



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ETİL SELÜLOZ KATKILI KİL MİNERALİNİN ADSORPSİYON
KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUTKU GÜNTAV

DANIŞMAN: PROF.DR. PELİN BARAN

**YALOVA
OCAK 2025**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ETİL SELÜLOZ KATKILI KİL MİNERALİNİN ADSORPSİYON
KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUTKU GÜNTAV
218110020

DANIŞMAN: PROF.DR. PELİN BARAN

YALOVA
OCAK 2025

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ETİL SELÜLOZ KATKILI KİL MİNERALİNİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

TUTKU GÜNTAV



ÖNSÖZ

Kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, büyük bir özveriyle ve sabırla destek olan, karşılaştığım her türlü zorlukta fikirlerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Pelin BARAN 'a, yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek ve yardımcı olan Dr. Nergiz Zeynep KANMAZ KELEŞOĞLU 'na teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme, Ümmü Gülsüm GÜNTAV 'a ve canım eşim Enes GÜNTAV 'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/YL/0022) teşekkür ederim.

OCAK – 2025

TUTKU GÜNTAV





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	3
2.1. Adsorpsiyon Türleri.....	4
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	4
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	4
2.1.3. Elektrostatik (iyonik) adsorpsiyon.....	5
2.2. Adsorpsiyon Süreçlerini Etkileyen Faktörler	5
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.3.1. Giles izoterm modeli.....	7
2.3.2. Langmuir izoterm modeli	8
2.3.3. Freundlich izoterm modeli.....	10
2.3.4. Brunauer-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli	10
2.3.5. Temkin izoterm modeli.....	11
2.3.6. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli	12
2.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	12
2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	14
3. KİL MİNERALLERİ VE ÖZELLİKLERİ	17
3.1. Montmorillonit	20
4. ANTİBİYOTİKLER	27
4.1. Tetrasiklin.....	30
4.1.1. Farmakolojik özellikleri	31
4.1.2. Farmokinetik özellikleri.....	32
5. SELÜLOZLAR	33
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI.....	35
6.1. Adsorpsiyon Çalışmaları	35
6.1.1. MMT ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları	35

6.1.2 TC ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları	36
6.1.3. Etil selüloz ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları	38
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
7.1. Metaryal ve Yöntem	39
7.1.1. Kullanılan cihaz ve ekipmanlar	39
7.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	41
7.1.3. Kullanılan çözeltiler.....	41
7.2. Adsorpsiyon Deney Çalışmaları.....	42
7.2.1. EC@MMT kompozitlerinin hazırlanması	42
7.2.2. Katı miktarının belirlenmesi	43
7.2.3. İzoterm eğrilerinin belirlenmesi.....	43
7.2.4. Adsorpsiyon süresi değerlendirme çalışması.....	43
7.2.5. pH etkisi çalışması	43
7.2.6. Sıcaklık etkisi.....	44
7.2.7. Farklı tür kirleticilerin etkisi	44
8. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	45
8.1. Karakterizasyon	45
8.1.1. SEM analizi.....	45
8.1.2. FT-IR analizi	46
8.1.3. XRD deseni analizi	47
8.1.4. Termogravimetrik analizi (TGA).....	48
8.1.5. Zeta potansiyel ölçümleri.....	49
8.2. Adsorpsiyon Deney Sonuçları	50
8.2.1. Katı miktarı belirlenmesi sonuçları.....	50
8.2.3. Adsorpsiyon izoterm değerlendirme sonuçları	51
8.2.4. Adsorpsiyon kinetik değerlendirme sonuçları	54
8.2.5. Adsorpsiyon pH etkisi	57
8.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği	59
8.2.7. Diğer kirletici türleri üzerindeki temizleme performans sonuçları.....	60
9. SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

KISALTMALAR

BET	: Brunaur-Emmet-Teller
CIP	: Siprofloksasin
CR	: Kongo Kırmızısı
CV	: Kristal Viyole
DOX	: Doksisiklin Hiklat
EC	: Etil Selüloz
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
HCl	: Hidroklorik Asit
MB	: Metilen Mavi
MMT	: Montmorillonit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
OII	: Asit turuncu-II
RB	: Rodamin B
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TC	: Tetrasiklin
TGA	: Termogravimetrik Analizi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1. Kil minerallerine ait katyon değişim kapasiteleri [53]	24
Çizelge 3.2. Bazı kil minerallerine ait kalınlık, çap ve spesifik yüzey alanı [58].....	25
Çizelge 3.3. MMT kiline ait fiziksel özellikler [60, 45]	26
Çizelge 4.1. TC 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [71]	31
Çizelge 4.2. TC 'nin etki yeri ve kullanım sıklığı [74, 75]	32
Çizelge 7.1. Denemelerde kullanılan kimyasallar ve CAS numaraları.....	41
Çizelge 7.2. Denemelerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanış şekilleri	42
Çizelge 8.1. Adsorbanların TC adsorpsiyon izoterm parametreleri.....	54
Çizelge 8.2. EC@MMT (1:1) kompoziti üzerinde TC adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri.....	57
Çizelge 8.3. TC adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	60

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Katı bir yüzeyde adsorpsiyon mekanizması [8].....	3
Şekil 2.2. Giles adsorpsiyon izoterm eğrileri (izoterm sınıflandırma sistemi) [18].....	7
Şekil 2.3. Langmuir izoterminin genelleştirilmiş diyagramı [22].....	9
Şekil 3.1. Tetrahedral yapı [40]	18
Şekil 3.2. Tetrahedral yapıyı oluşturmak için tetrahedral birimin düzenlenmesi [40]18	
Şekil 3.3. Oktahedral yapı [40]	19
Şekil 3.4. Oktahedral yapıyı oluşturmak için oktahedral birimin düzenlenmesi [40]19	
Şekil 3.5. MMT kristal yapısı ve bağları [45].....	22
Şekil 3.6. (a) Altı tetrahedral silisyum ve iki oktahedral alüminyumdan oluşan montmorillonitin küme modeli ve (b) iki oktahedral alüminyumun oksijen köprüleriyle birbirine bağlanması [46].....	22
Şekil 4.1. TC 'nin kimyasal yapısı [72].	31
Şekil 7.1. EC@MMT kompoziti için TC adsorpsiyonu blok diyagramı	39
Şekil 7.2. EC@MMT sentez prosedürünün şeması.	43
Şekil 8.1. (a) EC@MMT ve (b) TC yüklü EC@MMT'nin SEM görüntüleri.....	46
Şekil 8.2. FT-IR spektrumları.	47
Şekil 8.3. XRD deseni.....	48
Şekil 8.4. TGA grafiği.....	49
Şekil 8.5. Zeta potansiyeli.....	50
Şekil 8.6. Yüzde adsorpsiyon üzerine EC@MMT katı miktarı etkisi.	50
Şekil 8.7. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine EC@MMT katı miktarı etkisi.	51
Şekil 8.8. Adsorbanların deneysel ve model izoterm eğrileri.	53
Şekil 8.9. TC adsorpsiyonunun kinetik model belirleme eğrileri.	56
Şekil 8.10. Çözelti pH 'ının TC % adsorpsiyonuna etkisi.	59
Şekil 8.11. EC @ MMT (1:1) diğer organik kirleticiler üzerinde adsorpsiyon performansları.	61



ETİL SELÜLOZ KATKILI KİL MİNERALİNİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Tetrasiklin (TC), yaygın olarak kullanılan bir antibiyotik türü olup, su sistemlerinde kirliliğe yol açabilen çevresel bir kirletici olarak dikkat çekmektedir. İnsan ve hayvan sağlığı için kullanılan TC, atık su arıtma tesislerinde yeterince parçalanamadığında veya biyolojik arıtma süreçleri yetersiz kaldığında su kaynaklarına karışabilmektedir. Bu durum hem çevre hem de halk sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle, su kaynaklarında antibiyotik kalıntılarının azaltılması ve arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi, sürdürülebilir bir çevre için önem taşımaktadır.

Killer, atık su arıtımında oldukça önemi bir rol oynamaktadır. Kil mineralleri, yüksek yüzey alanları ve yüzey yükleri nedeniyle, kirleticilerin adsorbe edilmesi için etkili bir yüzey alanı sağlamaktadır. Montmorillonit (MMT), yapısal özellikleri, yüksek yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve su tutma yeteneği sayesinde çeşitli kirleticilerin giderilmesi için adsorpsiyon sistemlerinde sıkça kullanılmaktadır. MMT kullanılarak yapılan TC adsorpsiyonu, özellikle içme suyu ve atık su arıtımında, tetrasiklin gibi kalıcı kirleticilerin giderilmesine yönelik etkin bir yöntem olmayı amaçlamaktadır. Bu kilin özellikleri sayesinde TC, çevreye zarar vermeden, ekonomik ve sürdürülebilir bir biçimde sudan uzaklaştırılabilmektedir. MMT bazlı adsorpsiyon sistemleri, gelecekte antibiyotik direncinin yayılmasını önlemek ve su kaynaklarını korumak adına önemli bir arıtma tekniği olarak bulunmaktadır.

Bu çalışmada, etil selüloz (EC) katkılı montmorillonit (MMT) kompoziti hazırlanarak TC adsorpsiyonundaki performansı incelenecektir. Kompozit adsorban XRD, FT-IR, SEM, TGA ve zeta potansiyel ölçüm analizleri doğrultusunda kapsamlı bir şekilde karakterize edilecektir. Adsorpsiyon işleminde model incelemesi, izoterm kinetiği, temas etki süresi, pH etkisi, adsorpsiyon termodinamiği gibi verilerle adsorpsiyon kapasitesi gözlenecektir.

Anahtar Kelimeler: Montmorillonit, Tetrasiklin, Etil Selüloz, Adsorpsiyon



INVESTIGATION OF THE ADSORPTION CAPACITY OF ETHYL CELLULOSE-ADDED CLAY MINERAL

ABSTRACT

Tetracycline (TC), a widely used antibiotic, is an environmental contaminant that can cause pollution in water systems. TC, which is used for human and animal health, can enter water resources when it cannot be sufficiently degraded in wastewater treatment plants or when biological treatment processes are insufficient. This situation causes negative impacts on both the environment and public health. Therefore, reducing antibiotic residues in water resources and developing treatment methods are important for a sustainable environment.

Clays play a very important role in wastewater treatment. Clay minerals provide an effective surface area for adsorbing pollutants due to their high surface area and surface charge. Montmorillonite (MMT) is frequently used in adsorption systems for the removal of various pollutants due to its structural properties, high surface area, cation exchange capacity and water retention ability. TC adsorption using MMT aims to be an effective method for the removal of persistent pollutants such as tetracycline, especially in drinking water and wastewater treatment. Thanks to the properties of this clay, TC can be removed from water in an economical and sustainable way without harming the environment. MMT-based adsorption systems are an important treatment technique to prevent the spread of antibiotic resistance in the future and to protect water resources.

In this study, ethyl cellulose (EC) doped montmorillonite (MMT) composite will be prepared and its performance in TC adsorption will be investigated. The composite adsorbent will be extensively characterized by XRD, FT-IR, SEM, TGA and zeta potential measurement analysis. Adsorption capacity will be observed by model analysis, isotherm kinetics, contact time, pH effect, adsorption thermodynamics.

Keywords: Montmorillonite, Tetracycline, Ethyl Cellulose, Adsorption



1. GİRİŞ

Günümüzde su kirliliği önemli bir sorun haline gelmekte olup, sürdürülebilir bir yaşam için tehdit oluşturmaktadır. Temiz su kaynaklarını korumak ve atık su deşarjlarını sınırlandırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Endüstriyel atık olarak kanalizasyonlara verilen atık suların öncesinde arıtılması gerekmektedir. Su kirliliği çeşitli nedenlerle oluşmaktadır. En önemli nedenlerinden biri de aşırı antibiyotik kullanımıdır. İnsan ve hayvan sağlığı tedavisi için kullanılan tetrasiklin, ekolojik sisteme zarar vermekte ve bakteri direncinde su ürünleri yetiştiriciliği zarar görmektedir [1]. Besin zincirinde birikerek mikrobiyal toplulukta toksisiteye neden olmakta, insan sağlığında bakteri direncini azaltmaktadır. Sulama kanallarında bulunan tetrasiklin ve diğer antibiyotikler, yetiştirilen meyve sebze de görülmekte ya da içme sularında rastlanmaktadır. Besin zincirinden gelen antibiyotikler, alınmaması gereken dozlarda insanlar tarafından alınmaktadır. Fazla kullanım sonucu toksik etki maruziyeti ortaya çıkmaktadır [2].

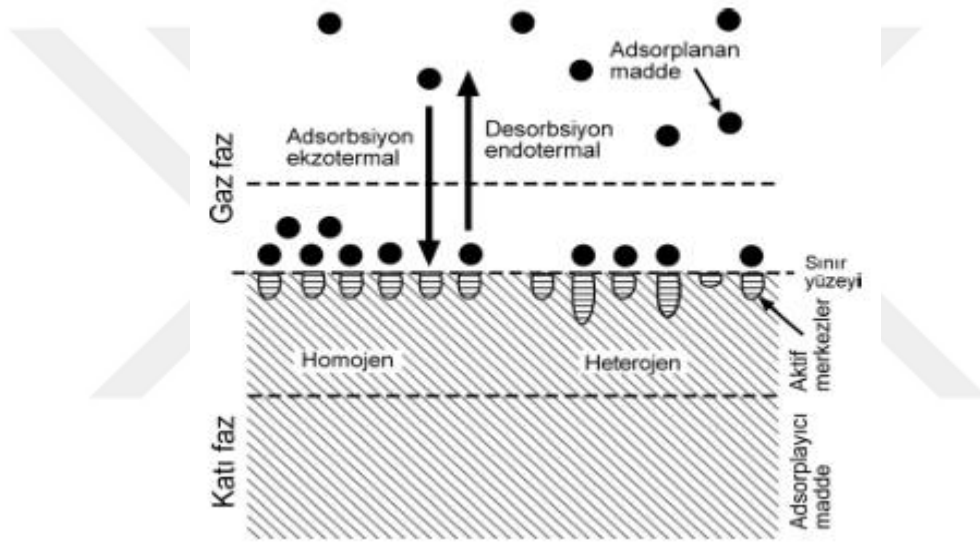
Sulardaki antibiyotik giderimi için geleneksel yöntemler kullanılmakla beraber, alternatif yöntemler de ilgi çekmektedir. Geleneksel yöntemler genellikle filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, ve çökeltmedir. Alternatif yöntemler ise ileri oksidasyon işlemleri, adsorpsiyon, membran işlemleri bulunmaktadır [3]. Adsorpsiyon yöntemi antibiyotik giderimi için etkili bir yöntem olabilmekte, ulaşılabilirliği ve maliyeti açısından tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinde uygun adsorbanın seçimi önem arz etmektedir. Sulu çözeltilerde kirletici maddeyi dengede tutup etkili bir yenilenme işlemi yapmalıdır. Bu şekilde çevresel ve ekonomik fayda sağlanmaktadır. Adsorpsiyon işleminde genellikle adsorbent olarak kil mineralleri tercih edilmektedir. Kil minerallerinin düşük maliyetli olması, hidrofilik özelliğe sahip olması, yüksek kararlı yapıda olması, katyon değişim kapasitesinin yüksek olması, kolay bulunabilmesi, verimliliğinin yüksek olması, negatif yüzey yapısına sahip olması, katmanlı kristal yapısı, şişme ve kompleks oluşturma potansiyelinin iyi olması gibi özelliklerinden dolayı adsorpsiyon işlemlerinde çokça tercih edilmektedir [4, 5]. Kil minerallerinin adsorpsiyondaki üstün özelliklerini arttırmak için farklı kompozit malzemeler kullanılabilmektedir. Kompozit malzemelerden etil selüloz, inert, suda çözünmeyen ve hidrofobik bir polimerdir. Biyouyumluluğu ve film oluşturu polimerik yapısı sebebiyle kil mineralleriyle kompozit oluşturularak adsorpsiyon performansı değerlendirilebilmektedir. Adsorpsiyon, sulu çözelti ortamından antibiyotik türevi kirleticiler için etkili ve uygun maliyetli giderim yöntemlerinden biridir [6].

Kil minerallerinden montmorillonite etil selüloz eklenerek adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi, pH etkisi, elde edilen denge verileri bilinen adsorpsiyon modelleri ile karşılaştırılarak denge ve kinetik açıdan incelenerek sulardaki antibiyotiklerin giderilmesi için en uygun adsorpsiyon kapasitesinin bulunması amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada montmorillonit kiline farklı kütle oranlarında etil selüloz katkılanarak tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesindeki etkinliğı incelenecektir. Tetrahedral silika ve oktahedral alümina kristal yapılarının hidroksil grupları katyonik kirleticiler için uygundur. Etil selüloz yapısındaki aromatik halkalar ile tetrasiklin molekülündeki aromatik halkalar arasındaki π - π etkileşimlerinin de adsorpsiyon etkinliğini arttırmaya fayda sağlayacağı öngörülmektedir. Kapsamlı bir karakterizasyon analizi için sentezlenen kompozitlere XRD, SEM, FT-IR, TGA ve zeta potansiyeli ölçümü yapılacaktır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin hesaplandığı kompozit oranı belirlendikten sonra, ilgili kompozit için kinetik denemeler, pH etkisi denemeleri, termodinamik denemeler gerçekleştirilecektir.

2. ADSORPSİYON

Katı yüzeyine atom, iyon, gaz veya sıvı moleküllerin tutunmaya çalışması işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle malzemelerin derişiminin katı yüzeyinde yığın derişimine göre artışı denmektedir. Adsorpsiyon işlemi, özel katıların kullanıldığı prodestir. Endüstride çokça tercih edilmektedir. Sıvı veya gaz halindeki bir maddenin yüzeyine moleküler ya da iyonik olarak bağlanmasını sağlayan katı maddelere adsorbent veya adsorban, adsorplanan maddeye yani yüzeye tutunan maddeye ise adsorbat denilmektedir. Tutunma işlemini yapan taneciklerin yüzeyden ayrılması işlemine ise desorpsiyon denilmektedir [7].



Şekil 2.1. Katı bir yüzeyde adsorpsiyon mekanizması [8].

Yukarıdaki şekilde belirtildiği gibi adsorplama işlemi 3 adımda gerçekleşmektedir.

1. Adım: Adsorplanan maddenin adsorplayıcı maddenin dışına taşınması olayıdır.
2. Adım: Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimlerinin meydana gelmesi: sınır yüzeyinde doymamış kuvvetlerle adsorplanan maddeler arasında etkileşim meydana gelerek adsorpsiyon ısısı oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı, ısı yayan bir olay ise adsorpsiyon ekzotermiktir.
3. Adım: Adsorplayıcı madde ile adsorplanan madde arasında çekim kuvvetinin olması. Bu çekim kuvvetleri 3 tip adsorpsiyon olayını gerçekleştirmektedir.

Doğadaki tüm katı adsorbentlerin az ya da çok adsorplama gücü bulunmaktadır. Bu katılar metaller, zeolitler, killler, kömürler olabilmektedir. Yapay katılarda az ya da çok adsorplama gücüne sahip olabilmektedir. Bunlar da silikajeller, katalizörler, seramikler olabilmektedir. Bu adsorbentin seçimliliği ile ilgilidir. Adsorbentin adsorplama gücü yüksek ise gözenekli yapıya sahip olabilmektedir. Bu gözenekli yapı 2 nm'den düşük ise mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılmaktadır. Katıların adsorplama gücü özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu ile ilgili olabilmektedir. Özgül yüzey alanı; katının bir gramında bulunan gözeneklerin sahip olduğu duvarındaki toplam yüzeydir.

Bazı adsorbentler tarafından adsorplama gücü adsorpsiyonun seçimsel olduğu anlamına gelmektedir. Seçici adsorpsiyon prosesleri adsorpsiyonun performansını etkilemektedir. Adsorpsiyon sıcaklığı, adsorbentlerin konsantrasyonu, adsorpsiyon süresi, çözelti pH 'ı, başlangıç konsantrasyonları, çevresel ve adsorpsiyon sırasındaki operasyonlar gibi faktörler seçici adsorpsiyon olarak sayılabilmektedir [8, 9]. Bu seçimsel faktörler adsorpsiyonu etkileyen faktörler olarak sayılabilmektedir.

2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri, adsorbe edilen maddenin yüzeyde tutunma kuvvetine ve elektriksel çekim kuvvetine göre fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır [10, 11].

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbe edilebilir bir gazın veya doymuş bir molekülün, adsorban yüzeyi ile temasa geçerek zayıf Van der Waals kuvvetleri ile tutunması işlemi olarak tanımlanmaktadır [11]. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olay olup tersinir bir işlem göstermektedir. Adsorbe olan gaz veya molekül katı yüzeyine tutunmayıp, adsorban yüzeyinde gevşek bir halde bulunmaktadır. Tersinir ve ekzotermik oluşu sebebiyle sıcaklık artışı durumlarında desorpsiyona uğrayabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla beraber basınca da bağlı olabilmektedir. Basıncıdaki bir artış, gazın hacmini azaltacağından dolayı adsorpsiyonu artırmaktadır. Tersinir durum söz konusu olduğunda katı yüzeyinde moleküllerin uzaklaşması meydana gelmektedir [11, 12].

2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ile adsorbat - katı yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerle kovalent bağ oluşumu meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük konsantrasyonlarda kemisorpsiyon gerçekleşebilmektedir. Bu güçlü etkileşimler ile yüzeyde sıkıcı tutunma gerçekleşmektedir. Sıcaklık, ortam koşullarına gelmesi halinde bile kolayca desorpsiyon meydana gelmemektedir. Kemisorpsiyon, fizisorpsiyon gibi ekzotermik bir proses olup, kimyasal bir bağ içerdiğinden entalpisi yüksektir, belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. Adsorbe olan gaz ya da moleküller, adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde olup, yüzeyde hareket etmemektedir [12, 13].

2.1.3. Elektrostatik (iyonik) adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, yüzey ile çözültide bulunan iyonlar arasında gerçekleşen etkileşimi tanımlamaktadır. Bu tür adsorpsiyon, genellikle iyonik yüklerin yüzeyle elektrostatik çekim yoluyla etkileşime girmesiyle gerçekleşmektedir. Elektriksel çekim kuvveti ile yüzeydeki zıt yüklü bölgelere çözültideki iyonların çekilmesi sonucu oluşmaktadır. Adsorban ile yüzeyde adsorplanan nötr olmayan iyonik yapıların önemi bulunmaktadır. Elektrik yüklü iyonlar ve küçük çaplı iyonların adsorpsiyonu daha iyi olmaktadır [11, 14].

2.2. Adsorpsiyon Süreçlerini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işleminde adsorbent ve adsorbat molekülleri arasında adsorpsiyonun gerçekleşmesi için belli parametreler bulunmaktadır. Bunlar aşağıda belirtilmektedir [14, 15, 16].

Adsorbentin tanecik boyutu

Adsorbent partikül büyüklüğü adsorpsiyon yüzdesi ile ilişkilendirilmektedir. Partikülün boyutu adsorpsiyon performansı üzerinde etki göstererek, ne kadar küçük olursa temas yüzeyi artacağından adsorpsiyon hacmi artmaktadır.

pH

Farklı adsorbanlar ve çözünen sisteme bağlı olan adsorbatlar adsorpsiyon sistemi üzerinde pH için önemli bir etki göstermektedir. Adsorpsiyon sisteminde pH yüksekse adsorban yüzeyi daha fazla negatif yük alma eğilimi göstermekte, pH düşükse pozitif yük alma eğilimi göstermektedir. Bu durumda zeta potansiyeli etkileyen en önemli faktör pH olmaktadır.

Sıcaklık

Adsorpsiyon dengesini endotermik ve ekzotermik süreçlerine bağlı olarak değiştirebilmektedir. Sıcaklıkla beraber adsorpsiyon kapasitesindeki artışı ortamın koşulları ve adsorbanın cinsi de etkilemektedir.

Adsorbanın yüzey alanı

Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınarak adsorbanın yüzey alanı hesaplanmaktadır. Adsorbanın yüzey alanı büyüdükçe adsorpsiyon verimi artmaktadır.

Temas süresi

Adsorban ve adsorbat arasında ilk temas durumunda adsorpsiyon hızı yüksek olmaktadır. Zaman geçtikçe adsorpsiyon hızında yavaşlama görülmektedir.

Adsorban gözenek boyutu ve adsorbat molekül boyutu

Adsorbanın gözenek boyutlarının büyük olması demek adsorbat moleküllerinin yüzeye daha fazla yapışması adsorpsiyon kapasitesinin artışı demektir.

Adsorbat molekül boyutu büyük olursa aktif noktalara fazla ulaşım sağlanamayacağından adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmektedir.

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta denge anında birim adsorbat üzerinde biriken madde miktarı (q_e) ile çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu (C_e) arasında denge bağlantısına denilmektedir. Adsorpsiyon izotermi tanımlamak için yaygın olarak kullanılan eşitlikler, Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunaur-Emmet-Teller (BET), Dubinin-Radushkevich eşitlikleridir [17].

Adsorpsiyon işleminde yüzeyde tutunan madde ile çözeltideki madde konsantrasyonu dengeye geldiğinde adsorpsiyon izotermi oluşmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (2.1)$$

q_e = Adsorbatın adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1} , mol g^{-1})

C_0 = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) başlangıç derişimi (mg L^{-1} , mol L^{-1})

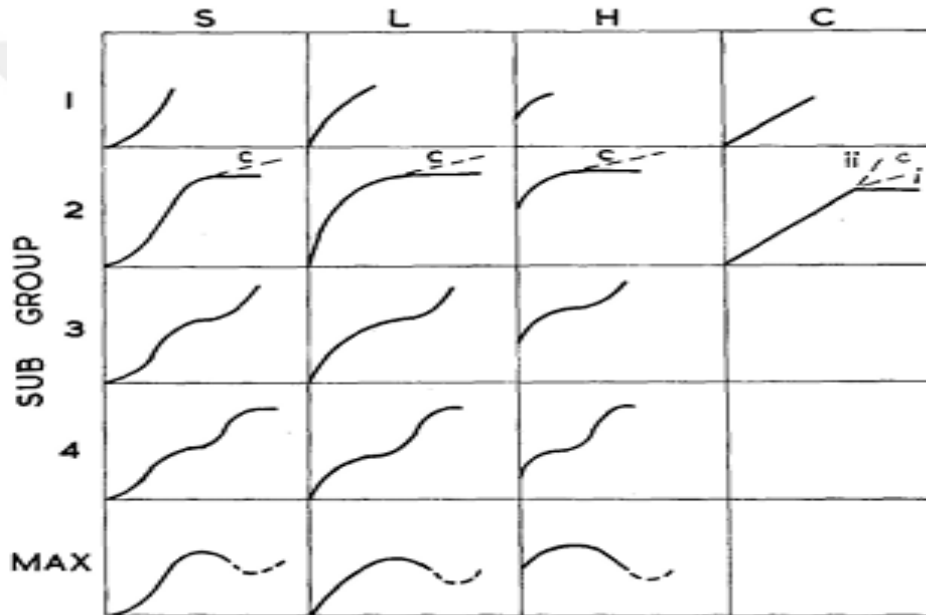
C_e = Adsorbatın (adsorplanan maddenin) denge anındaki (adsorplanmadan kalan) derişimi (mg L^{-1} , mol L^{-1})

V = Çözelti hacmi (L)

m = adsorbatın ağırlığı (g)

2.3.1. Giles izoterm modeli

Giles ve arkadaşları (1974) izoterm eğrilerini S, L, C ve H eğrileri olarak 4 şekilde gruplandırmaktadır.



Şekil 2.2. Giles adsorpsiyon izoterm eğrileri (izoterm sınıflandırma sistemi) [18]

İkinci eğrideki alt c'ler mikro gözenekliliği ifade etmektedir. C gruplarındaki eğriler sistemin doğası gereği dik veya yatay eğri durumları gösterebilmektedir.

Adsorpsiyonun mekanizması sabit sıcaklık ve denge koşullarında izoterm şekillerini doğası gereği oluşturmaktadır.

S tipi eğriler; eğrinin başlangıcında adsorbat ile adsorban arasında çok az etkileşimin olduğunu göstermektedir. Eğrilerin zamanla yönlerinin değişimi konsantrasyonun arttıkça adsorpsiyonun kolaylaştığını göstermektedir. Bu tip eğriler, özellikle geniş bir adsorpsiyon kapasitesine sahip

olan ve belirli bir miktarda adsorbanı yüzeye adsorbe edebilen malzemelerle ilişkilendirilmektedir.

L tipi eğriler; ilk eğride adsorbatın yüksek bir afiniteye sahip olduğunu göstermektedir. Eğrideki değişim adsorban bölgesindeki doluluk arttıkça adsorbatın boş bölge bulmadaki zorluğunu göstermektedir. L tipi eğriler, adsorpsiyon ve yüzey etkileşimlerinin anlaşılması açısından önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu izoterm, adsorpsiyon kapasitelerini ve yüzey özelliklerini karakterize etmek için kullanılmakta ve malzeme biliminde geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır.

H tipi eğriler; adsorbatın tamamen adsorbe edilecek kadar afiniteye sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izoterm, belirli bir türünü temsil etmekte ve adsorpsiyon sürecinin karakteristik özelliklerini anlamak için kullanılmaktadır. H tipi eğriler, özellikle adsorpsiyonun belirli dinamiklerini ve yüzey özelliklerini ifade etmektedir.

C tipi eğriler; maksimum adsorpsiyonu göstermektedir. Adsorpsiyondaki ani bir değişimde eğim görülebilmektedir. Adsorpsiyon izoterm, bir türünü temsil etmekte ve bu eğriler adsorpsiyon sürecinin belirli özelliklerini ortaya koymaktadır. C tipi eğriler, adsorpsiyon davranışlarının karakterizasyonunda ve malzeme yüzeylerinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır [18, 19, 20, 21].

2.3.2. Langmuir izoterm modeli

Kimyasal adsorpsiyonda doygunluğa ulaşan, adsorpsiyonun tüm katı bölgesi üzerinde yüzeyi kaplayarak meydana gelen tek katmanlı bir model oluşturmaktadır.

Langmuir izoterm modelinin temel ilkeleri;

Tek Katman Adsorpsiyonu: Langmuir modeli, adsorpsiyonun yüzey üzerinde tek bir katman şeklinde gerçekleştiğini varsaymaktadır. Bu, yüzeyde her bir adsorban molekülünün yalnızca bir kez adsorbe olabileceği anlamına gelmektedir.

Doygunluk: Model, yüzeyde her bir adsorpsiyon sitesinin yalnızca bir kez doldurulabileceğini ve doygunluk noktasına ulaşıldığında yüzeyin tamamının adsorban molekülleri ile kaplandığını kabul etmektedir.

Homojen Yüzey: Langmuir izoterm modeli, yüzeyin tamamen homojen olduğunu varsaymakta, yani tüm adsorpsiyon siteleri eşit özelliklere sahip ve adsorban molekülleri arasında eşit çekim kuvvetleri bulunmaktadır.

Dinamik Denge: Adsorpsiyon ve desorpsiyon (yüzeyden ayrılma) süreçleri dinamik bir denge içinde gerçekleşmektedir. Bu denge, yüzeydeki adsorban moleküllerinin miktarını belirlemektedir. Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

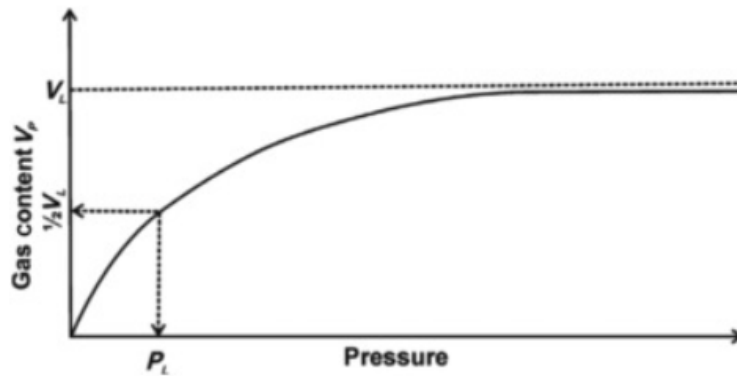
$$q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2.2)$$

q_e ; bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg g^{-1})

Q_m ; bir gram adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg g^{-1})

C_e ; çözelti denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

b ; Langmuir sabiti (L g^{-1})



Şekil 2.3. Langmuir izoterminin genelleştirilmiş diyagramı [22]

Langmuir hacim sabiti V_L , Langmuir basınç sabiti P_L ; basınçtaki birim artışı başına adsorbe edilen gaz ile birlikte adsorbsiyon kapasitesi belirli bir değere ulaşmaktadır. Langmuir izoterm modeli, izoterm verilerinin eğrilerinden hesaplanmaktadır.

Langmuir İzoterm Modelinin Özellikleri:

Lineer grafik; Langmuir izoterminin doğrusal bir formu vardır. İzoterm denklemini şu şekilde yeniden düzenlenebilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2.3)$$

Bu form, $\frac{1}{q_e}$ ve $\frac{1}{C_e}$ arasındaki doğrusal ilişkiyi göstermektedir.

Eğri, adsorpsiyon verilerini doğrusal bir şekilde ilişkilendirmeye olanak tanımaktadır.

Model, yüzeyde bir adsorban molekülü için maksimum kapasite sağlamaktadır [22, 23].

2.3.3. Freundlich izoterm modeli

Langmuir izoterminden esinlenerek yapılmış olup, deneysel verilerle geliştirilerek matematiksel olarak belirtilmektedir. Langmuir izoterminin aksine Freundlich izoterm modeli tek tabaka ile sınırlı olmayıp çok katmanlı adsorpsiyon uygulamasının mümkün olduğu heterojen yüzeyler için kullanılmaktadır [24]. Ampirik bir denklem olan Freundlich izotermi çok katmanlı adsorpsiyonu temsil ederek fiziksel ve tersinir adsorpsiyonu oluşturmaktadır. İzoterm modelinin eşitliği aşağıda gösterilmektedir. Bu izoterm modeli Henry yasasına uygun olmayıp geniş bir adsorpsiyon veri aralığı sunmamaktadır. Lineerleştirilmiş ve lineerleştirilmemiş iki denklem karşımıza çıkmaktadır [24, 25, 26].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

q_e ; bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg g⁻¹)

n ; adsorpsiyon kuvveti ile ilgili sabit

K_F ; adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon sabiti

C_e ; çözelti denge konsantrasyonu (mg L⁻¹)

2.3.4. Brunauer-Emmet-Teller (BET) izoterm modeli

Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modeli, 1938 yılında Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller tarafından geliştirilen ve çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlayan modeli tanımlamaktadır. BET modeli, özellikle porozite ve yüzey alanı ölçümleri için önemli bir araçtır ve genellikle malzemelerin yüzey özelliklerini analiz etmekte kullanılmaktadır [27].

BET izoterm modeli için geliştirilmiş ampirik denklem eşitlik 2.6'da gösterilmektedir [28].

$$q_e = \frac{K_B Q_m C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (K_B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (2.6)$$

q_e ; bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg g^{-1})

C_e ; çözelti denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_s ; çözeltideki adsorbatın doygunluk konsantrasyonu (mg L^{-1})

Q_m ; bir gram adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg g^{-1})

K_B ; tüm tabaklar için bağlanma kuvveti ile ilgili sabit

Eşitlik 2.6'da gösterilen ampirik denklemin matematiksel olarak lineerleştirilmiş şekli Eşitlik 2.7'de gösterilmektedir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{K_B - 1}{K_B Q_m} \times \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{K_B Q_m} \quad (2.7)$$

2.3.5. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılan bir modeldir ve özellikle yüzeydeki enerjilerin heterojen dağılımını dikkate almaktadır. 1940 yılında Temkin tarafından geliştirilen bu model, adsorpsiyonun yüzeyin belirli bölgelerindeki enerji dağılımını yansıtmak için kullanılmaktadır [29].

Temkin izoterm modeli ampirik denklemi Eşitlik 2.8'de ifade edilmektedir [29].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_t C_e) \quad (2.8)$$

Yukarıda verilen eşitliğin matematiksel olarak lineerleştirilmiş hali Eşitlik 2.9'da gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.9)$$

q_e ; bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg g^{-1})

b ; Temkin sabiti

K_t ; maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (L g^{-1})

C_e ; çözelti denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

R ; ideal gaz sabiti (J (mol K)^{-1})

T ; mutlak sıcaklık (K)

2.3.6. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Bir adsorpsiyon izoterm modelidir ve genellikle heterojen yüzeylerdeki fiziksel adsorpsiyon süreçlerini incelemek için kullanılmaktadır. Bu model, adsorpsiyon enerjisinin dağılımını ele almakta ve adsorpsiyon mekanizmasının enerji ile ilgili boyutlarını açıklamaya çalışmaktadır. Dubinin-Radushkevich izotermi, genellikle Langmuir ve Freundlich izotermi gibi modellerden farklı olarak, adsorpsiyonun gözenekli yapıların içinde gerçekleştiği durumlar için daha uygundur [14].

Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi Eşitlik 2.10'da ifade edilmektedir.

$$q_e = Q_m e^{-B\varepsilon^2} \quad (2.10)$$

q_e ; bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg g^{-1})

Q_m ; bir gram adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarı (mg g^{-1})

B ; adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit bir değer ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)

ε ; polanyi potansiyeli (J mmol^{-1}) adsorpsiyon enerjisini temsil eder.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.11)$$

R ; Evrensel gaz sabiti

T ; Mutlak sıcaklık (Kelvin cinsinden)

C_e ; Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})

2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, bir adsorpsiyon sürecinin zamanla nasıl gerçekleştiğini incelemektedir. Adsorpsiyon, bir madde (adsorbat) ile bir yüzey (adsorban) arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak, adsorbatın yüzeye yapışması sürecini oluşturmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği, bu sürecin hızını, mekanizmasını ve kontrol eden faktörleri anlamayı amaçlamaktadır [14, 30].

Adsorpsiyon kinetiğinde, bir çözelti içindeki adsorbatın yüzey üzerine adsorbe edilme süreci genellikle dört temel adımda açıklanmaktadır. Bu adımlar, adsorpsiyon sürecinin nasıl gerçekleştiğini ve hızını etkileyen mekanizmaları anlamak için kullanılmaktadır. Bu dört adım, adsorpsiyon sürecinin anlaşılması ve kinetik analizinin yapılması için temel bir çerçeve sağlamaktadır. Her bir adımın hızı ve etkinliği, genel adsorpsiyon hızını belirleyen önemli faktörler olmaktadır [31, 32].

Dışa Aktarım (Mass Transfer): Bu aşamada, çözelti içindeki adsorbat molekülleri, difüzyon yoluyla yüzey üzerine taşınmaktadır. Çözelti içinde bulunan adsorbat moleküllerinin, adsorban yüzeyine ulaşabilmesi için çözelti içinde hareket etmesi gerekmektedir. Bu adımda, çözeltinin karıştırılma hızı, difüzyon katsayıları ve diğer fiziksel faktörler önemli rol oynamaktadır.

Sınır Katmanı Difüzyonu (Film Diffusion): Adsorbat molekülleri yüzeye yaklaşırken, yüzeyin hemen etrafında bir sınır katmanı oluşturmaktadır. Bu katmanın içinde, adsorbat moleküllerinin yüzeye geçişi, moleküllerin yüzeyle etkileşimde bulunabilmesi için sınır katmanından geçmeleri gerekmektedir. Bu adımda, moleküllerin bu sınır katmanını geçme hızı belirleyici bir faktör olmaktadır.

İç Difüzyon (Intraparticle Diffusion): Yüzeye ulaştıktan sonra, adsorbat molekülleri adsorbanın gözenekli yapısına veya aktif bölgelerine difüze olmaktadır. Bu aşamada, moleküller adsorbanın içinde hareket etmekte ve adsorbanın gözenekli yapısının iç kısmına ulaşmaktadır. İç difüzyon, adsorbat moleküllerinin yüzey üzerindeki aktif bölgelerine ulaşma sürecini temsil etmektedir.

Adsorpsiyon (Yüzey Etkileşimi): Adsorbat molekülleri, yüzeyin aktif bölgeleriyle etkileşime girerek adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bu aşamada, adsorbat molekülleri yüzeyde bağlanmakta ve yüzeyle kimyasal veya fiziksel etkileşimlere girmektedir. Yüzeyin özellikleri ve adsorbat-malzeme etkileşimleri, bu aşamanın hızını ve verimliliğini etkilemektedir.

Adsorpsiyon kinetiği genellikle iki ana model çerçevesinde tanımlanmaktadır.

Yalancı Birinci Derece Kinetik Model: Adsorpsiyon hızının adsorplanmamış madde miktarına bağlı olduğunu varsaymaktadır. Bu model, adsorpsiyon hızını ve adsorpsiyonun zamanla nasıl gerçekleştiğini ilk dereceden bir diferansiyel denklemle açıklamaktadır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.12)$$

q_t : zamanın bir fonksiyonu olarak adsorplanan miktarı

q_e : dengedeki adsorplanan miktarı

k_1 : ilk dereceden hız sabiti

Genellikle düşük kapasite ve düşük konsantrasyonlarda geçerli olmaktadır. Model, adsorpsiyonun birinci dereceden kinetik süreçlere dayandığı durumlarda kullanılmaktadır [33].

Yalancı ikinci derece kinetik model: Adsorpsiyon hızının hem adsorplanmamış madde miktarına hem de adsorplanmış madde miktarına bağlı olduğunu varsaymaktadır. Bu model, adsorpsiyon hızını ve adsorpsiyonun zamanla nasıl gerçekleştiğini ikinci dereceden bir diferansiyel denklemle açıklamaktadır. Adsorpsiyonun, yüzeydeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşana kadar gerçekleştiği varsayılmaktadır.

$$\frac{dq_t^2}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (2.13)$$

q_t : zamanın bir fonksiyonu olarak adsorplanan miktarı

q_e : dengedeki adsorplanan miktarı

k_2 : ikinci dereceden hız sabiti

Genellikle yüksek kapasiteli adsorpsiyonlarda ve yüksek konsantrasyonlarda geçerli olmaktadır. Model, adsorpsiyonun ikinci dereceden kinetik süreçlere dayandığı durumlarda kullanılmaktadır [33, 34].

2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, bir madde ile yüzey arasında gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin enerji değişimleri ve denge durumlarıyla ilgili temel ilkeleri incelemektedir. Adsorpsiyonun termodinamik analizinde, adsorpsiyonun doğal olarak ne kadar verimli gerçekleştiği ve bu sürecin dengede olup olmadığı değerlendirilmektedir [35].

Bir adsorpsiyon süreci sırasında Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) negatifse, bu süreç kendiliğinden gerçekleşmektedir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) pozitifse, adsorpsiyon süreci kendiliğinden gerçekleşmemektedir. Bu durumda, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan enerji verilmesi gerekmektedir. Pozitif serbest enerji değişimi, sistemin toplam enerjisinin arttığını ve bu nedenle sürecin termodinamik olarak elverişsiz olduğunu göstermektedir [36].

Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG^0); Bir kimyasal reaksiyonun veya fiziksel değişimin serbest enerji değişimini belirtmektedir. Gibbs serbest enerjisi değişimi, sıcaklık ve basınç altında bir reaksiyonun doğal olup olmadığını belirlemektedir.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.14)$$

Burada; ΔH entalpi değişimi, T sıcaklık ve ΔS entropi değişimidir.

Van't Hoff Denklemi: Termodinamik denge sabitinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini açıklamaktadır.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.15)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Burada; K denge sabiti, K_2 ve K_1 farklı sıcaklıklardaki denge sabiti, R gaz sabiti ve T sıcaklıktır.

Denge Sabiti (K): Reaksiyonun denge durumunda ürünlerin ve reaktantların konsantrasyonlarının oranını belirlemektedir.

$$K = \frac{[\text{ürünler}]}{[\text{reaktifler}]} \quad (2.16)$$

Bu veriler ve eşitlikler, termodinamik süreçleri anlamak ve analiz etmek için temel araçlar olarak kullanılmaktadır [37].



3. KİL MİNERALLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Kil mineralleri, genellikle çok küçük tanelere sahip ve toprakta bulunan bir grup mineral olarak tanımlanmaktadır. Bu mineraller, düşük geçirgenlikleri, yüksek yüzey alanları ve genellikle tabaka yapıları ile bilinmektedir [38, 39].

Kil minerallerinin temel özellikleri şunlardır;

Tanecik boyutu; Kil minerallerinin taneleri çok küçüktür, genellikle 2 mikrometrenin altında olan tanelerden oluşmaktadır.

Tabaka yapısı; Kil mineralleri genellikle tabakalı bir yapıya sahip olmaktadır. Bu, mineralin katmanlı bir yapıya sahip olduğu ve bu katmanlar arasında su veya diğer moleküllerin geçişine izin verdiği anlamına gelmektedir.

Yüzey alanı; Kil minerallerinin yüzey alanı oldukça büyüktür, bu da onların suyu ve diğer molekülleri yüksek kapasitelerde tutabilmelerini sağlamaktadır.

Kimyasal kompozisyon; Kil mineralleri genellikle alüminyum silikatlar olarak sınıflandırılmaktadır. Örneğin, kaolinit, illit, smektit ve montmorillonit gibi farklı kil minerali türleri bulunmaktadır. Her biri belirli bir kimyasal ve yapısal bileşime sahiptir.

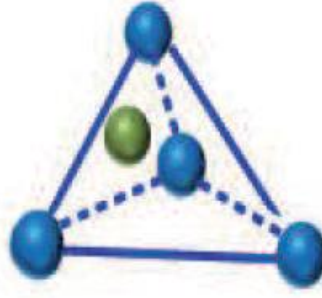
Kinetik ve kimyasal özellikler; Kil mineralleri, su ile etkileşimde bulunma kapasiteleri ve kimyasal reaktivite özellikleri bakımından çeşitlilik göstermektedir. Bu özellikler, kil minerallerinin kullanım alanlarını ve uygulamalarını etkilemektedir.

Kil mineralleri kimyasal bileşen olarak, silikon (Si), alüminyum (Al), magnezyum (Mg), demir (Fe), kalsiyum (Ca), sodyum (Na), potasyum (K) ve su bileşenleri barındırmaktadır. Si, genellikle silikat yapılarında bulunur, tetrahedral tabakaların bir parçası olarak yer almaktadır. Al, oktahedral tabakalarda bulunan bir metal atomudur ve mineral yapısında önemli bir rol oynamaktadır. Bazı kil minerallerinde, özellikle smektit grubunda magnezyum bulunabilmektedir. Fe, kil mineralinin rengini etkilemektedir. Ca, bazı kil minerallerinin iç yapısında bulunmaktadır. Ca ve Na, kil mineralinde değişim katyonu olarak bulunabilmektedir. Kil mineralleri genellikle suyu yapılarında bağlayabilmektedirler. Su molekülleri, özellikle smektit minerallerinde önemli bir rol oynamaktadır.

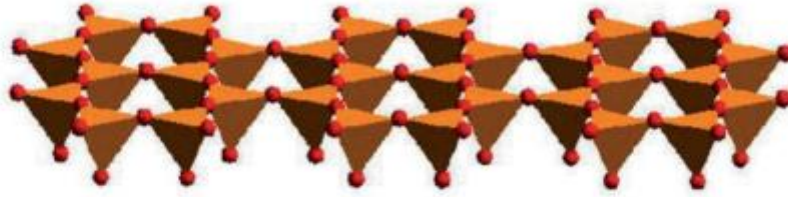
Kil minerallerinde genel olarak iki ana tabaka türü bulunmaktadır [40].

Tetrahedral tabaka;

Yapı; Bu tabaka, silisyum oksijen (SiO_4) tetrahedronlarının düzenli bir şekilde bağlandığı bir yapıya sahip olmaktadır. Her tetrahedron dört oksijen atomu ile çevrilidir ve merkezi bir silisyum atomu içermektedir. Tetrahedral tabakalar, altıgen bir ağ oluşturur ve bu tabakalar genellikle minerallerin temel yapısının bir parçasını oluşturmaktadır. Tetrahedral tabakalar, kayaların ve minerallerin temel yapı birimini oluşturmaktadır.



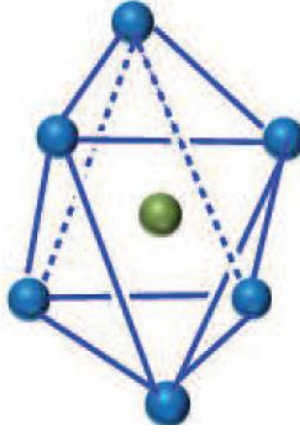
Şekil 3.1. Tetrahedral yapı [40]



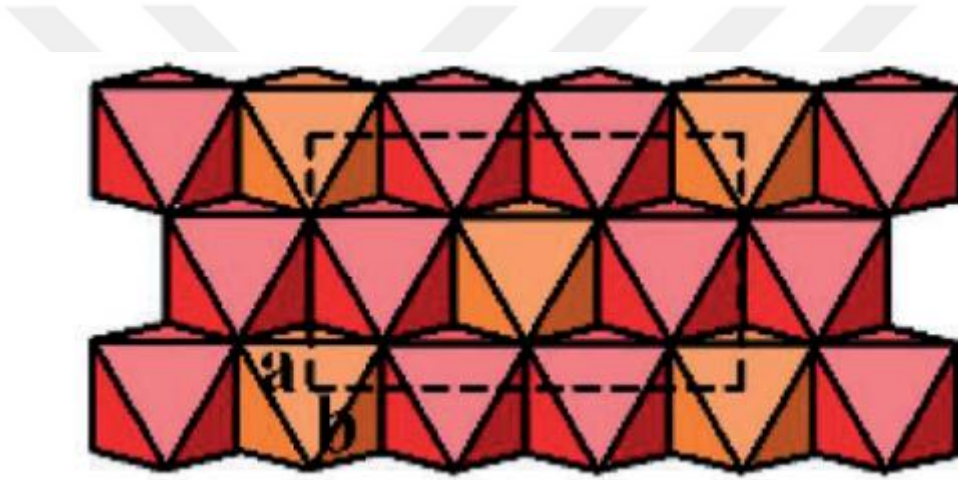
Şekil 3.2. Tetrahedral yapıyı oluşturmak için tetrahedral birimin düzenlenmesi [40]

Okthedral tabaka;

Yapı; Bu tabaka, alüminyum veya magnezyum atomlarının oksijen atomları ile çevrili olduğu bir yapıya sahip olmaktadır. Bu yapıda, her bir metal atomu genellikle altı oksijen atomu ile çevrilidir ve bu yapı bir oktahedron oluşturmaktadır. Okthedral tabakalar, tetrahedral tabakaların arasına yerleşir ve bu yapı, mineralin mekanik özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 3.3. Oktahedral yapı [40]



Şekil 3.4. Oktahedral yapıyı oluşturmak için oktahedral birimin düzenlenmesi [40]

Kil mineralleri, yapısı, tabaka kalınlığı, dizilişi veya kullanım yerine göre birçok şekilde sınıflandırılabilir. Bu minerallerin sınıflandırılması birkaç temel kategoriye dayanmaktadır [39, 40, 41, 42, 43];

Kimyasal kompozisyona göre sınıflandırma;

Kaolinit grubu; Kaolinit, dickite ve nacrite gibi mineraller bu grupta bulunmaktadır. Kimyasal olarak, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ formülüne sahiptir. Bu mineraller genellikle kaolin adı verilen, seramik ve kâğıt üretiminde kullanılan kil rezervuarlarında bulunmaktadır.

İllit grubu; İllit ve onun alt grupları bu sınıfa girmektedir. Kimyasal formülü genellikle $\text{K}_{0.75}\text{Al}_2(\text{Si}_{3.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.75}$ şeklindedir. İllit, çoğunlukla siltli topraklarda ve bazı sedimanter kayalarda bulunmaktadır.

Smektit grubu: Bu grup, montmorillonit ve beidellit gibi mineralleri içermektedir. Smektit minerallerinin kimyasal formülü genellikle $(Al, Mg)_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot (Na, Ca)_{0.33}(H_2O)$ şeklindedir. Smektitler, yüksek su emme kapasitesine sahip olmaları ile bilinmektedir ve genellikle kil bazlı su geçirmeyen kaplamalar ve bentonit üretiminde kullanılmaktadır.

Vermikülit grubu: Vermikülit, özellikle su buharı ile ısı işleme tabi tutulduğunda genişleyen bir mineral olarak bilinmektedir. Kimyasal formülü $(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg, Fe)_3(OH)_6 \cdot 4H_2O$ 'dur. Bu mineraller, genellikle toprak iyileştirici ve izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Kristal yapısına göre sınıflandırma;

Tabakalı yapılar: Kil mineralleri genellikle tabakalı bir yapıya sahip olmakta yani minerallerin yapısında tabaka tabaka düzenlenmiş kristaller bulunmaktadır. Bu tabakalı yapı, minerallerin su ve diğer molekülleri emme yeteneğini etkilemektedir.

Tetrahedral ve oktaedron yapılar: Kil mineralleri, tetrahedral (silika) ve oktaedron (alüminyum) yapıların farklı kombinasyonlarına sahip olabilmektedir. Bu yapılar, minerallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir.

Fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırma;

Su tutma kapasitesi: Smektitler gibi bazı kil mineralleri yüksek su tutma kapasitesine sahip olmakta bu da onları su geçirmeyen kaplamalar için ideal hale getirmektedir.

Şişme özellikleri: Vermikülit ve bazı smektitler, ısı uygulandığında genişleme özelliklerine sahiptir.

3.1. Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) kili, genellikle geniş bir kullanım yelpazesine sahip doğal bir kil minerali olarak bilinmektedir. Adını, Fransa'nın Montmorillon kasabasından almakta ve birçok endüstri ve uygulama alanında kullanılmaktadır. MMT, doğada genellikle kristal yapısı 2:1 tabaka bağlantısına sahip ve oldukça düzensiz smektit grubuna ait kil minerali olarak bulunmaktadır [44].

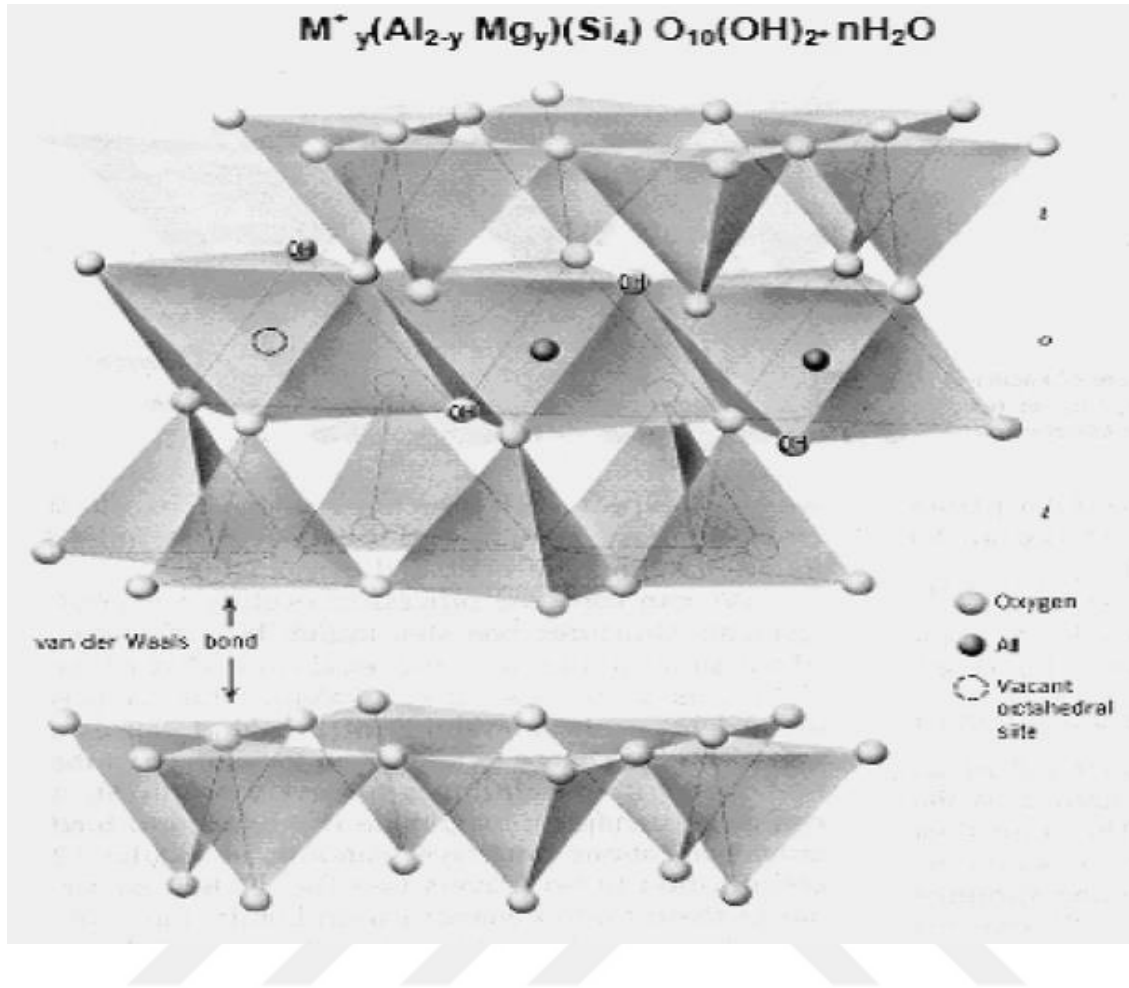
MMT 2:1 tabakalı kristal yapı iki ana tabakadan oluşmaktadır.

Tetrahedral tabaka; Bu tabaka, silisyum (Si) atomlarının oksijen (O) atomları ile oluşturduğu bir ağ içermektedir. Silisyum oksijen tetrahedraları, bu tabakanın temel yapısını

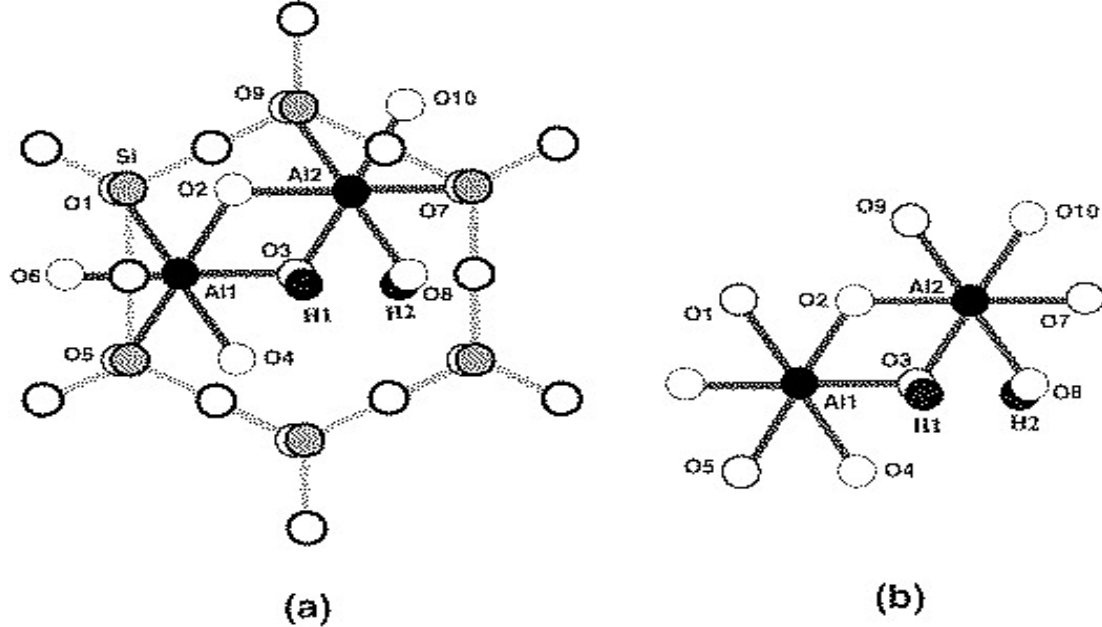
oluşturmaktadır. Her tetrahedral dörtgen şeklinde olup, kenarları oksijen atomları ile bağlanmaktadır.

Oktahedral tabaka; Tetrahedral tabakanın altında bulunan bu tabaka, alüminyum (Al) veya magnezyum (Mg) atomlarının oksijen ve hidrojen (OH) atomları ile oluşturduğu bir ağ içermektedir. Oktahedral tabaka, bu yapının dayanıklılığını ve stabilitesini sağlamaktadır [45, 46].

MMT'in kristal yapısında çeşitli bağlar etkili olup, bu bağlar mineralin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemektedir. MMT kristallerindeki tabakalar arasındaki bağlar, çoğunlukla Van der Waals kuvvetleriyle sağlanmaktadır. Bu kuvvetler, moleküller arasındaki geçici dipol-dipol etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Oldukça zayıf bağlar olarak bilinmektedir. Van der Waals bağları, MMT'in tabakalı yapısındaki tabakaların birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Bu zayıf bağlar, montmorillonitin su ve diğer moleküllerle etkileşime girmesine ve şişmesine olanak tanımaktadır. İyonik bağlar, montmorillonitteki oktahedral tabakada, alüminyum (Al) veya magnezyum (Mg) atomları, oksijen (O) ve hidrojen (OH) ile bağlanır. Bu bağlar, iyonik etkileşimler içermektedir. İyonik bağlar, MMT'in yapısal bütünlüğünü ve stabilitesini sağlamaktadır. Ayrıca, bu bağlar montmorillonitin su ve diğer iyonları adsorbe etme kapasitesini etkilemektedir. Koordine bağlar, minerallerin yapısal stabilitesini sağlamaktadır. Hidrojen bağları ise suyun tabakalar arasına girmesine ve montmorillonitin şişmesine yardımcı olmaktadır [47, 48].



Şekil 3.5. MMT kristal yapısı ve bağları [45]



Şekil 3.6. (a) Altı tetrahedral silisyum ve iki oktahedral alüminyumdan oluşan montmorillonitin küme modeli ve (b) iki oktahedral alüminyumun oksijen köprüleriyle birbirine bağlanması [46]

MMT kil mineraline ait önemli karakteristik özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

Katyon değişim kapasitesi

MMT, yüksek katyon değişim kapasitesine sahip bir kil mineralidir. Bu özellik, montmorillonitin yapısındaki katyonların kolayca değiştirilebilmesi ve yerini alabilmesi anlamına gelmektedir. Katyon değişim kapasitesi, genellikle miliekivalent (meq) cinsinden ölçülür ve montmorillonitin bu kapasitesi 70-150 meq 100 g⁻¹ aralığında olabilmektedir.

Bu yüksek kapasite, montmorillonitin su tutma ve şişme özelliklerini artırmaktadır. MMT 'in katyon değişim kapasitesi, su yönetimi açısından kritik bir rol oynamaktadır [49]. MMT, negatif yük yoğunluğuna sahip silikat tabakalarından oluşan bir yapıya sahiptir. MMT, iki katman silikat tabakasının (tetrahedral ve oktahedral) alternatififiyle oluşan bir yapıdadır. Tetrahedral katmanlar silisyum oksijen (SiO₄) tetrahedronlarından, oktahedral katmanlar ise alüminyum veya magnezyum oksijen (AlO₆ veya MgO₆) oktahedronlarından oluşmaktadır. Silikat tabakaları, yapılarında negatif yükler taşımaktadır. Bu, özellikle tetrahedral katmanlardaki silisyum atomlarının yerini alabilen diğer katyonların (örneğin, Al³⁺) bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu, tabakaların toplam negatif yük taşımasına neden olmaktadır.

MMT, bu negatif yükü dengelemek için çeşitli katyonları (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ gibi) alabilmektedir. Bu katyonlar, silikat tabakaları arasında yer değiştirerek, montmorillonitin özelliklerini etkilemektedir. Örneğin, farklı katyon türlerinin bulunması, su tutma kapasitesini ve şişme özelliklerini değiştirebilmektedir [50, 51, 52]. Çizelge 3.1 'de kil minerallerine ait katyon değişim kapasiteleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Kil minerallerine ait katyon değişim kapasiteleri [53]

Kil minerali	Katyon Değişim Kapasitesi (meq 100 g⁻¹)
Kaolinit	3-15
Holloysit	5-50
İllit	10-40
Klorit	10-40
Montmorillonit	60-150
Vermikülit	100-150

Şişme kabiliyeti

MMT kilinin şişme kabiliyeti oldukça yüksektir. Bu özellik, kilin yapısındaki hidrasyon ve suyun emilmesiyle ilgilidir. MMT, su moleküllerini kendine çekerek hacmini artırabilmekte ve bu süreçte katmanlar arasındaki mesafeyi genişletebilmektedir. MMT kilinin şişme özelliği, katmanlar arasındaki elektrik yüklerinin dengesiz dağılımı ve suyun bu katmanlar arasında emilmesiyle açıklanabilmektedir. MMT 'in yapısındaki negatif yükler, su moleküllerinin ve pozitif iyonların (örneğin sodyum, kalsiyum) katmanlar arasında hareket etmesine izin vermektedir. Bu süreç, katmanlar arasındaki mesafeyi artırarak kilin şişmesine neden olmaktadır [40, 54, 55].

Adsorplama özelliği

MMT kilinin adsorplama özelliği oldukça yüksektir ve bu, onun yüzey alanının genişliği ve yapısındaki negatif yüklerin varlığıyla ilişkilidir. MMT, büyük bir yüzey alanına sahiptir. Bu özellik, onu daha fazla molekül ve iyon adsorbe etme kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır. Kilin yapısındaki negatif yükler, pozitif yüklü iyonları ve molekülleri çekerek adsorplama sürecini artırmaktadır. Bu, özellikle ağır metaller ve organik kirleticiler için önemlidir. Su ile etkileşimi, MMT'in adsorplama kapasitesini etkileyebilmektedir. Su, yüzeydeki boşlukları doldurabilmekte, ancak uygun koşullarda su molekülleri de yerlerini diğer moleküllere bırakabilmektedir [56, 57].

Çizelge 3.2. Bazı kil minerallerine ait kalınlık, çap ve spesifik yüzey alanı [58]

Kil	Kalınlık (nm)	ap (nm)	Spesifik yüzey alanı (km² kg⁻¹)
MMT	3	100-1000	0,800
İllit	30	10000	0,080
Klorit	30	10000	0,080
Kaolinit	50-2000	300-4000	0,015

Tanecik boyutu ve tanecik ekli

MMT, genellikle ince ve tabakalı bir yapıya sahip olan bir kil mineralidir. MMT tanecikleri genellikle 1-2 mikrometre arasında değişir, ancak bazı durumlarda daha küçük veya daha büyük olabilmektedir. MMT, katmanlı silikat mineralleri grubuna ait olduğu için, tanecikleri arasında su ve diğer moleküllerin geçişine izin veren bir yapı sergilemektedir. Bu zellikleri, montmorilloniti su emme kapasitesi yüksek bir malzeme haline getirmektedir [45, 59].

Çizelge 3.3. MMT kiline ait fiziksel özellikler [60, 45]

Özellikler	Gözlenen
Birim hücre molekül ağırlığı (g mol ⁻¹)	540,46
Renk	Beyaz, sarı, kahverengimsi sarı, yeşilimsi sarı
Kırılma	Düzensiz lameller için
Sertlik	1,5-2
Yoğunluk (g mL ⁻¹)	2-2,7
Alan göstergesi	Yumuşak ve sabunsu
Kristal sistem	Monoklinik
Parlaklık	Mat
Işıma	Yok
Geçirgenlik	Yarı saydam

Özetle MMT kili, adsorpsiyon süreçlerinde önemli özelliklere sahip bir kil mineralidir. MMT, yüksek gözenekli bir yapıya sahip olması sebebiyle yüzey alanını artırarak daha fazla molekülü adsorbe etmesine olanak tanımaktadır. Katmanlı yapısı, su ve diğer moleküllerin kolayca emilmesini sağlamaktadır. MMT, çeşitli katyonları (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ gibi) tutabilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik, onun farklı iyonları ve kirleticileri adsorbe etmesini kolaylaştırmaktadır. Çözeltinin pH değeri, MMT 'in yüzey yükünü etkilemektedir. Yüksek pH değerlerinde negatif yük artmakta, bu da katyonik maddelerin adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. MMT, hem fiziksel (Van der Waals kuvvetleri) hem de kimyasal (elektrostatik çekim) adsorpsiyon mekanizmaları ile çalışmaktadır. Bu, onu çeşitli kirleticilerin gideriminde etkili kılmaktadır.

MMT, su arıtımında kirleticilerin (örneğin, antibiyotik gideriminde, ağır metaller ve boyar maddeler) adsorpsiyonunda da kullanılmaktadır [61, 62].

4. ANTİBİYOTİKLER

Antibiyotikler, bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan ve mikroorganizmaların büyümesini durduran veya öldüren biyoaktif ilaçlar olarak tanımlanmaktadır. Genellikle bakterilere karşı etkilidirler ve bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde önemli bir rol oynamaktadırlar. Antibiyotikler, doğal olarak bazı mikroorganizmalar tarafından üretilen veya laboratuvar ortamında sentezlenmiş kimyasal bileşikler olabilmektedir [63]. Antibiyotik çağının temelleri, 1928 yılında İskoç bakteriyolog Alexander Fleming'in, Staphylococcus bakterileri üzerinde çalışırken tesadüfen yaptığı bir keşifle atılmıştır. Fleming, laboratuvarındaki bir petri kabında mantar bulaşması olduğunu fark etmiştir. Mantarın etrafındaki bakterilerin büyümediğini gözlemledi ve bunun mantarın salgıladığı bir maddenin bakterileri öldürdüğünü gösterdiğini düşünmüştür. Bu maddeye "penisilin" adını vermiş ve bu, antibiyotiklerin keşfinin başlangıcı olmuştur [64].

Antibiyotiğin temel amacı, bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek veya kontrol altına almaktır. Bu, iki ana mekanizma ile gerçekleştirilmektedir;

Bakterilerin büyümesini durdurmak (Bakteriyostatik etki); Bazı antibiyotikler, bakterilerin çoğalmasını engelleyerek enfeksiyonun yayılmasını durdurmaktadır. Bu tür antibiyotikler, bakterilerin protein, DNA, RNA gibi hayati bileşenlerinin sentezini inhibe etmekte ve bağışıklık sistemine bakterileri ortadan kaldırması için zaman kazandırmaktadır.

Bakterileri öldürmek (Bakterisidal etki); Diğer antibiyotikler, bakterileri doğrudan öldürerek enfeksiyonu yok etmektedir. Bunu, bakterilerin hücre duvarını zayıflatarak veya hücre zarını tahrip ederek yapmaktadır. Bu da bakterilerin patlamasına ve ölmesine neden olmaktadır [65, 66].

Antibiyotikler etki ve mekanizmalarına ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilir [67, 68, 69].

Antibiyotiklerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması;

1. Beta-laktamlar;

- Bu sınıfın en belirgin özelliği, beta-laktam halkası içermektedirler. Bu halka, hücre duvarı sentezini inhibe eden antibiyotiklerin ana yapısıdır.
- Örnekler; Penisilinler, sefalosporinler, monobaktamlar, ve karbapenemler.

- Etki Mekanizması; Bakterilerin hücre duvarı sentezini engelleyerek bakterisidal (bakteri öldürücü) etki göstermektedir.

2. Aminoglikozitler;

- Amino şekerler ve siklik alkol içeren yapılarından dolayı bu adı almaktadırlar.
- Örnekler; Streptomisin, gentamisin, tobramisin.
- Etki Mekanizması; Protein sentezini inhibe ederek bakterilerin çoğalmasını durdurmaktadır.

3. Tetrasiklinler;

- Dört hidrokarbon halkası içeren yapılarından dolayı bu sınıfa dahil edilirler.
- Örnekler; Tetrasiklin, doksisisiklin, minosiklin.
- Etki Mekanizması; Bakteriyel ribozomların protein sentezini inhibe ederler, genellikle bakteriyostatik etkiye sahiptirler.

4. Makrolidler;

- Makrolid yapısına sahip olan büyük lakton halkaları içermektedirler.
- Örnekler; Eritromisin, klaritromisin, azitromisin.
- Etki Mekanizması; Protein sentezini engelleyerek bakterilerin çoğalmasını durdurmaktadır.

5. Kinolonlar ve Florokinolonlar;

- Kimyasal yapılarında kinolon halkası bulundurmaktadır ve DNA giraz enzimini inhibe ederek etki etmektedir.
- Örnekler; Siprofloksasin, levofloksasin, norfloksasin.
- Etki Mekanizması; DNA replikasyonunu inhibe ederek bakterisidal etki göstermektedir.

6. Sülfonamidler;

- Sülfonamid grubunu içeren yapıları vardır ve bakteriyel folik asit sentezini inhibe etmektedir.
- Örnekler; Sülfametoksazol, sülfadiazin.

- Etki Mekanizması; Bakterilerin folik asit üretimini engelleyerek çoğalmalarını durdurmaktadır.

7. Glikopeptitler;

- Peptit yapıları ve şeker bileşenleri içeren antibiyotiklerdir.
- Örnekler; Vankomisin, teikoplanin.
- Etki Mekanizması; Hücre duvarı sentezini inhibe ederek bakterileri öldürmektedir.

8. Oksazolidinonlar;

- Bu sınıf, oksazolidinon halkası içeren antibiyotiklerden oluşmaktadır.
- Örnekler; Linezolid.
- Etki Mekanizması; Protein sentezini inhibe ederek bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır.

Antibiyotikler, etki mekanizmalarına göre sınıflandırılması;

1. Hücre Duvarı Sentezini Engelleyen Antibiyotikler

Bu antibiyotikler, bakterilerin hücre duvarının oluşumunu ve stabilitesini bozarak etki etmektedir. Bu da hücre duvarı sentezinin inhibe edilmesiyle bakterilerin patlamasına ve ölümüne neden olmaktadır.

- Örnekler: Penisilinler, sefalosporinler, karbapenemler ve vankomisin gibi glikopeptit antibiyotikler.
- Etki Mekanizması: Bakteriyel hücre duvarının temel bileşeni olan peptidoglikan tabakasının sentezini engellemektedir.

2. Protein Sentezini Engelleyen Antibiyotikler

Bu sınıftaki antibiyotikler, bakteriyel ribozomlara bağlanarak protein sentezini durdurmaktadır. İnsan hücrelerindeki ribozomlar farklı yapıda olduğu için bu ilaçlar insan hücrelerini etkilemez.

- Örnekler: Tetrasiklinler, aminoglikozitler (örneğin, streptomisin), makrolidler (eritromisin), linkozamidler (klindamisin).
- Etki Mekanizması: Bakteriyel ribozomların farklı alt birimlerine bağlanarak protein sentezinin farklı aşamalarını engellemektedir.

3. DNA veya RNA Sentezini Engelleyen Antibiyotikler

Bu antibiyotikler, bakteriyel nükleik asit sentezini durdurarak çoğalmalarını önlemektedir.

- Örnekler: Florokinolonlar (siprofloksasin), rifamisinler (rifampin).
- Etki Mekanizması: DNA giraz veya RNA polimeraz gibi enzimleri inhibe ederek DNA replikasyonunu veya RNA sentezini engellemektir.

4. Hücre Zarını Bozan Antibiyotikler

Bakteri hücre zarına zarar vererek hücre içi dengenin bozulmasına yol açmaktadır. Bu, hücredeki iyon dengesinin bozulması ve hücrenin ölmesine neden olmaktadır.

- Örnekler: Polimiksinler (polimiksin B), daptomisin.
- Etki Mekanizması: Hücre zarının yapısını bozarak hücre içi materyalin dışarı sızmasına ve hücre ölümüne neden olmaktadır.

5. Metabolik Yolları Engelleyen Antibiyotikler

Bu sınıf, bakteriyel hücrelerdeki spesifik metabolik yollara müdahale ederek bakteri büyümesini engellemektedir. Genellikle folik asit sentezini inhibe ederler.

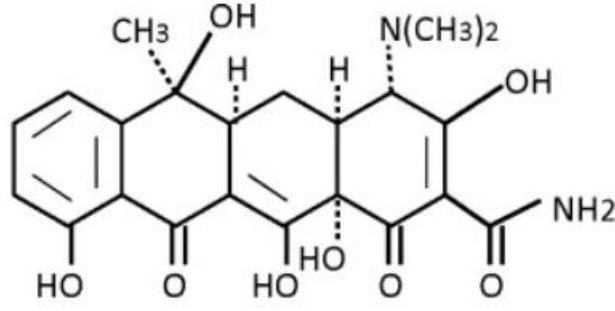
- Örnekler: Sülfonamidler, trimetoprim.
- Etki Mekanizması: Bakterilerin folik asit sentezinde kullanılan enzimleri inhibe ederek büyümelerini durdurmaktadır.

4.1. Tetrasiklin

Tetrasiklin (TC), geniş spektrumlu bir antibiyotik sınıfındadır. Çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. İlk olarak 1940'larda keşfedilmiş ve doğal olarak Streptomyces türü bakterilerden elde edilmiştir. TC'ler, bakterilerin ribozomlarına bağlanarak protein sentezini inhibe etmekte ve bu şekilde bakterilerin çoğalmasını durdurmaktadır. TC

'ler, yaygın olarak kullanılan antibiyotiklerdir. Ancak günümüzde artan antibiyotik direnci nedeniyle bazı enfeksiyonlarda daha az tercih edilebilmektedir [70].

TC, dört (tetra) halkalı bir kimyasal yapıdan oluşan moleküler formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ olup, toplamda dört adet altı üyeli karbon halkası içermektedir. Bu halkalar birbirine yoğun şekilde bağlıdır ve TC'in kimyasal aktivitesini belirleyen çeşitli fonksiyonel gruplar taşımaktadır.



Şekil 4.1. TC 'nin kimyasal yapısı [72]

Tetrasiklinin özellikleri, kimyasal yapısı, farmakolojik etkisi ve kullanımıyla ilişkilidir. Çizelge 4.1' de TC'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. TC 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [71]

Özellikler	Değer
Molekül formülü	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
Molekül ağırlığı	Yaklaşık $444.43 \text{ g mol}^{-1}$
Renk	Genellikle sarı renkli kristal bir toz formundadır.
Yapı	Dört adet altı üyeli halkadan oluşan bir poliketid antibiyotik sınıfına aittir.
Çözünürlük	Suda düşük çözünürlüğe sahiptir, ancak asidik ve bazik çözeltilerde daha iyi çözünür.

4.1.1. Farmokolojik özellikleri

Etki Mekanizması: TC, bakteriyel ribozomun 30S alt birimine bağlanarak protein sentezini inhibe etmektedir. Bu, bakterilerin büyümesini ve çoğalmasını durduran bir bakteriyostatik etki yaratır.

Etki Spektrumu: Geniş spektrumlu bir antibiyotiktir ve hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakterilere karşı etkilidir. Ayrıca, bazı protozoa ve diğer mikroorganizmalar üzerinde de etki gösterebilmektedir.

Kullanım Alanları: Akne, solunum yolu enfeksiyonları, Lyme hastalığı, kolera, klamidya enfeksiyonları ve bazı diğer bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır.

4.1.2. Farmokinetik özellikleri

Emilim: Oral olarak alındığında gastrointestinal kanaldan iyi emilmektedir. Ancak, süt ürünleri veya kalsiyum, magnezyum gibi iyonlarla birlikte alındığında emilimi azalabilmektedir.

Dağılım: Vücut dokularına iyi bir şekilde dağılır, özellikle kemikler ve dişlerde birikme eğilimindedir.

Metabolizma ve Atılım: Karaciğerde metabolize olur ve hem safra hem de idrar yoluyla atılmaktadır [72, 73].

TC, geniş spektrumlu bir antibiyotik olarak çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle aşağıdaki hastalıkların tedavisinde etkilidir.

Çizelge 4.2. TC 'nin etki yeri ve kullanım sıklığı [74, 75]

Etki Yeri	Kullanım sıklığı
Zatürre (pnömoni) ve bronşit	250-500 mg dozlar, günde 2-4 kez oral
Cilt Enfeksiyonları ve Akne	Günde 2 kez 500 mg
Cinsel Yolla Bulaşan Enfeksiyonlar	7 gün boyunca günde 4 kez 500 mg
Lyme Hastalığı	100 mg TC, günde 2 kez yaklaşık 10-14 gün boyunca
Kolera ve İshal	Genellikle 250-500 mg dozlar, günde 2-4 kez oral
Üriner Sistem Enfeksiyonları	Genellikle 250-500 mg dozlar, günde 2-4 kez oral

5. SELÜLOZLAR

Etil selüloz (EC), selülozdan elde edilen bir organik bileşiktir ve termoplastik polimerler sınıfına girmektedir. Selüloz, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan ve dünyada en bol bulunan doğal polimerdir. EC, selülozun hidroksil gruplarının etil grupları ile kısmen veya tamamen yer değiştirmesiyle elde edilmektedir. Bu kimyasal modifikasyon, EC 'yi daha çözünür ve işlemeye uygun hale getirmektedir.

EC 'nin özellikleri;

Çözünürlük; EC, suya karşı çözünmezdir ancak alkol, eter ve bazı organik çözücülerde çözünmektedir. Bu özellik, onu özellikle kaplama malzemeleri, film oluşturucular ve bağlayıcılar olarak kullanışlı kılmaktadır.

Termoplastik özellikler; Isıtıldığında yumuşar ve soğuduğunda sertleşir, bu da termoplastik malzemelerde kullanımı için uygundur.

Biyoyumlu ve biyobozunur; EC, biyolojik sistemlerde güvenli kabul edilir ve biyoyumlu bir malzeme olduğu için tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

EC 'nin avantajları;

Biyoyumluluk; İnsan sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olmadan kullanılabilir.

Esneklik ve Güç; Filmler ve kaplamalar oluştururken dayanıklı yapılar sağlamaktadır.

Çözünmezlik; Suyu karşı dayanıklıdır, bu da onu uzun süreli kaplama ve bağlayıcı uygulamaları için ideal hale getirmektedir [76, 77].

EC, adsorpsiyon sistemlerinde çeşitli özellikleri nedeniyle kullanılabilir. Özellikle polimerik yapısı, biyoyumluluğu ve suya karşı çözünmezliği onu adsorpsiyon süreçlerinde uygun bir malzeme haline getirmektedir.

Adsorpsiyon Sistemlerinde Kullanım Alanları;

Kontrollü salım sistemleri; EC, ilaç salım sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kontrollü salım tabletlerinin kaplamasında kullanılarak, aktif bileşenlerin yavaş ve sürekli bir şekilde çözülmesini sağlamaktadır. Bu, özellikle ilaçların uzun süre etkili olmasının istendiği durumlarda önemlidir.

Su arıtma sistemleri; EC 'nin suya karşı çözünmez yapısı ve gözenekli yapıya sahip adsorbanlar ile birleştirilmesi, su arıtma uygulamalarında da kullanılmasını sağlamaktadır. Özellikle ağır metallerin, organik kirleticilerin ve boyaların sudan uzaklaştırılmasında faydalı olabilmektedir.

Kaplama malzemesi olarak; EC, adsorpsiyon yüzeylerine kaplama malzemesi olarak uygulanabilmektedir. Yüzeyde film tabakası oluşturarak, hedef moleküllerin adsorbanla etkileşimini kontrol edebilmekte ve adsorpsiyon kapasitesini artırabilmektedir.

Kompozit adsorbanlarda; EC, diğer adsorban malzemelerle (örneğin, MMT gibi killerle) birleştirilerek kompozit adsorbanlar oluşturabilmektedir. Bu kompozitler, hem selülozun biyouyumluluğundan hem de kilin yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesinden faydalanarak daha verimli adsorpsiyon sağlamaktadır.

Adsorpsiyon sistemlerinde EC 'nin avantajları;

Kontrollü ve yavaş adsorpsiyon; Yüzeye uygulandığında moleküllerin kontrollü bir şekilde adsorbe olmasını sağlamaktadır, bu da özellikle ilaç salımında önemlidir.

Kimyasal dayanıklılık; Sulu ortamlarda çözünmez, bu da adsorbanın uzun süre stabil kalmasına yardımcı olur.

Biobozunabilirlik; Çevresel açıdan güvenli ve doğada biyolojik olarak bozunabilir olması, su arıtma ve diğer çevresel uygulamalarda tercih edilmesini sağlamaktadır [6, 78, 79, 80, 81, 82, 83].

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

6.1. Adsorpsiyon Çalışmaları

6.1.1. MMT ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları

Li ve diğ. (2011) çalışmalarında, alerji tedavisinde yaygın olarak kullanılan bir antihistaminik ilaç olan klorfeniraminin (CP), kil minerali olan Ca-MMT üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. XRD, TG-DTG ve FTIR analizleri yoluyla kinetik ve farklı çözelti koşulları altında incelenerek MMT 'nin sudan CP 'yi uzaklaştırmak için potansiyel kullanımı araştırılmıştır. Elde edilmiş olan verilere göre, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterm modeline göre $0,72 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak elde edilmiş ve pH 10 'dan sonra CP adsorpsiyonunda azalma gözlemlenmiştir [84].

L. Cottet ve diğ. (2014) çalışmalarında boya adsorbanı olarak demir oksitle modifiye edilmiş MMT kili ile hazırlanarak sulu ortamdan metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Demir oksitle modifiye edilmiş montmorillonit kilinin (MtMIO) yapısal karakterizasyonu, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı spektroskopi, yüzey alanı ölçümleri, zeta potansiyel analizi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisinin MtMIO üzerine adsorpsiyonunu araştırmak için farklı başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık koşulları altında toplu deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi deneysel olarak belirlenmiş ve verileri Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. 333 K 'de $71,12 \text{ mg g}^{-1}$ 'lik maksimum adsorpsiyon kapasitesiyle elde edilmiştir. Ayrıca, birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modelleri uygulanmış ve deneysel veriler ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür [85].

Ma ve diğ. (2019), tarafından yapılan çalışmada karboksimetil-kitosan ile modifiye edilen Na-MMT 'in tetrasiklin antibiyotikinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmıştır. Çalışma iki saatlik temas süresinde dengeye gelerek adsorpsiyon %95 oranında gerçekleşmiştir. Adsorpsiyonun kinetik verileri birinci dereceden kinetik, ikinci dereceden kinetik ve parçacık içi difüzyon modellerine uygulanmış ve deneysel veriler ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu görülmüştür. Izoterm modeli olarak Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür. Termodinamik çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır [86].

Barreca ve diğ. (2014) tarafından yapılan çalışmada aljinat jel boncuklarındaki montmorillonit kilinin poliklorlu bifenil (PCB) adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Adsorpsiyon kinetiği

incelendiğinde PCB adsorpsiyonu için 1-16 saat arası izlem yapılmıştır. Adsorpsiyon yüzdesi, temasın ilk 6 saati boyunca kademeli olarak arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun kinetik verileri için birinci dereceden, ikinci dereceden kinetik modelleri uygulanmıştır. İkinci derecen kinetic modelinin uygun olduğu görülmüştür. Aljimat-montmorillonit boncuklar üzerine adsorbe edilen farklı PCB'lerin miktarları arasındaki ilişkiyi analiz etmek için Langmuir, Freundlich ve Chapman izoterm adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. Chapman izoterm modeli ile farklı PCB 'lerin miktarları arasındaki en iyi R^2 değerleriyle en iyi uyuma ulaştığı görülmüştür [87].

Sadri ve diğ. (2018) tarafından yapılan çalışmada montmorillonit, kaolinit ve gibbsit killer kullanılarak bir çok ülkede antidepresan olarak kullanılan nortriptyline (NT) adsorpsiyonu üzerine bir çalışma yapılmıştır. Adsorpsiyon giderimi için XRD ve ATR-FTIR cihazları ile gözlem yapılmıştır. Hem montmorillonit hem de kaolinitin, pH 6.0 'da sırasıyla 19,3 ve 6,4 $\mu\text{mol m}^{-2}$ 'lik maksimum adsorpsiyon kapasiteleriyle NT' nin mükemmel adsorpladığı görülmüş, ancak gibbsitin iyi sonuç vermediği sonucuna varılmıştır [88].

Jalil ve diğ. (2015) tarafından yapılan çalışmada montmorillonit kili tarafından topraklarda ve sularda bulunan siprofloksasinin (CPX) antibiyotiğinin adsorpsiyonu üzerine bir inceleme yapmışlardır. Farklı pH değerlerinde CPX adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon süreçlerinin ikinci dereceden kinetic modeline uyduğunu göstermiştir. İzoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Scatchard yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Her incelenen pH için elde edilen adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir denklemlerine uydurulmuştur. MMT üzerindeki en yüksek CPX adsorpsiyon kapasitesi pH 6 'da en düşük adsorpsiyon kapasitesi pH 10 'da elde edilmiştir. MMT 'in CPX giderimi için en iyi adsorpsiyon kapasitesi 330 mg g⁻¹ elde edilmiştir [89].

6.1.2 TC ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları

Chang ve diğ. (2012) yapılan çalışmada kil minerali illit (IMt-2) ile sulu ortamdan tetrasiklin (TC) giderimi üzerine çalışılmıştır. Adsorban karakterizasyonları XRD ve FTIR ile belirlenmiştir. IMt-2 üzerindeki TC adsorpsiyon kapasitesi pH 5-6 'da 32 mg g⁻¹ 'dır ve adsorpsiyon denge verileri Freundlich izotermine uymuştur. TC adsorpsiyon kinetiği 8 saatin sonunda dengeye ulaşarak ikinci dereceden model ve Elovich modeli ile sağlanmıştır [90].

Gao ve diğ. (2012) yapılan çalışmada grafen oksit (GO) ile sulardan tetrasiklin giderimi üzerine çalışılmıştır. GO tetrasiklin antibiyotikleri için potansiyel bir emici olduğu görülmüştür. TC, π - π etkileşimi ve katyon- π bağı yoluyla GO yüzeyine güçlü bir şekilde biriktirildiği görülmüştür. Adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir ve Temkin modellerine iyi uyduğu görülmüştür.

Langmuir modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitesinin teorik maksimum değeri 313 mg g⁻¹ 'dir. Adsorpsiyon kinetiği, 90 dakikalık adsorpsiyon süresinde plato değere ulaştığı görülüp, ikinci dereceden modele mükemmel bir şekilde uymuştur. TC 'nin GO üzerine adsorpsiyonunun pH 3 ile 11 arasında güçlü bir pH bağımlılığı sergilediği görülmüştür [91].

Turan ve diğ. (2022) yapılan çalışmada kitosan ve kitosanın modifiye edilmiş halleri ile tetrasiklin adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kitosanın (Cht) adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla zirkonyum yüklü kitosan (Zr/Cht) ve perlit ile modifiye edilmiş zirkonyum yüklü kitosan (Zr/Cht/Pt) kompozitleri sentezlenerek ham kitosan ile adsorpsiyon kapasiteleri tetrasiklin (TC) antibiyotiği ile ölçülmüştür. Adsorpsiyon çalışmasında Langmuir izoterm modeli en uygun model olarak bulunmuştur. Cht, Zr/Cht ve Zr/Cht/Pt için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 4,24 mg g⁻¹, 49,019 mg g⁻¹ ve 104,17 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. TC adsorpsiyonu için ikinci dereceden model uygun bulunmuştur. Adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde adsorpsiyonun kendi kendine ilerlediği ve endotermik bir işlem olduğu bulunmuştur [92].

Mirsoleimani-Azizi ve diğ. (2018) yapılan çalışmada, metal-organik çerçeve MOF-5 ile TC 'nin zamanla değişen adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları FTIR, XRD, SEM, TGA, N₂ ve TEM karakterizasyon teknikleri kullanarak incelenmiştir. Adsorpsiyonun 45 dakika sonunda %96 verimle maksimum adsorpsiyon kapasitesi 233 mg g⁻¹ göstererek TC giderimi elde edilmiştir. Langmuir izoterm modeline ve ikinci dereceden kinetik model elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğu bulunmuştur [93].

Ahmed (2017), yapılan çalışmada, aktif karbon (AC) kullanarak sulu çözeltilerden penisilin, tetrasiklin ve kinolon giderimi çalışmaları yapmıştır. AC'nin tetrasiklinler, kinolonlar ve penisilinler gibi üç ana antibiyotik türüne karşı adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Toplanan verilere göre, tetrasiklinler, kinolonlar ve penisilinler için sırasıyla 1340,8 mg g⁻¹, 638,6 mg g⁻¹ ve 570,4 mg g⁻¹ 'lik maksimum adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Tetrasiklin, AC 'ye karşı yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Langmuir izotermi modeline uygun olduğu ve kinetik çalışmalarda ikinci dereceden kinetik model uygunluğu tespit edilmiştir. AC 'ler üzerinde ilaçların adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden olduğu gözlenmiştir [94].

Wei ve diğ. (2019) yapılan çalışmada tek adımlı modifikasyon hidrotermal yöntemi ile demir yüklü bir çamur biyokömürü hazırlanarak tetrasiklin ve doksisisiklin adsorpsiyonu incelenmiştir.

Tek antibiyotik sisteminde, tetrasiklin (TC) ve doksisisiklinin (DOX) maksimum adsorpsiyon miktarı sırasıyla 293,15 K 'de 104,86 ve 128,98 mg g⁻¹ olarak elde edilmiştir. TC ve DOX için adsorpsiyon miktarı pH = 6 'da maksimum elde edilmiştir. Langmuir izotermi modeline uygun olduğu ve kinetik çalışmalarda ikinci dereceden kinetik model uygunluğu tespit edilmiştir. ΔH , adsorpsiyon sürecinin ekzotermik bir reaksiyon olduğunu kanıtlayan negatif bir değer olarak bulunmuştur [95].

6.1.3. Etil selüloz ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları

Kanmaz ve diğ. (2023) yapılan çalışmada etil selüloza (EC) farklı miktarlarda TiO₂ eklenerek mekanokimyasal yöntemle polimerik-metal oksit hibrit kompozit sentezlenmiş ve sulu çözeltilerden tetrasiklin (TC) giderim potansiyeli araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi Freundlich izoterm modeline göre belirlenmiş ve maksimum kapasite %80 TiO₂@EC ile 23,26 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sistem 480 dakikada %89 TC giderimi ile dengeye ulaşmış ve yalancı ikinci mertebe kinetik modele uymuştur. pH 6'da maksimum TC giderimi elde edilmiştir. Termodinamik parametreler de, TC adsorpsiyonunun %80 TiO₂@EC' de endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Etkileşim mekanizmalarını açıklamak için XRD, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır [96].

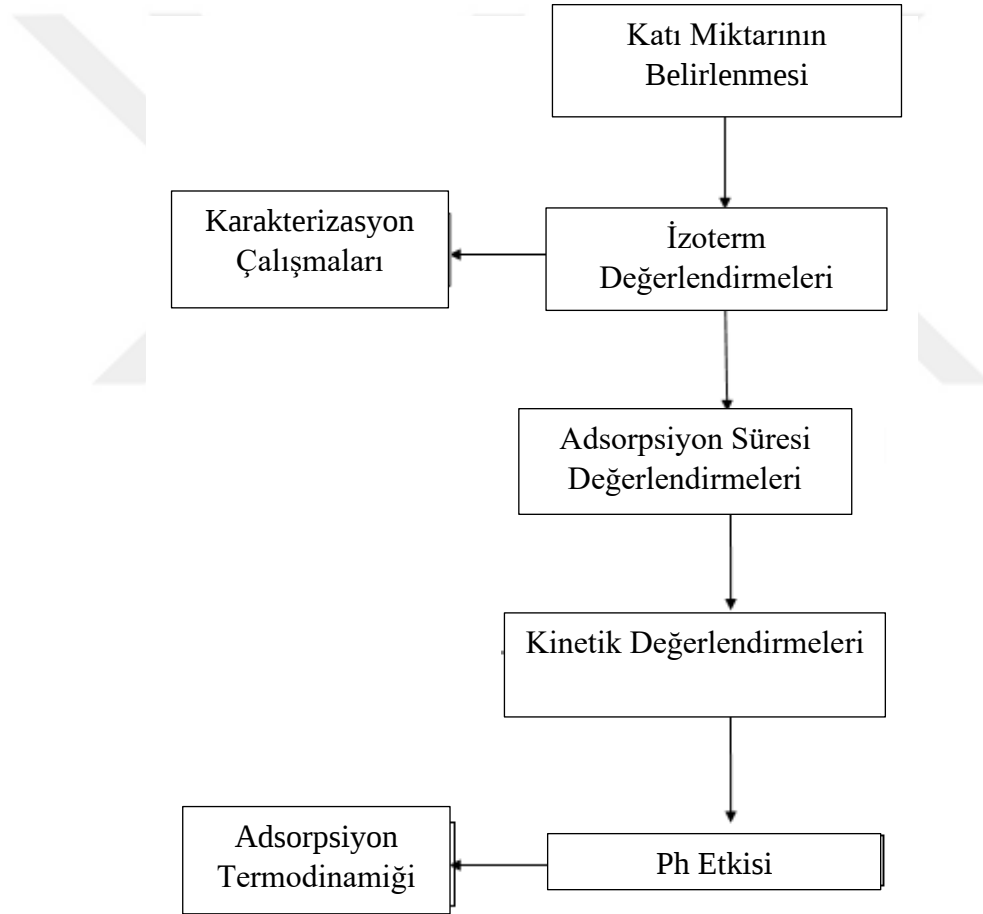
Aghaei ve diğ. (2023), yapılan çalışmada metal-organik çerçeveler (MOF)-etil selüloz (EC) bazlı nanokompozite elektrospinning yoluyla suda tasarlanmış ve sentezlenmiş kongo kırmızısı (CR) adsorpsiyonu için uygulanmıştır. MOF 'ların boya adsorpsiyon kapasitesini ve kararlılığını arttırmak için, kompozit adsorbanlar hazırlamak üzere EC nanofiberine dahil edilmişlerdir. Bazı endüstriyel atık sularda yaygın bir kirletici olan CR'nin emiliminde her iki kompozitin (Nano- Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67), and Materials of Institute Lavoisier (MIL-88A)) performansı araştırılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbanın dozajı, pH, sıcaklık ve temas süresi dahil olmak üzere çeşitli parametreler optimize edilmiştir. Kompozitin adsorpsiyon davranışları ikinci dereceden kinetik ile açıklanmış, Freundlich izoterm modelini ve termodinamik analiz ekzotermik ve kendiliğinden adsorpsiyonu göstermiştir. 50 dakika denge süresinden sonra pH = 7 ve 25 °C'de sırasıyla EC/ZIF-67 ve EC/MIL-88A tarafından %99,8 ve %90,9 oranında CR adsorpsiyonunu göstermiştir [97].

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Metaryal ve Yöntem

Bu çalışmada EC katkılı MMT kompozitleri hazırlanmış ve tetrasiklin adsorpsiyonundaki performansı incelenmiştir. Şekil 7.1’de verilen blok diyagramda MMT adsorbanından başlayarak yapılan denemeler aşamalarıyla belirtilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu 20 mg L^{-1} olan TC adsorbat ile 0.1 g hazırlanan EC@MMT adsorban yüzeyinde adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. TC adsorpsiyonu çalışmasında, temas süresi, pH etkisi, izoterm değerlendirmesi, kinetik çalışma ve termodinamik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.1. EC@MMT kompoziti için TC adsorpsiyonu blok diyagramı

7.1.1. Kullanılan cihaz ve ekipmanlar

Adsorpsiyon denemeleri sırasında kullanılan cihaz ve ekipmanlar aşağıda belirtilmiştir.

Analitik Terazisi

Shimadzu ATX224 serisine ait analitik terazi, maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanılmıştır.

Orbital Karıştırıcı

Witeg SHO-2D serisine ait orbital karıştırıcı, çözeltilerin çalkalanması amacıyla kullanılmıştır.

Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu

Wisd modelli sıcaklık kontrollü su banyosu, adsorpsiyon termodinamiğini araştırmak amacıyla ortam sıcaklığını ayarlamak için kullanılmıştır.

Mekanik Karıştırıcı

Witeg HT-50DX markasına ait mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

pH Metre

Hanna HI2211 serisine ait pH metre, çözeltilerin pH ayarlaması için kullanılmıştır.

Ultrasonik Su Banyosu

Weightlab- WF-UD4 markasına ait ultrasonik su banyosu, hazırlanan çözeltilerin, tam olarak çözünmesi için kullanılmıştır.

Mikropipet

Socorex Acura 825 serisine ait mikropipet, numuların alınmasında kullanılmıştır.

Cam Malzemeler

100 mL'lik erlenmayer, farklı hacimlerde balon joje, pipet, beher ve mezür kullanılmıştır.

Etüv

Binder- ED 56 markasına ait etüv, hazırlanan çözeltilerin, tam olarak kuruması için kullanılmıştır.

Distile Su Cihazı

LISTON- A 1104 markasına ait su cihazı, çözeltilerin hazırlanması için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı

IKA-RCT markalı cihaz çözeltilerin karıştırılması amacıyla kullanılmıştır.

UV-Vis Spektrofotometre

T80+UV/VIS Spectrometer markasına ait cihaz adsorpsiyon değerlerini ölçmek için kullanılmıştır.

7.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Adsorpsiyon deneyleri sırasında kullanılan kimyasallar ve CAS numaraları Çizelge 7.1 'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Denemelerde kullanılan kimyasallar ve CAS numaraları

Kimyasallar	CAS Numaraları
Tetrasiklin ($C_{22}H_{24}N_2O_8$)	60-54-8
Sodyum hidroksit (NaOH)	1310-73-02
Hidroklorik asit (HCl)	7647-01-0
Etil Alkol	64-17-5
Siprofloksasin (CIP)	85721-33-1
Doksisiklin Hiklat (DOX)	564-25-0
Kristal Viyole (CV)	548-62-9
Asit Turuncu-II (OII)	633-96-5
Kongo Kırmızısı (CR)	573-58-0
Metilen Mavi (MB)	61-73-4
Rodamin B (RB)	81-88-9

7.1.3. Kullanılan çözeltiler

Adsorpsiyon deneyleri sırasında kullanılan çözeltiler ve hazırlanış şekilleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Denemelerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanış şekilleri

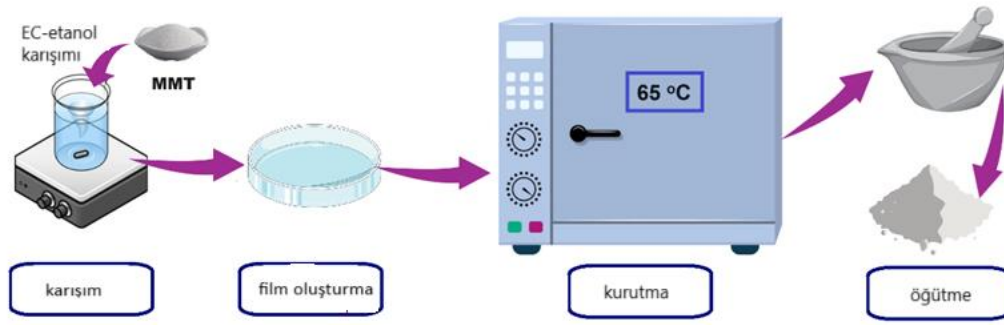
Kimyasallar	Hazırlanışı
2 mg L⁻¹ TC çözeltisi	0,002 g tartılan TC, 1000 ml'lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
5 mg L⁻¹ TC çözeltisi	0,005 g tartılan TC, 1000 ml'lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
10 mg L⁻¹ TC çözeltisi	0,01 g tartılan TC, 1000 ml'lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
15 mg L⁻¹ TC çözeltisi	0,015 g tartılan TC, 1000 ml'lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
20 mg L⁻¹ TC çözeltisi	0.01 g tartılan TC, 500 ml'lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.
100 mg L⁻¹ TC çözeltisi	0.05 g tartılan TC, 500 ml'lik balon jojede saf su ile hacmine tamamlanır.

7.2. Adsorpsiyon Deney Çalışmaları

7.2.1. EC@MMT kompozitlerinin hazırlanması

MMT, EC@MMT (1:1) ve EC@MMT (2:1) kütle oranlarında çalışılmıştır. Başlangıçta 5 g Etil selüloz 100 mL etil alkol içerisinde erlene alınarak orbital karıştırıcıda 1 saat çözülmeye bırakılmıştır. Çözünen karışım, ortam sıcaklığında orbital karıştırıcı da 600 RPM de karıştırılırken üzerine 5 g MMT eklenmiştir. 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası petrilere alınan EC@MMT (1:1) karışımı 65⁰C de 2 gün kurutulmaya bırakılmıştır. Sıcaklık artırılmadan kurutulan karışım havanda dövülerek öğütülmüştür. EC@MMT (2:1) karışımı için 10 g Etil selüloz 100 mL etil alkol içerisinde erlene alınarak orbital karıştırıcıda 1 saat çözülmeye bırakılmıştır. Çözünen karışım, ortam sıcaklığında orbital karıştırıcı da 600 RPM de karıştırılırken üzerine 5 g MMT eklenmiştir. 24 saat karıştırılmaya bırakılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası petrilere alınan EC@MMT (2:1) karışımı 65⁰C de 2 gün kurutulmaya bırakılmıştır. Sıcaklık artırılmadan kurutulan karışım havanda dövülerek öğütülmüştür.

MMT tek başına kullanılmak için de tartılan 5 g tartılarak havanda dövülerek öğütülmüştür.



Şekil 7.2. EC@MMT sentez prosedürünün şeması

7.2.2. Katı miktarının belirlenmesi

Adsorpsiyonda kullanılacak olan kompozit miktarının belirlenmesi için 0,001-0,2 g arası EC@MMT (1:1) kompoziti 100 mL 'lik erlene tartılarak alınmıştır. Üzerine 20 mg L^{-1} 50 mL TC çözeltisi eklenerek 160 rpm de 24 saat orbital karıştırıcı da karıştırılmıştır. Karışım $0,45 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip şırınga ile süzülerek UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 360 nm 'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

7.2.3. İzoterm eğrilerinin belirlenmesi

MMT, EC@MMT (1:1), EC@MMT (2:1) 0,1 g tartılarak 100 mL 'lik erlenlere alınmıştır. Üzerlerine $10\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$ arasında değişen 50 mL 'lik TC çözeltisi eklenmiştir. 160 rpm'de 24 saat orbital karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım $0,45 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip şırınga ile süzülerek UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 360 nm 'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

7.2.4. Adsorpsiyon süresi değerlendirme çalışması

Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştirileceği uygun adsorpsiyon süresinin bulunması ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için erlene tartılan 0.1 g EC@MMT kompoziti üzerine 50 mL 20 mg L^{-1} TC çözeltisi eklenerek orbital karıştırıcıda karıştırılmaya başlanmıştır. Katı-sıvı karışımdan 3-120 dk arasında numuneler alınarak $0,45 \mu\text{m}$ gözenek çapına sahip şırınga ile süzülerek filtre edilmiştir. UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 360 nm 'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

7.2.5. pH etkisi çalışması

Denemelerin gerçekleştirileceği uygun pH değerini bulmak amacıyla, erlene 0,1 g tartılan EC@MMT kompoziti üzerine 50 mL 20 mg L⁻¹ TC çözeltisi eklenmiştir. Çözelti pH 'ı 2-12 arasında değişecek şekilde ayarlanmıştır. pH aralığının belirlenmesi için NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. 90 dk süreyle 160 rpm 'de orbital karıştırıcıda çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda çözeltiler, gözenek boyutu 0,45 µm olan filtre kağıdıyla süzülmüştür. Süzülen numuneler UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 360 nm 'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

7.2.6. Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla, 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda, 4 farklı 100 mL 'lik erlene 50 mL 20 mg L⁻¹ TC çözeltisi ile 0,1 g EC@MMT kompoziti tartılmıştır. 4 farklı çalışma farklı sıcaklıklarda denge süresine gelene kadar 90 dk boyunca 160 rpm 'de sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda çalkalanmıştır. Süre sonlarında numuneler alınmış ve gözenek boyutu 0,45 µm olan filtre kağıdıyla süzülmüştür. Süzülen numuneler UV-Vis spektrofotometre kullanılarak 360 nm 'de absorbans değerleri ölçülmüştür.

7.2.7. Farklı tür kirleticilerin etkisi

Farklı tür kirleticiler de 20 mg L⁻¹ konsantrasyonda 50 mL hacimde 0,1 g EC@MMT kompozitinin üzerine eklenmiştir ve 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Siprofloksasin (CIP) 270 nm 'de, doksisisiklin hiklat (DOX) 356 nm 'de, kristal viyole (CV) 590 nm 'de, asit turuncu-II (OII) 585 nm 'de, kongo kırmızısı (CR) 500 nm 'de, metilen mavi (MB) 665 nm 'de ve rodamin B (RB) 555 nm 'de UV-Vis spektrofotometrede 360 nm 'de absorbans değerleri ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi ve % adsorpsiyon verimi Eşitlik 7.1 ve 7.2'deki gibi hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m} \quad (7.1)$$

$$\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (7.2)$$

q_e = adsorpsiyon kapasitesi mg g⁻¹

C_o = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu mg L⁻¹

C_e = Denge de adsorbat konsantrasyonu mg L⁻¹

v =Adsorbat çözeltisinin hacmi L, m = Adsorbent kütlesi g

8. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

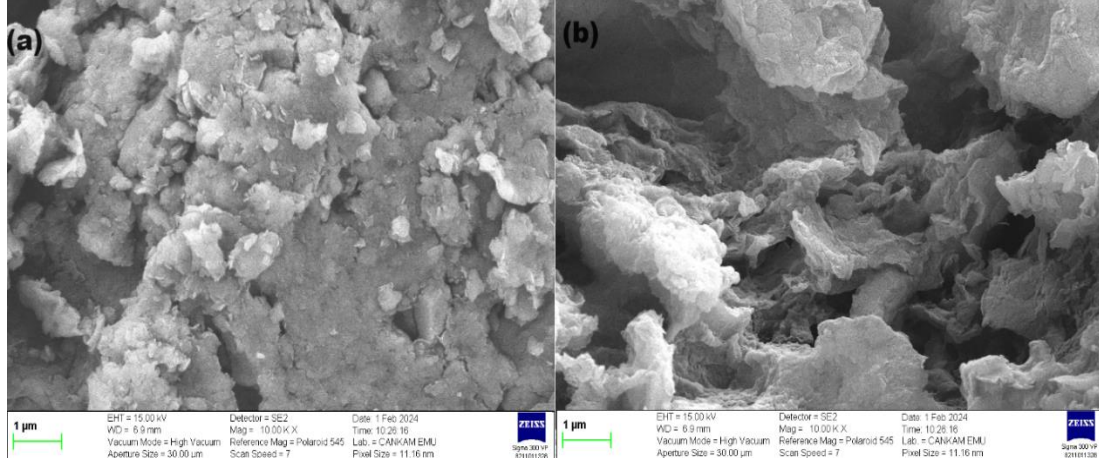
8.1. Karakterizasyon

Taze ve TC yüklü kompozitlerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobundan (SEM, Carl Zeiss 300VP) elde edilmiştir. Örneklerin fonksiyonel grupları 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Fourier Transform-Infrared Spektroskopisi (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100) ile gerçekleştirilmiştir. Kristal yapıları tanımlamak için X-Işını difraktometresi (PANalytical X-Pert3 Powder) kullanılmıştır. Sorbent numunesinin termal kararlılığı termogravimetrik analiz (Seiko TG/DTA 6300) ile değerlendirilmiştir. TGA ekipmanı, numuneleri azot atmosferinde 30-550 $^{\circ}\text{C}$ 'de analiz etmek için çalıştırılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri (Malvern Nano ZS) farklı pH ayarlı süspansiyonlardan elde edilmiştir.

8.1.1. SEM analizi

Şekil 8.1 (a) 'da EC@MMT kompozitinin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Görüntüde, düzensiz ve pürüzlü bir yüzey yapısına sahip partiküller gözlenmektedir. Bu, genellikle montmorillonit gibi kil minerallerinin tabakalı yapılarının bir göstergesi olabilmektedir. MMT, bu tür kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanıldığında, EC matrisi içinde tabakalı veya agregatlar halinde dağılım gösterebilmektedir. MMT kili katmanlı bir yapıya sahipken EC daha düzgün ve homojen bir yapıya sahip gözükmemektedir. Kompozitte MMT katmanlarının EC matrisi ile kaplandığı ve bu katmanların EC ile iyi bir şekilde bütünleştiği görülmektedir [6, 98].

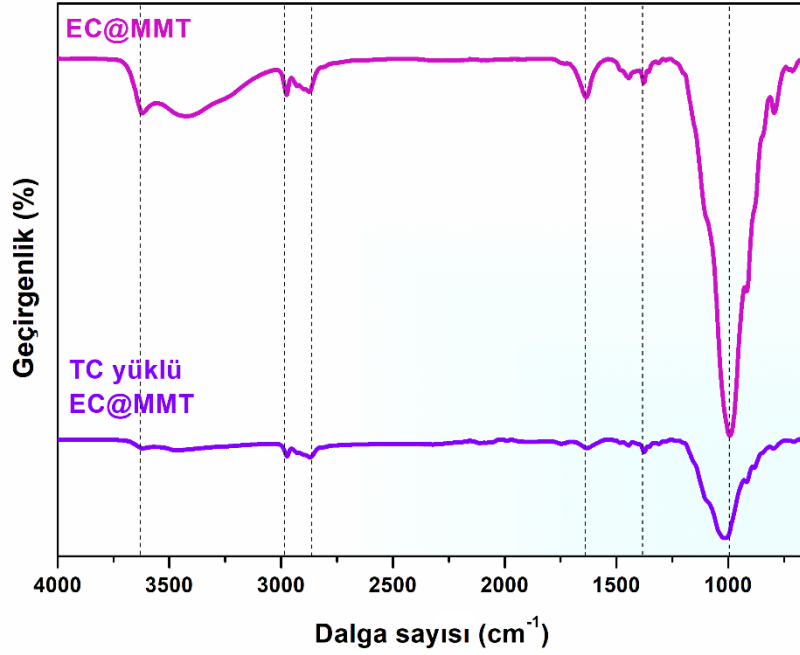
Şekil 8.1 (b) 'de, SEM görüntüsü, EC@MMT kompozitinin TC adsorpsiyonu sonrası yüzey morfolojisinde meydana gelen değişiklikleri incelememize olanak tanımıştır. Adsorpsiyon sürecinde, kompozit yüzeyinde belirgin değişiklikler oluşabilir ve yüzeyin yapısı, tetrasiklin moleküllerinin bağlanma şekli hakkında bilgi vermektedir. TC moleküllerinin kompozit yüzeyinde adsorbe olduğu bölgeler SEM görüntülerinde açık renkli bölgelerde belirginleşmektedir. Adsorpsiyon sonrasında yüzeyde daha düz bir görünüm ve farklı topografik özellikler gözlenmektedir. Bu da antibiyotiğin kompozit tarafından etkin bir şekilde adsorbe edildiğini kanıtlamaktadır [99].



Şekil 8.1. (a) EC@MMT ve (b) TC yüklü EC@MMT'nin SEM görüntüleri

8.1.2. FT-IR analizi

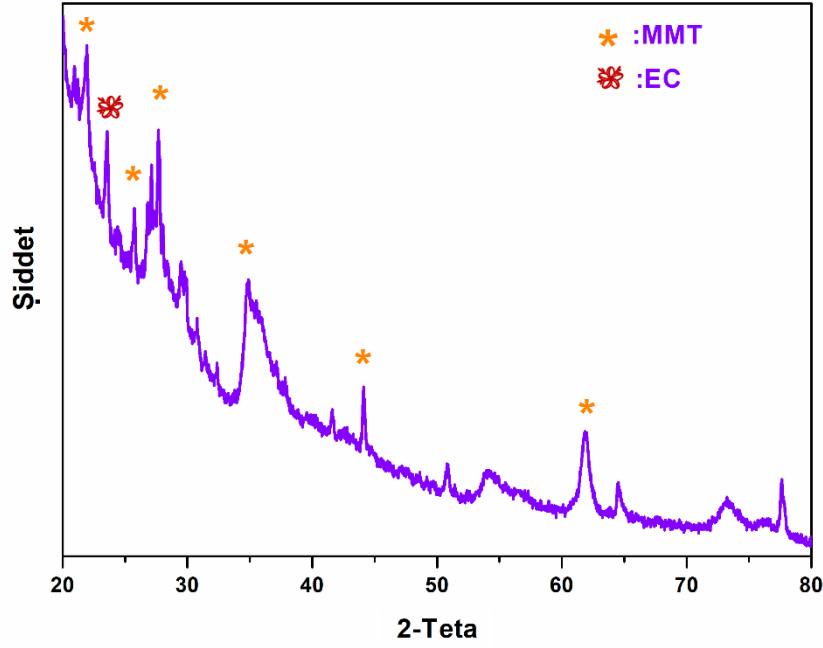
EC@MMT kompoziti ve TC adsorpsiyonu sonrasındaki hali için karakteristik FT-IR pikleri ve fonksiyonel gruplar Şekil 8.2 'de verilmiştir. EC@MMT kompozitindeki $4000-3500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, -OH gruplarına sahip olmasından kaynaklı geniş ve genellikle şiddetli bir absorpsiyon bandı gösterilmektedir [100, 101, 102]. Etil selülozda $1100-1050\text{ cm}^{-1}$ arasında C-O-C bağlarının titreşimi ve 2900 cm^{-1} civarında CH gruplarının asimetrik uzama bandı dahil olmaktadır [102]. 1000 cm^{-1} dalga boyunda bulunan keskin pik, büyük olasılıkla montmorillonitin Si-O-Si ve Si-O-Al titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu, montmorillonitin mineral yapısının FT-IR spektrumunda belirgin bir şekilde temsil edildiğini göstermektedir. Adsorpsiyon sonrasında TC antibiyotiği kompozite adsorbe olduğunda spektrumda TC 'nin karakteristik pikleri de gözlemlenmektedir. Antibiyotiğin varlığıyla yeni pikler ve mevcut piklerde kaymalar oluşmaktadır. $1640-1660\text{ cm}^{-1}$ civarında C=O bağlarında gerilme titreşimi, 3400 cm^{-1} civarında OH grubunun geniş bir emilimi gibi özellikler bulunmaktadır. Kompozitin tetrasiklin adsorpsiyonu sonrasında 1000 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik, genellikle C-O-C veya C-O gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. Bu, EC 'nin yapısındaki eter veya ester gruplarının varlığını ve bu grupların tetrasiklin ile etkileşimini göstermektedir [103, 104, 105, 106].



Şekil 8.2. FT-IR spektrumları

8.1.3. XRD deseni analizi

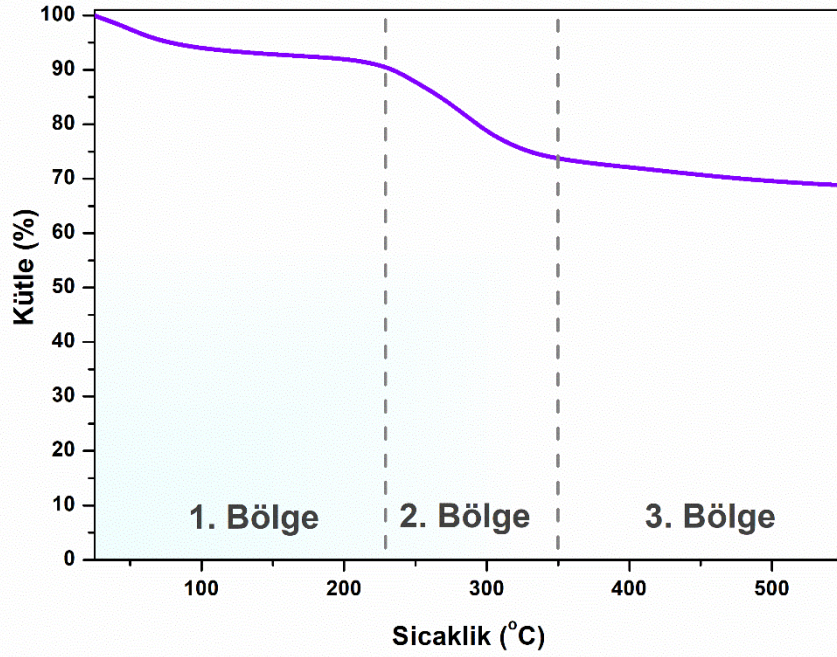
Adsorpsiyon işlemi sırasında MMT ve EC 'nin yapısında değişiklik meydana gelebilmektedir. Adsorpsiyondaki yoğunluk düşüşü kristal yapının bozulduğuna veya yapının amorf hale geldiğini gösterebilmektedir. 2-Theta açılarının artması kompozitin kristal yapısındaki genişlemeye işaret edilebilmektedir. Bu durum tetrasiklinin montmorillonitin katmanları arasına girmesi ile açıklanabilmektedir. Grafikte görülen en yoğun pikler 30-50-60 derece civarlarındadır. Bu pikler, montmorillonit ve etil selüloz kompozitinin tetrasiklin antibiyotiğini adsorbe etmesi sırasında meydana gelen yapısal değişiklikleri temsil etmektedir. Piklerin yoğunluğu kristal yapının düzenli olduğunu göstermektedir [104, 106, 107, 108, 109, 110,].



Şekil 8.3. XRD deseni

8.1.4. Termogravimetrik analizi (TGA)

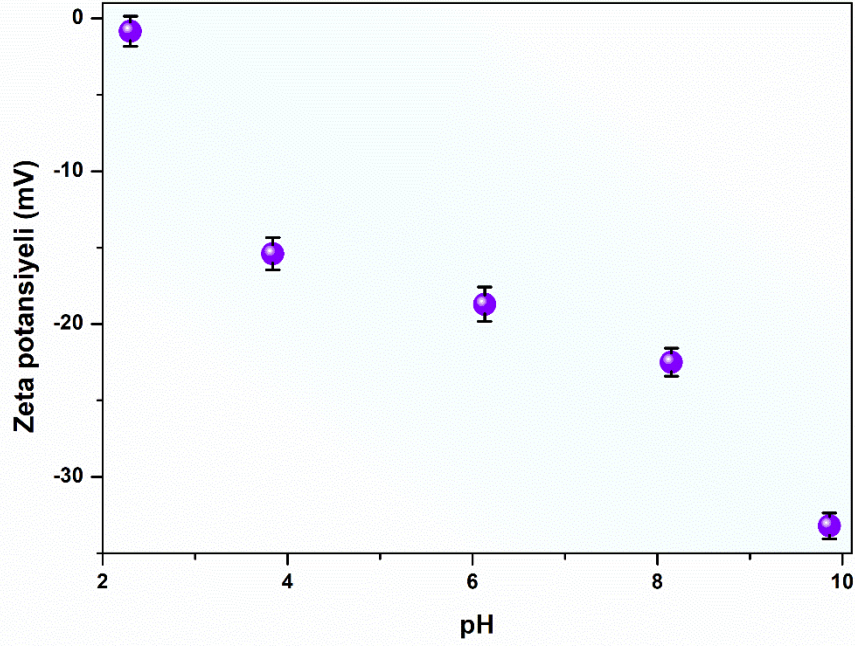
Termogravimetrik analiz (TGA) grafiği, EC@MMT kompozitinin artan sıcaklıkla kütle kaybını göstermektedir. Şekil 8.4 'de, TGA eğrisi üç farklı bölgeye ayrılmaktadır. 1. Bölge 'de, su ve diğer düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşenlerin buharlaşması sonucu yaklaşık %9,8 kütle kaybı gözlenmiştir. 2. Bölüm 'de etil selülozun yapısal bileşenlerinin parçalanmasıyla termal bozunması başlamaktadır. MMT kilinin termal stabilitesi genellikle daha yüksektir, bu nedenle bu sıcaklık aralığında kilin büyük ölçüde bozulması beklenmemektedir. 3. Bölüm 'de, EC 'nin tamamen bozunması ve karbonizasyonu gerçekleşmektedir. MMT kilinin yapısal değişiklikleri de bu sıcaklık aralığında gözlemlenebilmektedir. 550 °C sonunda numunenin yaklaşık %31,2 'si kayıp olmuştur [106, 107, 108, 109].



Şekil 8.4. TGA grafiği

8.1.5. Zeta potansiyel ölçümleri

Şekil 8.5 'de EC@MMT kompozitinin pH değişimine bağlı olarak zeta potansiyelindeki değişim gösterilmektedir. Zeta potansiyeli, bir yüzeyin elektriksel yükünü ifade eder ve adsorpsiyon süreçlerinde önemli rol oynamaktadır. pH 2-4 aralığında zeta potansiyel sıfır yük noktası yakınından negatife doğru keskin bir düşüşle geçiş göstermiştir. pH 4-8 aralığında zeta potansiyeli negatif değerlerde daha stabil bir seyir izlemiştir. Bu, yüzeyin negatif yüklü olduğunu ve pozitif yüklü moleküllerin adsorpsiyonunun bu pH aralığında daha etkili olabileceğini ifade etmektedir. pH 8-10 aralığında zeta potansiyeli -30 mV altına inmiştir ve bu sonuç bu bölgede oluşan komplekslerin oldukça stabil olabileceğine işaret etmektedir. Yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun artması silanol ve karboksil gruplarının tamamen deprotonasyonu ile ilişkilendirilebilir [109, 110, 111].

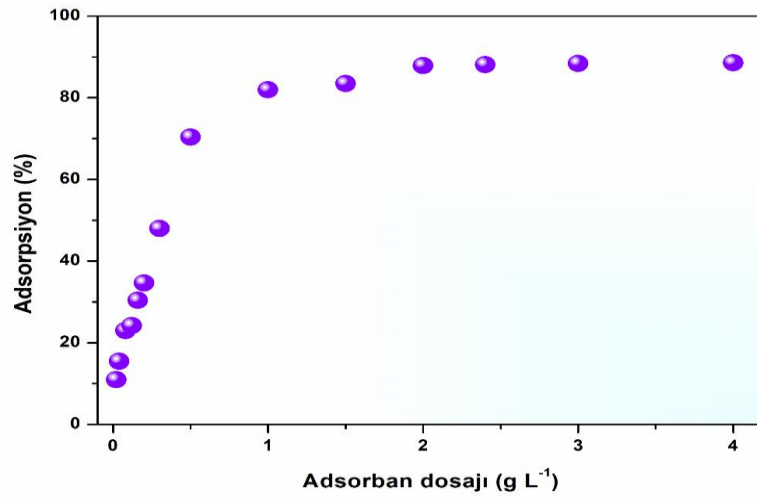


Şekil 8.5. Zeta potansiyeli

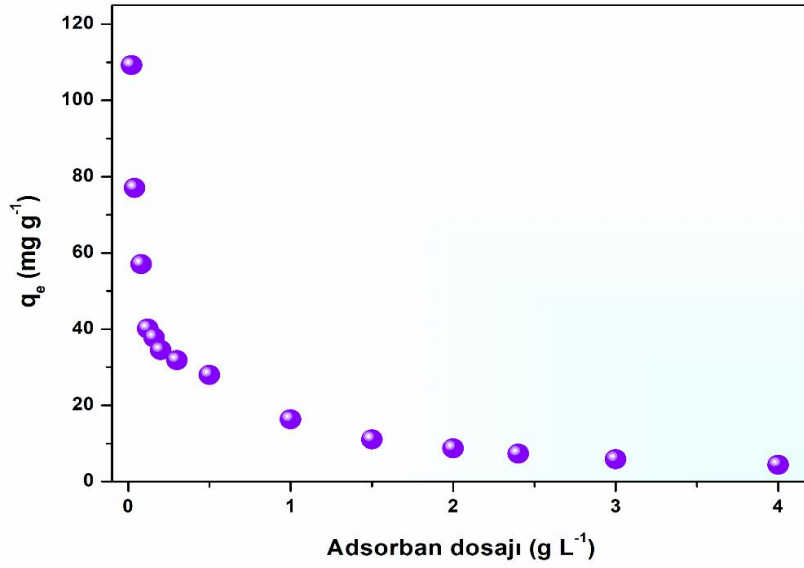
8.2. Adsorpsiyon Deney Sonuçları

8.2.1. Katı miktarı belirlenmesi sonuçları

Adsorpsiyon sisteminde kullanılacak olan EC@MMT (1:1) kompozit katı miktarının belirlenmesi için farklı miktarlarda TC adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Denemeler sonucu elde edilen Şekil 8.6 ve Şekil 8.7 'de adsorpsiyon yüzdesi ve kapasitesi verilmiştir.



Şekil 8.6. Yüzde adsorpsiyon üzerine EC@MMT katı miktarı etkisi



Şekil 8.7. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine EC@MMT katı miktarı etkisi

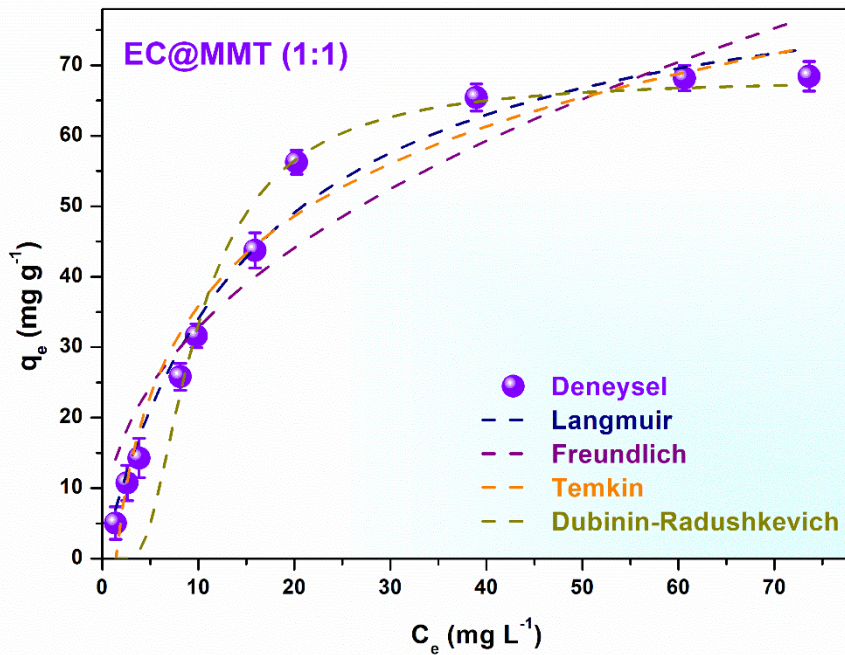
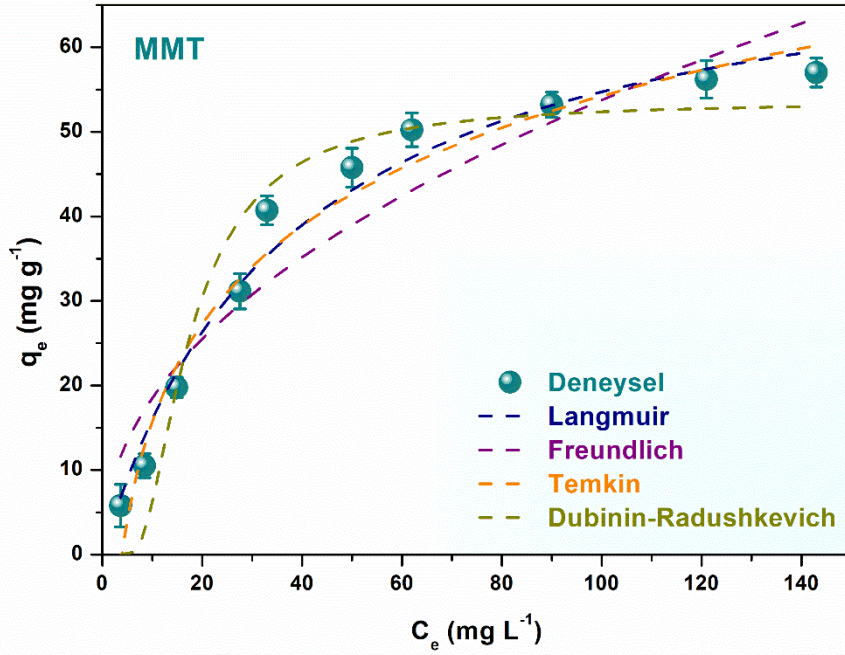
Şekil 8.6 'da EC@MMT kompozit miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi hızlı bir şekilde artmış ve belirli miktardan sonra dengede kalmıştır. Bu durum adsorpsiyon yüzdesinin EC@MMT miktarı belirli bir seviyeye ulaştığında maksimuma çıktığını göstermiştir. Bir doygunluk noktasına ulaşıldığında eklenen EC@MMT miktarı adsorpsiyon yüzdesini önemli derecede etkilememiştir. Sonuçlara göre 0,1 g EC@MMT kompozit miktarı, optimum adsorban miktarı olabileceğini göstermektedir. 0,1 g EC@MMT kompozit miktarı için adsorpsiyon yüzdesi %87,84 olarak elde edilmiştir.

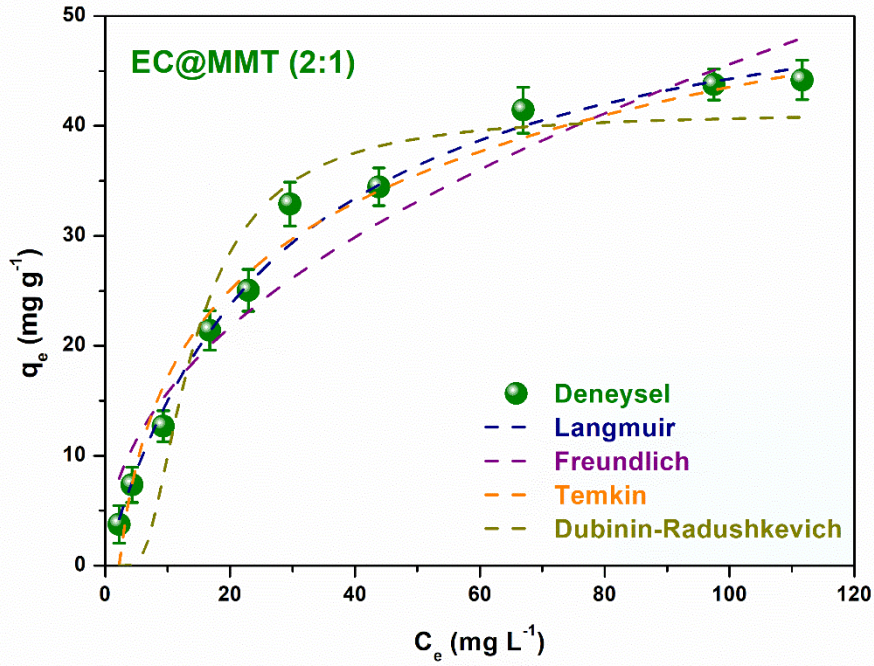
Şekil 8.7 'de EC@MMT kompozit miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde düşüş gözlenmiştir. Düşüşe rağmen Şekil 8.6 'da görüldüğü üzere adsorpsiyon yüzdesi sabit kalmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorban miktarının artması nedeniyle birim başına düşen adsorbe edilen TC miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek adsorban miktarlarında adsorpsiyon yüzey alanı artmakta, ancak çözelti içerisindeki adsorbe edilebilecek TC molekül miktarı sabit olduğu için kapasite azalmaktadır. 0,1 g EC@MMT miktarında adsorpsiyon kapasitesi 87,88 mg g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

8.2.3. Adsorpsiyon izoterm değerlendirme sonuçları

Adsorpsiyon izoterm analizleri, denge çalışmaları sonucunda toplanan datanın çeşitli ampirik denklemlerden yararlanarak karakterize edilmesini desteklemektedir. Bu bağlamda, 7.2.3 'de

belirtildiği üzere sabit miktarda adsorban farklı konsantrasyonlardaki TC çözeltileri ile temasa getirilmiş ve denge anındaki konsantrasyon ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Şekil 8.8 'de denge eğrileri elde edilmiştir. Şekildeki deneysel data dağılımına yakınsamasıyla oluşturulan model eğrilerinin deneysel eğriden bağımsız olmadığı, oldukça tutarlı sonuçlar sergilediği gözlemlenmiştir.





Şekil 8.8. Adsorbanların deneysel ve model izoterm eğrileri

Çizelge 8.1 'de deneysel denge verilerine uygulanan Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich denklemlerinin belirlenmiş izoterm parametreleri sunulmuştur. EC@MMT kompoziti TC adsorpsiyonunda Langmuir modeline iyi uyum göstermiştir. Bu, TC 'nin kompozit yüzeyine tek tabakalı halinde adsorplandığını işaret etmektedir. Langmuir izoterm modeline göre hesaplanan kolerasyon katsayıları MMT, EC@MMT (1:1), EC@MMT (2:1) için sırasıyla $R^2 = 0,98$, $R^2 = 0,97$, $R^2 = 0,99$ 'dur. Langmuir modeline uygunluk, seçilen konsantrasyon, önerilen adsorpsiyon sistemi için adsorpsiyon sistemi dengeye geldiğini göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MMT için $74,96 \text{ mg g}^{-1}$, EC@MMT (1:1) için $87,88 \text{ mg g}^{-1}$, EC@MMT (2:1) için $56,53 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi EC@MMT (1:1) kompoziti ile elde edilmiştir. TC moleküllerinin kompozit yüzeyinde yeterli etkin adsorpsiyon bölgesi bulabildiği sonucuna varılabilir. Kil türevi adsorbanlarla TC giderim çalışmalarında Langmuir modeli çokça uyum göstermektedir. Yapılan çalışmalarda sodyum montmorillonitin TC adsorpsiyon kapasitesi, koşullara bağlı olarak $80\text{-}100 \text{ mg g}^{-1}$ arasında rapor edilmiştir. MMT ve humik asit kompleksleri kullanılarak hazırlanan adsorbanların, adsorpsiyon kapasitelerinin $80\text{-}150 \text{ mg g}^{-1}$ arasında elde edildiği belirtilmektedir [112, 113, 114]. Freundlich izoterm modeli, EC@MMT (1:1) kompoziti için TC adsorpsiyonunu kısmen açıklıyor, ancak bu model verilerle mükemmel bir uyum göstermemektedir. K_F ve $1/n$ değerleri, adsorpsiyonun güçlü olduğunu ve adsorbanın yüzey

heterojenliğin adsorpsiyona olumlu etkisi olduğunu gösterebilir, R^2 ve χ^2 değerleri modelin tam uyum sağlamadığını göstermiştir.

Çizelge 8.1. Adsorbanların TC adsorpsiyon izoterm parametreleri

Modeller	Parametreler	MMT	EC@MMT (1:1)	EC@MMT (2:1)
Langmuir izoterm modeli	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	74,96	87,88	56,53
	K_L (L mg ⁻¹)	$2,7 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$
	R^2	0,98	0,97	0,99
	χ^2	317	3,91	0,71
Freundlich izoterm modeli	K_F (L mg ⁻¹)	6,36	12,29	5,45
	1/n	0,46	0,43	0,46
	R^2	0,90	0,88	0,94
	χ^2	12,14	15,01	4,89
Temkin izoterm modeli	K_T (L mol ⁻¹)	0,25	0,70	0,45
	B (J mol ⁻¹)	0,97	18,38	11,45
	R^2	0,96	0,95	0,97
	χ^2	4,34	6,63	2,18
Dubinin-Radushkevich izoterm Modeli	q_m (mg g ⁻¹)	53,61	68,21	41,29
	K_{DR} (kJ mol ⁻¹)	237,77	79,23	155,72
	R^2	0,93	0,95	0,90
	χ^2	8,11	7,11	7,99

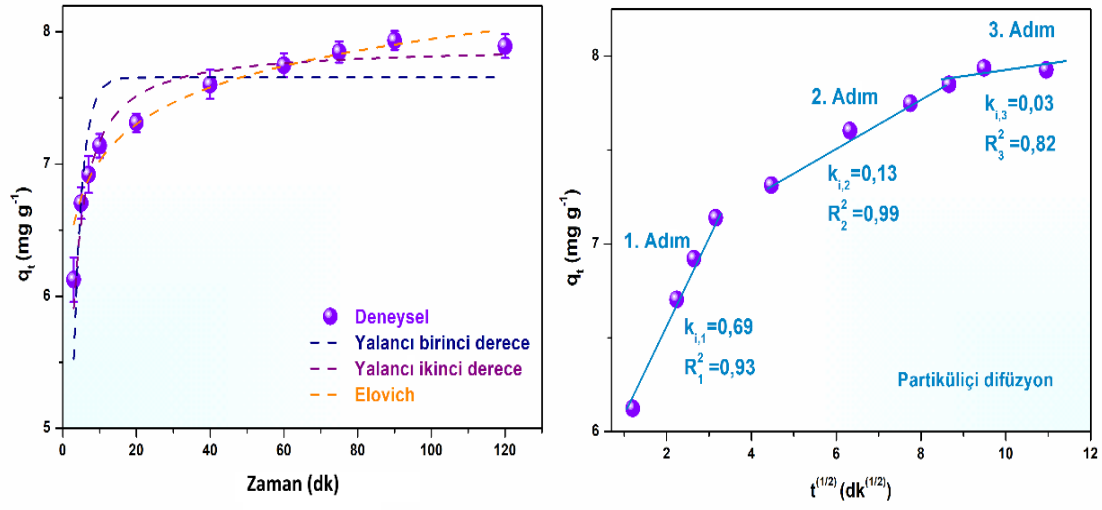
8.2.4. Adsorpsiyon kinetik değerlendirme sonuçları

Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında süspansiyonlar 3-120 dk arasında çalkalanmıştır. Çözeltideki karışım yaklaşık 90. dk 'da etkin bir şekilde adsorbe edildiğini ve dengeye ulaştığını göstermiştir. Şekil 8.9 'da 120. dk 'ya gelindiğinde dengede kalmıştır. Deneysel verilere

zamana bağılı yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden, Elovich ve parçacık içi difüzyon model denklemleri uygulanmıştır.

Çizelge 8.2 'de kinetik model parametreleri ve R^2 ve χ^2 uyum katsayıları listelenmiştir. Yalancı birinci dereceden modeline göre, başlangıçta daha hızlı bir adsorpsiyon olduğunu, ancak zamanla yavaşladığını ve dengeye ulaştığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, bu modelin TC adsorpsiyonunu doğru bir şekilde açıklayamadığını göstermiştir. R^2 değerinin düşük olması ve χ^2 değerinin yüksek olması, bu modelin deneysel verilerle uyumlu olmadığını işaret etmiştir. Yalancı ikinci dereceden model, adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal reaksiyon hızına dayandığını ve iki adsorban molekülü arasında kimyasal bağ oluşumunu öne sürmektedir. TC adsorpsiyonunu doğru bir şekilde açıklayan bir model olmuştur. R^2 değeri oldukça yüksek ve χ^2 değeri düşük olduğu için, bu model deneysel verilere oldukça iyi uyum sağlamıştır. Bu da adsorpsiyon sürecinin büyük ölçüde kimyasal reaksiyonlara (örneğin, kovalent veya iyonik bağlar) dayandığını göstermektedir. Denge anındaki modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi deneysel verilere oldukça yakın bulunmuştur. Bu durum, modelin doğruluğunu desteklemektedir. Elovich modeli, TC 'nin EC@MMT kompoziti üzerinde kimyasal etkileşimlere dayalı olarak adsorbe edildiğini göstermiştir. α değerinin yüksek olması, başlangıçta çok hızlı bir adsorpsiyon gerçekleştiğini, ancak β değeri ile bu hızın zamanla azaldığını göstermiştir. R^2 ve χ^2 değerlerinin olumlu olması, modelin deneysel verilerle uyumlu olduğunu işaret etmiştir. Parçacık içi difüzyon modeli 1. adımda yüksek R^2 değeri (0,93), adsorpsiyonun ilk aşamada hızlı ve etkin gerçekleştiğini göstermiştir. 2. adımda adsorpsiyon yavaşlamış, difüzyon daha derin tabakalara geçmiştir. Bu aşama daha düşük bir hızda devam eder, fakat R^2 değeri (0,99) oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir, yani adsorpsiyon halen önemli ölçüde devam etmiştir. 3. adımda intrapartikül difüzyonun tamamen gerçekleştiği aşamadır. Bu noktada difüzyon oldukça yavaşlamış, R^2 değeri düşmüş (0,82), yani dengeye yaklaşmıştır.

Adsorpsiyonun birkaç farklı mekanizmayla ilerlediğini göstermektedir. Başlangıçta hızlı yüzey adsorpsiyonu görülmekte, ardından daha yavaş difüzyon süreçleri devreye girmektedir. Bu tür çok aşamalı difüzyon, adsorbanın gözenekli yapısına ve difüzyon direncine işaret etmektedir [115, 116].



Şekil 8.9. TC adsorpsiyonunun kinetik model belirleme eğrileri

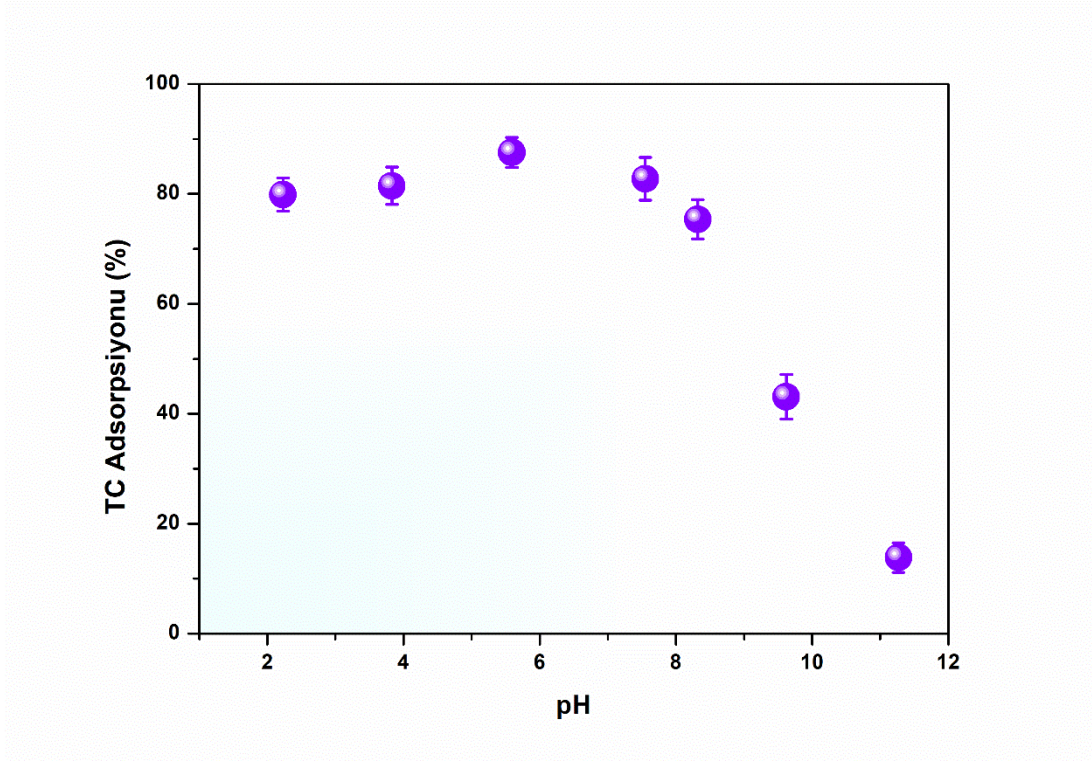
Çizelge 8.2. EC@MMT (1:1) kompoziti üzerinde TC adsorpsiyonunun kinetik model parametreleri

Kinetik modeller	Parametreler	Değerler
Yalancı birinci dereceden	k_1 (L min ⁻¹)	0,43
	q_e (mg g ⁻¹)	7,65
	R^2	0,49
	χ^2	11,23
Yalancı ikinci dereceden	k_2 (g (mg min) ⁻¹)	0,12
	q_e (mg g ⁻¹)	7,89
	R^2	0,91
	χ^2	1,97
Elovich modeli	α (g (mg min) ⁻¹)	1,70x10 ⁶
	β (mg g ⁻¹)	2,50
	R^2	0,94
	χ^2	1,11
Parçacık içi difüzyon	$k_{i,1}$ (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,69
	R_1^2	0,93
	$k_{i,2}$ (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,13
	R_2^2	0,99
	$k_{i,3}$ (g mg ⁻¹ min ^{-1/2})	0,03
	R_3^2	0,82

8.2.5. Adsorpsiyon pH etkisi

pH, adsorban-adsorbat etkileşimlerini ve kütle transfer mekanizmalarını doğrudan etkileyen bir faktördür. Şekil 8.10 'da TC çözelti pH 'ının değişimine bağlı adsorpsiyon yüzdesi değişimi sunulmuştur. pH 2-4 aralığında (yaklaşık %80 civarında), adsorpsiyon verimi oldukça

yüksektir. MMT gibi yüzeyi negatif yüklü adsorbanlar, pozitif yüklü türlerle daha iyi etkileşimde bulunmakta ve adsorpsiyon oranı da artmaktadır [114, 117]. pH 5-7 aralığında yaklaşık %87 civarında adsorpsiyon verimi ile en yüksek seviyelere ulaşmıştır. Adsorban yüzeyi ve TC molekülleri arasındaki elektrostatik çekim bu aralıkta maksimum seviyeye gelmektedir. [118, 119]. pH 8 'den sonra adsorpsiyon veriminde ciddi bir düşüş görülmektedir. Yüksek pH 'da kompozit yüzeyi de negatif yüklüdür, bu da elektrostatik itme kuvvetlerinin artmasına ve adsorpsiyon verimliliğinin azalmasına yol açmaktadır [109]. pH 10 'un üzerinde yaklaşık %14 'lerde elde edilen adsorpsiyon verimi en düşük seviyelere inmiştir. Bu, tamamen deprotonlanmış TC moleküllerinin negatif yüklü kompozit yüzeyiyle elektrostatik itme yaşaması ve adsorpsiyonun bu nedenle çok sınırlı kalması ile ilişkilendirilmektedir [109, 114]. Bu EC@MMT kompozit malzeme ile TC 'nin adsorpsiyonunda optimum pH aralığı 4-7 olup, yüksek pH 'larda adsorpsiyon verimi önemli ölçüde azalmaktadır. TC pH 'a bağlı olarak farklı iyonlaşma türleri oluşturan amfoterik bir moleküldür. Yapısında bulunan birden fazla fonksiyonel grup (fenolik hidroksil, amin ve triketon grupları) sayesinde, çözeltinin pH değerine bağlı olarak protonlanabilmekte ve deprotonlanabilmektedir. Asidik ortamda pH < 3 olduğunda TC 'nin pozitif yüklü olması, negatif yüklü yüzeylere bağlanmasını sağlamaktadır. Nötr ortamda pH $\approx$ 4-8 olduğunda hem negatif hem pozitif yüklü yüzeylerle etkileşime geçebilmektedir. Bazik ortamda pH > 8 olduğunda negatif yükteki TC türleri, pozitif yüklü yüzeylere bağlanarak adsorpsiyon gösterebilmektedir. Adsorpsiyon sistemlerinde pH ayarının, TC 'nin yüzeye bağlanma verimliliğini büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir [120, 121, 122].



Şekil 8.10. Çözelti pH 'ının TC % adsorpsiyonuna etkisi

8.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği

TC adsorpsiyon prosesinin kendiliğindenliğini ve proses enerjisinin hesaplanmasını netleştirmek için adsorpsiyonun termodinamik yapısı incelenmiştir. TC adsorpsiyonu 293 K, 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıklarında ayrı ayrı çalışılmıştır. Standart Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), standart entalpi (ΔH°), standart entropi (ΔS°) değerleri Çizelge 8.3 'de paylaşılmıştır. Gibbs enerjisi tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuştur. Sıcaklık artışına bağlı olarak ΔG° değeri azalmıştır. ΔG° değerleri negatif olduğunda adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Burada ΔG° 'nun negatifliği arttıkça (daha negatif), sürecin daha fazla tercih edildiği ve sıcaklık arttıkça daha fazla kendiliğinden olduğu anlaşılmıştır. Farklı sıcaklıklardaki K_d değerleri, adsorpsiyonun sıcaklıkla birlikte arttığını göstermiştir. Pozitif ΔH° , adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir, yani adsorpsiyon sırasında sistemin enerji absorbe ettiğini ifade etmektedir. Özellikle 323 K 'deki K_d değeri (60,61), daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Pozitif ΔS° , adsorpsiyon sürecinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Pozitif entropi değişimi, adsorpsiyonun daha düzensiz bir duruma neden olduğunu, yani adsorplanan türlerin daha fazla hareket özgürlüğü kazandığını işaret etmektedir [123].

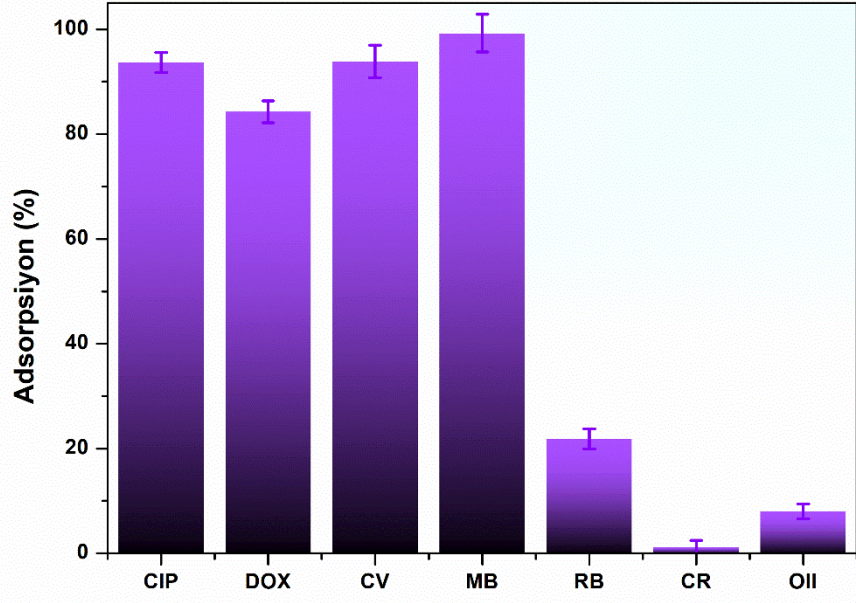
Çizelge 8.3. TC adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

T (K)	K _a	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	7,84		-5,02	
303	13,82		-6,62	
313	17,22	28,72	-7,41	115,63
323	60,61		-11,02	

8.2.7. Diğer kirletici türleri üzerindeki temizleme performans sonuçları

Şekil 8.11 'de EC@MMT kompozitinin farklı tür kirleticilerin giderimindeki performansını göstermektedir. 7.2.7 'de belirtildiği gibi CIP ve DOX antibiyotikleri, CV, MB, RB, CR ve OII organik boyları üzerine %Adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

EC@MMT kompoziti CIP üzerinde yaklaşık %95 ve DOX üzerinde yaklaşık %85 oranında adsorpsiyon sağlayabilmiştir. TC 'den farklı antibiyotiklerin gideriminde de oldukça mükemmel bir adsorpsiyon potansiyeli olduğu tespit edilmiştir [124]. Organik boylara gelindiğinde, CV, MB ve RB için sırasıyla yaklaşık %95, %100 ve %20 adsorpsiyon sağlayabilmiştir. Bu verilere bakılarak katyonik boya gideriminde üstün/kabul edilebilir performanslara sahip olduğu ifade edilebilmektedir. Bunun sebebi olarak, zeta potansiyel sonuçlarının da desteklediği üzere, negatif yüklü adsorban yüzeyine pozitif yüklü adsorbat moleküllerinin afinitesi gösterilebilir [125, 126]. CR ve OII anyonik boylarıyla çalışıldığında ise adsorpsiyon oranı yaklaşık %2 ve %8 olarak hesaplanmıştır. Negatif yüklü yüzey elektrostatik olarak CR ve OII boya moleküllerini itmiş ve zayıf performanslar göstermiştir.



Şekil 8.11. EC @ MMT (1:1) diğer organik kirleticiler üzerinde adsorpsiyon performansları



9. SONUÇLAR

MMT kili için adsorpsiyon sistemi, yüksek yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi ve şişme özelliği gibi avantajlarıyla çeşitli kirleticilerin arıtılması açısından oldukça etkilidir. Bu kil mineralinin adsorpsiyon sistemi, organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla çeşitli su ve atık su arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. MMT, bol miktarda bulunabilen, çevre dostu ve düşük maliyetli bir adsorban olduğundan, su arıtımında sürdürülebilir bir çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. MMT kili, TC 'nin sudan gideriminde oldukça etkili bir adsorbandır. Yüksek yüzey alanı, katyon değişim kapasitesi, pH duyarlılığı ve çeşitli kimyasal bağlanma mekanizmaları sayesinde MMT, TC gibi organik kirleticilerin su kaynaklarından etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bu özellikleriyle, MMT kili, çevresel kirleticilerin giderilmesinde ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. EC, biyolojik olarak uyumlu ve çevre dostu bir polimerdir. MMT ve EC kompozitleri, mekanik dayanıklılık, termal stabilite, bariyer özellikleri, biyolojik uyumluluk, kontrollü salınım ve kimyasal direnç gibi avantajlar sunarak çok yönlü kullanım alanları ortaya koymaktadır.

Literatürde EC@MMT kompozitlerinin TC gideriminde etkinliğine dair bir çalışma bulunmamaktadır. Bu doğrultuda yapılan çalışma özgün olmaktadır.

Bu çalışma montmorillonit kiline farklı kütle oranlarında etil selüloz katkılanarak tetrasiklin adsorpsiyon kapasitesindeki etkinliği incelemek amacıyla yapılmıştır.

MMT kili etil selüloz kompoziti ile yapılan çalışmada sulu ortamdan TC adsorpsiyonun mekanizması incelenmiştir. XRD, FTIR, SEM, TGA analizleri ile karakterize edildi ve sonuçlarda TC antibiyotiğinin kompozite iyi bir şekilde kümелendiği tespit edilmiştir. Hazırlanan adsorpsiyon numunelerinden en iyi sonuç Langmuir izotermi ile elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri MMT için 74,96 mg g⁻¹, EC@MMT (1:1) için 87,88 mg g⁻¹, EC@MMT (2:1) için 56,53 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi EC@MMT (1:1) kompoziti ile elde edilmiştir. Yalancı ikinci derecede modelinde, R² değeri oldukça yüksek (0,91) ve χ^2 (1,97) değeri düşük olduğu için, bu model deneysel verilere oldukça iyi uyum sağlamıştır. Yalancı ikinci derecede modeli TC adsorpsiyonunu doğru bir şekilde açıklayan bir modeldir. TC adsorpsiyonunda pH 8 'den sonra adsorpsiyon veriminde ciddi bir düşüş görülmüştür. Adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiği (pozitif ΔH^0 ve negatif ΔG^0) göz önüne alındığında, özellikle daha yüksek sıcaklıklarda tetrasiklin adsorpsiyonunun arttığı söylenebilir.



Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi

Bu alışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenmiştir.
Proje numarası: 2023/YL/0022.





KAYNAKLAR

- [1] Y. Amangelsin, Y. Semenova, M. Dadar, M. Aljofan and G. Björklund, The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies, *Antibiotics* 12(3) (2023), 440.
- [2] D. Azanu, B. Styrishave, G. Darko, J. Juhl Weisser, R.Clement Abaidoo, Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. *Science of The Total Environment* 622–623 (2018), 293-305.
- [3] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011), 2304-2347.
- [4] G. G. Hacıosmanoğlu, C. Mejías, J. Martín, J. Luis Santos, I. Apariciob, E. Alonsob, Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: a comprehensive review, *Journal of Environmental Management* 317 (2022), 115397.
- [5] D. Ewis, M. Ba-Abbad, A. Benamor, M. El-Naas, Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: a comprehensive review, *Applied Clay Science* 229 (2022), 106686.
- [6] O. Alekseeva, A. Noskov and A. Agafonov, Structure, physicochemical properties, and adsorption performance of the ethyl cellulose/bentonite composite films, *Cellulose* 29 (2022), 3947–3961.
- [7] Prof. Dr. Y. Sarıkaya Fizikokimya Kitabı (2011), 633- 653.
- [8] E. Demir, H. Yalçın, Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 7 (2) (2014), 70-79.
- [9] Y. Shi, Q. Chang, T. Zhang, G. Song, Y. Sun, G. Ding, A Review on selective dye adsorption by different mechanisms, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (2022), 108639.
- [10] G. Vidali, G. Ihm, H.-Young Kim, M.W. Cole, Potentials of physical adsorption surface science reports 12 (1991), 135-181.
- [11] B. Gülen, “Montmorillonit kilinin ilaç iletim sistemine etkisinin araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova, 2020.
- [12] Dr. N.M. Aljamali, Dr. R. A. B. Aldujaili, I. O. Alfatlawi, physical and chemical adsorption and its applications, *International Journal of Thermodynamics and Chemical Kinetics* 7 (2021).
- [13] D. S. Ballantine, S. J. Martin, A.J. Ricco, G. C. Frye, H. Wohltjen, R. M. White, E. T. Zellers, *Acoustic Wave Sensors Theory: Design, and Physico-Chemical Applications, Applications of Modern Acoustics*. 1997, 150-221.
- [14] M. Ghaedi, *Interface Science and Technology, Adsorption: Fundamental Processes and Applications* Yasouj University, Yasouj, Iran 33 (2021), 2-713.

- [15] P. N. Ikenyiri, C. P. Ukpaka, overview on the effect of particle size on the performance of wood based adsorbent, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology* 7 (2016).
- [16] K. Sipahi, Tetraetilen penta amin (tepa) poliüre-poliamin polimeri ile pd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2019.
- [17] Z. Ç. Okumuş, T.H. Doğan, Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 15 (2019), 561-570.
- [18] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974), 755-765.
- [19] E. Çalışkan, Bazı ilaç etken maddelerinin sulu ortamda ve yüzey aktif maddeler varlığında adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [20] C. Hinz, Geoderma, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99 (2001), 225-243.
- [21] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Jubilee of the Chemical Society, *Studies in Adsorption: Part XI* 14 (1960), 3973-3993.
- [22] H. D. Goodfellow, Y. Wang, *Industrial Ventilation Design Guidebook*, Engineering Design and Applications 2 (2021), 109-183.
- [23] C. K. Chang, H. Tun, C.C. Chen, An activity-based formulation for langmuir adsorption isotherm, *Adsorption* 26 (2019), 375-386.
- [24] M. A. El-Guti, D. A. Da'ana, Guidelines for the use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A review, *Journal of Hazardous Materials* 393 (2020), 122383.
- [25] Ş. S. Bayazıt, Çevresel kirlenici metallerin adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [26] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere* 258 (2020), 127279.
- [27] M. M. Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, M. Sillanpaa, Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020), *Science of the total Environment* 812 (2022), 151334.
- [28] W. Yu, K. Spehrnoori, T.W. Patzek, Evolution of gas adsorption in marcellus shale, *Society of Petroleum Engineers* 4 (2014), 3008-3023.
- [29] K. H. Chu, Revisiting the temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60 (2021).

- [30] M. Musah, Y. Azeh, J. T. Mathew, M. T. Umar, Z. Abdulhamid, A. I. Muhammad, Adsorption kinetics and isotherm models: a review 1 (2021), 20-26.
- [31] H. C. Chu, K. M. Chen, Reuse of activated sludge biomass: 11. the rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry* 37 (2002) 1129–1134.
- [32] O. Keskinan, M. Z. L. Göksu, A. Yücer, M. Başibüyük, C.F. Forster, Heavy metal adsorption characteristic of a submerged aquatic plant (*myriophyllum spicatum*), *Process Biochem* 39 (2003), 179-183.
- [33] R. L. Tseng, F. C. Wub, R.S. Juang, Characteristics and applications of the lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010), 661-669.
- [34] M. C. Dala, N. Onursal, Two new linearized equations derived from the pseudo-second-order kinetic model, *Desalination and Water Treatment* 308 (2023), 183-189
- [35] A. N. Ebelegi, N. Ayawei, D. Wankasi, Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics, *Open Journal of Physical Chemistry* 10 (2020), 166-182.
- [36] Z. Ç. Okumuş, T. H. Doğan, Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* 15 (2019), 561-570.
- [37] Z. Wu, H. Joo, K. Lee, Kinetics and thermodynamics of the organic dye adsorption on the mesoporous hybrid xerogel, *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 227–236.
- [38] R. A. Schoonheyd, C. T. Johnston, The surface properties of clay minerals, *EMU Notes in Mineralogy* 11 (2011), 337-373.
- [39] M. Belghazdis, E. K. Hachem, Clay and clay minerals: a detailed review, *International Journal of Recent Technology and Applied Science* 4 (2022), 54-75.
- [40] N. Kumari, C. Mohan, Clay and clay minerals, basics of clay minerals and their characteristic properties (2021), 1-30.
- [41] O. Ombaka, Characterization and classification of clay minerals for potential applications in rugi ward, Kenya, *African Journal of Environmental Science and Technology* 10-11 (2016), 415-431.
- [42] D. Penner, G. Lagaly, Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions, *Clays and Clay Minerals* 48 (2000), 246-255.
- [43] G. D. Yuana, B. K. G. Thenga, G. J. Churchmanb, W. P. Gates, Clays and clay minerals for pollution control, *Handbook of Clay Science* 5B (2013), 587-644.
- [44] J. T. Klopogge, E. Mahmutagic, R. L. Frost, Mid-infrared and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006), 640–646.

- [45] F. Uddin, Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 39A (2008), 2804-2814.
- [46] A. Chatterjee, T. Iwasaki, H. Hayashi, T. Ebina, K. Torii, Electronic and structural properties of montmorillonite—a quantum chemical study, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*: 136 (1998), 195-202.
- [47] N. Subramanian, M. L. Whittaker, C. Ophus, L. N. Lammers, Structural implications of interfacial hydrogen bonding in hydrated wyoming-montmorillonite clay, *The Journal of Physical Chemistry* 124 (2020), 8697-8705.
- [48] J. Shia, Z. Loua, M. Yanga, Y. Zhangb, H. Liub, Y. Mengb, An interlayer expansion model for counterion-intercalated montmorillonite from first-principles calculations, *Computational Materials Science* 96 (2015), 134-139.
- [49] C. E. Weaver, L. D. Pollard, *The Chemistry of Clay Minerals*, first ed., Amsterdam, 1973.
- [50] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qing, Prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration, *Applied Clay Science: Organoclays* 48 (2010), 67–72.
- [51] J. H. Clark, C. N. Rhodes, Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents, *Journal of the American Chemical Society* 122, (2000).
- [52] L. P. Meier, R. Nüesch, The lower cation exchange capacity limit of montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 217 (1999), 77-85.
- [53] A. J. Schwanke, S. B. C. Pergher, Porous heterostructured clays – recent advances and challenges, *Ceramica* 59 (2013), 576-587.
- [54] B. Karpiński, M. Szkodo, Clay minerals – mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry, *Advances in Materials Science* 15 (2015), 38-55.
- [55] I. Aksu, E. Bazilevskaya, Z. T. Karpyn, Swelling of clay minerals in unconsolidated porous media and its impact on permeability, *GeoResJ* 7 (2015), 1-13.
- [56] N. Yıldız, Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu. Bilimsel Araştırmalar Projeleri, 2002, Ankara, Türkiye.
- [57] C. O. Ijagbemi, M. H. Baek, D. S. Kim, Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009), 538-546.
- [58] N. Çankaya, Ö. Sökmen, Biyopolimerler ve montmorillonit kil nanokompozitleri, *Journal of Polytechnic* 20 (2017), 663-673.
- [59] B. Velde, *Origin and mineralogy of clays*, Clays and the Enviroment, London, 1995.
- [60] L. A. Utracki, M. R. Kamal, Clay-containing polymeric nanocomposites, *Arabian Journal Science & Engineering* 27 (2002), 43-67.

- [61] C. A. P. Almeida, N. A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, C. A. D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009), 46-53.
- [62] A. M. L. Kraepiel, K. Keller, F. M. M. Morel, A Model for metal adsorption on montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999), 43-54.
- [63] Ş. Saygı, D. Battal, N. Ö. Şahin, Marmara Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi, *Pharmaceutical Journal* 16 (2012), 82-90.
- [64] H. A. Akkan, M. Karaca, Veteriner iç hastalıklarında antibiyotiklerin kullanımı, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Dergisi* 14 (2003), 72-77.
- [65] R. I. Aminov, A brief history of the antibiotic era: Lessons learned and challenges for the future, *Frontiers Microbiology* 1 (2010), 1-7.
- [66] M. Topal, G. U. Şenel, E. I. Arslan Topal, E. Öbek, Antibiyotikler ve kullanım alanları, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 31 (2015), 121-127.
- [67] F. Khan, Antibiotics classification and visual target sites for bacterial inhibition, *Advances in Pharmacology and Clinical Trials* 3 (2018).
- [68] S. Saikia, P. Chetia, Antibiotics: from mechanism of action to resistance and beyond, *Indian Journal of Microbiology* 64 (2024), 821-845.
- [69] S. P. Singh, A. Qureshi, W. Hassan, Mechanisms of action by antimicrobial agents: a review, *McGill Journal of Medicine* 9 (2021).
- [70] M. L. Nelson, S. B. Levy, The history of the tetracyclines, *Annals of the New York Academy of Sciences* 1241 (2011), 17-32.
- [71] R. Ramachandran, B. Schaefer, Tetracycline antibiotics, *ChemTexts* 7 (2021).
- [72] M. O. Griffina, G. Ceballos, F. J. Villarreal, Tetracycline compounds with non-antimicrobial organ protective properties: Possible mechanisms of action, *Pharmacological Research* 63 (2011), 102-107.
- [73] A. Rusu, E. L. But, The development of third-generation tetracycline antibiotics and new perspectives, *Pharmaceutics* 13 (2021).
- [74] I. Chopra, M. Roberts, Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 65 (2001), 232-260.
- [75] A. J. Trevol, B. G Katzung, Basic and clinical pharmacology: 13th ed.
- [76] D. Lavanya, P. K. Kulkarni, M. Dixit, P. K. Raavi, L. N. V. Krishna, of cellulose and their applications – a review, *International Journal of Drug Formulation and Research: Sources* 2 (2011), 19-38.

- [77] P. Ahmadi, A. J.-Esfahlan, A. Ahmadi, M. Tabibiazar, M. Mohammadifar, Development of ethyl cellulose-based formulations: a perspective on the novel technical methods, *Food Reviews International* (2020), 685-732.
- [78] R. Saravanan, K. Bihaskar, G. S. Rao, M. D. Dhanaraju, Ibuprofen-loaded ethylcellulose/polystyrene microspheres: an approach to get prolonged drug release with reduced burst effect and low ethylcellulose content, *Journal of Microencapsulation* 20 (2002), 289-302.
- [79] R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, Sorption and diffusion in ethyl cellulose. part 3, comparison between ethyl cellulose and rubber, *Journal of Polymer Science* 27 (1958), 177-197.
- [80] T. Mahnaji, S. U. Ahmed, F. M. Plakogiannis, Characterization of ethyl cellulose polymer, *Pharmaceutical Development and Technology* 18 (2013), 982-989.
- [81] F. Aghaei, S. Tangestaninejad, M. Bahadori, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. M. –Baltork, M. Khalaji, V. Asad, Green synthesis of nano-MOF-ethylcellulose composite fibers for efficient adsorption of Congo red from water, *Journal of Colloid and Interface Science* 648 (2023), 78-89.
- [82] A. Jamshaid, A. Hamid, N. Muhammad, A. Naseer, M. Ghauri, J. Iqbal, S. Rafiq, N. S. Shah, Cellulose-based materials for the removal of heavy metals from wastewater – an overview, *ChemBioEng* 4 (2017), 240-256.
- [83] N. Kanmaz, M. Buğdaycı, P. Demirçivi, Solvent-free mechanochemical synthesis of TiO₂-ethyl cellulose biocomposite for adsorption of tetracycline and organic dyes, *Journal of Molecular Liquids* 378 (2023), 121643.
- [84] Z. Li, P.-H. Chang, J.-S. Jean, W.-T. Jiang, H. Hong, Mechanism of chlorpheniramine adsorption on Ca-montmorillonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 385 (2011), 213-218.
- [85] L. Cottet, C. A. P. Almeida, N. Naideka, M. F. Viante, M. C. Lopesa, N. A. Debacher, Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, *Applied Clay Science* 95 (2014), 25-31.
- [86] J. Ma, Y. Lei, M. A. Khan, F. Wang, Y. Chu, W. Lei, M. Xi, S. Zhu, Adsorption properties, kinetics & thermodynamics of tetracycline on carboxymethyl-chitosan reformed montmorillonite, *International Journal of Biological Macromolecules* 124 (2019), 557-567.
- [87] S. Barreca, S. Orecchio, A. Pace, The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies, *Applied Clay Science* 99 (2014), 220-228.
- [88] S. Sadri, B. B. Johnson, M. R.-Hooley, M. J. Angove, The adsorption of nortriptyline on montmorillonite, kaolinite and gibbsite, *Applied Clay Science* 165 (2018), 64-70.
- [89] M. E. R. Jalil, M. Baschinia, K. Sapag, Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite, *Applied Clay Science* 114 (2015), 69-76.

- [90] P.-H. Chang, Z. Li, J.-S. Jean, W.-T. Jiang, C.-J. Wang, K.-H. Lin, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, *Applied Clay Science* 67-68 (2012), 158-163.
- [91] Y. Gao, Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. Hu, S. M. Shaha, X. Su, Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (2012), 540–546.
- [92] B. Turan, G. Sarıgöl, P. Demircivi, Adsorption of tetracycline antibiotics using metal and clay embedded cross-linked chitosan, *Materials Chemistry and Physics* 279 (2022), 125781.
- [93] S. M. Mirsoleimani-azizi, P. Setoodeh, S. Zeinali, M. R. Rahimpour, Tetracycline antibiotic removal from aqueous solutions by MOF-5: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018), 6118–6130.
- [94] M. J. Ahmed, Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 50 (2017), 1–10.
- [95] J. Wei, Y. Liu, J. Li, Y. Zhu, H. Yu, Y. Peng, Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by onestep synthesized iron loaded sludge biochar, *Chemosphere* 236 (2019), 124254.
- [96] N. Kanmaz, M. Bugdaycı, P. Demirçivi, Solvent-free mechanochemical synthesis of TiO₂-ethyl cellulose biocomposite for adsorption of tetracycline and organic dyes, *Journal of Molecular Liquids* 378 (2023), 121643.
- [97] F. Aghaei, S. H. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Bahadori, M. Moghadam, I. M. Baltork, M. Khalaji, V. Asadi, Green synthesise of nano-MOF-ethylcellulose composite fibers for efficient adsorption of Congo red from water, *Journal of Colloid and Interface Science* 648 (2023), 78–89.
- [98] A. V. Noskov, O. V. Alekseeva, V. D. Shibaeva, A. V. Agafonov, Synthesis, structure and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid ionogels, *Royal Society of Chemistry* 10 (2020), 34885-34894.
- [99] C. Levard, K. H. Alaoui, I. Baudin, A. Guillon, D. Borschneck, A. Campos, M. Bizi, F. Benoit, C. Chaneac, J. Labille, Silica-clay nanocomposites for the removal of antibiotics in the water usage cycle, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021), 7564-7573.
- [100] O. V. Alekseevaa, A. N. Rodionovaa, N. A. Bagrovskayaa, A. V. Noskova, A. V. Agafonova, Sorption of methylene blue on ethylcellulose–bentonite film composites *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 56 (2020), 256-261.
- [101] M. H. Ashtiani, Use of ftr spectroscopy in the characterization of natural and treated nanostructured bentonites (montmorillonites), *Particulate Science and Technology: An International Journal* 30 (2012), 553-564.

- [102] K. K. Khichar, S. B. Dangi, V. Dhayal, U. Kumar, S. Z. Hashmi, V. Sadhu, B. L. Choudhary, S. Kumar, S. Kaya, A. E. Kuznetsov, S. Dalela, S. K. Gupta, P. A. Alvi, Structural, optical, and surface morphological studies of ethyl cellulose/graphene oxide nanocomposites, *Polymer Composites* (2020), 1–11.
- [103] S. U. Adikary, D.D. Wanasinghe, Characterization of locally available montmorillonite clay using FTIR technique, Conference: Annual Transactions of Institute of Engineers Sri LankaAt: Colombo, Sri Lanka 1 (2012).
- [104] Z. Cigeroglu, N. E. Messaoudi, Z. M. Senol, G. Baskan, J. Georgin, S. Gubernat, Clay-based nanomaterials and their adsorptive removal efficiency for dyes and antibiotics: A review, *Materials Today Sustainability* 26 (2024), 100735.
- [105] Q. Wu, Z. Li, H. Hong, K. Yin, L. Tie, Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite, *Applied Clay Science* 50 (2010) 204–211,
- [106] A. E. I. Elkhalfah, T. Murugesan, M. A. Bustam, Characterization of different cationic forms of montmorillonite by FTIR, XRD and TGA techniques, 2011 National postgraduate conference.
- [107] M. E. Parolo, M.C. Savini, J.M. Vallés, M.T. Baschini, M.J. Avena, Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects, *Applied Clay Science* 40 (2008), 179–186.
- [108] M. C. da Rocha, E. M. de A. Braza, L. M. C. Honório, P. Trigueiro, M. G. Fonseca, E. C. S. Filho, S. M. Carrasco, M. S. Polo, C. V. Iborra, J. A. Osajima, Understanding the effect of UV light in systems containing clay minerals and tetracycline, *Applied Clay Science* 183 (2019), 105311.
- [109] H. Zhang, M. Shi, M. Xia, F. Wang, F. Zhao, The adsorption mechanism of montmorillonite for different tetracycline species at different ph conditions: the novel visual analysis of intermolecular interactions, *Water Air Soil Pollut* 65 (2021), 232.
- [110] P. H. Chang, Z. Li, W. T. Jiang, J. S. Jean, Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals, *Applied Clay Science* 46 (2009), 27-36.
- [111] P. H. Chang, Z.i Li, J.-S Jean, W.-T. Jiang, C.-J. Wang, K.-H. Lin, Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite, *Applied Clay Science* 67-68 (2012), 158-163.
- [112] J. Shang, M. Huang, L. Zhao, P. He, Y. Liu, H. Pan, S. Cao, X. Liu, Adsorption performance and mechanisms of tetracycline on clay minerals in estuaries and nearby coastal areas, *ACE Omega* 9 (2023), 692-699.
- [113] O. P. Bansal, Thermodynamics of equilibrium adsorption of antibiotics by clay minerals and humic acid–clay complexes, *National Academy Science Letters* 35 (2012), 109-114.
- [114] P. H. Chang, Z. Li, W.T. Jiang, C. Y. Kuo, J.S. Jean, Adsorption of tetracycline on montmorillonite: influence of solution pH, temperature, and ionic strength, *Desalination and Water Treatment* 55 (2014), 1380-1392.

- [115] X. Zhang, J. Hou, S. Zhang, T. Cai, S. Liu, W. Hu, Q. Zhang, Standardization and micromechanistic study of tetracycline adsorption by biochar, *Biochar* 6 (2024).
- [116] Y. Cai, L. Liu, H. Tian, Z. Yang, X. Luo, Adsorption and desorption performance and mechanism of tetracycline hydrochloride by carbon-based adsorbents derived from sugar cane bagasse activated with ZnCl₂, *Molecules* 24 (2019), 4534.
- [117] L. C. Hsu, Y. T. Liu, C.-H. Syu, M. H. Huang, Y. M. Tzou, H. Y. Teah, Adsorption of tetracycline on Fe(hydr)oxides: effects of pH and metal cation (Cu²⁺, Zn²⁺ and Al³⁺) addition in various molar ratios, *Royal Society Open Science* 5 (2018).
- [118] S. Maleky, A. Asadipour, A. Nasiri, R. Luque, M. Faraji, Tetracycline adsorption from aqueous media by magnetically separable Fe₃O₄@methylcellulose/APTMS: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Polymers and the Environment* 30 (2022), 3351–3367.
- [119] Z. Li, H. Jiang, X. Wang, C. Wang, X. Wei, Effect of pH on adsorption of tetracycline antibiotics on graphene oxide, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20 (2023), 2448.
- [120] H. M. Janga, E. Kana, A novel hay-derived biochar for removal of tetracyclines in water, *Bioresource Technology* 274 (2019), 162-172.
- [121] X. Zhu, Y. Liu, F. Qian, C. Zhou, S. Zhang, J. Chen, Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal, *Bioresource Technology* 154 (2014), 209-214.
- [122] Y. Zhou, X. Liu, Y. Xiang, P. Wang, J. Zhang, F. Zhang, J. Wei, L. Luo, M. Lei, L. Tang, Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling, *Bioresource Technology* 245 (2017), 266-273.
- [123] M. E. Ouardi, M. Laabd, H. A. Oualid, Y. Brahmi, A. Abaamrane, Efficient removal of p-nitrophenol from water using montmorillonite clay: insights into the adsorption mechanism, process optimization, and regeneration, *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019), 19615-19631.
- [124] Q. Lin, J. Gong, X. Liu, S. Ji, S. Xu, Different co-transport forms of ciprofloxacin with montmorillonite colloids in porous media as affected by pH and cations, *Journal of Soils and Sediments* 24 (2024), 1124-1138.
- [125] K. Perumal, A. Dhamodharan, Y. Gao, A novel bromeliad flower-like visible-light photocatalyst of cds and its photocatalytic activity for industrial dye treatment towards environmental remediation: active species, mechanism, and stability, *Journal of Electronic Materials* (2024).
- [126] P. H. Chang, Z. Li, J.-S. Jean, W.T. Jiang, Q. Wu, C.Y. Kuo, J. Kraus, Desorption of tetracycline from montmorillonite by aluminum, calcium, and sodium: an indication of intercalation stability, *International Journal of Environmental Science and Technology* 11 (2014), 633-644.



ÖZGEÇMİŞ

Ben Tutku Gntav. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2015 yılında mezun oldum.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

DİğER YAYIN VE ESERLER

T. Gntav, P. Demircivi, “Sulardan tetrasiklin giderimi için etil selüloz destekli kompozit sentezi”, Umteb 16. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar Kongresi, 6-8 Aralık 2024, Adana, Türkiye.