 mg/g olarak hesaplamışlardır. Erşan ve arkadaşları (2013) *Quercus macranthera* bitkisinden tannik asit ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş TC-HCl'ün adsorpsiyonu için tannik asitleri kullanarak kriyojeller hazırlamışlardır. Yaptıkları bu çalışmada adsorpsiyon prosesinin en iyi kinetik modelini yalancı ikinci mertebe olarak belirlemiş ($R^2=0,999$) ve q_e değerini 20,76 mg/g olarak bulmuşlardır. 2014 yılında ise Oladoja, Adelagun, Ahmad, Unuabonah ve Bello TC-HCl'ün kitosan üzerinde adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmiş ve adsorpsiyonun en iyi kinetik modelini yalancı ikinci mertebe olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda q_e

değerini 16,34 mg/g olarak 0,997 R^2 ile hesaplamışlardır. 2015 yılında ise Zhang, Lan, Liu ve Qu TC-HCl'ün adsorpsiyonu için silika porları üzerinde Fe ve N gruplarının bulunduğu Fe-N,N-SBA15 adsorbentini kullanmışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda en iyi kinetik modeli yalancı ikinci mertebe olarak belirlemiş ve q_e değerinin 45,45 mg/g olarak hesaplamışlardır ($R^2= 0,90$). Ersan, Guler, Acikel ve Sarioglu (2015) TC-HCl'ün uzaklaştırılması için hidroksiapatit/kil (HA-K) ve hidroksiapatit/ponza (HA-P) adsorbentini kullanmışlardır. Yapılan çalışma sonrasında adsorpsiyona en uygun kinetik modeli yalancı ikinci mertebe olarak hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre HA-K ve HA-P adsorbentlerinin q_e değerleri sırasıyla 8,70 ($R^2= 0,999$) ve 7,87 ($R^2= 0,999$) mg/g olarak elde edilmiştir. Literatürde çeşitli adsorbentler kullanılarak TC-HCl'ün adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalara bakıldığı zaman TC-HCl'ün adsorpsiyon prosesine en uygun kinetik model yalancı ikinci mertebe olarak hesaplanmıştır. Yapılan tez çalışması kapsamında *P. oceanica* üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyonunun kinetik modelinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik parametreleri hesaplandıktan sonra, adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşimlerin türünü belirlemek ve ilgili parametreleri hesaplamak için ise adsorpsiyon izoterm modelleri çalışılmıştır. *P. oceanica*'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeli ile 64,1 mg/L olarak 313 K sıcaklığında yüksek belirleme katsayısı ile ($R^2= 0,9455$) ile bulunmuştur (Tablo 3.9). Freundlich izoterm modelinde ise en yüksek R^2 (0,9432) değeri ile n_f değeri (0,809) 0 ile 1 arasında literatüre uygun olarak bulunmuştur. K_f değeri ise 1,226 olarak hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelinde genel olarak düşük R^2 değerleri elde edilmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre q_m değeri 338 K'de 20,7 mg/g olarak hesaplanmıştır. Temkin izoterm modeli için yapılan hesaplamalar sonucu A_T değerleri 0,414 ve 0,290 kJ/mol K_T değerleri ise 0,0042 ve 0,0077 arasında bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermeleri genel olarak incelendiğinde en yüksek belirleme katsayıları Langmuir izoterm modelinde ile hesaplanmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinin Langmuir izoterm modeline uyduğunu söylemek mümkündür. Literatürde tetrasiklinin farklı sorbentler kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde hesaplanan izoterm

parametrelerinden bazılarının yaklaşık olarak değerleri Tablo 3.12’de verilmiştir. Tetrasiklinin farklı adsorbentler ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde adsorpsiyon prosesinin genellikle Langmuir izotermine uyduğu ve tek tabaka adsorpsiyon gerçekleştiği belirlenmiştir. Tetrasiklin adsorpsiyonu için kullanılan farklı adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri 1,98-2000 mg/g arasında hesaplanmıştır. Yapılan tez çalışmasında TC-HCl’ün adsorpsiyonu için kullanılan *P. oceanica*’nın adsorpsiyon kapasitenin literatürdeki birçok adsorbentten daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

Tablo 3.12 Literatürdeki tetrasiklin hidroklorür antibiyotiği ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Adsorbent Tipi	İzoterm modeli	q _m	K _f	Denge süresi	pH	Sıcaklık (K)	Kaynaklar
Hidroksiapatit(kil (HA-C)	Langmuir	76,02	4,30	3 saat	8	293	Ersan vd., 2015
Toprak (1)	Langmuir	29,6	-	400 dakika	4,6	298	Fernández-Calviño vd., 2015
Fe-NFM (Nanofiber)	Langmuir	315,31	16,66	14 saat	4	298	Liu vd., 2015
Cu-13X	Langmuir	2428	392,07	-	7	318	Lv vd., 2015
AC _M (Aktif karbon)	Temkin	455,8	354,3	3 saat	3	298	Martins vd., 2015
Fe-N,N-SBA15	Langmuir	46,6	271,77	6 saat	5	298	Zhang vd., 2015a
PC-türevli Aktif Karbon	Langmuir	1121,5	799,1	17 saat	3,68	323	Zhang vd., 2015b
Rectorite	Langmuir	140	-	24 saat	4-5		Chang vd., 2014
HAR-2 reçinesi	Langmuir	246,2	0,294	4 saat	5	278	Ma vd., 2014
Elektrokoagülasyon	Langmuir	5000	1,709	15 dakika	6	293	Ouaissa vd., 2014
Kitosan (MRC)	Freundlich	20,704	1,111	2 saat	3-4	298	Oladoja vd., 2014
Aktif Karbon	Langmuir	1,98	0,54	8 saat	2	298	Pouretedal vd., 2014
Q100-1 (manyetik hiperzincirli reçine)	Freundlich	149,46	30,88	1 saat	12	293	Zhang vd., 2014
Kriyojel (tannin bazlı)	Langmuir	62,89	6,11	158 dakika	9	298	Erşan vd., 2013
C200	Freundlich	-	2711	24 saat	7,1	298	Lian vd., 2013
Bambu kömürü	Freundlich	22,7	0,76	24 saat	7	303	Liao vd., 2013
GO-MPs (Grafen oksit)	Langmuir	45	4,86	10 dakika	4	298	Lin vd., 2013
Modifiye edilmiş zeolit (MCM-41)	Langmuir	415,1	368,58	100 dakika	7	308	Liu vd., 2013
NaOH-aktif çamur (C2)	Langmuir	672	21,7	8 gün	7	298	Rivera-Utrilla vd., 2013
Grafen oksit	Langmuir	313,48	41,604	90 dakika	3,6	298	Gao vd., 2012
BiOI mikroküreleri	Freundlich	28,36	10,14	6 saat	-	298	Hao vd., 2012
Alkali biyokömür	Langmuir	58,8	9,43	-	Ortam pH’sı	303	Liu vd., 2012a

Tablo 3.12 Literatürdeki tetrasiklin hidroklorür antibiyotiği ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları (devamı)

Adsorbent Tipi	İzoterm modeli	q_m (mg/g)	K_f	Denge süresi	pH	Sıcaklık (K)	Kaynaklar
Organo-montmorillonit HR12-1.0CEC	Langmuir	2000	986	24 saat	3	298	Liu vd., 2012b
Aktif çamur	Langmuir	672,0	-	200 saat	7	298	Ocampo-Pérez vd., 2012
MnFe ₂ O ₄ /aktif karbon	Freundlich	590,5	523,23	2 saat	5	298	Shao vd., 2012
Montmorillonit	Langmuir	355	-	24 saat	5,5	298	Zhao vd., 2012
Q100 Reçinesi	Freundlich	429,75	84,99	24 saat	12	318	Zhou vd., 2012
MWCNT	Langmuir	309,6	172,89	15 dakia	7	333	Zhang vd., 2011a
Sediment (Sed-R)	Freundlich	-	10,02	24 saat	2,84	296	Zhang vd., 2011b
Zeolit beta	Langmuir, Freundlich	0,17	0,25	3 saat	5	313	Kang vd., 2011
TiO ₂ -SiO ₂	Freundlich	5,87	2,763	90 dakika	4,4	298	Brigante vd., 2011
<i>C. scalpelliformis</i>	Dubinin-Radushkevich	3,2	0,394	90 dakika	6,8	308	Cavas vd., 2011
Granüler çamur	Freundlich	15,22	1,41	36 saat	7,5-8	308	Shi vd., 2011
Karbon nanatüp (SWNT-KOH)	Freundlich	673,3	-	72 saat	6	298	Ji vd., 2010
Kitosan	Langmuir	25,88	-	11 saat	5	298	Kang vd., 2010
Kaolinite	Langmuir	4,33	-	5 saat	Ortam pH'sı	293	Li vd., 2010
La-MCM-41	Langmuir	303,3	-	36 saat	7	298	Vu vd., 2010
Tarçın toprağı	Freundlich	-	1095	24 saat	2-3	298	Wan vd., 2010
Kırmızı toprak	Freundlich	-	9210	24 saat	4,5	298	Wang vd., 2010
Kitosan	Freundlich Langmuir	-	0,094 (K _{FL})	24 saat	7	298	Caroni vd., 2009
Rectorite (SWy-2)	Langmuir	460	-	24 saat	4-5	-	Chang vd., 2009
Aktif çamur	Langmuir	72	26,3	24 saat	4	298	Prado vd., 2009
Kompozit (Fe/OMC-100)	-	428	-	24 saat	-	310	Yuan vd., 2009
Wushan toprağı (WS, Anthrosol)	Freundlich	-	200	20 saat	5,7	298	Jia vd., 2008
Montmorillonite	Langmuir	53,9	-	24 saat	5,5	-	Figueroa vd., 2004
Saf Na-bentonite	Langmuir	34,6	-	12 saat	6,14	296	Sithole vd., 1987
<i>P. oceanica</i> ölü yaprakları	Langmuir	64,1	1,226	2 saat	5	313	Bu tez çalışmasında

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik parametreleri incelediğinde en yüksek R^2 (0,9986) değerinde ΔH ve ΔS değerleri sırasıyla 18,323 kJ/mol ve 0,107 kJ/mol.K olarak 75 mg/L antibiyotik örnekleri ile elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman ΔH ve ΔS değerleri 0'dan büyük olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ile adsorpsiyon prosesinin endotermik olarak gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Ayrıca artan antibiyotik konsantrasyonuna bağlı olarak prosesin entropi değişiminin artması ile adsorpsiyon prosesinde düzensizliğin arttığı ve buna bağlı olarak prosesin tersinmez olarak gerçekleştiği söylenilebilir. Buna ek olarak, belirlenen koşullarda hesaplanan ΔG değerleri ise -12,920 ve -17,719 kJ/mol arasında elde edilmiştir (Tablo 3.10). ΔG değerlerinin negatif olarak elde edilmesi sonucu adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda istemli, düşük sıcaklıklarda istemsiz olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bütün termodinamik parametreler bir arada yorumlandığında tetrasiklin hidroklorürün *P. oceanica* üzerine adsorpsiyon prosesinin istemli, tersinmez ve endotermik olduğunu söylemek mümkündür. Wan, Bao ve Zhou 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada TC-HCl'ün tarçın toprağı üzerine adsorpsiyon prosesinin termodinamik parametrelerini incelemişlerdir. TC-HCl'ün tarçın toprağı üzerine adsorpsiyon prosesinin ΔG değerini -25,4 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Li ve arkadaşları 2010 yılında TC-HCl'ün kaolinite üzerine adsorpsiyon prosesinin ΔG değerini -7,5 ile -3 kJ/mol arasında bulmuş ve adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Cavas ve arkadaşları (2011) *C. scalpelliformis* üzerine TC-HCl adsorpsiyon prosesinin ΔG değerini 0,292 ile 4,179 kJ/mol arasında hesaplamışlardır. Elde ettikleri pozitif ΔG değerleri ile *C. scalpelliformis* üzerine TC-HCl adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Brigante ve arkadaşları TC-HCl'ün TiO_2-SiO_2 bileşenli kompozitler üzerine adsorpsiyon prosesinin ΔG değerini %28 TiO_2-SiO_2 kompozitlerinde 1-1,35 kJ/mol aralığında belirlemişlerdir. Aynı çalışmada içerisinde sadece TiO_2 bulunan silikasız kompozitler ile ΔG değerini 3,11 ve 4,09 kJ/mol aralığında bulmuşlardır. Elde edilen sonuçlarda iyonik gücün azalmasına bağlı olarak tetrasiklin hidroklorür adsorpsiyonunun azalması ile sonuçlar arasında farklılıklar olduğu belirtilmiştir. Kang, Liu, Zheng, Qu ve Chen, (2011) Zeolit üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon prosesinin ΔG değerlerini farklı sıcaklıklarda -37,0 ile -41,5 kJ/mol arasında bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlarda sıcaklığın artması ile

adsorpsiyon miktarının arttığını ve buna bağlı olarak adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Zhang ve arkadaşları (2011) ise MWCNT üzerine TC-HCl'ün adsorpsiyon denemelerini gerçekleştirmiş ve prosesin termodinamik parametrelerini belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonunda ΔG değerlerini -3.986 ve $-5,541$ kJ/mol arasında hesaplamışlardır. Shao ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada TC-HCl'ün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ΔG değerlerini $-25,285$ ve $-29,704$ kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre ΔS değeri 0'dan büyük olduğu için serbestliğin arttığını, reaksiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak geliştiğini belirtmişlerdir. Erşan ve arkadaşlarının kriyojeller ile TC-HCl'ü uzaklaştırma çalışmasında (2013) elde ettikleri ΔG değerleri $-0,670$ ile $-2,402$ kJ/mol arasındadır. Yaptıkları bu çalışmada sıcaklığın artması ile birlikte ΔG değerleri azalmış ve negatif olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple prosesin ekzotermik karakterde olduğu ve TC-HCl ile kriyojeller arasındaki adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmiştir. Zhang ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada TC-HCl'ün uzaklaştırılması için Fe-N,N-SBA15 adsorbenti kullanmış ve $-0,76$ - $1,53$ kJ/mol arasında ΔG değeri elde etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda ΔH değerlerini pozitif değerlerde hesaplamış ve bütün adsorpsiyon prosesinin doğal bir endotermik proses olduğunu belirtmişlerdir. Ersan ve TC-HCl uzaklaştırma prosesinde arkadaşlarının HA-K adsorbenti için ΔG değerleri $-15,79$ ile $-16,08$ kJ/mol arasında değişirken, HA-P adsorbentinin ΔG değerleri $-17,34$ ile $-19,83$ kJ/mol arasında negatif olarak bulunmuş ve prosesin kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin HA-K için negatif ΔH değeri elde edilmiş ve ekzotermik bir proses olduğu belirtilmiştir. HA-P adsorbentinin ΔH değerleri ise pozitif olarak hesaplanmış ve endotermik bir proses olduğu belirlenmiştir.

Son olarak, *P. oceanica* adsorbentinin karakterizasyonu için FT-IR spektrum taraması yapılmıştır. Bunun için ham adsorbent ile adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmış adsorbentin spektrum taramaları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, *P. oceanica* adsorbentinde amin, hidroksil, karbonil, karboksilik asit ve sülfonil gruplarının olduğu görülmektedir. Bu gruplarda özellikle 3404 - 3410 cm^{-1} 'de -OH, 2913 - 2919 cm^{-1} 'de -COOH gerilmelerinin olduğunu söylemek mümkündür. Cengiz

ve arkadaşları (2010) metil viyole boyasının adsorpsiyon çalışmalarında kullandıkları ham *P. oceanica*'nın karakterizasyonu için FT-IR analizini yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda amin (3,200–3,600), hidroksil (3,200–3,600), karboksil (2,800–3,000) ve sülfonil (1,000–1,150) gruplarının olduğu belirmişlerdir.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında kıyılarımızda birikim yapan denizel kökenli atık materyaller incelenmiştir. Kıyılarımızda en fazla birikim yapan deniz çayırı türü *P. oceanica* olarak saptanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda endüstride büyük problemlere neden olan birçok atık materyalin uzaklaştırılması için *P. oceanica* ölü yaprakları kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında ise ön işlemlerden geçirilmiş *P. oceanica* ölü yaprakları kullanılarak model bir antibiyotik olan tetrasiklin hidroklorürün adsorpsiyonuna yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen veriler hem klasik (kinetik ve izoterm modelleri) hem de modern bir yöntem (YSA) ile değerlendirilmiştir. Kullanılan klasik yöntemler 1800-1900'lü yıllardan beri uygulanan ancak lineer olmayan eşitliklere uygulanması zor olan modellerdir. YSA lineer olmayan verilerin çözümlenmesi ve aynı zamanda modellenmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda çok fazla kullanılan adsorpsiyon tekniğinin YSA gibi modern yöntemlerle geliştirilmesi ve değerlendirilmesi gerekmektedir. Kıyılarımızda toplanıp yakılan atık ölü yaprakların ise endüstriyel uygulamalar için ekonomik ve yenilenebilir bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. *P. oceanica* ölü yapraklarından elde edilen adsorbentin tetrasiklin hidroklorür antibiyotiğine karşı dikkate değer oranda adsorpsiyon düzeyine sahip olduğunu gözlenmiştir. Bu bağlamda, *P. oceanica* ölü yapraklarından elde edilen adsorbentler diğer antibiyotiklerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabilir. *P. oceanica* Akdeniz ekosistemi için çok büyük bir öneme sahip endemik bir makrofittir. Bu yaprakların olası endüstriyel açıdan değerlendirilmesi çalışmalarında sualtından canlı *P. oceanica* yapraklarının toplanmasının yasaklanması gerekmektedir. Olası canlı yaprakların sualtından toplanmasının Akdeniz ekosistemine çok ciddi zararlar vereceği akıldan çıkarılmamalıdır. Bu nedenle bu tür adsorpsiyon temelli çalışmalarda mutlaka turistik kıyılarda birikim yapan ve toplanmak zorunda olan ölü yapraklar kullanılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Aber, S., Daneshvar, N., Soroureddin, S. M., Chabok, A. ve Asadpour-Zeynali, K. (2007). Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modeling of experimental results by artificial neural network. *Desalination*, 211 (1), 87-95.
- Al Duri, B. (1995). Adsorption modeling and mass transfer, in: G. McKay (Ed.), *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, Florida: CRC Press Inc.
- Algaebase*, (b.t). 22 Temmuz 2015. <http://www.algaebase.org/browse/taxonomy/?id=99791>.
- Ali, J. M., Hussain, M. A., Tade, M. O. ve Zhang, J. (2015). Artificial Intelligence techniques applied as estimator in chemical process systems. *Expert Systems with Applications*, 42, 5915-5931.
- Allouche, F. N., Mameri, N. ve Guibal, E. (2011). Pb (II) biosorption on *P. oceanica* biomass. *Chemical Engineering Journal*, 168 (3), 1174-1184.
- Álvarez-Hornos, F. J., Gabaldón, C., Izquierdo, M., Marzal, P., Prats Rico, D., Brebbia, C. A. ve diğer., (2008). Evaluation of *P. oceanica* and organic sediment as biosorbents: Cu removal in fixed bed columns. In Water pollution IX-ninth International Conference on Water Pollution: *Modelling, Monitoring and Management*, 575-584, Alicante. WIT Press.
- Asl, S. H., Ahmadi, M., Ghiasvand, M., Tardast, A. ve Katal, R. (2013). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr (VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (3), 1044-1055.

- Aydin, M., Cavas, L. ve Merdivan, M. (2012). An alternative evaluation method for accumulated dead leaves of *P. oceanica* Delile on the beaches: Removal of uranium from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 293 (2), 489-496.
- Bajpai, A. K. ve Rajpoot, M. (1999). Adsorption techniques. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 58, 844-860.
- Ballesteros, E., Martin, D. ve Uriz, M. J. (1992). Biological activity of extracts from some Mediterranean macrophytes. *Botanica Marina*, 35 (6), 481-486.
- Běhal, V. (2000). Bioactive products from Streptomyces. *Advances in Applied Microbiology*, 47, 113-156.
- Bekçi, Z., Seki, Y. ve Cavas, L. (2009). Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2), 1454-1460.
- Bellan-Santini, D., Bellan, G., Bitar, G., Harmelin, J. G. ve Pergent, G. (2002). *Handbook for interpreting types of marine habitat for the national inventories of natural sites of conservation interest*. UNEP Action Plan for the Mediterranean, 1-216.
- Bernard, P. ve Pesando, D. (1989). Antibacterial and antifungal activity of extracts from the rhizomes of the Mediterranean seagrass *P. oceanica* Delile. *Botanica Marina*, 32 (2), 85-88.
- Bhattacharya, B., Sarkar, S. K. ve Das, R. (2003). Seasonal variations and inherent variability of selenium in marine biota of a tropical wetland ecosystem: implications for bioindicator species. *Ecological Indicators*, 2 (4), 367-375.

- Boumaza, S., Boudefoua, N., Boumaza, R. ve Semroud, R. (2014). Effects of urban effluents on spatial structure, morphology and total phenols of *P. oceanica* (L.): Comparison with a reference site. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 457, 113-119.
- Brigante, M. ve Schulz, P. C. 2011. Remotion of the antibiotic tetracycline by titania and titania-silica composed materials. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1597– 1608.
- Brooks, B. W., Maul, J. ve Belden, J. B. (2008). Emerging contaminants: Antibiotics in aquatic and terrestrial ecosystems. *Encyclopedia of Ecology*, 1, 210-217.
- Brown, T. E., LeMay, H. E. H., Bursten, B. E. ve Murphy, C. (2014). *Chemistry The Central Science* (13. Baskı). Prentice Hall.
- Caroni, A. L. P. F., De Lima, C. R. M., Pereira, M. R. ve Fonseca, J. L. C. (2009). The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 340 (2), 182-191.
- Castaldi, P. ve Melis, P. (2002). *Composting of P. oceanica and its use in agriculture*. Berlin Heidelberg: Springer.
- Castaldi, P. ve Melis, P. (2004). Growth and yield characteristics and heavy metal content on tomatoes grown in different growing media. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35 (1-2), 85-98.
- Castellano, G., Tena, J. ve Torrens, F. (2012). Classification of phenolic compounds by chemical structural indicators and Its relation to antioxidant properties of *P. oceanica* Delile. *Mathematical and in Computer Chemistry*, 67, 231-250.
- Cavas, L. ve Gokoglu, M. (2011). *Caulerpa scalpelliformis* as an antibiotic carrier. *Turkish Journal of Biochemistry*, 36, 93-101.

- Cavas, L., Karabay, Z., Alyuruk, H., Doğan, H. ve Demir, G. K. (2011). Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *P. oceanica* dead leaves. *Chemical Engineering Journal*, 171 (2), 557-562.
- Cavas, L. ve Yurdakoc, K. (2005). An investigation on the antioxidant status of the invasive alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea* (Sonder) Verlaque, Huisman, et Boudouresque (Caulerpales, Chlorophyta). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 325 (2), 189-200.
- Ceccherelli, G., Campo, D. ve Milazzo, M. (2007). Short-term response of the slow growing seagrass *P. oceanica* to simulated anchor impact. *Marine Environmental Research*, 63 (4), 341-349.
- Cengiz, S. (2007). *Immobilization of catalase onto clays*. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Cengiz, S. ve Cavas, L. (2008). Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technology*, 99 (7), 2357-2363.
- Cengiz, S. ve Cavas, L. (2010). A promising evaluation method for dead leaves of *P. oceanica* in the adsorption of methyl violet. *Marine Biotechnology*, 12 (6), 728-736.
- Cengiz, S., Tanrikulu, F. ve Aksu, S. (2012). An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *P. oceanica*. *Chemical Engineering Journal*, 189, 32-40.
- Chadlia, A. ve M'henni M.F. (2007). Removal of basic blue 41 from aqueous solution by carboxymethylated *P. oceanica* (L.). *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (2), 1215-1225.

- Chang, P. H., Li, Z., Jiang, W. T. ve Jean, J. S. (2009). Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Applied Clay Science*, 46 (1), 27-36.
- Costanza, R., d'Arge, R., Groot, R., Farberk, S., Grasso, M., Hannon, B. ve diğer. (1997). The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, 387, 253–260.
- Coutinho, F.H., Cardoso, A. M., de Oliveira Santoro, D., Salloto, G. R. B., Pinto, L. H., Clementino, M. M. ve diğer., (2013). *Antibiotic Resistance in Aquatic Environments of Rio de Janeiro, Brazil*. Intech Open Access Publisher.
- Couto, N., Silva, V., Monteiro, E. ve Rouboa, A. (2013). Hazardous waste management in Portugal: An overview. *Energy Procedia*, 36, 607-611.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97 (9), 1061-1085.
- Cuny, P., Serve, L., Jupin, H. ve Boudouresque, C. F. (1995). Water soluble phenolic compounds of the marine phanerogam *P. oceanica* in a Mediterranean area colonised by the introduced chlorophyte *Caulerpa taxifolia*. *Aquatic Botany*, 52 (3), 237-242.
- Çelekli, A. ve Geyik, F. (2011). Artificial neural networks (ANN) approach for modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*. *Bioresource Technology*, 102 (10), 5634-5638.
- Çelekli, A., Birecikligil, S. S., Geyik, F. ve Bozkurt, H. (2012). Prediction of removal efficiency of Lanaset Red G on walnut husk using artificial neural network model. *Bioresource Technology*, 103 (1), 64-70.
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (1), 135-224.

- Dasenaki, M. E. ve Thomaidis, N. S. (2015). Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 880, 103–121.
- Delgado, O., Ruiz, J., Pérez, M., Romero, J. ve Ballesteros, E. (1999). Effects of fish farming on seagrass (*P. oceanica* (L.)) in a Mediterranean bay: seagrass decline after organic loading cessation. *Oceanologica Acta*, 22 (1), 109-117.
- Demir, G. K., Dural, M. U., Alyuruk, H. ve Cavas, L. (2012). Artificial neural network model for biosorption of methylene blue by dead leaves of *P. oceanica* Delile. *Neural Network World*, 22 (5), 479.
- Demirak, A., Dalman, Ö., Tilkan, E., Yıldız, D., Yavuz, E. ve Gökçe, C. (2011). Biosorption of 2, 4 dichlorophenol (2, 4-DCP) onto *P. oceanica* seagrass in a batch system: Equilibrium and kinetic modeling. *Microchemical Journal*, 99 (1), 97-102.
- Den Hartog, C. (1970). The sea-grasses of the world. Amsterdam, The Netherlands: North-Holland Publishing Company. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*, 56 (1), 141-1971.
- Den Hartog, C. ve Kuo, J. (2006). Taxonomy and biogeography of seagrasses. In *seagrasses: Biology, ecology and conservation*. Netherlands: Springer.
- Deudero, S., Box, A., Alós, J., Arroyo, N. L. ve Marbà, N. (2011). Functional changes due to invasive species: Food web shifts at shallow *P. oceanica* seagrass beds colonized by the alien macroalga *Caulerpa racemosa*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93 (2), 106-116.

- Di Nica, V., Menaballi, L., Azimonti, G. ve Finizio, A. (2015). Rankvet: A new ranking method for comparing and prioritizing the environmental risk of veterinary pharmaceuticals. *Ecological Indicators*, 52, 270-276.
- Doble, P., Sandercock, M., Du Pasquier, E., Petocz, P., Roux, C. ve Dawson, M. (2003). Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks. *Forensic Science International*, 132 (1), 26-39.
- Douissa, N. B., Dridi-Dhaouadi, S. ve Mhenni, M. F. (2014). Study of antagonistic effect in the simultaneous removal of two textile dyes onto cellulose extracted from *Posidonia oceanica* using derivative spectrophotometric method. *Journal of Water Process Engineering*, 2, 1-9.
- Douissa, N. B., Bergaoui, L., Mansouri, S., Khiari, R. ve Mhenni, M. F. (2013). Macroscopic and microscopic studies of methylene blue sorption onto extracted celluloses from *P. oceanica* (L.). *Industrial Crops and Products*, 45, 106-113.
- Dridi-Dhaouadi, S., Douissa-Lazreg, N. B. ve M'Henni, M. F. (2011). Removal of lead and Yellow 44 acid dye in single and binary component systems by raw *P. oceanica* and the cellulose extracted from the raw biomass. *Environmental Technology*, 32 (3), 325-340.
- Dubin, M. M. ve Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1 (1), 875.
- Dural, M. U., Cavas, L., Papageorgiou, S. K. ve Katsaros, F. K. (2011). Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *P. oceanica* dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 168 (1), 77-85.
- Ersan, M., Guler, U. A., Acikel, U. ve Sarioglu, M. (2015). Synthesis of hydroxyapatite/clay and hydroxyapatite/pumice composites for tetracycline

- removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 96, 22-32.
- Erşan, M., Bağda, E. ve Bağda, E. (2013). Investigation of kinetic and thermodynamic characteristics of removal of tetracycline with sponge like, tannin based cryogels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 104, 75-82.
- European Federation of Animal Health (FEDESA), (2001). *Antibiotic Use in Farm Animals does not Threaten Human Health*. FEDESA/FEFANA. Brussels, Belgium (Press release, 13 July).
- Fernández-Calviño, D., Bermúdez-Couso, A., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., Fernández-Sanjurjo, M. J., Álvarez-Rodríguez, E. ve diğ., (2015). Kinetics of tetracycline, oxytetracycline, and chlortetracycline adsorption and desorption on two acid soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (1), 425-433.
- Figuerola, R. A., Leonard, A. ve MacKay, A. A. (2004). Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environmental Science & Technology*, 38 (2), 476-483.
- Fonseca, M. S., Kenworthy, W. J. ve Thayer, G. W. (1998). *Guidelines for the consevation and restoration of seagrasses in United States and Adjacent waters*. NOAA Coastal Ocean Program Decision Anaysis Series No. 12. NOAA Coastal Ocean Office, Silver Spring, MD. (222).
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57 (385), e470.
- Gabaldón, C., Izquierdo, M., Martin, M. ve Marzal, P. (2008). Fixed-Bed removal of free and complexed Ni from synthetic and industrial aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, 43 (5), 1157-1173.

- Gabaldón, C., Izquierdo, M., Marzal, P. ve Sempere, F. (2007). Evaluation of biosorbents for Cu removal from wastewater in the presence of EDTA. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82 (10), 888-897.F.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hu, J., Shah, S. M. ve Su, X. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368 (1), 540-546.
- Gökçe, G. ve Haznedaroglu, M.Z. (2008). Evaluation of antidiabetic, antioxidant and vasoprotective effects of *P. oceanica* extract. *Journal of Ethnopharmacology*, 115 (1), 122-130.
- Green, E. P. ve Short, F. T. (2003). *World atlas of seagrasses*. Prepared by the UIMEP World Conservation Monitoring Centre. Berkeley, USA: University of California Press.
- Guezguez, I., Dridi-Dhaouadi, S. ve Mhenni, F. (2009). Sorption of Yellow 59 on *P. oceanica* (L.), a non-conventional biosorbent: Comparison with activated carbons. *Industrial Crops and Products*, 29 (1), 197-204.
- Halling-Sørensen, B. (2001). Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40 (4), 451-460.
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H. ve Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 36 (2), 357-393.
- Hammami, S., Salem, A. B., Ashour, M. L., Cheriaa, J., Graziano, G. ve Mighri, Z. (2013). A novel methylated sesquiterpene from seagrass *P. oceanica* Delile. *Natural Product Research*, 27 (14), 1265-1270.

- Hao, R., Xiao, X., Zuo, X., Nan, J. ve Zhang, W. (2012). Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 209, 137-145.
- Haznedaroglu, M. Z. ve Zeybek, U. (2007). HPLC Determination of Chicoric Acid in Leaves of *P. oceanica* (L.). *Pharmaceutical Biology*, 45 (10), 745-748.
- Heglmeier, A. ve Zidorn, C. (2010). Secondary metabolites of *P. oceanica* (Posidoniaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 38 (5), 964-970.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131 (1), 5-17.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. ve Kratz, K. L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225 (1), 109-118.
- Ho, Y. S. ve McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Hoda, N., Bayram, E. ve Ayranci, E. (2006). Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1), 344-351.
- Izquierdo, M., Gabaldón, C., Marzal, P. ve Álvarez-Hornos, F. J. (2010). Modeling of copper fixed-bed biosorption from wastewater by *P. oceanica* (L.). *Bioresource Technology*, 101 (2), 510-517.
- Izquierdo, M., Marzal, P., Gabaldón, C., Silvetti, M. ve Castaldi, P. (2012). Study of the Interaction Mechanism in the Biosorption of Copper (II) Ions onto *P. oceanica* and Peat. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 40 (4), 428-437.

- Izquierdo, M., Gabaldón, C. ve Marzal, P. (2014). Modeling of the effect of EDTA on copper (II) biosorption onto *Posidonia oceanica* waste in batch and fixed-bed systems. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2), 665-673.
- Janssen, T. ve Bremer, K. (2004). The age of major monocot groups inferred from 800p rbcL sequences. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 146, 385–398.
- Jellali, S., Wahab, M. A., Anane, M., Riahi, K. ve Jedidi, N. (2011). Biosorption characteristics of ammonium from aqueous solutions onto *P. oceanica* fibers. *Desalination*, 270 (1), 40-49
- Ji, L., Chen, W., Duan, L. ve Zhu, D. (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environmental Science & Technology*, 43 (7), 2322-2327.
- Ji, L., Shao, Y., Xu, Z., Zheng, S. ve Zhu, D. (2010). Adsorption of monoaromatic compounds and pharmaceutical antibiotics on carbon nanotubes activated by KOH etching. *Environmental Science & Technology*, 44 (16), 6429-6436.
- Jia, D. A., Zhou, D. M., Wang, Y. J., Zhu, H. W. ve Chen, J. L. (2008). Adsorption and cosorption of Cu (II) and tetracycline on two soils with different characteristics. *Geoderma*, 146 (1), 224-230.
- Kang, J., Liu, H., Zheng, Y. M., Qu, J. ve Chen, J. P. (2011). Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV–Visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354 (1), 261-267.
- Kang, J., Liu, H.J., Zheng, Y.M., Qu, J.H. ve Chen, J.P. (2010). Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *Journal of Colloidal Interface Science*, 344, 117–125.

- Kartal, M., Orhan, I., Abu-Asaker, M., Senol, F. S., Atici, T. ve Sener, B. (2009). Antioxidant and anticholinesterase assets and liquid chromatography-mass spectrometry preface of various fresh-water and marine macroalgae. *Pharmacognosy Magazine*, 5 (20), 291.
- Kemper, N. (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, 8 (1), 1-13.
- Kenworthy, W. J., Wyllie-Echeverria, S., Coles, R. G., Pergent, G., ve Pergent-Martini, C. (2006). Seagrass conservation biology: An interdisciplinary science for protection of the seagrass biome. *In seagrasses: Biology, ecology and conservation* (595-623). Netherlands: Springer.
- Kesraoui, O., Marzouki, M. N., Maugard, T. ve Limam, F. (2011). *In vitro* evaluation of antioxidant activities of free and bound phenolic compounds from *P. oceanica* Delile leaves. *African Journal of Biotechnology*, 10 (16), 3176-3185.
- Kriesel, D. (2007). *A brief introduction to neural networks*. (15 Ağustos 2015). http://www.dkriesel.com/_media/science/neuronalenetze-en-zeta2-2col.dkrieselcom.pdf.
- Krika, F., Azzouz, N. ve Ncibi, M. C. (2012). Removal of hexavalent chromium from aqueous media using Mediterranean *P. oceanica* biomass: adsorption studies and salt competition investigation. *International Journal of Environmental Research*, 6 (3), 719-732.
- Kumar, K. V. ve Porkodi, K. (2009). Modelling the solid–liquid adsorption processes using artificial neural networks trained by pseudo second order kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 148 (1), 20-25.
- Kumar, K. V., de Castro, M. M., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M. ve Rodriguez-Reinoso, F. (2010). Neural network and principal component analysis

- for modeling of hydrogen adsorption isotherms on KOH activated pitch-based carbons containing different heteroatoms. *Chemical Engineering Journal*, 159 (1), 272-279.
- Kümmerer, K. (2003). Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52 (1), 5-7.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kunglinga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24, 1–39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (9), 1361-1403.
- Les, D. H., Cleland, M. A. ve Waycott, M. (1997). Phylogenetic studies in Alismatidae. II. evolution of marine angiosperms (seagrasses) and hydrophily. *Systematic Botany*, 22, 443–463.
- Li, Z., Schulz, L., Ackley, C. ve Fenske, N. (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloidal Interface Science*, 351, 254–260.
- Lian, F., Song, Z., Liu, Z., Zhu, L. ve Xing, B. (2013). Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu^{2+} and pH. *Environmental Pollution*, 178, 264-270.
- Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K. ve Yuan, S. (2013). Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal*, 228, 496-505.

- Lin, Y., Xu, S. ve Jia, L. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal* 225, 679–685.
- Liu, M., Hou, L. A., Yu, S., Xi, B., Zhao, Y. ve Xia, X. (2013). MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: Synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 223, 678-687.
- Liu, N., Wang, M. X., Liu, M. M., Liu, F., Weng, L., Koopal, L. K. ve diğer., (2012b). Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. *Journal of Hazardous Materials*, 225, 28-35.
- Liu, P., Liu, W. J., Jiang, H., Chen, J. J., Li, W. W. ve Yu, H. Q. (2012a). Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, 235-240.
- Liu, Q., Zheng, Y., Zhong, L. ve Cheng, X. (2015). Removal of tetracycline from aqueous solution by a Fe₃O₄ incorporated PAN electrospun nanofiber mat. *Journal of Environmental Sciences*, 28, 29-36.
- Lv, J. M., Ma, Y. L., Chang, X. ve Fan, S. B. (2015). Removal and removing mechanism of tetracycline residue from aqueous solution by using Cu-13X. *Chemical Engineering Journal*, 273, 247-253.
- Ma, Y., Zhou, Q., Zhou, S., Wang, W., Jin, J., Xie, J. ve diğer., (2014). A bifunctional adsorbent with high surface area and cation exchange property for synergistic removal of tetracycline and Cu²⁺. *Chemical Engineering Journal*, 258, 26-33.

- Madigan, M. T. ve John M. M. (1970). *Brock mikroorganizmaların biyolojisi* (11). (Çökmüş C. Çev.). Ankara: Palme Yayıncılık, (Orjinal çalışma basım tarihi 2010).
- Mahjoub, B., Ncibi, M. C. ve Seffen, M. (2008). Adsorption of a reactive textile colorant on a non-conventional biosorbant: Fibres of *P. oceanica* (L.) Delile. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86 (1), 23-29.
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. L., Yamazaki, D. A. S. ve diğer. (2015). Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 260, 291–299
- Masoudi-Nejad, M. ve Fatemi, S. (2014). Thermodynamic adsorption data of CH₄, C₂H₆, C₂H₄ as the OCM process hydrocarbons on SAPO-34 molecular sieve. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (6), 4045-4053.
- Mert, N., Topcam, G. ve Cavas, L. (2014). RP-HPLC optimization of econea by using artificial neural networks and its antifouling performance on the Turkish coastline. *Progress in Organic Coatings*, 77 (3), 627-635.
- Mojica, E.R.E. ve Aga, D.S. (2011). Antibiotics pollution in soil and water: Potential ecological and human health issues. *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, 97-110.
- Montefalcone, M. (2009). Ecosystem health assessment using the Mediterranean seagrass *P. oceanica* (L.): A review. *Ecological Indicators*, 9 (4), 595-604.
- Myhara, R. M., Sablani, S. S., Al-Alawi, S. M. ve Taylor, M. S. (1998). Water sorption isotherms of dates: modeling using GAB equation and artificial neural network approaches. *LWT-Food Science and Technology*, 31 (7), 699-706.

- Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (1), 207-212.
- Ncibi, M. C., Jeanne-Rose, V., Mahjoub, B., Jean-Marius, C., Lambert, J., Ehrhardt, J. J. ve diğeri. (2009c). Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine *P. oceanica* fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1), 240-249.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. ve Seffen, M. (2006a). Biosorption of phenol onto *P. oceanica* seagrass in batch system: Equilibrium and kinetic modelling. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 84 (4), 495-500.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. ve Seffen, M. (2006b). Studies on the biosorption of textile dyes from aqueous solutions using *P. oceanica* leaf sheath fibres. *Adsorption Science & Technology*, 24 (6), 461-473.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. ve Seffen, M. (2007a). Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *P. oceanica* fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2), 280-285.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. ve Seffen, M. (2007b). Adsorptive removal of textile reactive dye using *P. oceanica* (L.) fibrous biomass. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4 (4), 433-440.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. ve Seffen, M. (2008a). Adsorptive removal of anionic and non-ionic surfactants from aqueous phase using *P. oceanica* marine biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83 (1), 77-83.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. ve Seffen, M. (2008b). Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *P. oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresource Technology*, 99 (13), 5582-5589.

- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Hamissa, A. B., Mansour, R. B. ve Seffen, M. (2009a). Biosorption of textile metal-complexed dye from aqueous medium using *P. oceanica* leaf sheaths: Mathematical modelling. *Desalination*, 243 (1), 109-121.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M., Brouers, F. ve Gaspard, S. (2009b). Sorption dynamic investigation of chromium (VI) onto *P. oceanica* fibres: Kinetic modelling using new generalized fractal equation. *Biochemical Engineering Journal*, 46 (2), 141-146.
- Ncibi, M. C., Ranguin, R., Pintor, M. J., Jeanne-Rose, V., Sillanpää, M. ve Gaspard, S. (2014). Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from Mediterranean *P. oceanica* fibres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 205-214.
- Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C., Sánchez-Polo, M. ve López-Peñalver, J. J. (2012). Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 213, 88-96.
- Oladoja, N. A., Adelagun, R. O. A., Ahmad, A. L., Unuabonah, E. I. ve Bello, H. A. (2014). Preparation of magnetic, macro-reticulated cross-linked chitosan for tetracycline removal from aquatic systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 51-59.
- Ouaissa, Y. A., Chabani, M., Amrane, A. ve Bensmaili, A. (2014). Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 177-184.
- Pergent, G. (1985). Floraison des herbiers à *P. oceanica* dans la région d'Izmir (Turquie). *Posidonia Newsletter*, 1 (1), 15-21.
- Pergent-Martini, C. ve Pergent, G. (2000). Marine phanerogams as a tool in the evaluation of marine trace-metal contamination: an example from the

- Mediterranean. *International Journal of Environment and Pollution*, 13 (1-6), 126-147.
- Phillips, R. C. ve Meñez, E. G. (1988). *Seagrasses*. Smithsonian Contribution to the Marine Sciences, Number 34. Washington: Smithsonian Institute Press.
- Pilavtepe, M. ve Yesil-Celiktas, O. (2013). Mathematical modeling and mass transfer considerations in supercritical fluid extraction of *P. oceanica* residues. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 244-250.
- Pinzon, M. L., Meseguer, V. ve Ortuno, J. F. (2004). Cadmium (II) uptake from aqueous effluents by biosorption with nonliving leaves of *P. oceanica* (L.). *Afinidad: Revista de Química Teórica y Aplicada*, 61 (509), 74.
- Pouretedal, H. R. ve Sadegh, N. (2014). Effective removal of Amoxicillin, Cephalixin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.
- Raghuvanshi, S. P., Singh, R., Kaushik, C. P. ve Raghav, A. K. (2004). Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2 (2), 35-43.
- Prado, N., Ochoa, J. ve Amrane, (2009). Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system. *Process Biochemistry*, 44, 1302–1306
- Red List, (2012). *The IUCN red list species*. *P. oceanica* (L.). 17 Haziran 2015, <http://www.iucnredlist.org/details/153534/0>.
- Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C. V., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J. J. ve Ocampo-Pérez, R. (2013). Tetracycline removal from water by

- adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 131, 16-24.
- Saad, M. E. K., Khiari, R., Elaloui, E. ve Moussaoui, Y. (2014). Adsorption of anthracene using activated carbon and *Posidonia oceanica*. *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (1), 109-113.
- Samanlioglu, F. (2013). A multi-objective mathematical model for the industrial hazardous waste location-routing problem. *European Journal of Operational Research*, 226 (2), 332-340.
- Sanz Lázaro, C., Malea, P., Apostolaki, E., Kalantzi, I., Marín, A. ve Karakassis, I. (2012). The role of the seagrass *P. oceanica* in the cycling of trace elements. *Biogeosciences*, 9, 2497-2507.
- Sarmah, A. K., Meyer, M. T. ve Boxall, A. B. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65 (5), 725-759.
- Serio, F., Gara, L. D., Caretto, S., Leo, L. ve Santamaria, P. (2004). Influence of an increased NaCl concentration on yield and quality of cherry tomato grown in (*P. oceanica* (L) Delile). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84 (14), 1885-1890.
- Shao, L., Ren, Z., Zhang, G. ve Chen, L. (2012). Facile synthesis, characterization of a MnFe_2O_4 /activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. *Materials Chemistry and Physics*, 135(1), 16-24.
- Shi, Y. J., Wang, X. H., Qi, Z., Diao, M. H., Gao, M. M., Xing, S. F. ve diğer. (2011). Sorption and biodegradation of tetracycline by nitrifying granules and the toxicity of tetracycline on granules. *Journal of Hazardous Materials*, 191 (1), 103-109.

- Sithole, B.B. ve Guy, R.D., (1987). Models for tetracycline in aquatic environments. *Water Air Soil Pollution*, 32, 303–314.
- Skoog, D. ve Leary, J. (1992). *Principles of instrumental analysis*, (4. Baskı). Saunders College: Forth Worth.
- Tanis, E., Hanna, K. ve Emmanuel, E. (2008). Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides-coated quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 327 (1), 57-63.
- Taşkın, E., Öztürk, M., Kurt, O. ve Öztürk, M. (2008). The check-list of the marine flora of Turkey. 20 Mayıs 2015, http://www.algaebase.org/search/bibliography/detail/?biblio_id=Y88a69b717db810f9.
- Temkin, M. J. ve Pyzhev, V. (1940). Recent modification to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica URSS*, 12, 217-25.
- Turkdogan, F. I. ve Yetilmezsoy, K. (2009). Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (1), 297-308.
- United Nations Environment Programme (UNEP), (1998). *Report of the workshop on invasive Caulerpa species in the Mediterranean*, UNEP (16), Athens.
- Varela-Alvarez, E., Rindi, F., Cavas, L., Serrão, E., Duarte, C. M. ve Marrá, N. (2011). Molecular identification of the tropical seagrass *Halophila stipulacea* from Turkey. *Cahiers De Biologie Marine*, 52, 227-232
- Vu, B. K., Snisarenko, O., Lee, H. S. ve Shin, E. W. (2010). Adsorption of tetracycline on La-impregnated MCM-41 materials. *Environmental Technology*, 31 (3), 233-241.

- Wahab, M. A., Hassine, R. B. ve Jellali, S. (2011a). Removal of phosphorus from aqueous solution by *P. oceanica* fibers using continuous stirring tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (1), 577-585.
- Wahab, M. A., Hassine, R. B. ve Jellali, S. (2011b). *P. oceanica* fibers as a potential low-cost adsorbent for the removal and recovery of orthophosphate. *Journal of Hazardous Materials*, 191 (1), 333-341.
- Wahab, M. A., Jellali, S. ve Jedidi, N. (2010). Effect of temperature and pH on the biosorption of ammonium onto *P. oceanica* fibers: equilibrium, and kinetic modeling studies. *Bioresource Technology*, 101 (22), 8606-8615.
- Wan, Y., Bao, Y. ve Zhou, Q. (2010). Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil. *Chemosphere*, 80 (7), 807-812.
- Wang, Y. J., Sun, R. J., Xiao, A.Y., Wang, S. Q. ve Zhou, D. M., (2010). Phosphate affects the adsorption of tetracycline on two soils with different characteristics. *Geoderma*, 156, 237–242.
- Waycott, M., Duarte, C.M., Carruthers, T.J.B., Orth, R.J., Dennison, W.C., Olyarnike, S. ve diğer. (2009). Accelerating loss of seagrasses across the globe threatens coastal ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106 (30), 12377–12381.
- Webb, R., Doble, P. ve Dawson, M. (2009). Optimisation of HPLC gradient separations using artificial neural networks (ANNs): Application to benzodiazepines in post-mortem samples. *Journal of Chromatography B*, 877 (7), 615-620.
- Weber, W. J. ve Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89 (2), 31-60.

- Wise, R. (2002). Antimicrobial resistance: Priorities for action. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 49 (4), 585-586.
- World Health Organization (WHO), (2011). *Tackling antibiotic resistance from a food safety perspective in Europe*.
- Yahiat, S., Fourcade, F., Brosillon, S. ve Amrane, A. (2011). Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment–case of tetracycline and tylosin. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65 (7), 997-1003.
- Yetilmezsoy, K. ve Demirel, S. (2008). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb (II) adsorption from aqueous solution by *Antep pistachio* (*Pistacia Vera* L.) shells. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 1288-1300.
- Yuan, X., Xing, W., Zhuo, S. P., Han, Z., Wang, G., Gao, X. ve diğer. (2009). Preparation and application of mesoporous Fe/carbon composites as a drug carrier. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117 (3), 678-684.
- Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F. ve Lv, J. (2011a). Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 26-33.
- Zhang, M., Li, A., Zhou, Q., Shuang, C., Zhou, W. ve Wang, M. (2014). Effect of pore size distribution on tetracycline adsorption using magnetic hypercrosslinked resins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 105-111.
- Zhang, Z., Lan, H., Liu, H. ve Qu, J. (2015). Removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by amino-Fe (III) functionalized SBA15. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 471, 133-138.

- Zhang, Z., Sun, K., Gao, B., Zhang, G., Liu, X. ve Zhao, Y. (2011b). Adsorption of tetracycline on soil and sediment: effects of pH and the presence of Cu (II). *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1), 856-862.
- Zhao, Y., Gu, X., Gao, S., Geng, J. ve Wang, X. (2012). Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects. *Geoderma*, 183, 12-18.
- Zhou, Q., Li, Z., Shuang, C., Li, A., Zhang, M. ve Wang, M. (2012). Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area. *Chemical Engineering Journal*, 210, 350-356.
- Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S. ve Chen, J. (2014). Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. *Bioresource Technology*, 154, 209–214.
- Zupan, J. ve Gasteiger, J. (1999). *Neural networks in chemistry and drug design*. New York: John Wiley and Sons, Inc.