

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Fe₃O₄-ÇDKNT YAPISININ SENTEZLENMESİ VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN ANTİBİYOTİK GİDERİMİNDE
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Özlem ERDAL

Yüksek Lisans Tezi

BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

Biyomühendislik

HAZİRAN 2020

T.C.
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik Anabilim Dalı
Biyomühendislik

Yüksek Lisans Tezi

**FE₃O₄-ÇDKNT YAPISININ SENTEZLENMESİ VE SULU
ÇÖZELTİLERDEN ANTİBİYOTİK GİDERİMİNDE KULLANIMININ
İNCELENMESİ**

Tez Yazarı
Özlem ERDAL

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN

HAZİRAN 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Biyomühendislik Anabilim Dalı
Biyomühendislik

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Fe_3O_4 -ÇDKNT Yapısının Sentezlenmesi ve Sulu Çözeltilerden Antibiyotik Gideriminde Kullanımının İncelenmesi

Yazarı: Özlem ERDAL

İlk Teslim Tarihi: 02/06/2020

Savunma Tarihi: 30/06/2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Ömer GÜLER Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza
Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Fe₃O₄-ÇDKNT Yapısının Sentezlenmesi ve Sulu Çözeltilerden Antibiyotik Gideriminde Kullanımının İncelenmesi” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

02/06/2020

Özlem ERDAL



ÖNSÖZ

Antibiyotikler, hastalıkların tedavisi için tıpta, enfeksiyonların önlenmesi ve büyüme destekleyicisi için veterinerlikte, yem katkı maddeleri olarak çiftliklerde ve ürünlerin korunması amacıyla tarımda sıklıkla kullanılan farmasötiklerdir. Vücutta tamamen metabolize olmayan antibiyotikler, idrar ve dışkı vasıtasıyla doğaya atılmaktadır ve çevrede antibiyotik kalıntıları içeren atıkların bulunmasına neden olmaktadır. Böylelikle çevrede hem su hem de toprak kirliliğine ve alıcı ortamlarda yaşayan canlılarda ise antibiyotik direncinin gelişmesine yol açılmaktadır. Bu durum, mevcut hastalıkların tedavisini zorlaştırırken yeni hastalıkların oluşmasını da beraberinde getirmektedir. Dolayısıyla antibiyotiklerin alıcı ortamlara verilmeden önce uzaklaştırılması son derece önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasının temel amacı da, sulu çözeltilerden antibiyotik giderimi için manyetik karakterli adsorbentin üretilmesi ve adsorpsiyon prosesinde kullanımının incelenmesidir.

Tez çalışmam süresince değerli bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, maddi ve manevi tüm yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Veyis SELEN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca karşılaştığım tüm zorluklarda yanımda olan, gerek maddi gerek manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her koşulda bana inanan sevgili annem Fatma ERDAL, babam Olcay ERDAL ve ağabeyim Murat ERDAL'a ve tez çalışmam süresince her zorlukta yanımda ve yardımcı olan değerli arkadaşlarım Ömer Faruk PAÇACI ve Şeydanur ADAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından **MF.18.55** protokol numaralı proje ile desteklenmiştir.

Özlem ERDAL
ELAZIĞ, 2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
EKLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	4
2.1. Antibiyotikler Hakkında Genel Bilgiler	4
2.1.1. Tetrasiklinler	7
2.1.2. Sülfonamidler	9
2.1.3. Makrolidler.....	12
2.1.4. Kinolonlar	12
2.2. Atık Sulardan Antibiyotik Giderim Yöntemleri	14
2.2.1. Geleneksel Yöntemler	14
2.2.2. Oksidasyon Prosesleri	14
2.2.3. Membran Prosesleri.....	19
2.2.4. Adsorpsiyon Prosesleri.....	20
2.3. Cevap Yüzey Yöntemi.....	32
3. ANTİBİYOTİKLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	35
4. MATERYAL VE METOT.....	40
4.1. Materyaller	40
4.2. Metot	41
4.2.1. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Sentezi.....	41
4.2.2. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ve ÇDKNT Karakterizasyonu.....	42
4.2.3. Stok Antibiyotik Çözeltilerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyona Hazırlanması	42
4.2.4. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon ve Modelleme Çalışmaları	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
5.1. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Karakterizasyonu Sonuçları	47
5.1.1. SEM Analizi	47
5.1.2. FT-IR Analizi	49
5.1.3. BET Yüzey Alanı Analizleri	50
5.1.4. pH _{zpc} Analizi.....	50
5.2. Ön Deneme Sonuçları.....	51
5.3. SMZ ve OTC Antibiyotiklerinin pH ve Sıcaklıkla Bozunması	53
5.4. SMZ ve OTC'nin Sulu Çözeltilerden Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile Gideriminin Modelleme Sonuçları	53

5.5. Doğrulama Çalışmaları ve Sonuçları	67
5.6. Antibiyotiklerin Sulu Çözeltilerden Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	69
5.7. Kinetik Çalışmaları	70
5.8. İzoterm Çalışmaları	73
5.9. Termodinamik Çalışmalar	81
6. SONUÇLAR.....	84
ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	89
EKLER	98
ÖZGEÇMİŞ	104



ÖZET

Fe_3O_4 -ÇDKNT Yapısının Sentezlenmesi ve Sulu Çözeltilerden Antibiyotik Gideriminde Kullanımının İncelenmesi

Özlem ERDAL

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Biyomühendislik

Haziran 2020, Sayfa: [xv] + 105

Bu çalışmada, insan ve veteriner tıbbi uygulamalarında sıklıkla kullanılan sülfametoksazol (SMZ) ve oksitetrasiklin (OTC) antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden manyetik çok duvarlı karbon nanotüpler (Fe_3O_4 -ÇDKNT) kullanılarak giderimi incelenmiştir. Fe_3O_4 -ÇDKNT sentezi, kimyasal ortak çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir ve tüm deneyler Cevap Yüzey Yöntemi (CYY) kullanılarak modellenmiştir. Modelleme çalışmasında cevap değişkeni olarak seçilen antibiyotik giderim yüzdesi üzerine etkin olan parametreler, çözelti başlangıç pH'ı, antibiyotik konsantrasyonu, Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ve temas süresi olarak seçilmiştir. Varyans analizleri (ANOVA) sonucunda SMZ ve OTC giderimleri için yüksek regresyon katsayıları elde edilmiştir. SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT ile giderimi üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla farklı sabit sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) süreye bağlı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu veriler sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe adsorpsiyon kinetik modellerine uygulanmıştır ve proseslerin sözde II. mertebeden kinetik modele daha iyi uyduğu belirlenmiştir. İzoterm çalışmaları sonucunda, SMZ adsorpsiyonunun Langmuir ve Redlich-Peterson izotermine, OTC adsorpsiyonunun ise Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon prosesleri için termodinamik parametreler (ΔH° , ΔG° , ΔS°) değerlendirilmiştir. ΔH° değerleri SMZ ve OTC giderimleri için sırasıyla, -16.08 ve -17.44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. SMZ ve OTC adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı tüm sıcaklıklarda ΔG° değerlerinin negatif olduğu görülmüştür. Bu durum belirtilen sıcaklıklarda proseslerin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen ΔS° değerlerinin pozitif olması SMZ ve OTC moleküllerinin Fe_3O_4 -ÇDKNT yüzeyine rastgele adsorplandıklarını göstermiştir. Ayrıca, sentezlenen Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin karakterizasyonu için SEM, FTIR, BET yüzey alanı ve pH_{zpc} analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarıyla hem sentezlenen Fe_3O_4 -ÇDKNT'in hem de adsorpsiyon sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT'in yüzey ve fonksiyonel özelliklerinin durumu ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Antibiyotik, Cevap Yüzey Yöntemi, Fe_3O_4 -ÇDKNT, Kinetik ve Termodinamik Parametreler

ABSTRACT

Synthesis of Fe₃O₄-MWCNT Structure and Investigating of Use Its in Antibiotic Removal from Aqueous Solutions

Özlem ERDAL

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Bioengineering
Bioengineering
June 2020, Pages: [xv] + 105

In this study, the removal of sulfamethoxazole (SMZ) and oxytetracycline (OTC) antibiotics, which are frequently used in human and veterinary medical applications, from aqueous solutions using magnetic multi-walled carbon nanotubes (Fe₃O₄-MWCNT) was investigated. Synthesis of Fe₃O₄-MWCNT was carried out by chemical co-precipitation method and all experiments were modeled using the Response Surface Method (RSM). In the modeling study, parameters effective on percentage of antibiotic removal selected as the response variable were selected as the initial pH of solution, the concentration of antibiotic, the concentration of Fe₃O₄-MWCNT and the contact time. As a result of variance analysis (ANOVA), high regression coefficients were obtained for SMZ and OTC removals. In order to examine the effect of temperature on removal of SMZ and OTC antibiotics from aqueous solutions using Fe₃O₄-MWCNT, experiments were carried out depending on time at different constant temperatures (20, 30, 40 and 50 °C). These data were applied to pseudo-first order and pseudo-second order adsorption kinetic models, and the processes were found to better fit the pseudo-second order kinetic model. As a result of the isotherm studies, it was determined that SMZ adsorption is better compatible with Langmuir and Redlich Peterson isotherm and OTC adsorption is better fit Freundlich and Redlich Peterson isotherm. Thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° , ΔS°) were evaluated for the adsorption processes. ΔH° values were calculated as -16.08 and -17.44 kJ/mol for SMZ and OTC removals, respectively. The results were showed that adsorption processes are exothermic. ΔG° values were found to be negative at all temperatures where SMZ and OTC adsorption experiments were performed. This situation was showed that the processes occur spontaneously at the specified temperatures. The positive ΔS° values obtained were showed that SMZ and OTC molecules were adsorbed randomly to the Fe₃O₄-MWCNT surface. In addition, SEM, FT-IR, BET surface area and pHzpc analyzes were performed for the characterization of the synthesized Fe₃O₄-MWCTs. The surface and functional properties of both the synthesized Fe₃O₄-MWCNT and the post-adsorption Fe₃O₄-MWCNT have been revealed by characterization studies.

Keywords: Adsorption, Antibiotics, Response Surface Method, Fe₃O₄-MWCNT, Kinetic and Thermodynamic Parameter

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Antibiyotiklerin ilaç olarak tarihi keşifleri ve gelişmeleri 5
Şekil 2.2.	İnsan ve veteriner tıbbında kullanılan antibiyotiklerin kökenleri ve ana kontaminasyon yolları..... 6
Şekil 2.3.	Tetrasiklin hidroklorid'in kimyasal yapısı 8
Şekil 2.4.	Oksitetrasinin'in kimyasal yapısı..... 9
Şekil 2.5.	Sülfonamid antibiyotiklerinin ana kimyasal yapısı 11
Şekil 2.6.	Sülfametoksazol antibiyotiğinin kimyasal yapısı..... 11
Şekil 2.7.	Beş makrolid antibiyotiğinin (Tilosin, Karbomisin A, Spiramisin, Azitromisin ve Eritromisin) yapıları..... 13
Şekil 2.8.	foto-Fenton yöntemine ait şema..... 17
Şekil 2.9.	Çevrede mevcut antibiyotik formları ve aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen bazlı karbon malzemeler üzerine adsorpsiyonları 21
Şekil 2.10.	Grafen: Diğer karbon allotroplarının temel yapı taşıdır, grafit (3D), fulleren (0D) ve KNT'nin (1D)..... 23
Şekil 2.11.	Bazı popüler grafen sentez yöntemlerinin şemaları, özellikleri ve potansiyel uygulamaları 24
Şekil 2.12.	KNT demetlerinde dört tür adsorpsiyon bölgesi vardır ve KNT'lerin homojen ve heterojen bir şekilde paketlenmesi 26
Şekil 2.13.	Karbon nanotüplerin çeşitli fonksiyonel gruplarla yüzey işlevselliği 27
Şekil 4.1.	Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT'lerin sentezi için kullanılan sistem 42
Şekil 5.1.	50.000 X büyütme oranındaki SEM görüntüleri..... 48
Şekil 5.2.	100.000 X büyütme oranındaki SEM görüntüleri..... 48
Şekil 5.3.	ÇDKNT, Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası katı numunelerin FT-IR spektrumları 49
Şekil 5.4.	Drift metot ile pH _{zpc} değerinin elde edilmesi için son pH değerlerine karşı çizilen başlangıç pH değerlerinin grafiği..... 51
Şekil 5.5.	Antibiyotik çözeltilerinden Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT'lerin neodyum mıknatıs ile ayrılması 52
Şekil 5.6.	SMZ ve OTC'nin Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile giderimine ait ön deneme sonuçları..... 52
Şekil 5.7.	SMZ ve OTC'nin ön deneme sonuçlarından elde edilen optimum pH aralığı..... 52
Şekil 5.8.	Deneyssel olarak elde edilen SMZ ve OTC giderim (%) değerlerine karşı teorik olarak elde edilen SMZ giderim (%) değerleri grafiği 61
Şekil 5.9.	SMZ ve OTC'ye ait studentleştirilmiş kalıntılar ve normal % olasılık grafiği 62

Şekil 5.10.	SMZ antibiyotiği için cevap değişkeni olan giderim yüzdesi (SMZ Giderimi, %) üzerine etkisi incelenen etkin parametrelerin tekli etkilerinin gösterimi	63
Şekil 5.11.	OTC antibiyotiği için cevap değişkeni olan giderim yüzdesi (OTC Giderimi, %) üzerine etkisi incelenen etkin parametrelerin tekli etkilerinin gösterimi	63
Şekil 5.12.	SMZ Giderimi'ne ait 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri	64
Şekil 5.13.	OTC Giderimi'ne ait 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri	66
Şekil 5.14.	SMZ ve OTC adsorpsiyon verimine ait sıcaklığın etkisini gösteren grafik	69
Şekil 5.15.	Adsorplanan SMZ ve OTC miktarına ait sıcaklığın etkisini gösteren grafik	70
Şekil 5.16.	Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modele ait grafik	71
Şekil 5.17.	Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modele ait grafik	71
Şekil 5.18.	Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ ve OTC adsorpsiyonu için intrapartiküler difüzyon modeline ait grafik	71
Şekil 5.19.	Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ ve OTC adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Arrhenius eşitliğine ait grafik	73
Şekil 5.20.	Farklı sıcaklıklarda Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermi	75
Şekil 5.21.	Farklı sıcaklıklarda Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermi	76
Şekil 5.22.	Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ ve OTC'nin adsorpsiyonuna ait $\ln K$ ve $1/T$ grafiği	82

TABLOLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan SMZ ve OTC antibiyotiklerinin bazı özellikleri.....	40
Tablo 4.2. SMZ giderimi için bağımsız değişkenler, deneysel değerleri ve MKD için seviyeleri.....	44
Tablo 4.3. OTC giderimi için bağımsız değişkenler, deneysel değerleri ve MKD için seviyeleri	44
Tablo 4.4. SMZ için MKD ile tasarlanan deneysel plan	45
Tablo 4.5. OTC için MKD ile tasarlanan deneysel plan	46
Tablo 5.1. SMZ için dört bağımsız değişken için tasarlanan deneysel plan ve gözlenen giderim değerleri	54
Tablo 5.2. OTC için dört bağımsız değişken için tasarlanan deneysel plan ve gözlenen giderim değerleri	55
Tablo 5.3. SMZ için önerilen modellerin istatistik sonuçları	56
Tablo 5.4. OTC için önerilen modellerin istatistik sonuçları	56
Tablo 5.5. SMZ gideriminin cevap yüzeyinde ikinci dereceden model ve regresyon katsayıları için varyans analizi (ANOVA)	57
Tablo 5.6. OTC gideriminin cevap yüzeyinde ikinci dereceden model ve regresyon katsayıları için varyans analizi (ANOVA)	59
Tablo 5.7. SMZ giderimi için önerilen maksimum cevap değerleri ve önerilen koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinin sonuçları	68
Tablo 5.8. OTC giderimi için önerilen maksimum cevap değerleri ve önerilen koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinin sonuçları	68
Tablo 5.9. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik model sabitleri	72
Tablo 5.10. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik model sabitleri	72
Tablo 5.11. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model denklemleri ve sabitleri.....	77
Tablo 5.12. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model denklemleri ve sabitleri.....	77
Tablo 5.13. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonu için Redlich-Peterson izoterm model denklemleri ve sabitleri.....	78
Tablo 5.14. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model denklemleri ve sabitleri.....	78
Tablo 5.15. Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model denklemleri ve sabitleri.....	79

Tablo 5.16. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonu için Redlich-Peterson izoterm model denklemleri ve sabitleri.....	79
Tablo 5.17. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonuna ait R_L değerleri	81
Tablo 5.18. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonuna ait R_L değerleri.....	81
Tablo 5.19. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonunu ait termodinamik parametreler	83
Tablo 5.20. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonunu ait termodinamik parametreler	83
Tablo 6.1. Literatürde SMZ ve OTC gideriminde kullanılan çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri	87



EKLER LİSTESİ

	Sayfa
Ek- 1: SMZ ve OTC'nin Çalışılan pH Değerlerine ait Spektrum Taramaları ve Çalışma Doğrularının Grafikleri	98
Ek- 2: SMZ'nin ve OTC'nin Ortam pH'sına Bağlı Bozunma Grafiği.....	102
Ek- 3: SMZ'nin ve OTC'nin Ortam Sıcaklığına Bağlı Bozunma Grafiği	103



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	: Entalpi değişimi
ΔS°	: Entropi değişimi
C_0	: Başlangıç antibiyotik konsantrasyonu
C_t	: Herhangi bir andaki antibiyotik konsantrasyonu
E_A	: Aktivasyon Enerjisi
$k_{1,ad}$	: Sözde I. mertebeden hız sabiti
$k_{2,ad}$	: Sözde II. mertebeden hız sabiti
K_a	: Langmuir izoterm sabiti
k_{di}	: İntrapartiküler difüzyon modeli hız sabiti
K_f	: Freundlich izoterm sabiti
K_{RP}	: Redlich-Peterson izoterm sabiti
M	: Kullanılan adsorbent kütlesi
n	: Freundlich izoterm sabiti
pH_{zpc}	: Sıfır nokta yükü
q_e	: Dengede bir andaki birim kütle başına adsorplanan antibiyotik miktarı
q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
R^2	: Regresyon katsayısı
R^2_{Adj}	: Düzeltilmiş regresyon katsayısı
R_L	: Boyutsuz ayırma sabiti
t	: Temas süresi
V	: Çözelti hacmi
α	: Redlich-Peterson izoterm sabiti
β	: Redlich-Peterson izoterm sabiti

Kısaltmalar

AK	: Aktif Karbon
BBD	: Box-Behnken Dizayn
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Teorisi
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
EAD	: Elektrik Ark Deşarjı
Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT	: Manyetik Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
FFD	: Ful Faktöriyel Dizayn
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi

GO	: Grafen Oksit
İDKNT	: İki Duvarlı Karbon Nanotüp
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
KNT	: Karbon Nanotüp
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LAB	: Lazer Ablesyonu
MKD	: Merkezi Kompozit Dizayn
OTC	: Oksitetrasiklin
SA	: Sülfonamidler
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMZ	: Sülfametoksazol
TC	: Tetrasiklinler
TDKNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TMP	: Trimetoprim

1. GİRİŞ

Antibiyotikler, mikrobiyal enfeksiyonları önlemek veya tedavi etmek için kullanılan, tarımdan, çiftlik ve kümes hayvanlarında büyüme destekleyicisi olarak kullanımına kadar çok geniş yelpazede uygulama alanı bulan farmasötik biyoaktif bileşenlerdir (Song vd., 2017; Soran vd., 2017; Tiwari vd., 2018). En çok kullanılan farmasötikler analjezikler, antienflamatuar ilaçlar, antipiretik ve antibiyotiklerdir (İlbay vd., 2015). Bu kimyasallar, su arıtma tesislerinde, hastanelerde ve evlerde atık su sistemleri yoluyla suya karışmakta, böylece yüzey ve yer altı sularında sıklıkla tespit edilmektedir (Ahmed, 2017; Belhachemi ve Djelaila, 2017).

Antibiyotikler, hastalıkları ve enfeksiyonları önlemek veya tedavi etmek ya da büyümeyi desteklemek için insan ve veteriner tıbbında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yun vd., 2018). Ayrıca, kümes hayvanlarında ve balık yetiştiriciliğinde üretkenliği artırmak ve parazitleri engellemek için antibiyotiklerden faydalanılmaktadır (Lach ve Ociepa-Kubicka, 2017; Tiwari vd., 2018).

Uygulanan antibiyotiklerin büyük bir kısmının insanlarda metabolize edilmeden idrar ve dışkı ile atılması, hayvanlarda kullanımı sonrasında tarım arazilerinde gübre olarak toprağa karışması ve antibiyotik içeren atık suların çevreye deşarj edilmesi mikroorganizmaların direnç geliştirmesine ve bu antibiyotiklerden istenilen düzeyde faydalanılmamasına neden olmaktadır (Garoma vd., 2010; Qiao vd., 2015; Kerkez-Kuyumcu vd., 2016).

Çok fazla ve kontrolsüz antibiyotik tüketimi, halk sağlığı krizinde belirleyici olan antibakteriyel direnç sebep olmaktadır (Soran vd., 2017). Özellikle, yapay yemdeki önemli sayıda antibiyotikler, yüksek çözünürlükleri nedeniyle doğrudan suda çözülmemektedir (Xiong vd., 2018). Sudaki düşük antibiyotik konsantrasyonları bile ekosistem için çevresel toksisite potansiyel riskleri ve mikrobiyal direnç artırımları gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır (Tran vd., 2017).

Hayvan çiftliğine özgü atık sular, farmasötik ve endüstriyel üniteler çevreye ulaşan en önemli antibiyotik kaynaklarını temsil etmektedir (Soran vd., 2017). Antibiyotik üretimi yapan fermantasyon proseslerinden çıkan ve antibiyotik içeren atık suların çevreye deşarj edilmesi, patojen mikroorganizmaların maruz kaldıkları antibiyotiklere karşı çeşitli şekillerde direnç geliştirmesine sebep olmaktadır (Jang vd., 2018). Atık su arıtım tesislerinde biyolojik arıtım proseslerinde aktif çamur yapısında bulunan mikroorganizmalarda bu antibiyotiklerden etkilenecek direnç geliştirmekte ve yeterli arıtım düzeyine ulaşılmasını engellemektedir (de Sousa vd., 2018). Bu nedenle sulu çözeltilerden antibiyotiklerin giderimi ciddi bir problem oluşturmaktadır ve antibiyotik içeren atık suların çevreye verilmeden ya da biyolojik arıtım proseslerinden önce mutlaka antibiyotiklerin uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır.

Antibiyotiklerin atık sulardan gideriminde uygulanan en yaygın yöntemlerden biri adsorpsiyon prosesleridir. Adsorpsiyon yöntemi, yüksek oranlarda giderim verimi elde edilmesi, proses maliyetlerinin düşük olması ve işletim kolaylığı nedeniyle diğer yöntemler arasından öne çıkmaktadır (Jang vd., 2018). Adsorpsiyon prosesinin etkili uygulanabilirliğinin sağlanması için uygun adsorbentlerin kullanımı son derece önemlidir. Adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden antibiyotiklerin uzaklaştırılması konusunda gerçekleştirilen çalışmalarda, aktif karbon (Moral-Rodriguez vd., 2016), grafen oksit (Rostamian ve Behnejad, 2018), zeolit (de Sousa vd., 2018) ve manyetik nanopartikül (Danalioglu vd., 2017) gibi katı malzemeler adsorbent olarak kullanılmıştır. Günümüzde, nanoteknoloji çeşitli kirletici unsurları barındıran su kaynaklarının etkin bir şekilde arıtılması imkânını sunmaktadır. Bu bağlamda, sentezlenen nanopartiküller, nanotozlar ve nanomembranlar, ağır metallerden antibiyotiklere kadar çeşitli kirleticilerin atık sulardan gideriminde kullanılmaktadır. Yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle, sentezlenen nanomalzemeler, atık suların arıtımı için kullanılan diğer adsorbentlere kıyasla daha iyi sonuçlara sahiptirler. Bu nanomalzemeler arasında çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT)'de yer almaktadırlar. Özellikle son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda ÇDKNT'in etkili ve kolay üretim yöntemleri sayesinde proseslerde düşük üretim maliyetlerinin söz konusu olduğu belirlenmiştir (Selen vd., 2016).

Adsorpsiyon prosesi sonrasında kirleticileri adsorplayan katı malzemenin sulu ortamdan uzaklaştırılması ve ikincil bir atık sorununun oluşmasının engellenmesi gerekmektedir (Kerkez-Kuyumcu vd., 2016). Sıvı ortamda bulunan adsorplayıcı katı malzemenin sıvı fazdan ayrılması için santrifüj ve/veya filtrasyon işlemleri uygulanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde proses verimliliğinin yüksek olabilmesi için kullanılan adsorbentlerin yüzey alanını artırmak amacıyla tanecik boyutunun mümkün olduğunca küçük olması istenmektedir. Büyük hacimlerde gerçekleştirilen atık su arıtım prosesleri göz önüne alındığında, arıtım sonrası katı ve sıvı fazın ayrılmasında uygulanan santrifüj ve filtrasyon işlemlerinde kolaylıkla tıkanma ve katı malzeme kaybının söz konusu olması bu işlemleri eksik ve yetersiz kılmaktadır. Adsorpsiyon proseslerindeki bu temel sorunun üstesinden gelebilmek için son yıllarda manyetik özellik kazandırılmış adsorbentlerin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır (Soran vd., 2017). Adsorbentlere manyetik özellik kazandırılmasındaki esas avantaj, oluşturulan basit bir manyetik alan aracılığı ile adsorbentin sıvı fazdan kolaylıkla ayrılmasının mümkün olmasıdır. Dahası, manyetik özellik kazandırılmış adsorbentler, sıvı fazdan herhangi bir kayıp olmadan ayrılabilir. Manyetik ayırma yönteminin, nano boyuttaki küçük partiküllerin ayrılmasında bile santrifüj ve filtrasyona nazaran çok daha hızlı ve etkili olduğu literatürde belirtilmektedir (Danalioglu vd., 2017).

Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), proseslerin geliştirilmesi ve modellenmesi için sonuç parametresi ile bağımsız parametreler arasında uygun fonksiyonel bir ilişki oluşturan istatistiksel

ve matematiksel tekniklerin bir arada kullanıldığı yöntem olarak tanımlanmaktadır (Dehghani vd., 2017). Proseslerin optimize edilmesi, deneylerin tasarlanması ve bağımsız değişkenlerin göreceli önemlerinin değerlendirilmesi gibi konularda da kullanılmaktadır (Ghorbani ve Kamari, 2017). CYY'ni diğer geleneksel yöntemlerden ayıran avantajları, deney sayısının minimum düzeyde tutulması, çok daha düşük işletim maliyeti ve gereksiz kimyasal kullanımının engellenmesi şeklinde sıralanabilmektedir. Son yıllarda, modelleme ve optimizasyon çalışmalarında sıklıkla kullanılan CYY, adsorpsiyon yöntemiyle atık sulardan antibiyotiklerin giderilmesinde yeni uygulanmaya başlanan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, öncelikle manyetik özellik kazandırılan çok duvarlı karbon nanotüpler (Fe_3O_4 -ÇDKNT) kimyasal ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise insan ve veteriner tıbbi uygulamalarında sıklıkla kullanılan sülfametoksazol (SMZ) ve oksitetrasiklin (OTC) antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT'ler kullanılarak giderimi CYY ile modellenmiştir. Ayrıca, giderim proseslerine ilişkin kinetik, termodinamik ve izoterm çalışmaları da incelenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

Tez çalışmasında faydalanan literatür bilgisine bu bölümde yer verilecektir.

2.1. Antibiyotikler Hakkında Genel Bilgiler

“Antibiyotik” teriminin kökeninin, farklı mikroorganizmalar arasındaki antagonistik etkiyi tarif etmek için 1890 yılında Paul Vuillemin tarafından bir antibiyozis olarak kullanılmış olabileceği tahmin edilmektedir. Daha sonra antibiyotik kelimesi, bakteri ve mantarların üreme engelleyici veya öldürme aktivitelerine sahip olan bakteri ya da mantarlara karşı doğal olarak oluşan sekonder metabolitleri tarif etmek için kullanılmıştır (Nicolaou ve Rigol, 2018).

Bugünkü terimi ile antibiyotikler, hem bakteri ve küflerden fermantasyon yolu ile elde edilen hem de sentetik olarak sentezlenebilen, mikroorganizmaları öldüren ya da büyümelerini engelleyen farmasötik biyoaktif bileşenlerdir. Antibiyotikler, insan hastalıklarının tedavisinde, arıcılık ve hayvancılıkta büyüme destekleyicisi olarak, su ürünleri yetiştiriciliğinde yem katkı maddesi olarak, tarımda ise bitki ve ürünlerin mikrobiyal aktivitelerden korunması gibi kullanım alanlarına sahiptirler (Yu vd., 2016; Song vd., 2017). Ayrıca biyokimyasal gereç ve kültür ortamlarında istenmeyen mikroorganizma tiplerini inhibe etmek için ortam bileşeni olarak da antibiyotiklerden faydalanılır.

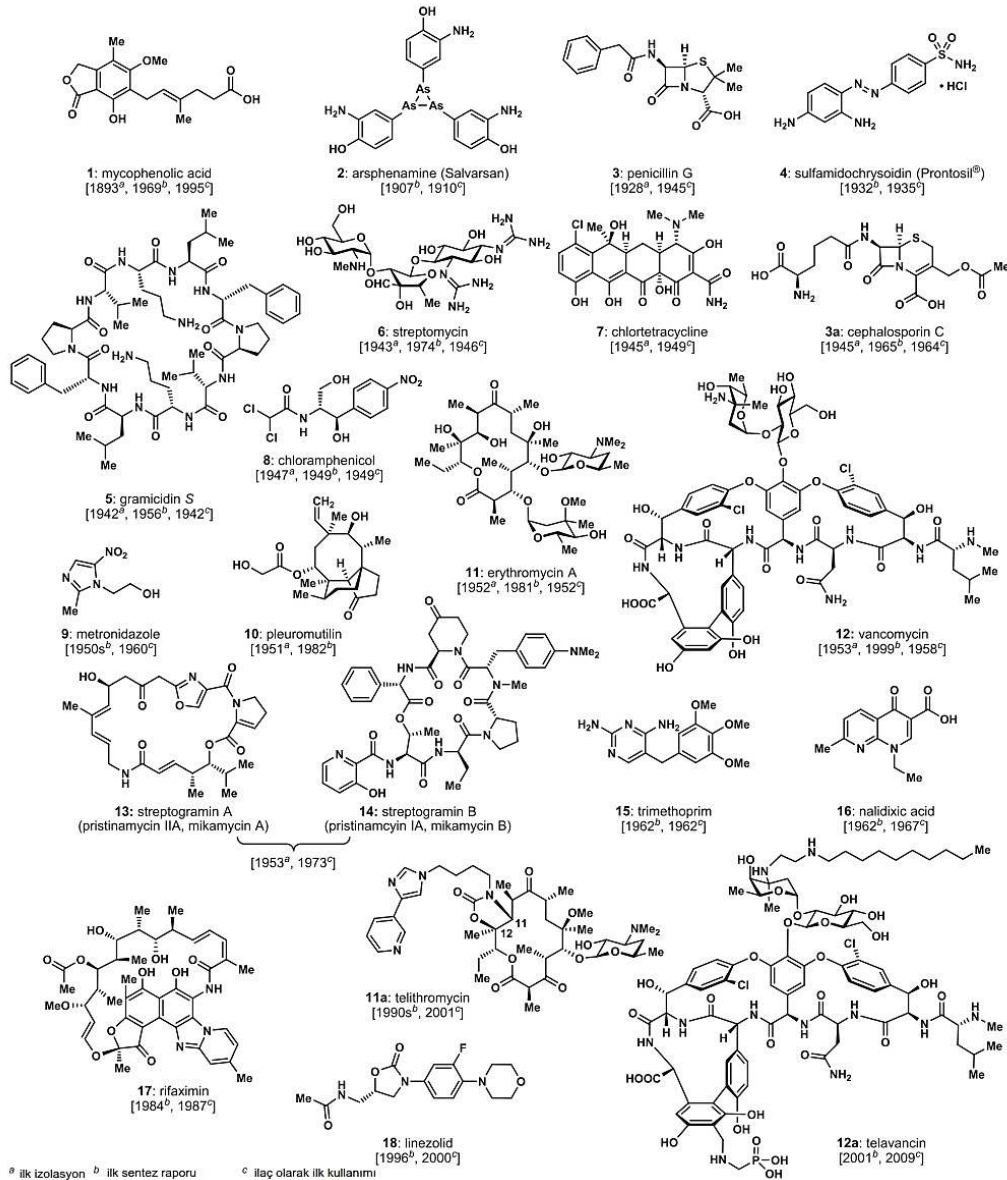
Penicillium küfünün ürettiği penisilin, 1928’de kültür yemeklerinde bakteri önleme yeteneğini fark eden Alexander Fleming tarafından bildirilerek ilk kez antibiyotik adı ile anılmaya başlanmıştır (Gregory, 2016; Landecker, 2016). Ancak doğadan keşfedilen ilk antibiyotik mikofenolik asittir. İtalyan doktor ve mikrobiyolog Bartolomeo Gosio tarafından 1893 yılında bildirilen bu antibiyotik, *Penicillium glaucum*’dan (*P. brevicompactum*) izole edilmiştir (Nicolaou ve Rigol, 2018). Mikofenolik asidin *Bacillus anthracis*’in büyümesini önlediği ve daha sonra da antiviral, antifungal, antitümör ve sedef hastalığı karşıtı özelliklerine sahip olduğu gösterilmiştir.

II. Dünya Savaşı’nın başlamasını takiben Amerika Birleşik Devletleri’ndeki bilim adamları, askerleri tedavi etmek amacıyla penisilini bir ilaç olarak geliştirmiştir. 1944 yılına kadar fabrikalarda sadece orduyu tedavi edecek kadar penisilin üretimi yapılırken, 1945’te penisilin halka açıklanmıştır ve üretimin ayda 270 lb olduğu tahmin edilmektedir. Dahası bu sayının ayda 9 milyon kişi için yeterli olduğu kanısına varılmaktadır (Landecker, 2016). Antibiyotiklerin ilaç olarak tarihi keşifleri ve gelişmeleri Şekil 2.1’de yer almaktadır.

Tarımsal antibiyotiklerin tarihi sentetik sülfonamidlerle başlamaktadır. 1935’te Alman ilaç üreticisi Bayer, Prontosil’i (sulfochrysoidine) pazarlamış ve Britanya’da ise, Prontosil ve

sülfapiridin gibi diğer sülfonamidler 1938'den itibaren hayvanlarda kullanılmak üzere pazarlanmıştır. 1940'ta gramisidin, New York'un Dünya Sergisi'nde kitlesel bir mastitis salgını (ineklerde meme enfeksiyonu) tedavi etmek için kullanılmıştır (Kirchhelle, 2018).

1948'de sülfakinoksalin, kümes hayvanlarına koksidiyoza karşı yemlere rutin olarak dâhil edilmeleri için lisansı bulunan ilk antibiyotik olmuştur. 1950'lerin ortalarında bakteri bitki enfeksiyonlarını tedavi etmek ve önlemek için streptomisin spreyleri ve solüsyonları kullanılırken, tetrasiklin antibiyotiği ABD'de, kabuklu deniz ve kümes hayvanlarında bozulmayı geciktirmek için uygulanmıştır (Kirchhelle, 2018).

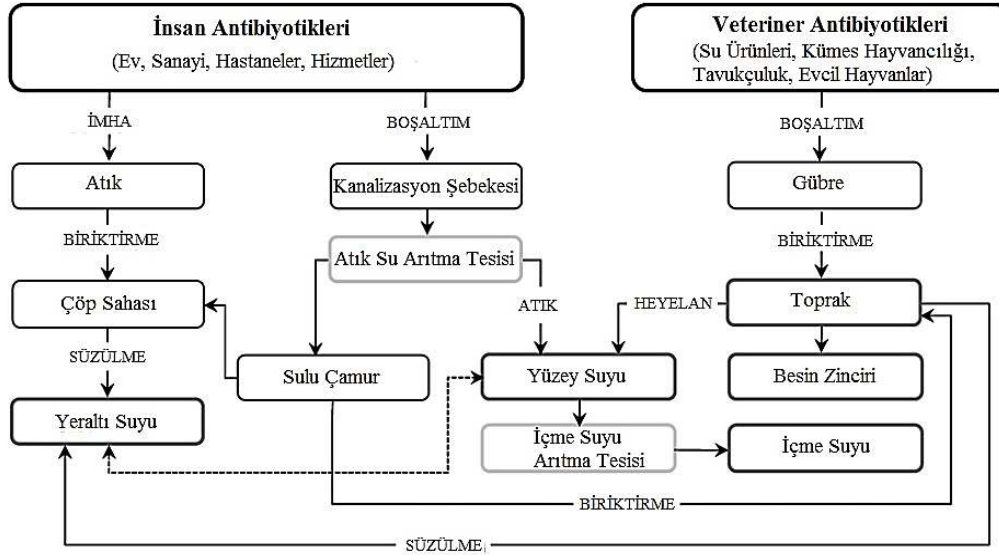


Şekil 2.1. Antibiyotiklerin ilaç olarak tarihi keşifleri ve gelişmeleri (Nicolaou ve Rigol, 2018)

1960'lara gelindiğinde antibiyotikler küresel gıda üretimi boyunca hızla yayılmaya, 1970'lerde ve 1980'lerde, artan sayıda tüketici “güvenli” organik gıdaya dönüş yapmaya başlamıştır.

Toplamda, mikroorganizmalar 40.000'den fazla antibiyotik üretirken, bitkiler ve hatta hayvanlar dâhil olmak üzere 'daha yüksek' organizmalar 25.000 kadar antibiyotik üretmektedir. Tahmini toplam doğal antibiyotik sayısı yaklaşık 66.060 ile 70.560 arasındadır. Onlardan elde edilen yarı sentetik ve sentetik bileşiklerin sayısının 100.000 veya daha fazla olduğu tahmin edilmektedir (Spizek vd., 2016).

Diğer yandan, çoğu antibiyotiğin insan vücudundan metabolize edilmeden atılması, hayvancılıkta kullanım sonrası tarım arazilerinde gübre olarak toprağa karışması, su ürünleri yetiştiriciliğinde havuzlarda dibe çökerek birikmesi ve antibiyotik içeren atık suların çevreye boşaltılması, patojen mikroorganizmaların maruz kaldığı antibiyotiklerin sonucunda direnç geliştirmesine ve dolayısıyla söz konusu antibiyotiklerin tedavi edici etkilerinden istenilen düzeyde faydalanılmamasına ve insan bağışıklığının azalmasına yol açmaktadır (Yu vd., 2016; Jang vd., 2018). Şekil 2.2’de yer alan insan ve veteriner tıbbında kullanılan antibiyotiklerin kökenleri ve ana kontaminasyon yolları gösterilmektedir.



Şekil 2.2. İnsan ve veteriner tıbbında kullanılan antibiyotiklerin kökenleri ve ana kontaminasyon yolları (Homem ve Santos, 2011)

Özellikle antibiyotikler, atık su arıtım tesislerinin biyolojik arıtım proseslerinde aktif çamur yapısında bulunan ve antibiyotiklerden etkilenen mikroorganizmaların etkinliğini düşürmektedir ve yeterli arıtım düzeyine ulaşılmasını engellemektedir (de Sousa vd., 2018). Bu nedenle sulu çözeltilerden antibiyotiklerin giderimi ciddi bir problem oluşturmaktadır ve antibiyotik içeren atık suların çevreye verilmeden ya da biyolojik arıtım proseslerinden önce mutlaka antibiyotiklerin uzaklaştırılması gerekmektedir

Bu bölümde yaygın olarak kullanılan bazı antibiyotik sınıfları hakkında bilgiler verilecektir.

2.1.1. Tetrasiklinler

Tetrasiklinler (TC), Gram (-) ve Gram (+) bakterilere karşı geniş spektrumlu antibiyotikler arasındadır ve yaklaşık 70 yıldır insan sağlığını iyileştirmek, hayvanların bakteriyel enfeksiyonlarını tedavi etmek ve kümes hayvanı ve su ürünleri yetiştiriciliğinde büyümeyi desteklemek için yem katkı maddesi olmak üzere yaygın olarak kullanılmaktadır (Huang vd., 2013; Song vd., 2014; Hanay ve Turk, 2015; Fan vd., 2016; Harja ve Ciobanu, 2018). Doğal, yarı sentetik ve sentetik olmak üzere üç çeşit TC bulunmaktadır. Elde edilen yeni TC'lerin, daha uzun raf ömrü ve etki süresi, enzimatik degradasyona karşı bağışıklık gibi avantajları vardır (Priya ve Radha, 2017).

İlk olarak, tüm TC'nin doğada bakteriyostatik olduğu düşünülmekteydi, ancak daha sonra bazı TC'lerin bakterisit olduğu anlaşılmıştır (Priya ve Radha, 2017).

TC primer etki şekli, 30 S bakteri ribozomuna bağlanmayı ve alıcı bölgedeki amino-asil-tRNA'nın bağlanmasını allosterik olarak inhibe etmeyi içermektedir. Böylece geri dönüşümlü bir bakteriyostatik etkiye neden olan protein sentezi inhibe edilmektedir. Bazı TC'ler (anhidrotetrasiklin, 4-epi-anhidrotetrasiklin vb.) bakteriyel sitoplazmik membranı doğrudan rahatsız ederek bakterisit yanıt vermektedir (Priya ve Radha, 2017).

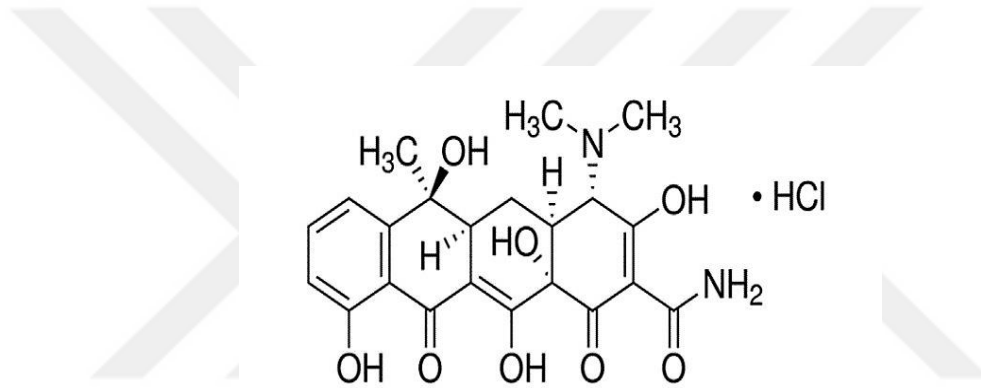
Sindirim sisteminde zayıf olarak absorbe edilen TC'ler (Song vd., 2014), gübrelerde en yaygın saptanan antibiyotiklerden biridir (Cheng vd., 2018). Uygulanan antibiyotiğin % 50 – 80'i hayvan atıklarında aktif metabolit halinde bulunmaktadır (Song vd., 2014).

TC'lerin ana yapı olarak stabil naftol halkaları nedeniyle bozulmaları zordur. Bozuldukları takdirde ise, TC'lerin bazı yan ürünlerindeki toksisitenin, bozulmamış TC'lerden çok daha güçlü olduğu bilinmektedir (Huang vd., 2013). TC ve yan ürünlerinin çok düşük konsantrasyonları dâhil, halk sağlığı sorunlarına neden olabilmektedir (Song vd., 2014).

TC antibiyotığının kalıntıları, sadece ilaç üreticileri, hastaneler ve belediye atık sularında değil, aynı zamanda dünya çapında içme ve sulama suyu için önemli kaynaklar olabilecek akıntı ve rezervuarlardan da tespit edilmektedirler (Djedouani vd., 2013; Song vd., 2017).

Antibiyotik kalıntıları mikroorganizmaların antibiyotik direnç genleri geliştirmelerine neden olmaktadır (Gao vd., 2012). TC atıkları, sadece çeşitli dirençli bakterilerin oluşmasına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda sudaki hayvan yaşamını da etkileyen su ekosistemleri üzerinde olumsuz etkiler göstermektedir (Yu vd., 2016). Dolayısıyla, bu atıklar içme suyu, besin zinciri gibi yollar ile insan sağlığı için de potansiyel bir tehdit oluşturmaktadır.

Önemli TC'lerden bazıları, tetrasiklin, klortetrasiklin, oksitetrasiklin, demeklosiklin, meklosiklin, doksisisiklin, minosiklin, tigesiklin gibi antibiyotiklerdir. Tetrasiklin antibiyotığının kimyasal yapısı Şekil 2.3'de gösterilmektedir.



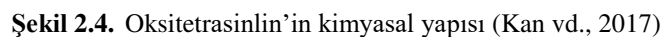
Şekil 2.3. Tetrasiklin hidroklorid'in kimyasal yapısı (Tiwari vd., 2018)

Oksitetrasiklin

Oksitetrasiklin (OTC), insan ve veteriner tıbbında yaygın olarak kullanılan, çok çeşitli bakterilere karşı aktif, geniş spektrumlu ve ekosistem için toksik olduğu bildirilen önemli bir tetrasiklin üyesi antibiyotiktir (Djedouani vd., 2013; Harja ve Ciobanu, 2018). OTC antibiyotik üretimi ve kullanımı açısından dünya çapında ikinci sırada yer almaktadır (Bao vd., 2013). Bu antibiyotığın etki mekanizması bakteriyel protein sentezinin inhibisyonu şeklinde gerçekleşmektedir (Da Silva vd., 2015). OTC'nin kimyasal yapısı Şekil 2.4'de yer almaktadır.

OTC, sinüzit, bronşit, kolera, akne, idrar yolu enfeksiyonları, leptospiroz, tekrarlayan ateş gibi hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Da Silva vd., 2015). Kümes hayvanlarında ve su ürünleri yetiştiriciliğinde büyüme destekleyicisi olarak kullanılmaktadır (Harja ve Ciobanu, 2018).

Ayrıca kullanılan OTC konsantrasyonlarının yanı sıra, OTC üretim süreci boyunca yaklaşık 150 ton yüksek konsantre atık su üretilmektedir ve bu tür atık suların geleneksel atık su prosedürleriyle bertaraf edilmesi oldukça zordur (Djedouani vd., 2013). Bu nedenle antibiyotik içeren atık suların çevreye verilmeden ya da biyolojik arıtım proseslerinden önce mutlaka antibiyotiklerin uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır.



1900'lerin başında geliştirilen Sülfonamidler (SA), insanlar, hayvanlar ve suda yaşayan organizmalarda bakteriyel, protozoal ve fungal enfeksiyonların tedavisi için kullanılan ve üretilen geniş bir antibakteriyel spektruma sahip sentetik antibiyotiklerdir (Garoma vd., 2010; Qiao vd., 2015; Yu vd., 2016).

SA'lar, özellikle solunum ve akut idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde, çeşitli bakteriyel bulaşıcı hastalıkların kontrolünde önemli bir ilaç olmaya devam etmektedir (Moral-Rodriguez vd., 2016; Yu vd., 2016). SA ilaçları, antidiyabetik ajanlar, antikonvülsanlar, diüretikler, proteaz inhibitörleri ve beta blokerlerden oluşmaktadır (Rostamian ve Behnejad, 2016).

SA'lar, bakterilere veya ökaryotik hücrelerde DNA hasarına neden olabilmektedir (Niu vd., 2011). Bakteriler üzerinde bir bakteriyostatik etki sağlayarak çalışmaktadır. İlk olarak bakteri hücrelerinin çoğalmasını geciktirmektedir ve ardından hücre büyümesi için ihtiyaç duyulan folik asit üretimini engelleyerek hücrelerin büyümesini önlemektedir (Garoma vd., 2010).

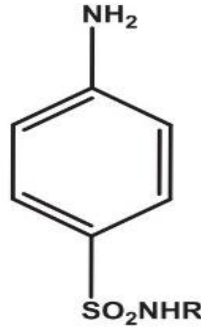
Uygulanan SA'lar, özellikle sulu ortamdaki mikroorganizmalar arasında antimikrobiyal direnç potansiyelinin gelişmesine neden olmaktadır (Niu vd., 2011). Dolayısıyla, mikroorganizmalarda antibiyotik direncinin oluşmasını sağlamaktadırlar ve bu durum ile birlikte hastalıkların tedavisinde istenilen başarıya ulaşılmasını engellemektedirler (Ji vd., 2009).

SA'lar insan ve veteriner hekimlikte en yaygın kullanılan antimikrobiyaller arasında yer almaktadır (Niu vd., 2011). Birçok antibiyotik çeşidinde olduğu gibi SA'ların çoğu aktif metabolitleri halinde idrar yolu ile çevreye atılmaktadır (Yu vd., 2016). Çevreye giriş yapan bu antibiyotikler, bitkileri, hayvanları ve insanları olumsuz etkileyebilmektedir.

Özellikle SA'ların suda nispeten çözülme durumu (Wang ve Wang, 2015) kanalizasyon arıtım tesislerinde antibiyotiklerin elimine edilmesini zorlaştırmaktadır. Örneğin, yaygın olarak kullanılan SA'lardan biri olan sülfametoksazol (SMZ) antibiyotiği, fazla miktarda N içeren bileşiklerin (amonyum gibi) varlığında üç gün içinde zorlukla çözünmektedir (Niu vd., 2011). Ayrıca, SA'ların bozulmaya karşı TC ve diğer antibiyotiklerden neredeyse iki kat fazla direnç gösterdiği belirtilmektedir (Moral-Rodriguez vd., 2016).

Birçok ülkede SA'lar yüzey sularında, yer altı sularında ve toprakta tespit edilmektedir (Qiao vd., 2015). Bu antibiyotiklerin yaygın kullanımı, yüzey sularında ışığın etkisiyle parçalanabilme yeteneğine sahip olmalarına rağmen, biyolojik olarak çözünmemeleri nedeniyle endişe vermektedir (Rostamian ve Behnejad, 2016). SA'lar için hedef olmayan organizmalara maruz kalma durumu stomatit, hemoliz, hepatotoksisite ve renal toksisite ile ilişkilendirilmektedir (Shikuku vd., 2018).

Önemli SA'lardan bazıları, sülfasetamid, sülfadiazin, sülfadoksin, sülfametizol, sülfametoksazol, sülfanilamid, sülfasalazin ve sülfisoksazol gibi antibiyotiklerdir (Garoma vd., 2010). Sülfonamid antibiyotiklerinin ana kimyasal yapısı Şekil 2.5'de gösterilmektedir.

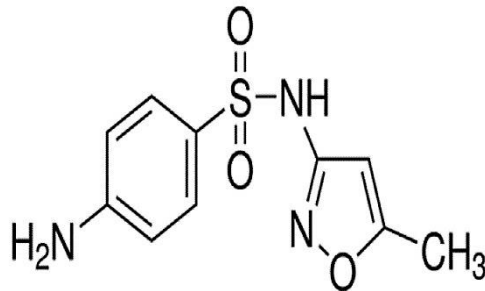


Şekil 2.5. Sülfonamid antibiyotiklerinin ana kimyasal yapısı (Yu vd., 2016)

Sülfametoksazol

Sülfametoksazol (SMZ), idrar yolu, akciğer ve kulak enfeksiyonlarını tedavi etmek amacıyla insan ve veteriner tıbbında yaygın olarak kullanılan bir sülfonamid tipi bakteriyostatik antibiyotiktir (Caliskan ve Gokturk, 2010; Rostamian ve Behnejad, 2016; Tiwari vd., 2018). Dahası SMZ, % 73'lük oranla çevrede en sık tespit edilen antibiyotikler arasında ön sıralarda yer almaktadır (Yu vd., 2011; Lu vd., 2014). SMZ antibiyotiğinin kimyasal yapısı Şekil 2.6'da temsil edilmektedir.

SMZ kendi başına terapötik olarak aktif olmasına rağmen, genellikle bakterilerdeki nükleik asitlerin ve proteinlerin biyosentezini etkileyen sentetik bir antibakteriyel kombinasyon ilacı olan Trimetoprim (TMP) ile birleştirilir (Rostamian ve Behnejad, 2016).



Şekil 2.6. Sülfametoksazol antibiyotiğinin kimyasal yapısı (de Sousa vd., 2018)

Bu antibiyotiğin toksik etkilerine bakıldığında, sülf alerjileri ve karaciğer toksisitesinin yaygın olarak görüldüğü belirtilmektedir (Rostamian ve Behnejad, 2016). Ayrıca antibakteriyel

bir antibiyotik olan SMZ, gereksiz ve aşırı tüketimle beraber bakteriyel direncin gelişmesine de neden olmaktadır (Yu vd., 2011). Dahası araştırmacılar, SMZ'nin karaciğer kanserine neden olabileceğinden şüphelenmektedirler (Rostamian ve Behnejad, 2016).

Tüketim sonrasında insan vücudu SMZ antibiyotiğini tamamen metabolize edemez, bu da antibiyotiğin yaklaşık % 30'unun orijinal farmasötik olarak aktif formunda idrarla atılması anlamına gelmektedir. Hidrofilik yapıları nedeniyle sulu ortamlarda düşük biyolojik bozunabilirlik özelliklerinden dolayı, su ve çevre ortamı için uzun vadeli tehdit oluşturmaktadır (Rostamian ve Behnejad, 2016).

2.1.3. Makrolidler

Streptomyces tarafından üretilen, zayıf alkalın antibiyotiklerin sınıfı olan Makrolidler, döngüleri 10 C atomundan fazla olan lakton yapılar olarak tanımlanmaktadır ve günümüzde en yaygın kullanılan antibakteriyel farmasötiklerden biridir (Wang ve Wang, 2015; Yu vd., 2016). Bu bileşikler zayıf bazlardır ve asitlerde kararsızdırlar (Wang ve Wang, 2015).

Genellikle, Gram pozitif bakterileri ve bazı Gram negatif bakterileri inhibe etmektedirler. Bu antibiyotikler peptid asiltransferazı inhibe ederek, bakteriyel proteinin sentezini baskılamaktadır (Yu vd., 2016).

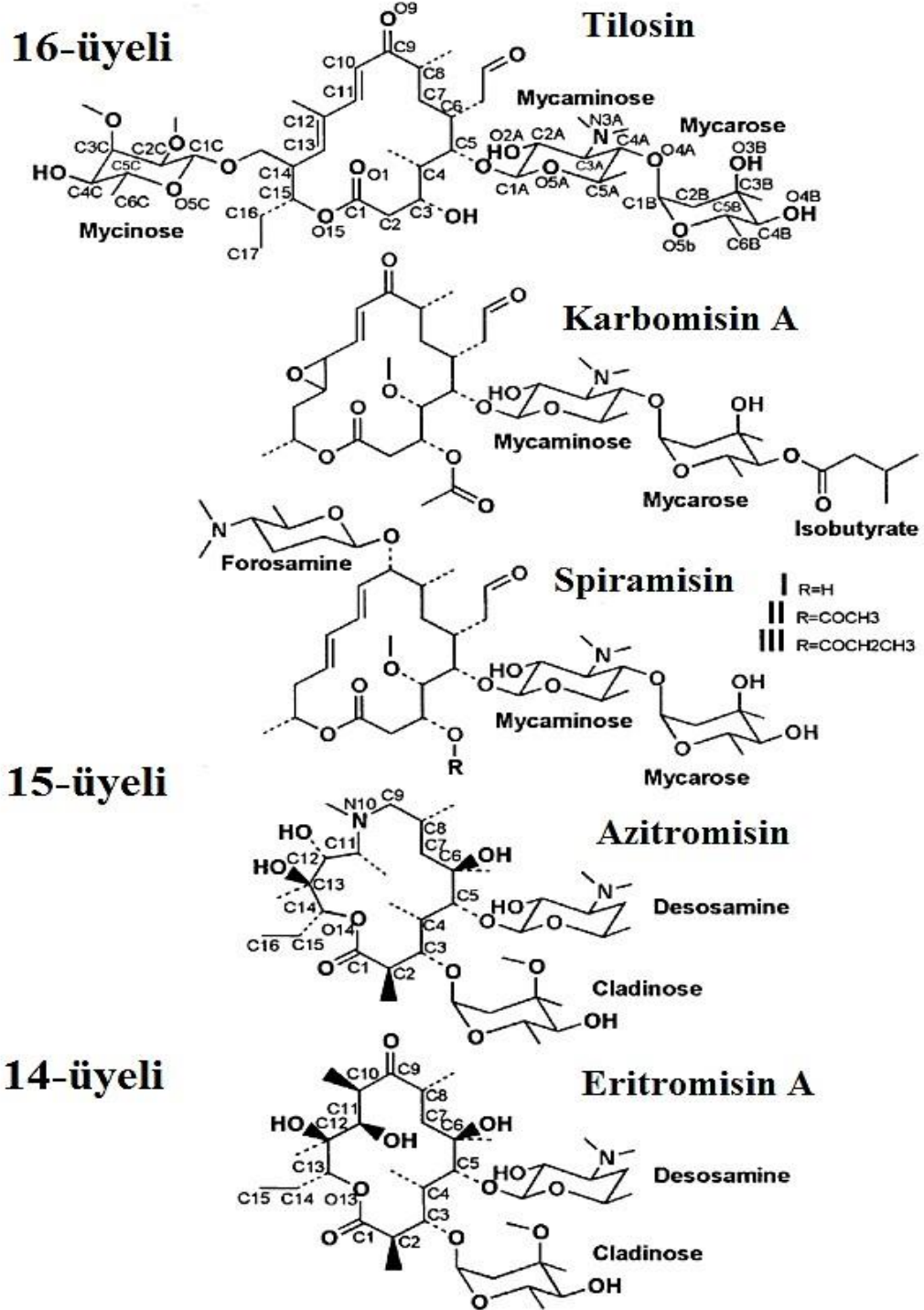
Makrolidlerin yapısal özellikleri, lakton yapıya sahip 14, 15 ve 16 halkadadır ve daha büyük yapısal farklılıklara sahiptir. Şekil 2.7'de beş makrolid antibiyotiğinin (Tilosin, Karbomisin A, Spiramisin, Azitromisin ve Eritromisin) yapıları yer almaktadır.

2.1.4. Kinolonlar

Kinolonlar, 4 kinolon temel yapısına sahip, bakteri DNA girazını inhibe ederek geri dönüşümsüz hasarlara neden olan sentetik antibakteriyel farmasötiklerdir. Florlu kinolon dizisi içeren florokinolonlar, en yaygın kullanılan kinolon antibiyotiğidir (Wang ve Wang, 2015; Yu vd., 2016).

Florokinolon antibiyotikler, insan tıbbında hastalıkların önlenmesi veya iyileştirilmesi amacıyla, hayvanlarda ise büyüme destekleyicisi olarak kullanılmaktadır (Yu vd., 2016).

Ayrıca yüksek kimyasal stabilite gösteren florokinolon antibiyotiği, florin atomlarının varlığı sayesinde etkinliğini on kat arttırmaktadır. (Wang ve Wang, 2015; Yu vd., 2016).



Şekil 2.7. Beş makrolid antibiyotiğinin (Tilosin, Karbomisin A, Spiramisin, Azitromisin ve Eritromisin) yapıları (Yu vd., 2016)

2.2. Atık Sulardan Antibiyotik Giderim Yöntemleri

Atık sulardan antibiyotik gideriminde kullanılan başlıca yöntemler hakkında bilgiler bu bölümde verilecektir.

2.2.1. Geleneksel Yöntemler

Atık su arıtma tesislerinde sıklıkla kullanılan geleneksel yöntemler arasında biyolojik prosesler, filtrasyon, kuagülasyon, flokülasyon ve sedimantasyon yer almaktadır.

Biyolojik sistemlerde, özellikle endüstriyel atık proseslerinde aktif çamur teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, sürekli sıcaklık ve kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) izleyerek, aerobik veya anaerobik sistemler ile aktif çamur tanklarında organik bileşiklerin bozulmasından oluşmaktadır (Homem ve Santos, 2011).

Kuagülasyon, flokülasyon ve sedimantasyonda sırasıyla, katı çökeltme, kirleticilerin çökmesi ve kolloid oluşumu söz konusudur. Ayrıca bu yöntemlerde çökeltmeyi arttırmak için kimyasal kullanımı yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Bu kimyasallar arasında en çok kireç, demir tuzları ve polimerler kullanılmaktadır. Ancak bu teknikler, kirleticileri uzaklaştırmada tek başına yeterli değildir ve daha sonraki işlemleri gerektirmektedir (Homem ve Santos, 2011).

2.2.2. Oksidasyon Prosesleri

Klorlama

Düşük maliyeti sebebiyle, içme suyu arıtma tesislerinin dezenfeksiyonunda klor gazı veya hipoklorit sıklıkla uygulanmaktadır. Biyolojik işlemlerin uygulanmasından önce ilaç içeren suların arıtılması gerekmektedir. Dolayısıyla klorlama, kolayca biyolojik olarak parçalanabilen ve daha az toksik bileşikler oksitlemek için kullanılmaktadır.

Klor gazı aşağıdaki reaksiyona göre suda hidrolize olmaktadır;



Hipokloröz asit (HOCl), hipoklorit (ClO^-) ve H^+ içeren sulu çözeltilerde ayrıışan zayıf bir asittir. $\text{pH} > 4$ için, Cl_2 hidrolizi neredeyse tamamlanmaktadır ve sonuç olarak Hipokloröz asit ve hipoklorit ana klor türleri oluşmaktadır. Ayrıca, farklı sulu klor türleri arasında, hipokloröz asit, su arıtımı sırasında ana reaktif formudur. Oksitleyici gücü ve kimyasal yapısı nedeniyle

hipokloröz asit, oksidasyon reaksiyonları veya elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu yoluyla organik bileşiklerle reaksiyona girebilmektedir. Aslında, bu tür aromatik halkalar, nötr aminler ve çift bağlarla reaksiyona girerek, bazıları potansiyel olarak tehlikeli kanserojen aktiviteye sahip (trihalometanlar ve haloasetik asitler) olan halojenli organik bileşikler üretebilmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Klor dioksit, organik bileşiklerle olan reaksiyonlarında trihalometan oluşturmadığından diğer klor türlerine alternatif olarak kullanılmaktadır. Diğer oksidanlardan daha seçicidir ve bir elektron değişim reaksiyonu ve bir radikal reaksiyon vasıtasıyla mikro kirleticilerle reaksiyona girmektedir. Aromatik, hidrokarbonlar, karbonhidratlar ve primer ve sekonder aminler, aldehitler ve ketonlar içeren moleküller ile reaksiyona girmeyen serbest stabil bir radikaldir. Bununla birlikte, fenolik ve üçüncül amino grupları içeren moleküllerle reaksiyona girmektedir.

Yapılan çalışmalardan yola çıkıldığında, bu tekniğin, içme suyu gibi düşük miktarda organik madde içeren ortamlarda bulunan antibiyotiklerin parçalanmasında etkin olduğu sonucuna varılmaktadır.

İleri Oksidasyon Prosesleri

Antibiyotik kalıntıları içeren ortamların nitelikli doğası, bu bileşiklerin geleneksel biyolojik yöntemler ile elimine edilmesine engel olmaktadır. Bu durumda, bir alternatif olarak ileri oksidasyon prosesleri (İOP) uygulanmaya başlanmıştır (Homem ve Santos, 2011). Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, sulu çözeltilerde inatçı kirleticilerin giderilmesinde etkili ve çevre dostu bir teknoloji olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Oh vd., 2017; Yang vd., 2017).

İOP'ler, orta derecede radikallerin üretilmesine dayanan oksidatif yöntemlerdir. Standart oksidasyon potansiyeli ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), geleneksel oksidanlardan daha yüksektir ve bu, çok çeşitli organik bileşiklerin oksidasyonunda oldukça etkilidir. Bu radikaller, genellikle metalik veya yarı iletken katalizörler ve/veya UV radyasyonu ile birleştirilen ozon (O_3) veya hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi oksitleyici ajanlardan üretilmektedir (Homem ve Santos, 2011).

İOP örnekleri arasında ozonlama, Fenton, foto-Fenton, fotoliz, yarı iletken fotokataliz ve elektrokimyasal işlemler bulunmaktadır.

Ozonlama

Ozon, doğrudan veya dolaylı olarak hareket edebilen güçlü bir oksidandır ($E^0 = 2,07 \text{ V}$). Moleküler ozon ile doğrudan oksidasyon için, bileşiklerin sadece nükleofilik moleküllerle seçici

olarak reaksiyona girdiklerinden karbon-karbon çift bağlarına, aromatik bağlara veya azot, fosfor, oksijen veya kükürt atomlarına sahip olmaları gerekmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Ozonlama sırasında, hedef kimyasal maddelerin bozulması, sulu ozonun ayrışması sonucu oluşan sulu ozon ve hidroksil radikaliyle ($\cdot\text{OH}$) doğrudan reaksiyona sokularak başlatılabilmektedir. Saf suda, sulu ozonun ayrışması, hidroksit iyonu (OH^-) ile tepkimesiyle başlatılmaktadır ve bu tepkime, bozunma işlemini radikal-radikal veya radikal-çözünen reaksiyonların zincirleri ile ilerleten radikallerin üretimine yol açmaktadır ve $\cdot\text{OH}$ üretmektedir (Garoma vd., 2010).

Sulu ozonun ayrışmasının, düşük pH seviyelerinde çok yavaş gerçekleştiği bilinmektedir ve bu nedenle, sulu ozon ve hedef bileşikler arasındaki doğrudan reaksiyonun, düşük pH seviyelerinde ozonlama sırasında çıkarıldıkları ana mekanizma olduğu sonucuna varılabilmektedir (Garoma vd., 2010).

pH'nın yanı sıra alkalilik, ozonlamanın verimliliğini etkileyebilecek diğer bir parametredir. Suyun doğal alkaliliğinin ana bileşenleri olan bikarbonat ve karbonat iyonları $\cdot\text{OH}$ 'nın temizleyicileridir. Ayrıca, karbonat ve bikarbonat iyonları da ozon ayrışmasına neden olabilmektedir (Garoma vd., 2010).

Bu teknik, akış hızı ve/veya atık suların bileşimi dalgalanırken uygulanma avantajına sahip olmaktadır. Bununla birlikte, yüksek ekipman ve bakım maliyeti ile prosesin sağlanması için gerekli enerjinin dezavantajlarından bazıları teşkil etmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Fenton ve foto-Fenton

1890'larda Hery John Horstman Fenton, güçlü oksitleyici özelliklere sahip olan Fenton'un reaktifini geliştirmiştir (Homem ve Santos, 2011). Fenton'un oksidasyonu homojen veya heterojen sistemlerde meydana gelebilmektedir. Homojen oksidasyonda Fenton reaktifi, hidrojen peroksitten ve demir tuzu katalizöründen (demir veya demir iyonları) oluşmaktadır (Niu vd., 2011).

Oksidasyon işleminin etkinliğini artırmanın bir yolu, UV-radyasyon ve foto-Fenton ile birlikte Fenton'u kullanmaktır. Radyasyon kullanımı, oksidasyon etkinliğini, esas olarak demir iyonunun yenilenmesi ve demir komplekslerinin fotolizi ile fazladan hidroksil radikallerinin üretilmesi sayesinde artırabilmektedir (Homem ve Santos, 2011). Şekil 2.8'de foto-Fenton yöntemini temsil eden bir şema gösterilmektedir.

Bu proseslerin performansı esas olarak pH, sıcaklık, katalizör, hidrojen peroksit ve hedef bileşik konsantrasyonundan etkilenmektedir. Aslına bakılırsa, pH değeri Fenton ve foto-Fenton proseslerinin etkinliğinde son derece önemli bir değişken olmaktadır. 3'ün altındaki pH

değerleri, çözeltideki hidroksil radikallerinin azalmasına neden olmaktadır. Hidrojen peroksit, stabilitesini artıran ve muhtemelen demir iyonlarıyla reaktivitesini büyük ölçüde azaltan oksonyum iyonlarının ($H_3O_2^+$) oluşumu nedeniyle düşük pH'da daha karardır. 4'ün üzerindeki pH değerleri için, hem Fe^{2+} aktif türlerinin rejenerasyonunu hem de hidroksil radikallerinin oluşumunu inhibe ederek oksihidroksitlerin çökeltmesi söz konusudur. Bunun yanı sıra, aşırı pH yükselmesi HO_2^- oluşumunu ve OH^* radikallerinin karbonat ve bikarbonat iyonları tarafından atılmasını teşvik etmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Genellikle sıcaklıktaki artış, Fenton ve foto-Fenton proseslerini olumlu yönde etkilemektedir, çünkü kinetik enerjide bir artış meydana gelmektedir ve sonuç olarak reaksiyon hızı da artmaktadır. Aşırı hidrojen peroksit kullanılması durumunda proses verimliliğinde bir azalma da olabilmektedir.

Bu tür prosesler caziptir, çünkü düşük maliyetli reaktifler kullanılır, demir bol ve toksik olmayan bir elementtir ve hidrojen peroksit kullanımı kolay olmaktadır ve çevre açısından güven oluşturmaktadır.

Reaktör



Şekil 2.8. foto-Fenton yöntemine ait şema (Perini vd., 2018)

Fotoliz

Fotoliz, doğal veya sanal ışığın neden olduğu kimyasal bileşiklerin ayrışmasıdır (Homem ve Santos, 2011). Doğrudan ve dolaylı fotoliz olmak üzere iki süreç yaygın olarak

uygulanmaktadır. Doğrudan fotolizde, organik bileşikler UV ışığı emmekte ve su ortamının bileşenleriyle reaksiyona girebilmektedir veya kendi kendine ayrışabilmektedir. Dolaylı fotoliz ise, oksijen ve hidroksil veya peroksil radikalleri gibi ışığa duyarlaştırmacılar sayesinde foto-bozulmasını içermektedir. Hem doğrudan hem de dolaylı prosesler aynı anda gerçekleşebilse de, dolaylı fotoliz kirleticilerin yarı ömründe en önemli rolü oynamaktadır.

Fotoliz performansı, hedef bileşiğin absorpsiyon spektrumuna, radyasyon yoğunluğuna ve sıklığına, H_2O_2 ve O_3 konsantrasyonuna ve ortam tipine bağlı olmaktadır. Bu tekniğin, radyasyonun hidrojen peroksit, ozon veya katalizörlerle birleştirildiğinde diğerlerinin daha az etkili olduğu kanıtlanmıştır. Cıva buharlı lambalar ($\lambda = 280$ nm) kullanmak yerine, güneş ışını altında fotoliz, doğal su ortamında antibiyotikleri parçalamak için umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Yarı İletken Fotokataliz

Yarı iletken fotokataliz, organik kirleticileri, özellikle de antibiyotik kirleticilerini sudan uzaklaştırmak için uygulanan yaklaşımlardan biridir (Wang vd., 2018; Zheng vd., 2018; Zhou vd., 2018).

Tüm fotokatalistler arasında, titanyum dioksit (TiO_2), yüksek fotokatalitik aktivite, kimyasal stabilite, toksik olmayan, geniş uygulama ve düşük maliyet nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Yang vd., 2017; Zheng vd., 2018). Ayrıca, ekonomik ve çevresel bir teknoloji olmaktadır (Zhou vd., 2018).

Bununla birlikte, TiO_2 fotokatalizörünün antibiyotiklerin giderimi için pratik uygulaması aşağıdaki hususlarla engellenmektedir (Zheng vd., 2018);

Fotojenlenmiş elektron ve hole çiftlerinin yüksek rekombinasyon hızı fotokatalitik etkinliği baskılamaktadır,

Su ortamındaki düşük konsantrasyonda antibiyotik kalıntıları fotokatalizörlerle temaslarını azaltmaktadır,

Hazırlama ve pratik kullanım sırasında TiO_2 birikmesi, ışık ışıması ve kirleticiler maddelere maruz kalmamasını sınırlamaktadır.

Son zamanlarda, AgX ($X = Cl, Br, I$), Ag_2CO_3 , Ag_3PO_4 , $AgVO_3$ ve Ag_2CrO_4 dâhil gümüş bazlı yarı iletken fotokatalistler, organik kirleticilerin giderilmesinde en etkili görünür ışık tepkisi fotokatalistleri olduğu için geniş çapta araştırılmaktadır (Wang vd., 2018).

2.2.3. Membran Prosesleri

Membran prosesleri, ayırma işlemleri olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Bu bölümde bazı membran proseslerine değinilecektir.

Ters Osmoz, Nano ve Ultrafiltrasyon

Ters osmoz, membran proseslerinden birini oluşturmaktadır. Bu difüzyon yöntemi genellikle büyük molekülleri ve iyonları sıvı atıklardan uzaklaştırmak için uygulanmaktadır ve seçici yarı geçirgen bir zarın bir tarafındaki çözeltiye basınç uygulanmaktadır. Kirleticiler, membranın basınçlı tarafında tutulmaktadır ve temizlenen kısım diğer tarafa geçmektedir. Ters osmozda akış, konsantrasyon gradyanına karşı gerçekleşmektedir. Ancak, bu teknoloji, yüksek seviyede çözünmüş tuzları azaltmak için etkilidir. Buna karşın organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında sınırlamaları vardır (Homem ve Santos, 2011).

Nano ve ultrafiltrasyon membranları genellikle karboksilik grupları ve sülfonik gruplarla yüklenmektedir ve sonuç olarak iyon itmesi bu prosesteki ana faktördür. Ayırma işleminin itici gücü, ters osmozda olduğu gibi, zarın ayırma katmanındaki besleme ve süzöntü arasındaki basınç farkıdır.

İyon Değişimi

İyon değişimi, bir sıvı ortamdaki katyonların veya anyonların, katı bir sorbent üzerindeki katyonlar veya anyonlarla değiştirildiği bir prosestir. Değişim membranları anyon veya katyon değiştiricilerle sınıflandırılmaktadır. Anyon değişim membranları, zara bağlı pozitif yüklü gruplar ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$) içermektedir ve anyonların geçişine izin vermektedir, fakat katyonları reddetmektedir. Katyon değişim membranları ise negatif yüklü grupları ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$) içermektedir ve katyonların geçişine izin vererek anyonları reddetmektedir (Homem ve Santos, 2011).

Hazırlanmalarına bağlı olarak, membranları homojen veya heterojen olarak sınıflandırılabilirler. Yüklenen gruplar membran matrisine kimyasal olarak bağlanırsa, membran homojendir. Öte yandan, yüklü membran matrisi ile fiziksel olarak karıştırılırsa, membran heterojendir. En çok kullanılan membranları ise polimeriktir (stirenik ve akrilik reçineler) çünkü genellikle hem kimyasal hem de mekanik stabiliteye ve yüksek geçirgenliğe sahiptirler. İyon değiştirme membranları, zeolitler, betonit veya fosfat tuzları gibi inorganik

malzemelerden de hazırlanabilmektedir. Bununla birlikte, bu membranları çok pahalıdır, kötü elektrokimyasal özelliklere ve sıklıkla büyük gözeneklere sahiptirler (Homem ve Santos, 2011).

Antibiyotiklerin giderilmesi bağlamında, iyon değişimi nadiren kullanılan bir yöntemdir. İyon değişimi yöntemi, ancak giderilecek antibiyotiklerin yapısının iyonlaşabilir gruplara sahip olması durumunda etkili olacağı belirtilmektedir.

2.2.4. Adsorpsiyon Prosesleri

Adsorpsiyon, moleküllerin sıvı fazdaki katı bir yüzeye bağlı kalma eğilimini tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir terimdir (Homem ve Santos, 2011). Moleküller tarafından çekim kuvvetine maruz kalan katı ya da sıvıların iç yüzeylerindeki atomlara etki eden kuvvetler bir denge oluşturmaktadır. Yüzeyin dışında bulunanlara ise iç yüzeydekiler gibi dışa doğru çekim kuvveti uygulanmadığından bir denge bulunmamaktadır. Dengelenmeyen bu kuvvetler atomların yüzeyinde serbest kalmaktadır. Böylece atomlara ara yüzey tarafından uygulanan çekim kuvveti, moleküllerin yüzeye bağlanmasına sebep olmaktadır. Bu bağlanma olayına “adsorpsiyon” denmektedir. Yüzeye bağlanan moleküle “adsorban” ya da “adsorplanan”, çeken moleküle ise “adsorbent” ya da “adsorplayıcı materyal” adı verilmektedir.

Adsorpsiyon işlemi genel olarak 3 basamaktan oluşmaktadır;

- i. Adsorbentin dış yüzeyine adsorplanan moleküllerin taşınması;
- ii. Moleküllerin adsorbentin gözeneklerine difüzyonu;
- iii. Adsorbentin iç yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonudur.

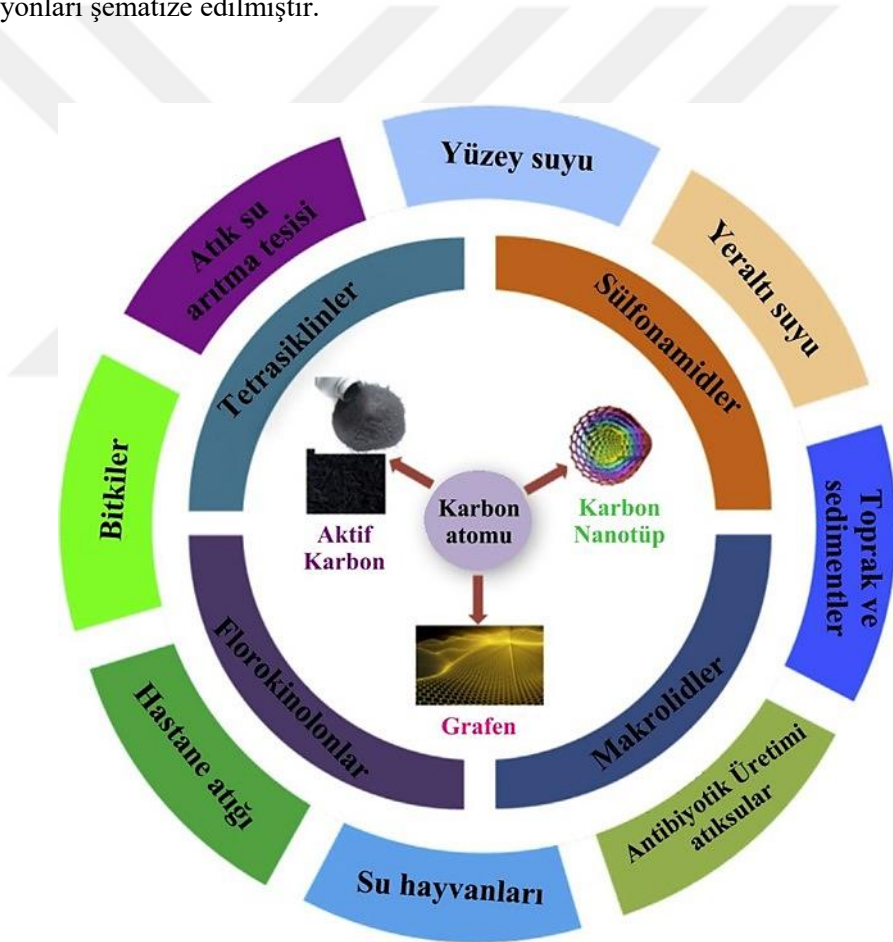
İlgili kuvvetlerin yapısına bağlı olarak, proses kimyasal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon olarak ikiye ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyona esas olarak van der Waals etkileşimlerini içeren kuvvetler neden olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda ise elektron transferi ve adsorplanan madde ile katı yüzey arasında kimyasal reaksiyon sonucu bağ oluşumu meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlanırken, fiziksel adsorpsiyon tek tabakadan ya da çok tabakadan oluşabilmektedir. Ayrıca, tek tabakalı gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonun ardından fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesiyle çok tabakalı adsorpsiyon söz konusu olabilmektedir. Dolayısıyla, adsorbentin yüzeyindeki ilk tabaka kimyasal adsorpsiyon sayesinde, diğer tabakalar ise fiziksel adsorpsiyon sayesinde oluşmaktadır.

Bu teknik, antibiyotikler dâhil birçok organik kirletici maddelerin giderilmesinde basit, etkili ve ekonomik olarak uygun bir teknolojidir (Wang vd., 2013; Nazari vd., 2016; Zhu vd., 2016). Adsorpsiyon yöntemi diğer yöntemlere kıyasla, kolay kullanımı, daha az enerji tüketimi, yüksek verimliliği, basit tasarımı, düşük maliyeti ve geniş uygulanabilirliği ile pratik bir proses

olmasıyla avantaj sağlamaktadır (Belaib vd., 2014; Peng vd., 2016; Darweesh ve Ahmed, 2017; Tan vd., 2017; Zhang vd., 2017; Kim vd., 2018; Liang vd., 2018).

Adsorpsiyon etkinliği, yüzey alanı, gözeneklilik, gözenek çapı ve yüzey fonksiyonel yapısı gibi adsorbent özelliklerle ilişkilidir (Homem ve Santos, 2011; Wang vd., 2013). Bu adsorbent özellikleri nedeniyle, antibiyotikleri atık sulardan uzaklaştırmak için aktif karbonlar (Alvarez-Torrellas vd., 2016; Danahoglu vd., 2017), tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ya da çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) (Selen vd., 2016), reçineler (Wang vd., 2013; Zhu vd., 2016), smektit killer (Wang vd., 2013), metal organik çerçeveler (Bayazit vd., 2017), biyoçarlar (Li vd., 2017) ve karbon malzemeler (Xie vd., 2016; Zhang vd., 2017) gibi birçok adsorbentler kullanılmaktadır.

Şekil 2.9'de çevrede bulunan bazı antibiyotikler ve bazı adsorbentler üzerine olan adsorpsiyonları şematize edilmiştir.



Şekil 2.9. Çevrede mevcut antibiyotik formları ve aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafen bazlı karbon malzemeler üzerine adsorpsiyonları (Yu vd., 2016)

Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında, özellikle gözenekli karbon malzemeler, mükemmel kimyasal ve termal kararlılığı, yüksek spesifik yüzey alanı, dikkat çekici fizikokimyasal özellikleri ve yüksek bağlanma affinitesi nedeniyle sulu ortamdan antibiyotiklerin giderimi için sıklıkla kullanılmaktadır (Xie vd., 2016; Zhang vd., 2017).

Bu bölümde yaygın olarak kullanılan bazı adsorbentler hakkında bilgiler verilecektir.

Aktif Karbon

Aktif karbon (AK), geniş bir yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip sentetik bir malzemedir (Yu vd., 2016). Yapısal olarak aktifleşmiş olan karbonlar, van der Waals etkileşimleri ile paralel ekseninde gelişigüzel üst üste yığılmış altıgen halkalar halinde düzenlenmiş sp^2 hibritleştirilmiş karbon atomları içeren mikrokristalitlerden oluşmaktadır (Rai ve Singh, 2018).

AK'da üç çeşit gözenek hacmi mevcuttur:

- i. Mikroporlar
- ii. Mezoporlar
- iii. Makroporlar

Makroporlar, moleküllerin AK üzerine girişinde, mezoporlar moleküllerin taşınmasında ve mikroporlar moleküllerin adsorpsiyonun da kullanılmaktadır. Bütün moleküller AK'nın yüzeyine eşit olarak adsorbe olmazlar. Daha küçük moleküller AK'nın gözeneklerinin genişliği nedeniyle büyük moleküllerden daha fazla yüzey alanı adsorbe etmektedir (Yu vd., 2016).

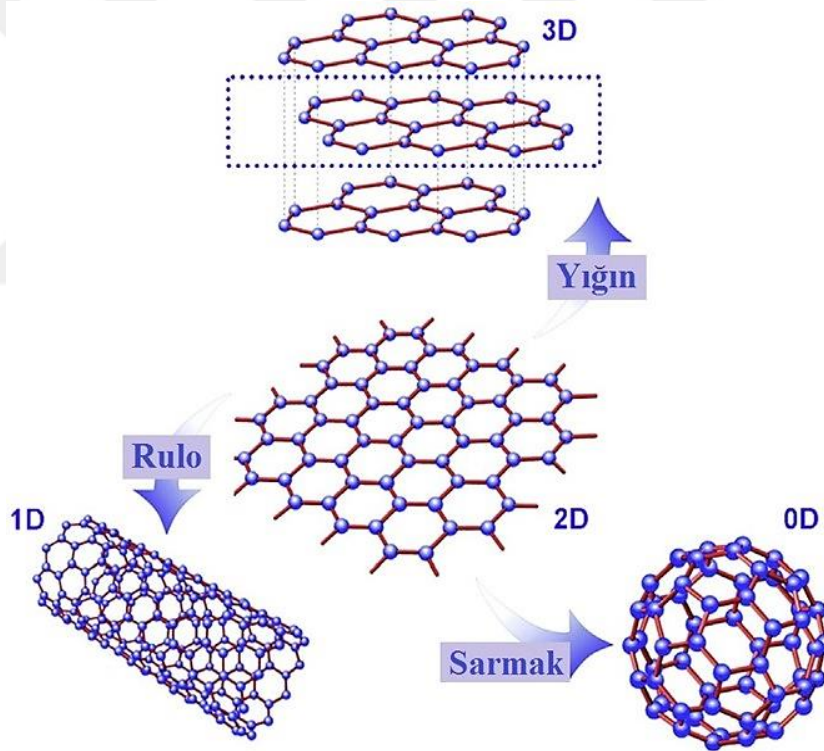
AK üretimi üç kısımdan oluşmaktadır; hammaddelerin ön işlem görmesi, düşük sıcaklıkta kömürleşme ve aktivasyon (Yu vd., 2016).

AK, yüksek bağlanma affinitesi, yüksek seçicilik ve adsorpsiyon verimliliği özelliklerine sahiptir (Sun vd., 2012; Alvarez-Torrellas vd., 2016). Dahası, AK öncül olarak her türlü karbonlu malzemeden üretilebilmektedir ancak AK özelliklerini kullanan hammadde ve aktivasyon metodu belirlemektedir (Sun vd., 2012; Yu vd., 2016). Esnek karbon kimyası ve çeşitli heteroatomlarla kimyasal bağ kurma yeteneği, diğer gözenekli karbon malzemelere göre AK'ya bir üstünlük sağlamaktadır (Rai ve Singh, 2018). Ayrıca, AK organik kirleticileri, ağır kimyasalları ve gazlardan çıkan kokuları gidermede etkili bir malzemedir (Sun vd., 2013).

Diğer yandan kirletici maddelere doymuş AK rejenerasyonu, kirletici maddelerin mikroporlardan ve mezoporlardan zor bir şekilde desorpsiyonu, sulu ortamdan AK'nın zor ayrılması ve yüksek maliyet gibi dezavantajlar AK'nın tercih edilebilirliğinin düşmesine yol açmaktadır (Fan vd., 2010; Homem ve Santos, 2011; Sun vd., 2013; Alvarez-Torrellas vd., 2016; Danahoglu vd., 2017).

Grafen

İlk olarak Boehm ve arkadaşları tarafında 1986 yılında sentezlenen grafenler, sp^2 -bağlı altıgen bir bal peteği yapısında düzenlenmiş tek karbon atomu tabakasından oluşmaktadırlar (Boehm vd., 1986; Gao vd., 2012; Yu vd., 2016; Kim vd., 2018). Literatürde belirtilen bilgiler ışığında grafenlerin, son yıllarda üretilen en ince malzeme ve en basit karbon formu olduğu belirtilmektedir (Kim vd., 2018). Grafen, diğer karbon allotroplarının yapı birimi olarak görülebilmektedir; grafit (grafen katmanlarının istiflenmesi), karbon nanotüpler (KNT'ler) (bir grafen katmanının yuvarlanması) ve fullerenerler (bir grafen katmanının sarılması) (Yu vd., 2016). Grafenin diğer karbon allotropları Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



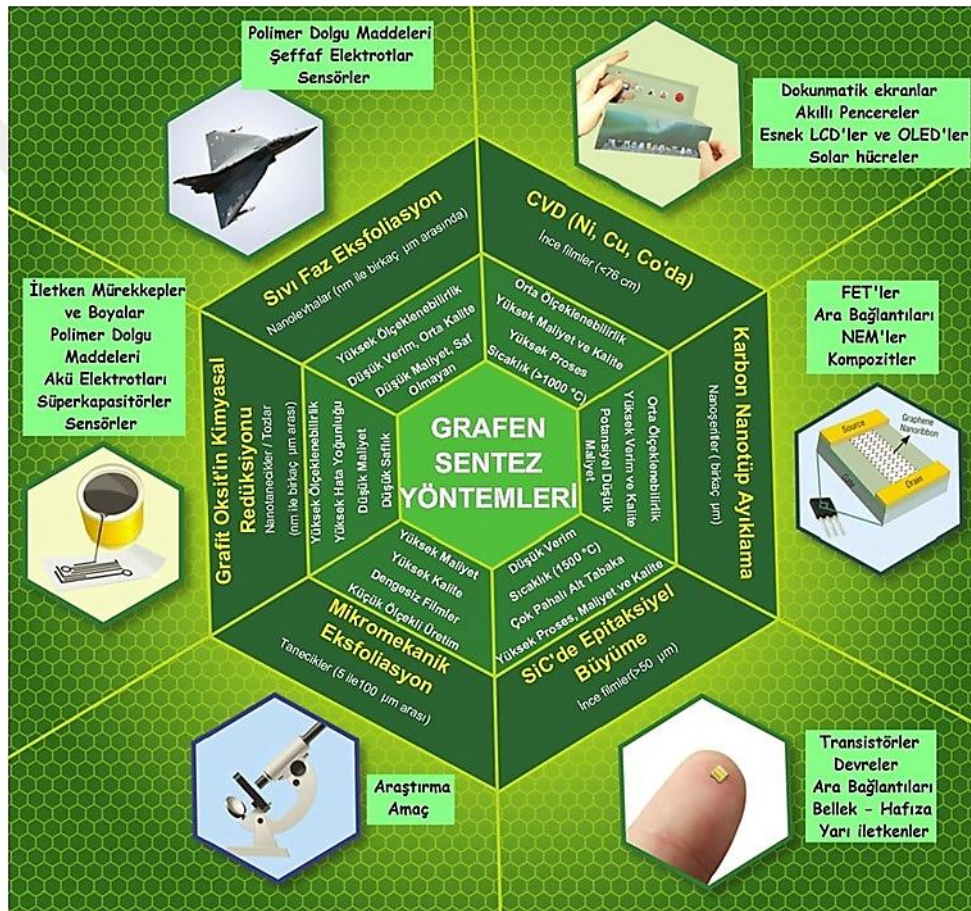
Şekil 2.10. Grafen: Diğer karbon allotroplarının temel yapı taşıdır, grafit (3D), fullerener (0D) ve KNT'nin (1D) (Yu vd., 2016)

Grafenler, büyük yüzey/hacim oranına sahiptir ve mükemmel mekanik, elektronik, kimyasal ve termal özellikler sergilemektedir (Yu vd., 2016; Kim vd., 2018). Bu özellikleri

nedeniyle grafen, bilimsel araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir ve yapılan araştırmalar, biyomedikal teknolojiler, iletken polimerler, süper kapasitörler, yapısal kompozitler, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ve nanoelektrik gibi birçok uygulamalar ile sonuçlanmıştır (Yu vd., 2016; Kim vd., 2018).

Son yıllarda grafen, hem inorganik, ağır metal hem de organik kirleticilerin su ve atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Kerkez-Kuyumcu vd., 2016).

Şekil 2.11’da bazı popüler grafen sentez yöntemlerinin şemaları, özellikleri ve potansiyel uygulamaları birlikte gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Bazı popüler grafen sentez yöntemlerinin şemaları, özellikleri ve potansiyel uygulamaları (Yu vd., 2016)

Grafen bazlı malzemelerden biri olan grafen oksit (GO), düşük üretim maliyetlerinden dolayı büyük ilgi görmektedir. GO'nun yüzeyinde bulunan oksijen fonksiyonel grupların (karboksil, hidroksil ve epoksi) varlığı GO'yu hidrofilik hale getirmektedir ve böylece GO'yu su

ve biyolojik ortamda uygulama imkânı sunmaktadır (Gao vd., 2012; Yu vd., 2016; Rostamian ve Behnejad, 2018).

Genellikle grafen sentez yöntemlerinin çok yüksek maliyet ile uygulanmasından ve sulu ortamdan grafen bazlı malzemelerin zor ayrılmasından dolayı, bu adsorbentin tercih edilebilirliği düşmektedir.

Karbon Nanotüp

1991 yılında Iijima, yeni bir yapısal karbon formu olan çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) malzemesini sentezlemek için ark-deşarj yöntemini kullanmıştır (Iijima, 1991). Bu buluşun ardından iki yıl sonra, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) keşfi gerçekleştirilmiştir (Iijima ve Ichihashi, 1993).

TDKNT'lerin her iki ucunda da grafit içeren duvarlar bulunmaktadır ve TDKNT'ler 0,4 – 2 nm çapında silindirik formundadırlar. TDKNT'lerin aksine, ÇDKNT'ler bir ağacın yaş halkalarına benzer şekilde, 2 – 25 nm çapında, duvarlar arasında yaklaşık 0,34 nm aralığa sahip konsantrik silindirlere sahiptirler. TDKNT ve ÇDKNT'lerin uzunlukları birkaç µm ile birkaç nm arasında değişiklik göstermektedir (Yu vd., 2016; Zhao vd., 2016).

KNT'lerin üç formu bulunmaktadır. KNT'lerin formunu silindirik yapıdaki grafit katmanlarının sayısı belirlemektedir;

- i. Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT)
- ii. İki duvarlı karbon nanotüp (İDKNT)
- iii. Çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT)

Genellikle uzunluk/çap oranı 10.000'i aştığı için, KNT'lerin günümüze kadar üretilen en anizotropik malzemeler olduğu belirtilmektedir. KNT'ler için bir başka önemli parametreyi ise kiralite (altıgenler ve nanotüp ekseninde bulunan açı) oluşturmaktadır. Kiralitedeki değişime göre nanotüp etrafındaki karbon atomları çeşitli tiplerde düzenlenebilmektedir; zikzak, kiral ve koltuk desenleri en yaygın örnekleri oluşturmaktadır (Yu vd., 2016).

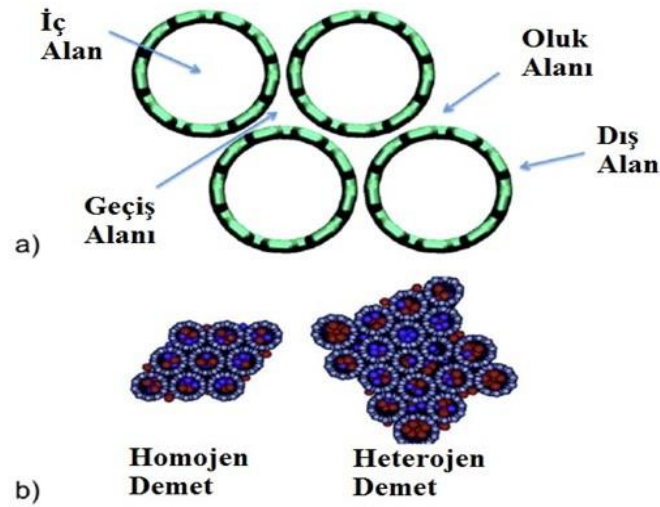
KNT'leri üretmek için temel olarak üç yöntem kullanılmaktadır;

- i. Elektrik Ark-Deşarjı (EAD)
- ii. Lazer Ablasyonu (LAB)
- iii. Kimyasal Buhar Biriktirme (KBB)

EAD ve LAB yöntemleri, grafit moleküllerinin buharlaşması vasıtasıyla KNT'leri sentezlemek için kullanılmaktadır. KBB yöntemi ise, bir fırın içerisinde metal katalizör nanopartikülleri (nikel, kobalt, demir) üzerinden geçirilen, karbon içeren buhar ile gerçekleştirilir. Bu yöntem ile ticari kullanımlar için yüksek saflıkta KNT'ler hazırlanmaktadır (Yu vd., 2016).

KNT'ler geniş yüzey alanına, termal ve kimyasal kararlılığa ve karbon atomları arasında bol miktarda $\pi - \pi$ bağına sahiptirler (Ji vd., 2009; Selen vd., 2016; Yu vd., 2016; Zhao vd., 2016). KNT'ler bu özelliklerinin yanı sıra, sulu çözeltilerden organik kirleticiler için yüksek bağlanma afinitesine ve kapasitesine sahip verimli adsorbentlerdir (Oleszczuk vd., 2009; Oleszczuk ve Xing, 2011; Zhao vd., 2016). Ayrıca, karbon malzemelerin yüksek yüzey hidrofobikliği, birçok hidrofobik organik bileşiğin adsorblanmasını sağlamaktadır (Ji vd., 2009; Lan vd., 2016). Bununla birlikte, organik çözücülerde ve sulu ortamda dağılmamaktadırlar ve güçlü van der Waals etkileşimleri nedeniyle demetler halinde bir arada tutunmaktadırlar (Yu vd., 2016).

KNT'ler özellikle fiziksel adsorpsiyon için kimyasal olarak inert yüzeyler sunmaktadır. İçi boş yapısı, karbon nanotüplere kolay değişiklik için bitişik alanlar vermektedir. Bu da karbon nanotüpler için sonsuz olasılıklara sebep olmaktadır. KNT'lerin heterojen veya homojen bir şekilde demet haline getirilmesi, KNT'lere farklı adsorbe edici yüzeyler vermektedir. KNT'lerde adsorpsiyon için dört farklı bölge bulunmaktadır (Yu vd., 2016). Şekil 2.12'de bahsi geçen dört bölge ve heterojen ve homojen demetler şematize edilmiştir.



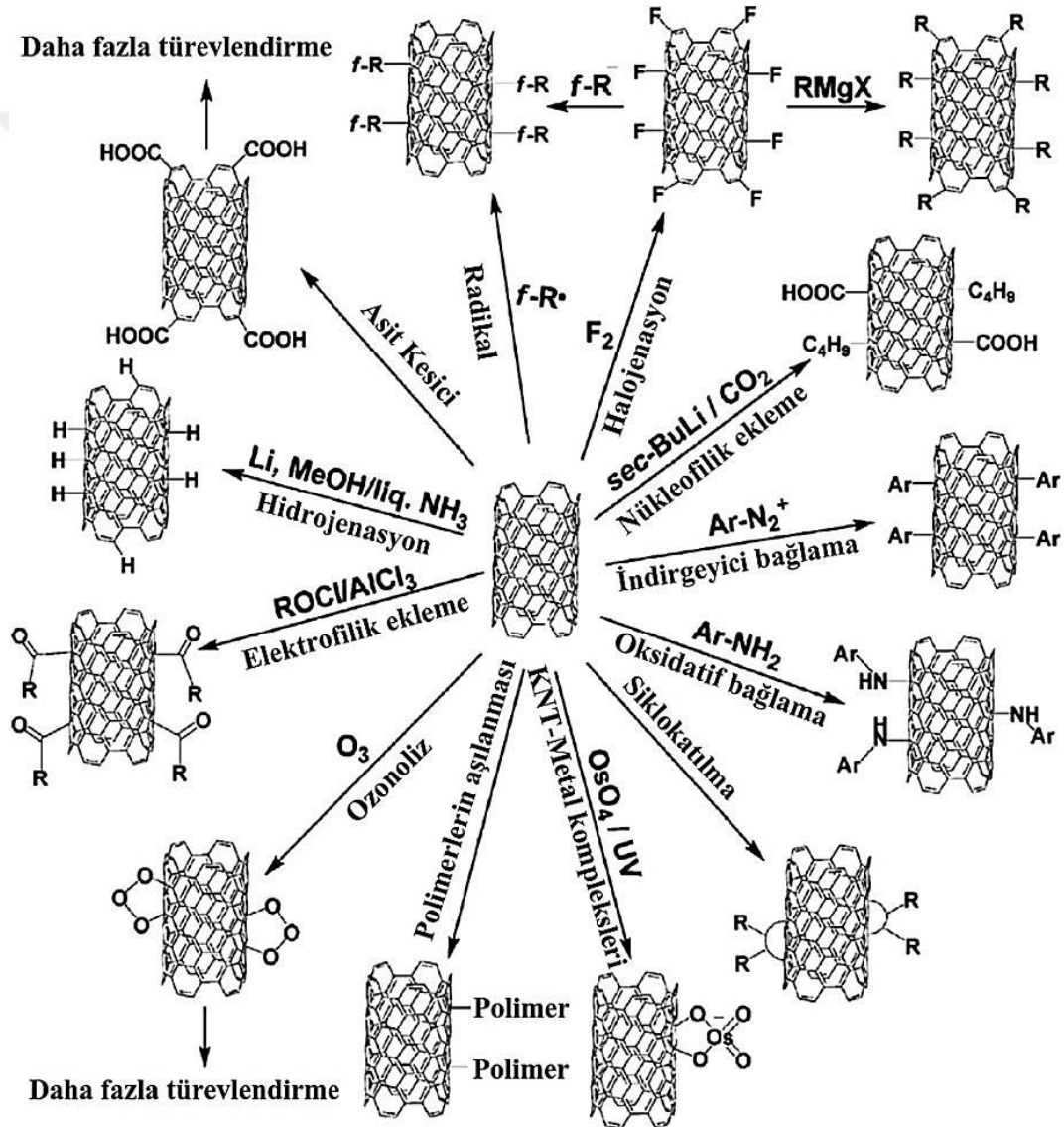
Şekil 2.12. a) KNT demetlerinde dört tür adsorpsiyon bölgesi vardır. b) KNT'lerin homojen ve heterojen bir şekilde paketlenmesi, farklı adsorbe edici yüzeyleri belirlemektedir (Yu vd., 2016)

KNT'lerin modifikasyonu, geniş yüzey alanı nedeniyle kolay gerçekleştirilmektedir. KNT'leri modifiye etmek için üç yöntem kullanılmaktadır;

- i. Kovalent bir bağ aracılığıyla karbon nanotüplerin $\pi -$ konjuge iskeletiyle bağlantı
- ii. Çok sayıda fonksiyonel molekülün kovalent olmayan adsorpsiyonu
- iii. İç boşluğu gömme yoluyla doldurma

Şekil 2.13’de KNT’lerin çeşitli fonksiyonel gruplarla yüzey işlevselliğine dair örnekler gösterilmektedir.

Fizikokimyasal kararlılıklarının, yüksek seçiciliklerinin, geniş spesifik yüzey alanlarının, küçük boyutlarının, içi boş ve katmanlı yapılarının dışında, ÇDKNT’lerin üretimi yıllardır süregelen çalışmalar sonucunda oldukça kolaylaşmıştır. Böylece, etkili ve kolay üretim yöntemleri ÇDKNT’lerin maliyetini düşürmektedir. Dolayısıyla, ÇDKNT’ler bahsi geçen tüm özellikleri ile birlikte adsorpsiyon prosesleri için son derece uygun ve tercih edilebilir bir adsorbent olmaktadır (Selen vd., 2016).



Şekil 2.13. Karbon nanotüplerin çeşitli fonksiyonel gruplarla yüzey işlevselliği (Yu vd., 2016)

Ancak katı adsorbentlerin kullanımında bir dezavantaj söz konusudur. Bu dezavantaj ise, adsorbentleri sulu ortamdan ayırmak için kullanılan geleneksel filtrasyon yönteminde, filtre tıkanması ya da adsorbent kaybı gibi sorunların yaşanmasıdır. Filtreleme aşamasının elimine edildiği bir teknik olan manyetik ayırma, bu dezavantajın bir çözümü olarak son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Manyetik ayırma tekniği, zaman alan filtreleme işlemlerinden kaçınarak hızlı ve etkili bir uygulama imkanı sunar. Bu nedenle ÇDKNT'lere manyetik özellik kazandırılarak bir mıknatıs yardımıyla, katı fazın sıvı fazdan kolay bir şekilde ayrılması sağlanmaktadır. Böylece, çok az miktarda adsorbent kaybı meydana gelebilmektedir. Fe₃O₄ gibi manyetik bileşenlerle ÇDKNT'ler gibi karbon malzemeler modifiye edilebilmektedir. Sonuç olarak, manyetik özellik kazandırılan adsorbent ile hem zamandan hem de daha az işletim maliyetinden faydalanılabilmektedir (Lan vd., 2016; Bayazit vd., 2017; Danahoglu vd., 2017; Danalioglu vd., 2017; Lian vd., 2017).

Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğine ait modeller, adsorpsiyon mekanizmasını ve adsorpsiyon özelliklerini açıklamak için kullanılmaktadır (Qiao vd., 2015). Kullanılan kinetik model analizi sayesinde, adsorbe edilmiş moleküller ve adsorbentin yüzeyinde bulunan aktif bölgeler arasındaki etkileşim tahmin edilebilmektedir (Rostamian ve Behnejad, 2016; Li vd., 2017). Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde oldukça yaygın olarak kullanılan kinetik modeller, sözde I. ve sözde II. mertebeden kinetik modellerdir.

Sözde I. mertebeden kinetik model (Lagergren, 1898) Denklem 2.2 ile gösterilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad} (q_e - q_t) \quad (2.2)$$

Bu denklem t=0 da q_t=0 için integre edilirse Denklem 2.3 elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (2.3)$$

Sözde II. mertebeden kinetik model (Ho ve McKay, 1999) Denklem 2.4 ile gösterilmektedir;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad} (q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Bu denklemde $t=0$ da $q_t=0$ için integre edilirse Denklem 2.5 elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ad} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.5)$$

Burada, $k_{1,ad}$ sözde I. mertebeden hız sabitini (dk^{-1}), $k_{2,ad}$ sözde II. mertebeden hız sabitini ($g/mg \cdot dk$), t temas süresini (dk), q_e ve q_t ise dengedeki ve herhangi bir andaki birim kütle başına adsorplanan antibiyotik miktarını (mg/g) ifade etmektedir (Qiao vd., 2015; Tan vd., 2015; Li vd., 2017; Zhu vd., 2018).

Adsorpsiyon prosesinin davranışı, hız kontrol basamağının tipini belirlemek için intrapartiküler difüzyon modeli kullanılarak da incelenebilmektedir (Ahmed vd., 2017). Hız sınırlayıcı adım intrapartiküler difüzyon ise, temas süresinin kareköküne karşı herhangi bir andaki birim kütle başına adsorbe edilen antibiyotik miktarı grafiğe geçirildiğinde denklemin, orijinden geçen düz bir çizgi vermesi gerekmektedir (Djedouani vd., 2013).

Intrapartiküler difüzyon modeli (Djedouani vd., 2013) Denklem 2.6 ile gösterilmektedir;

$$q_t = k_{di} \cdot t^{1/2} \quad (2.6)$$

Burada, k_{di} intrapartiküler difüzyon modelinin hız sabitini ($mg/g \cdot dk^{1/2}$), t temas süresini (dk) ve q_t ise dengedeki ve herhangi bir andaki birim kütle başına adsorplanan antibiyotik miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesinin karmaşık etkileşim mekanizmalarını incelemek için önemli bir rol oynamaktadır (Miao vd., 2017; Zhuang vd., 2017). Aynı zamanda adsorbentin yüzey özellikleriyle beraber afiniteleri ve adsorpsiyon mekanizması arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır (Dai vd., 2018). İzotermal modelleme, adsorpsiyon prosesi sırasında katı ile sıvı arayüzeyinde adsorbe edilmiş moleküllerin dağılımını ve aktarımını değerlendirmek için kullanılmaktadır (Miao vd., 2017; Zhuang vd., 2017; Shikuku vd., 2018). Farklı modeller kullanılarak elde edilen izoterm verilerinin analizi, diğer parametrelerin yanı sıra maksimum adsorpsiyon kapasitesini değerlendirerek adsorpsiyon prosesinin uygun tasarımını mümkün kılmaktadır (Ahmed vd., 2017; Zhuang vd., 2017).

Adsorpsiyon izotermine belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan izotermal modeller, Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm modelleridir.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon prosesinin, sınırlı sayıda bölgeye sahip bir yüzeye tek katmanlı adsorpsiyonu olduğu varsayımına dayanmaktadır (Dai vd., 2018). Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyin neredeyse mükemmel düzeyde pürüzsüz olduğunu ve bölgelerin bir molekülü eşdeğer olarak adsorplayacağını belirtmektedir. Bu izoterm modelinde adsorpsiyon, artan başlangıç adsorbent konsantrasyonu ile beraber doğrusal olarak artış göstermektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorbe edilmiş moleküllerin yüzey ile tek tabakalı bir etkileşime sahip olması ile doyuma ulaşmaktadır ve dolayısıyla yüzeye adsorbe olan adsorban miktarı bir süre sonra sabit kalmaktadır (Miao vd., 2017).

Freundlich izoterm modeli, Langmuir izoterm modeli baz alınarak geliştirilen ampirik bir modeldir ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır (Miao vd., 2017; Dai vd., 2018). Bu model, basınç ve konsantrasyon artışıyla birlikte belirli miktardaki adsorbent adsorbe ettiği madde miktarının hızlı bir ivme ile artış gösterdiğini, sonrasında ise adsorbent yüzeyinin kaplanması ile yavaşlayan bir ivme ile artış göstermeye devam ettiğini belirtmektedir.

Redlich-Peterson izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin eksikliklerini gidermek amacıyla geliştirilmiş bir modeldir (Wu vd., 2010). Bu model, yüksek konsantrasyonlarda ise Freundlich izotermine, düşük konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine yaklaşmaktadır (Kumar vd., 2010).

Doğrusal olmayan Langmuir izoterm modeli (Dai vd., 2018) Denklem 2.7 ile gösterilmektedir;

$$q_e = \frac{q_{\max} K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (2.7)$$

Doğrusal olmayan Freundlich izoterm modeli (Miao vd., 2017) Denklem 2.8 ile gösterilmektedir;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.8)$$

Doğrusal olmayan Redlich-Peterson izoterm modeli (Wu vd., 2010) Denklem 2.9 ile gösterilmektedir;

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (2.9)$$

Bu denklemlerde yer alan sabitlerden $q_{\max}$ maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_a ise adsorpsiyon dengesi ile ilgili Langmuir izoterm sabitini (L/mg) gösterirken, K_f ve n

Freundlich izoterm sabitlerini, K_{RP} , α ve β Redlich-Peterson izoterm sabitlerini göstermektedir. Freundlich izoterm modeli için, 2-10 aralığındaki n değerleri iyi, 1-2 aralığında orta derecede ve 1'den daha az değerler ise zayıf adsorpsiyon özelliklerini ifade etmektedir (Miao vd., 2017; Shikuku vd., 2018).

Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, proseslerde enerji dönüşümünü inceleyen bir bilimdir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği ve adsorpsiyonun niteliğini değerlendirmek için hesaplanmaktadır (Ahmed vd., 2017; Shikuku vd., 2018).

Gibbs serbest enerji değişiminin negatif olması, reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi değişimi reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik olduğu hakkında bilgi vermektedir. Entalpi değişimi pozitif ise, adsorpsiyon prosesi endotermik bir reaksiyondur. Aksine entalpi değişimi negatif ise, ekzotermik bir reaksiyon söz konusudur (Miao vd., 2017).

Serbest enerji değişimi (Shikuku vd., 2018) Denklem 2.10 ile gösterilmektedir;

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (2.10)$$

Entalpi değişimi (Ahmed vd., 2017) Denklem 2.11 ile gösterilmektedir;

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.11)$$

Entropi değişimi (Cakmak vd., 2017) Denklem 2.12 ile gösterilmektedir;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.12)$$

2.3. Cevap Yüzey Yöntemi

Son zamanlarda, adsorpsiyon proseslerinin optimizasyonu ve geliştirilmesi, adsorpsiyonu kontrol eden değişkenlerin (pH, başlangıç konsantrasyonu, zaman, adsorbent miktarı ve sıcaklık gibi) sayısından dolayı büyük bir endişe haline gelmektedir (Anfar vd., 2019). Bu sorunu aşmak için geleneksel yöntemlerden uzaklaşılarak, bir grup ampirik teknikten oluşan Cevap Yüzey Yöntemi'ne yoğunlaşmaktadır (Ghorbani ve Kamari, 2017).

Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşan, bağımsız değişkenler ve bir veya birden fazla cevap arasındaki ilişkiyi analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir (Dehghani vd., 2017; Soran vd., 2017; Tabassi vd., 2017; Rosa vd., 2019). Bu yöntem, her parametrenin proses verimliliği üzerindeki etkisinin derecesi hakkında bir fikir sahibi olmayı ve aralarındaki etkileşimi matematiksel bir model (doğrusal, kare polinom fonksiyonlar vd.) kurarak incelemeyi mümkün kılmaktadır (Anfar vd., 2019). Dahası, deneylerin tasarlanması, çeşitli bağımsız değişkenlerin göreceli öneminin değerlendirilmesi ve süreçlerin optimize edilmesi için de kullanılmaktadır (Ghorbani ve Kamari, 2017).

CYY, geleneksel yöntemlere kıyasla minimum sayıda deneme, daha düşük işlem maliyeti ve daha az kimyasal kullanımı gibi birçok avantaja sahip olmaktadır (Archin vd., 2019). Ayrıca, CYY geleneksel yöntemlerden farklı olarak, tüm bağımsız değişkenlerin cevap değişkenleri üzerindeki birleşik etkilerini de göstermektedir (Tabassi vd., 2017).

Çok değişkenli optimizasyon prosedürü sırasında iki tür değişken bulunmaktadır; cevaplar (bağımlı değişkenler) ve faktörler (nitel ya da nicel olarak sınıflandırılabilir bağımsız değişkenler).

CYY tarafından çok değişkenli optimizasyon altı temel adımdan oluşmaktadır (Anfar vd., 2019);

- i. Bağımsız faktörlerin taranması ve istenilen cevapların seçilmesi
- ii. Deneysel tasarım için matris seçimi
- iii. Adsorpsiyon deneylerini gerçekleştirmek
- iv. Matematiksel modelin yerleştirilmesi
- v. Modelin onaylanması ve doğrulanması
- vi. Prosesin optimizasyonu.

CYY'de cevabın seçimi son derece önemli bir adımdır. Çünkü yanlış bir seçim kötü sonuçlar anlamına gelmektedir. Cevap, prosesin performansını açıklamalı ve farklı işletme parametrelerinden etkilenmelidir. Genel olarak adsorpsiyon proseslerinde iki cevap incelenmektedir; giderim verimliliği ve adsorbe edilen miktar (Yoosefian vd., 2017; Anfar vd., 2019).

Bir diğer adımda, deneylerin sayısı ve hazırlanan modelin kalitesini belirlemeye yönelik seçimler yapılmaktadır. Birkaç çeşit deney planı kullanılmaktadır ve her bir planın kendine özgü bir avantajı bulunmaktadır. Merkezi Kompozit Dizayn (MKD), Box-Behnken Dizayn (BBD) ve Ful Faktöriyel Dizayn (FFD) yaygın olarak kullanılan modellerdir (Dehghani vd., 2017; Soran vd., 2017; Tabassi vd., 2017; Anfar vd., 2019; Archin vd., 2019).

Bu deney planlarından her biri modelin geliştirilmesine izin veren matematiksel bir matris kullanılmaktadır. CYY kullanılarak yapılan optimizasyon, katsayıların tahmini ve Denklem 2.13 olarak ifade edilebilecek bir matematiksel modeldeki cevabın tahmin edilmesini içermektedir (Tabassi vd., 2017);

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \pm e \quad (2.13)$$

Burada, Y cevabı, f cevap fonksiyonunu, X_i bağımsız değişkeni ve e deneysel hatayı ifade etmektedir.

Bağımsız değişkenler ve cevap arasındaki doğru fonksiyonel ilişkiyi elde etmek için, cevap üzerindeki etkisini tanımlamak için Denklem 2.14'deki gibi bir polinom denklemi kullanılmaktadır (Anfar vd., 2019);

$$Y = b_0' + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (2.14)$$

Bu denklemde, Y öngörülen cevabı, b_0 kesişim katsayısını, b doğrusal terimleri, b_{ii} kare terimleri, b_{ij} etkileşim terimlerini ve X_i ve X_j kodlanmış bağımsız değişkenleri temsil etmektedir.

İyi bir performans ve minimum deney sayısıyla, MKD ikinci dereceden model oluşturmak için yaygın olarak kullanılan matrislerden birisidir (Anfar vd., 2019). MKD matrisi, 2^k faktöriyel noktalarından, $2k$ eksenel noktalarından ve C_0 merkez noktasından oluşmaktadır (burada k , bağımsız değişkenlerin sayısıdır) (Tabassi vd., 2017; Yoosefian vd., 2017). MKD'da, genellikle sırasıyla, “- α ”, “düşük”, “merkez”, “yüksek”, “+ α ” veya “-2”, “-1”, “0”, “+1”, “+2” şeklinde beş seviyede kodlanmıştır. Bu nedenle, 2^k ve $2k$ noktaları ikinci dereceden terimleri tahmin etmek için kullanılmaktadır ve C_0 merkez noktalarının tekrarı saf hatayı ön görmektedir. Deney sayısı Denklem 2.15 ile hesaplanmaktadır (Anfar vd., 2019);

$$N = 2^k + 2k + C_0 \quad (2.15)$$

Merkez noktalarının sayısı genellikle üç ile on arasındadır ve deneysel hatayı ve verilerin tekrarlanabilirliğini değerlendirmek için kullanılmaktadır (Yoosefian vd., 2017; Anfar vd., 2019).

BBD, üç seviyeli (-1, 0 ve +1) bir tasarım gerçekleştirmektedir. Bu tasarımın deney sayısı Denklem 2.16 ile hesaplanmaktadır;

$$N = 2k(k-1) + C_0 \quad (2.16)$$

BBD'yi diğer modellerden ayıran yönleri, üç ile beş merkez noktasının kullanılmasını önermektedir ve sadece üç seviyede (-1, 0, +1) çalışılması gereken faktörleri gerektirmektedir (Anfar vd., 2019). BBD tasarımı, deneysel faktörlerin sayısı üçe eşit veya daha büyük olmalıdır.

FFD, genellikle iki veya daha fazla bağımsız değişkenin tek bağımsız değişken üzerindeki etkisini anlamak için kullanılan bir modeldir. Yaygın bir deneysel tasarım, her biri iki seviyede (-1, +1) ayarlanmış tüm girdi faktörlerinin bulunduğu bir tasarımdır. Her iki seviye için k faktör varsa, FFD 2^k denemeye sahiptir (Tabassi vd., 2017).

Bir sonraki adım, CYY'nin verdiği matrise (MKD, BBD, vb.) ilişkin adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesidir. Adsorpsiyon sonucunda, nihai cevap (giderim verimliliği ve/veya adsorbe edilen miktar) hesaplanmaktadır. Tüm deneysel cevaplar kaydedildiğinde, özel yazılım kullanılarak ikinci dereceden bir matematiksel model geliştirilmektedir. Daha sonra, bu modelin performansı ANOVA analizi gibi istatistiksel yöntemlerle belirlenmektedir.

ANOVA analizi, modelin uyumluluğu hakkında bilgiler vermektedir. F ve P değerlerine dayalı faktörlerin önemini göstermektedir. Bu analize göre, eğer P değeri $< 0,05$ ve $F_0 > F_{0.05, \alpha_1, \alpha_2}$ (α_1 : Regresyondan serbestlik dereceleri ve α_2 : Hatadan serbestlik dereceleri) ise model anlamlı olmaktadır (Dehghani vd., 2017; Anfar vd., 2019).

Regresyon katsayısı (R^2), bir regresyon modelinin yeni gözlemler için verilen cevapları ne kadar iyi tahmin edebileceğini göstermektedir. Bazı regresyon model üreticileri, düzeltilmiş regresyon katsayısını (R^2_{Adj}) kullanmayı tercih etmektedir (çünkü regresyon katsayısı (R^2), modele terimler eklendikçe daima artmaktadır). Bir regresyon modelinin geçerliliği için elde edilen R^2 ve R^2_{Adj} değerlerinin büyük önem taşıdığı bildirilmektedir (Ghorbani ve Kamari, 2017; Anfar vd., 2019). R^2 ve R^2_{Adj} katsayıları sırasıyla, Denklem 2.17 ve Denklem 2.18 kullanılarak tanımlanmıştır (Anfar vd., 2019);

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad (2.17)$$

$$R^2_{Adj} = 1 - \frac{(n-1)}{(n-p)} (1 - R^2) \quad (2.18)$$

Son adımı, optimizasyon oluşturmaktadır. Bunun için, 3 boyutlu ve 2 boyutlu grafiklerden yararlanılmaktadır.

3. ANTİBİYOTİKLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde yer alan çeşitli kaynaklardan elde edilen adsorbentler kullanılarak antibiyotiklerin sulu çözeltilerden gideriminin incelendiği çalışmaların özetlerine aşağıda yer verilmiştir.

Ribeiro de Sousa vd. yaptıkları çalışmada, farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarına sahip iki FAU tip zeolit kullanarak, azitromisin, ofloksasin ve sülfametoksazol antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden giderimini incelemiştir. Azitromisin ve sülfametoksazol gideriminin pH değerlerine bağlı olduğunu ve hem asidik (pH 2,5-4,5) ve hem de bazik (pH 8,5-10,5) koşullar altında düşük giderimin olduğunu gözlemlemiştir. Aynı zamanda prosesin kinetiğini de incelemişler ve adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebe kinetiğe uyduğunu belirlemiştir. Farklı sabit sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri izoterm çalışmaları sonucunda elde edilen denge verilerinin Freundlich izotermine daha iyi uyum sağladığını belirtmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmanın sonucunda FAU tipi zeolitlerin, antibiyotiklerin giderilmesinde etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (de Sousa vd., 2018).

Bir diğer çalışmada, genişletilmiş grafit (GG) kullanarak sulu çözeltilerden sülfadiazinin adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesine etki eden çeşitli parametrelerin (başlangıç sülfadiazin konsantrasyonu, temas süresi, çözelti pH'ı, iyonik güç ve sıcaklık) etkilerini incelemiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerine 25 °C'de 16,59 mg/g olarak ulaşıldığını belirtmişlerdir. Çözelti pH'ının adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilediği, Cl^- iyonik konsantrasyonunun ise sülfadiazin giderimini oldukça az etkilediğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebeden kinetiğe uygun olduğunu bulmuşlardır. Farklı sabit sıcaklıklarda elde edilen denge verilerini Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modellerine uygulamışlar ve Langmuir ve Tempkin izotermilerinin prosesi tanımlamada Freundlich izoterminden daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Termodinamik parametrelerin incelenmesi sonucunda, GG üzerine sülfadiazin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu sonucuna varmışlardır (Zhang vd., 2017).

Literatürde bulunan bir diğer çalışmada, insan saçından yola çıkılarak hazırlanan yüksek yüzey alanlı gözenekli karbon materyal (HHC), potasyum hidroksit aktivasyonu kullanılarak hazırlanmış ve tetrasiklin antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden gideriminde kullanılmıştır. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu (25-355 mg/L), başlangıç çözelti pH (3-13)'ı ve sıcaklık (30-50 °C) gibi en önemli parametrelerin HHC'nin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 30, 40 ve 50 °C'de yapılan adsorpsiyon sonucunda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 128,52, 162,62 ve 210,18 mg/g olarak bulunmuş ve elde edilen

denge verilerinin Langmuir izotermine uyum gösterdiği belirtilmiştir. Yapılan kinetik çalışmada adsorpsiyon prosesinin yalancı birinci merteye kinetiğe sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak gözenekli HHC, atık sulardaki antibiyotik kirleticilerin giderilmesi için etkin bir adsorbent olabileceğini belirtmişlerdir (Ahmed vd., 2017).

Literatürde yer alan bir diğer çalışmada, atık sulardan antibiyotikleri gidermek için ekstrakte edilmiş bitkisel kalıntılardan piroliz yapılarak aktif karbon üretilmiştir. Kök-sap, meyve ve yapraklardan hazırlanan üç çeşit aktif karbon, yüksek bir adsorpsiyon kapasitesinin elde edilebilmesi için ve üretilen aktif karbonların homojenliğinin sağlanması amacıyla sırasıyla 5:4:2 oranlarında karıştırılmıştır. Karışım kullanılarak yapılan sefaleksinin ve sefradin antibiyotiklerinin adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesini 7,1 mg/g olarak bulmuşlardır. Antibiyotiklerin geri kazanımına ilişkin yaptıkları çalışmada % 90 oranında bir desorpsiyon verimine ulaşmışlardır. Desorpsiyon sonrası adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesine % 80 oranında yaklaştığını gerçekleştirdikleri deneylerle ortaya koymuşlardır. Ek olarak, adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci mertebeden kinetiğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Tempkin izoterm modelleri ile uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır (Li vd., 2017).

Huang vd. yaptıkları çalışmada, 300, 500 ve 700 °C sıcaklıklarında pirolizini gerçekleştirdikleri kavak biyokütlesini KOH ile modifiye etmiş ve sulu çözeltilerden tetrasiklin (TC) giderimi için modifiye biyoçarı adsorpsiyon deneyleri için kullanmışlardır. Sonuçlardan, KOH modifikasyonunun farklı piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak TC adsorpsiyon veriminin artırabildiğini veya azaltabildiğini göstermişlerdir. Düşük piroliz sıcaklığındaki (300 °C) modifiye biyoçarın TC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, modifiye edilmemiş biyoçara göre 4,30 mg/g değerinden 21,17 mg/g'e kadar yükseldiğini ortaya koymuşlardır. Biyoçarın adsorpsiyon yeteneği, modifiye edilmemiş biyoçara göre modifiye biyoçarın daha geniş bir pH aralığında etkinliğini koruduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak, düşük bir piroliz sıcaklığından gelen biyoçarın KOH ile modifikasyonu sonrası TC adsorpsiyonunu arttırabildiğini ve organik bir kirletici olan TC'nin sulu çözeltilerden gideriminin geniş bir pH aralığında gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır (Huang vd., 2017).

Xiong vd. yaptıkları çalışmada, metalik Fe-organik yapı (MIL-53 (Fe)) kompoziti yüklü çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ile sulu çözeltilerden tetrasiklin grubu antibiyotiklerinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Tetrasiklin hidroklorür (TCN), oksitetrasiklin hidroklorür (OTC) ve klortetrasiklin hidroklorit (CTC)'in antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden gideriminde adsorpsiyon prosesinin kinetiklerini incelemişler ve üç antibiyotiğin de yalancı ikinci mertebeden kinetik modele iyi uyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirtmişlerdir. Başlangıç pH değeri 7'de ve 25 °C'de ÇDKNT/MIL-53 (Fe) üzerine TCN, OTC ve CTC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, sırasıyla, 364,37, 325,59,

180,68 mg/g olarak bulmuşlardır. Elde ettikleri sonuçlardan MIL-53 (Fe)/ÇDKNT kompozitinin ÇDKNT kıyasla TCN, OTC ve CTC'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla, 1,25, 8,28 ve 3,34 kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir (Xiong vd., 2018).

Bildirilen diğer bir çalışmada, basit bir karbonizasyon ve alkali-aktivasyon yoluyla başlangıç materyali olarak sığır kemiği kullanılarak ultra yüksek yüzey spesifik alanlı ve gözenekli karbonlar hazırlanmıştır. Elde edilen karbon materyali ile Sülfametazin (STZ) ve Kloramfenikol (KAF) antibiyotiklerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Gözenekli karbonu, 850 °C'de sığır kemik türevi karbon için 1:3 kütle oranı ile üretmişlerdir. Adsorbent, alkali, 3231,8 m²/g gibi çok yüksek bir BET yüzey alanı ve 1.976 cm³/g toplam gözenek hacmi sergilemiştir. Ayrıca 45 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitelerini STZ ve KAF için sırasıyla, 1194 mg/g ve 1240 mg/g olarak bulmuşlardır. Termodinamik analiz sonucunda, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu ve fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu ortaya koymuşlardır (Dai vd., 2018).

Pinto vd. yaptıkları çalışmada, kırmızı çamur atıklarındaki demir oksiti, β-laktam antibiyotiklerinin etkin adsorpsiyonu için yüzey [FeO_x(OH)_y] bölgeleri ile mezoporlar üretmek üzere yeniden yapılandırılmasını araştırmıştır. Adsorbent olan ve esas olarak hematitlerden oluşan kırmızı çamur, bir asit-baz prosesi ile yeniden yapılandırılmış, ardından 150-450 °C'de (MRM150, MRM200, MRM300 ve MRM450) termal işlem görmüş ve XRD, FTIR, BET ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen adsorbentler, β-laktam antibiyotiklerinin (Amoksisilin, Sefaleksim ve Seftriakson) adsorpsiyonu için yüksek verim (21-29 mg/g) göstermiştir. Amoksisilin için 39 mg/g tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir model izoterminin ($R^2 = 0,9993$) daha iyi uyduğunu belirtmiştir (Pinto vd., 2018).

Khanday ve Hameed yaptıkları çalışmada, mezo gözenekli zeolit-hidroksiapatit ile aktifleştirilmiş palmye külü (Z-HAP-AA) kompozitlerini, alkali şartlar altında palmye yağı külü ve elektrik ark fırını (EAF) çelik cürufunun farklı oranlarını kullanarak hidrotermal yöntemle sentezlemişlerdir. Sentezlenen malzemelerin yapısal özelliklerini çeşitli karakterizasyon teknikleri ile incelemişlerdir. Sentez sırasında aktifleştirilmiş palmye yağı külü oranındaki artış, karbon bileşenindeki artış nedeniyle Z-HAP-AA kompozit yüzey alanının artmasına neden olduğu sonucuna varmışlardır. Çeşitli sentezlenmiş kompozitler arasından Z-HAP-AA-1:3'ü, Tetrasiklin için en iyi adsorbent olarak seçmişlerdir. Z-HAP-AA-1:3'ün adsorpsiyon performansını, başlangıç Tetrasiklin konsantrasyonuna (50 - 400 mg/L), sıcaklığa (30-50 °C) ve pH'a (3,0-13,0) göre kesikli proseste Tetrasiklin giderimi için incelemişlerdir. Elde edilen verilerin Freundlich modeline iyi uyduğunu belirtmişlerdir. 30, 40 ve 50 °C'de Tetrasiklin için Z-HAP-AA'nın maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 186,09 mg/g, 212,56 mg/g ve 244,63 mg/g olarak bulmuşlardır (Khanday ve Hameed, 2018).

Yapılan bir diğer çalışmada, atık polietilen tereftalat (PET) şişeleri, nitrojen varlığında piroliz edilmiş ve karbon dioksit akışında fiziksel aktivasyonla aktif karbon (PETAC) haline dönüştürülmüştür. Ferromanyetik demir oksitlerin PETAC matriksi üzerine interkalasyonu için ex-situ çökeltme ve harici redüksiyon yöntemi uygulamışlardır. PETAC ve manyetik PETAC'ın (M-PETAC) karakteristik yapısal ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz teknikleri ile incelenmiştir. Karakterizasyon sonrası, PETAC'ın 659,6 m²/g'lik yüzey alanı ile nispeten düzgün ve mikro gözenekli bir doku sergilediği, M-PETAC'ın ise 288,8 m²/g'lik bir yüzey alanı ile sağlam bir morfoloji sergilediği sonucuna varmışlardır. PETAC ve M-PETAC'ı, bir farmasötik olan Sefaleksim antibiyotiğinin sudan adsorpsiyonu için potansiyel adsorbentler olarak araştırmışlardır. PETAC'ın adsorpsiyon kapasitesini 21,27 mg/g olarak bulurken, M-PETAC'ın adsorpsiyon kapasitesini 71,42 mg/g olarak belirlemişlerdir (Rai ve Singh, 2018).

Ahmed yapmış olduğu bir derlemede, aktif karbonun (AK) Tetrasiklinler, Kinolonlar ve Penisilinler gibi üç ana tip antibiyotiğe karşı adsorpsiyon performansını gözden geçirmiştir. Toplanan verilere göre, sırasıyla, Tetrasiklinler, Kinolonlar ve Penisilinler için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 1340,8, 638,6 ve 570,4 mg/g olarak bildirmiştir. Ayrıca prosesin kinetik incelemesi sonucunda, adsorpsiyon prosesinin sözde II. mertebeden kinetiğe sahip olduğunu belirtmiştir. Aktif karbonun, seçilen tüm ilaçlar için üstün performans gösterdiği, böylece bu kirleticilerin giderilmesi için etkili bir teknoloji olduğu sonucuna varmıştır (Ahmed, 2017).

Miao vd. yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli Timsah Otu'ndan elde edilen aktif karbon ile Trimetoprim (TMP) antibiyotiklerinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Düşük maliyetli aktif karbonu, Timsah Otu'ndan fosforik asit aktivasyonu ile hazırlamışlar ve TMP'nin sulu çözeltilerden giderilmesi için kullanmışlardır. Timsah Otu'ndan aktifleştirilmiş karbonda (TOAK) aktif karbon içeriğinin % 55,38 olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek adsorpsiyon kabiliyetinden sorumlu olan TOAK'ın, 752,6 m²/g'lık yüksek bir yüzey alanına ve 5,80 nm'lik bir ortalama gözenek boyutuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. TOAK'ın, 60 mg/L TMP çözeltisinin neredeyse % 92'sini adsorbe ettiğini ve 25 °C'de maksimum adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 125 mg/g olduğunu gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda prosesin kinetik incelemesi yapmışlar ve adsorpsiyon prosesinin sözde II. mertebe kinetiğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerini Freundlich izoterm modeline uygulamış ve izoterm sabitlerini belirlemişlerdir. Termodinamik çalışmalar ile adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu ortaya çıkarmışlardır (Miao vd., 2017).

Literatürde yer alan bir diğer çalışmada, 1062,88 m²/g ve bol gözenekli yüzey alanına sahip bir altıgen bor nitrür (p-BN) hazırlanmış ve XRD, SEM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. p-BN üzerine Tetrasiklin (TC) antibiyotiğinin adsorpsiyon kinetiğinin, termodinamiğinin ve izotermelerinin çalışmasını yapmışlardır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini, 160 mg/L konsantrasyonunda 322,16 mg/g, etkin giderim verimini ise % 94,25 olarak bulmuşlardır. Aynı

zamanda adsorpsiyon prosesinin sözde II. mertebe kinetiğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon prosesinin, ekzotermik olduğunu, daha düşük sıcaklıkların ise adsorpsiyon prosesine elverişli olduğunu belirtmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinin Freundlich ve Tempkin izoterm modellerine daha uyumlu olduğunu ortaya koymuşlardır (Song vd., 2017).



4. MATERYAL VE METOT

Tez çalışmasında kullanılan materyallere ve metotlara bu bölümde yer verilecektir.

4.1. Materyaller

Bu çalışmada Sülfametoksazol (SMZ, Sigma) ve Oksitetrasiklin (OTC, Sigma) antibiyotikleri model kirleticiler olarak kullanılmıştır. Bu antibiyotiklerin bazı özellikleri Tablo 4.1’de gösterilmektedir. Deneysel çalışmalar süresince kullanılan antibiyotikler +4 °C’de saklanmıştır. Selen ve arkadaşları, yapmış oldukları bir çalışmada ÇDKNT’leri kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir (Selen vd., 2016). Sentezlenen ÇDKNT’ler bu çalışmada adsorbent olarak kullanılmıştır ve oda sıcaklığında karanlık bir ortamda cam şişe içerisinde muhafaza edilmiştir. ÇDKNT’leri hazırlamak için nitrik asit (HNO₃, % 65, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Fe₃O₄-ÇDKNT sentezi ve karakterizasyonu için, demir (II) klorür (FeCl₂.4H₂O, Honeywell), demir (III) klorür (FeCl₃.6H₂O, AppliChem-Panreac), azot gazı (N₂), sodyum klorür (NaCl, Merck) ve amonyum hidroksit (NH₄OH, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH’ları derişik ve seyreltik sodyum hidroksit (NaOH, Merck) ve hidroklorik asit (HCl, Merck) kullanılarak ayarlanmıştır. Çalışma boyunca saf sudan faydalanılmıştır.

Çalışmalar süresince hassas terazi (Shimadzu BL-320H), manyetik karıştırıcı (Four E’S Scientific MI102003), mekanik karıştırıcı (Daihan Scientific HS-120A), pH metre (Thermo Scientific Orion 3 Star), etüv (Lab Companion 1B-11E), çalkalamalı su banyosu (Termal Laboratuvar Aletleri), su banyosu (Nükleon NSB-12), kül fırını (Nükleon NKF-007), ultrasonik su banyosu (J.P. Selecta Ultrasons H-D), neodyum mıknatıs ve spektrofotometre (Shimadzu UV 1800) kullanılmıştır.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan SMZ ve OTC antibiyotiklerinin bazı özellikleri (Djedouani vd., 2013; de Sousa vd., 2018)

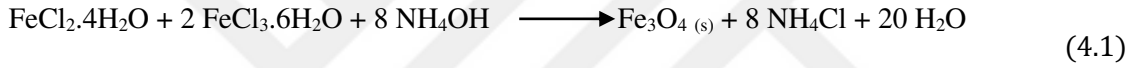
Antibiyotik	Kimyasal Sınıfı	Ticari ve Genel Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/gmol)	pH	λ _{max} (nm)
Sülfametoksazol	Sülfonamidler	Sülfametoksazol	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,3	2	266
					3	267
					4	265
					5	258
					6	257
Oksitetrasiklin	Tetrasiklinler	Oksitetrasiklin Hidroklorid	C ₂₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₉	444,4	2	268
					4	276
					6	276
					8	270
					10	268

4.2. Metot

4.2.1. Fe₃O₄-ÇDKNT Sentezi

Antibiyotik içeren sulu çözeltilerden antibiyotik gideriminde kullanılacak olan manyetik karakter kazandırılmış çok duvarlı karbon nanotüp (Fe₃O₄-ÇDKNT)'in sentezi kimyasal ortak çöktürme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk işlem olarak, ÇDKNT'ler 30 dk boyunca 350 °C'deki bir kül fırınında inert atmosfer altında tutulmuştur. Daha sonra, ÇDKNT'ler bir ultrasonik banyoda konsantre nitrik asit (HNO₃, % 65) ile 100 dk boyunca bekletilmiş ve daha sonra süzütünün pH'ı yıkama suyunun pH değerine ulaşmaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Sonrasında ise ÇDKNT'ler bir vakumlu etüvde 60 °C'de kurutulmuştur.

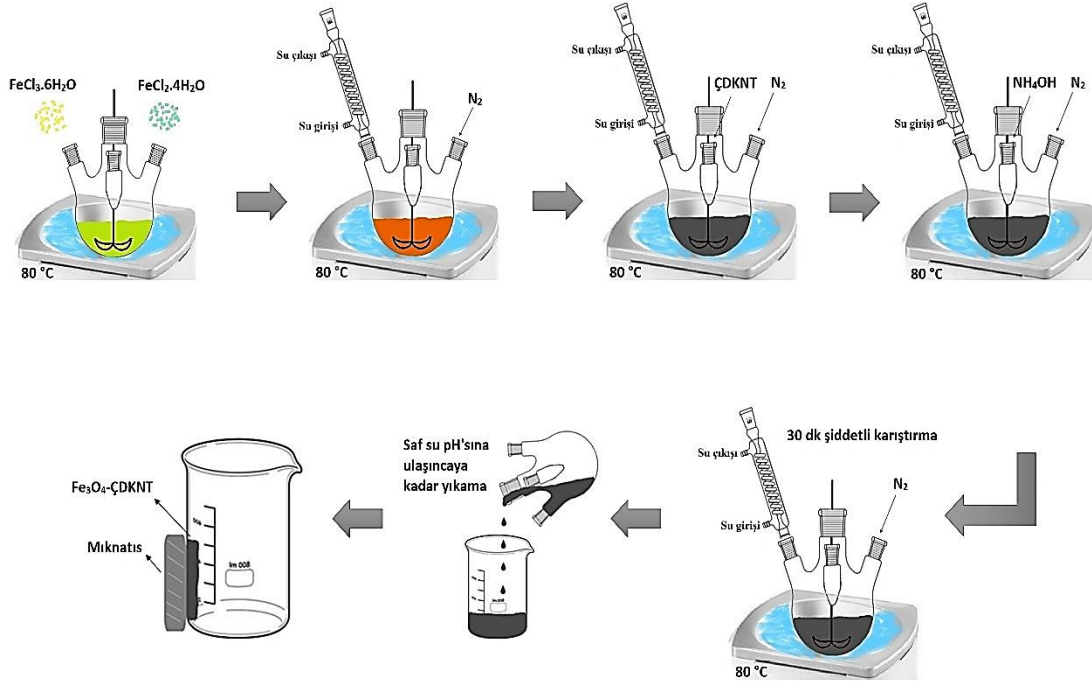
Fe₃O₄-ÇDKNT'lerin eldesi için Fe₃O₄ aşağıda verilen reaksiyon denklemleri baz alınarak; demir (II) klorür (FeCl₂.4H₂O), demir (III) klorür (FeCl₃.6H₂O) ve amonyum hidroksit (NH₄OH) kullanılarak sentezlenmiştir (Bayazit ve Kerkez, 2014).



Fe₃O₄-ÇDKNT'lerin sentezi, 80 °C'de sabit sıcaklıkta olan bir su banyosu içerisinde bulunan 500 ml'lik üç boyunlu dibi yuvarlak cam bir balonda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, FeCl₂.4H₂O ve FeCl₃.6H₂O molar oranlarda (1:2) 200 ml distile suyun içine eklenmiştir ve karışım demir klorürlerin çözünmesi için mekanik karıştırıcı vasıtasıyla şiddetli karıştırmaya maruz bırakılmıştır. Ayrıca, üç boyunlu balonun içindeki karışımdan inert atmosfer ortamının elde edilmesi amacıyla azot gazı (N₂) sürekli olarak geçirilmiştir. Bunun yanı sıra, buharlaşmadan dolayı oluşabilecek bir kaybın önüne geçebilmek için deney düzeneğine geri soğutucu eklenmiştir.

Demir tuzlarından oluşan karışımın üzerine önce ÇDKNT'ler ilave edilmiş (4:1 w/w), ardından da karışım 10 dk boyunca karıştırmaya tabi tutulmuştur. 80 °C'ye ulaşan karışımın üzerine pH'sı 11-12 olacak şekilde yaklaşık 30 ml % 25'lik NH₄OH azar azar eklenmiştir. Nanokompozitin büyümesini tamamlamak için reaksiyon ortamı, 30 dk süresince mekanik karıştırma yardımıyla karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyona girmeyen reaktanları uzaklaştırmak için reaksiyon süresi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiş, daha sonrada saf su ile yıkanmıştır. Saf suyun pH'ı ile karışımın pH'ı eşit olduktan sonra yıkama işlemine son verilmiştir. Elde edilen Fe₃O₄-ÇDKNT'ler neodyum mıknatıs yardımıyla sulu fazdan ayrılmıştır ve kurutulmak üzere 60 °C'lik vakumlu etüve bırakılmıştır.

Kuruyan Fe_3O_4 -ÇDKNT'ler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ağzı kapaklı cam bir şişeye konularak saklanmıştır. Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sentezi için kullanılan sistem Şekil 4.1'de şematize edilmiştir.



Şekil 4.1. Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sentezi için kullanılan sistem

4.2.2. Fe_3O_4 -ÇDKNT ve ÇDKNT Karakterizasyonu

Sentezlenen Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin karakterizasyonu hem sentez sonrası hem de adsorpsiyon prosesi sonrası BET yüzey alanı, FT-IR, SEM ve pH_{zpc} ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Stok Antibiyotik Çözeltilerinin Hazırlanması ve Adsorpsiyona Hazırlanması

Deneylerde kullanılmak üzere model kirletici olarak seçilen SMZ ve OTC antibiyotikleri ayrı ayrı etanolde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, %96, Sigma-Aldrich) çözülerek 1000 mg/L (1000 ppm)

konsantrasyonunda stok antibiyotik çözeltileri olarak hazırlanmış ve kapaklı kahverengi şişelere koyularak 4 °C’de muhafaza edilmiştir.

Farklı başlangıç antibiyotik konsantrasyonlarındaki SMZ ve OTC çözeltileri, stok çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak elde edilmiş ve deneylerde kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen spektrum taramaları sonucunda SMZ ve OTC antibiyotiklerinin pH’ya bağlı olarak maksimum dalga boylarının değişiklik gösterdiği anlaşılmıştır (Djedouani vd., 2013; Yang vd., 2017). Bunun üzerine adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak pH değerleri için ayrı ayrı çalışma doğruları oluşturulmuştur. Her iki antibiyotik için pH değerlerine ait spektrum taramaları ve çalışma doğrularının grafikleri EK- 1’de gösterilmiştir.

4.2.4. Kesikli Sistemde Adsorpsiyon ve Modelleme Çalışmaları

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları 50 ml’lik çalışma hacminde 250 ml’lik erlenlerde sabit çalışma sıcaklığının sağlandığı çalkalamalı bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle literatürde yer alan bilgiler ve yapılan ön denemeler sonucu, sulu çözeltilerden SMZ ve OTC antibiyotiklerinin Fe_3O_4 -ÇDKNT’ler kullanılarak gideriminde etkin olan parametreler tespit edilmiştir. Sulu çözeltilerden SMZ ve OTC antibiyotiklerinin Fe_3O_4 -ÇDKNT’ler kullanılarak giderimi üzerine en etkin parametrelerin, başlangıç antibiyotik konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH’ı, Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ve temas süresi olduğu belirlenmiştir. Bu dört parametrenin modellenmesi CYY kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CYY’de cevap değişkeni olarak % giderim değerleri seçilmiştir. Deneysel tasarım, CYY’lerinden biri olan MKD’a göre planlanmıştır. Modelleme çalışması, model denklemlerinin oluşturulması, verilerin regresyonu (ANOVA) ve grafiksel analizini oluşturmak için ticari bir yazılım olan Design Expert 10 (Stat-Ease, Minneapolis) yazılımı kullanılmıştır. Deneysel tasarım MKD’a göre her bir parametrenin 5 farklı seviyesi kullanılarak tasarlanmış ve SMZ ve OTC antibiyotiklerinin giderimi için bağımsız değişkenler, deneysel değerleri ve MKD için seviyeleri sırasıyla, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de verilmiştir.

Dört bağımsız değişken için deneysel planlar her iki antibiyotik içinde, 6 merkez noktalar, 8 uç noktalar ve 16 faktöriyel tasarım noktaları olmak üzere toplam otuz deneyden oluşmaktadır. SMZ ve OTC antibiyotikleri için tasarlanan deneysel plan sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. SMZ giderimi için bağımsız değişkenler, deneysel değerleri ve MKD için seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Kod	-2.0 (-α)	-1.0 (Düşük)	0.0 (Merkez)	+1.0 (Yüksek)	+2.0 (+α)
Başlangıç Çözelti pH'ı	A	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Başlangıç SMZ Konsantrasyonu, mg/L	B	15	30	45	60	75
Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Konsantrasyonu, g/L	C	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Temas Süresi, dk	D	6	12	18	24	30

Tablo 4.3. OTC giderimi için bağımsız değişkenler, deneysel değerleri ve MKD için seviyeleri

Bağımsız değişkenler	Kod	-2.0 (-α)	-1.0 (Düşük)	0.0 (Merkez)	+1.0 (Yüksek)	+2.0 (+α)
Başlangıç Çözelti pH'ı	A	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Başlangıç OTC Konsantrasyonu, mg/L	B	15	30	45	60	75
Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Konsantrasyonu, g/L	C	0.25	0.50	0.75	1.0	1.25
Temas Süresi, dk	D	6	12	18	24	30

Çalışmanın başlangıcında istenilen konsantrasyonlarda antibiyotik çözeltilerinin hazırlanmasını takiben her bir çözeltinin başlangıç pH'sı derişik ve seyreltik HCl ve NaOH ile istenilen değerlere ayarlanmıştır. Daha sonra t=0 anında Fe₃O₄-ÇDKNT antibiyotik içeren çözeltiye aktararak 120 rpm sabit çalkalama hızında ve 20 °C sabit sıcaklıkta çalışan çalkalamalı su banyosunda karıştırılmıştır. Deneysel tasarımdaki belirlenen zamanlarda örnekler alınıp spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Tüm deneyler 3 paralel olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Aşağıdaki denklemler kullanılarak sırasıyla, herhangi bir andaki adsorpsiyon verimi ve adsorplanan antibiyotik miktarı hesaplanmıştır (Miao vd., 2017; Zhang vd., 2017).

$$\text{Giderim, \%} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (4.4)$$

Bu denklemlerde; q_t , Fe₃O₄-ÇDKNT birim kütlesi başına uzaklaştırılan antibiyotik miktarını (mg/g); C_0 , başlangıç antibiyotik konsantrasyonunu (mg/L); C_t , herhangi bir t anındaki

antibiyotik konsantrasyonunu (mg/L); V, çözelti hacmini (L) ve M, kullanılan Fe₃O₄-ÇDKNT kütlesini (g) göstermektedir.

Tablo 4.4. SMZ için MKD ile tasarlanan deneysel plan

Deney No	(A) Başlangıç Çözelti pH'ı		(B) Başlangıç SMZ Kons., mg/L		(C) Fe₃O₄-ÇDKNT Kons., g/L		(D) Temas Süresi, dk	
1	3	-1	30	-1	1.0	-1	12	-1
2	5	+1	30	-1	1.0	-1	12	-1
3	3	-1	60	+1	1.0	-1	12	-1
4	5	+1	60	+1	1.0	-1	12	-1
5	3	-1	30	-1	2.0	+1	12	-1
6	5	+1	30	-1	2.0	+1	12	-1
7	3	-1	60	+1	2.0	+1	12	-1
8	5	+1	60	+1	2.0	+1	12	-1
9	3	-1	30	-1	1.0	-1	24	+1
10	5	+1	30	-1	1.0	-1	24	+1
11	3	-1	60	+1	1.0	-1	24	+1
12	5	+1	60	+1	1.0	-1	24	+1
13	3	-1	30	-1	2.0	+1	24	+1
14	5	+1	30	-1	2.0	+1	24	+1
15	3	-1	60	+1	2.0	+1	24	+1
16	5	+1	60	+1	2.0	+1	24	+1
17	2	-2	45	0	1.5	0	18	0
18	6	+2	45	0	1.5	0	18	0
19	4	0	15	-2	1.5	0	18	0
20	4	0	75	+2	1.5	0	18	0
21	4	0	45	0	0.5	-2	18	0
22	4	0	45	0	2.5	+2	18	0
23	4	0	45	0	1.5	0	6	-2
24	4	0	45	0	1.5	0	30	+2
25	4	0	45	0	1.5	0	18	0
26	4	0	45	0	1.5	0	18	0
27	4	0	45	0	1.5	0	18	0
28	4	0	45	0	1.5	0	18	0
29	4	0	45	0	1.5	0	18	0
30	4	0	45	0	1.5	0	18	0

Tablo 4.5. OTC için MKD ile tasarlanan deneysel plan

Deney No	(A) Başlangıç Çözelti pH'ı		(B) Başlangıç OTC Kons., mg/L		(C) Fe₃O₄-ÇDKNT Kons., g/L		(D) Temas Süresi, dk	
1	4	-1	30	-1	0.5	-1	12	-1
2	8	+1	30	-1	0.5	-1	12	-1
3	4	-1	60	+1	0.5	-1	12	-1
4	8	+1	60	+1	0.5	-1	12	-1
5	4	-1	30	-1	1.0	+1	12	-1
6	8	+1	30	-1	1.0	+1	12	-1
7	4	-1	60	+1	1.0	+1	12	-1
8	8	+1	60	+1	1.0	+1	12	-1
9	4	-1	30	-1	0.5	-1	24	+1
10	8	+1	30	-1	0.5	-1	24	+1
11	4	-1	60	+1	0.5	-1	24	+1
12	8	+1	60	+1	0.5	-1	24	+1
13	4	-1	30	-1	1.0	+1	24	+1
14	8	+1	30	-1	1.0	+1	24	+1
15	4	-1	60	+1	1.0	+1	24	+1
16	8	+1	60	+1	1.0	+1	24	+1
17	2	-2	45	0	0.75	0	18	0
18	10	+2	45	0	0.75	0	18	0
19	6	0	15	-2	0.75	0	18	0
20	6	0	75	+2	0.75	0	18	0
21	6	0	45	0	0.25	-2	18	0
22	6	0	45	0	1.25	+2	18	0
23	6	0	45	0	0.75	0	6	-2
24	6	0	45	0	0.75	0	30	+2
25	6	0	45	0	0.75	0	18	0
26	6	0	45	0	0.75	0	18	0
27	6	0	45	0	0.75	0	18	0
28	6	0	45	0	0.75	0	18	0
29	6	0	45	0	0.75	0	18	0
30	6	0	45	0	0.75	0	18	0

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen deneyler ve analizler sonucunda elde edilen verilere bu bölümde yer verilecek ve sonuçların değerlendirilmesi yapılacaktır.

5.1. Fe₃O₄-ÇDKNT Karakterizasyonu Sonuçları

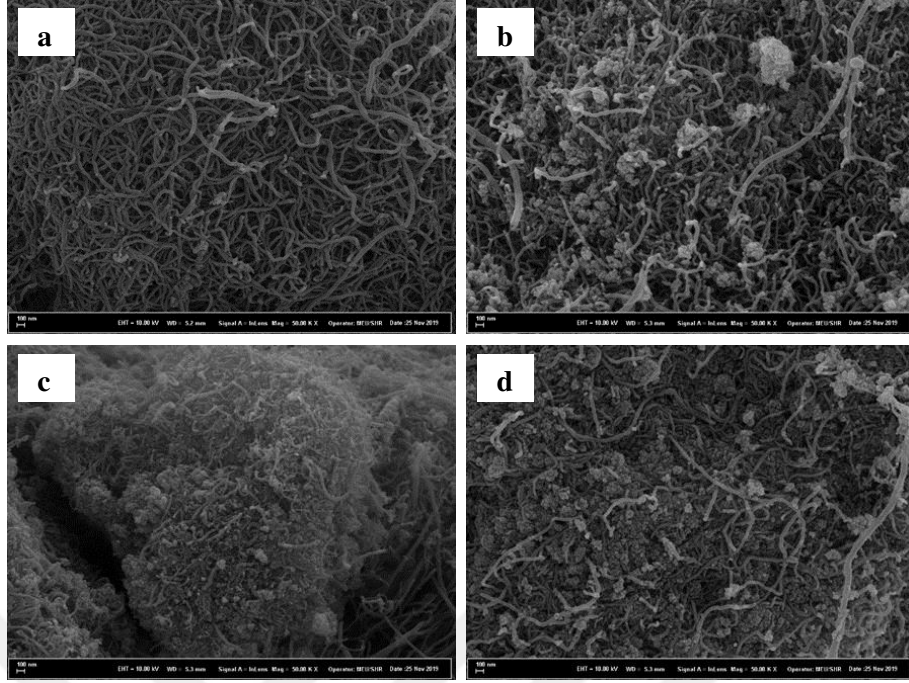
Sentezlenen Fe₃O₄-ÇDKNT'lerin karakterizasyonu hem sentez sonrası hem de adsorpsiyon prosesi sonrası SEM, FT-IR, BET Yüzey Alanı ve pH_{zpc} analizleri gerçekleştirilmiştir ve bu bölümde sonuçları değerlendirilerek verilmiştir.

5.1.1. SEM Analizi

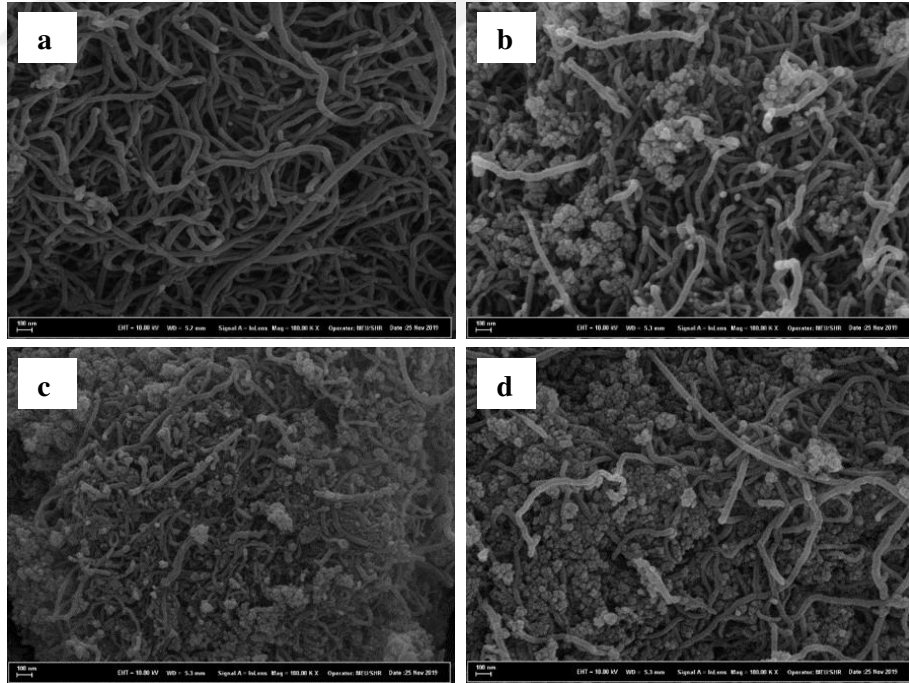
Hem SMZ hem de OTC antibiyotiklerinin adsorpsiyonunda kullanılan Fe₃O₄-ÇDKNT'nin sentezinde kullanılan ÇDKNT, Fe₃O₄-ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-ÇDKNT'nin farklı bölgelerinden alınan SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) (Zeiss, Supra 55, Almanya) görüntüleri sırasıyla farklı büyütme oranları için Şekil 5.1a-d ve Şekil 5.2a-d'de verilmiştir.

Şekil 5.1.a ve Şekil 5.2.a'da ÇDKNT'ün silindirik formdaki grafit katmanlarından oluşan bir yapı sergilediği açıktır. Şekil 5.1.b ve Şekil 5.2.b'de ÇDKNT'lere Fe₃O₄ nanopartiküllerinin bağlandığı ve girintili çıkıntılı gözenek yapısına benzer bir kombinasyon oluşturduğu görülmektedir.

Şekil 5.1.c ve Şekil 5.2.c'de SMZ antibiyotığının ve Şekil 5.1.d ve Şekil 5.2.d'de OTC antibiyotığının Fe₃O₄-ÇDKNT'lere ve Fe₃O₄ nanopartikülleri ile ÇDKNT'lerin oluşturduğu boşluklara adsorplandıkları net bir şekilde gösterilmiştir.



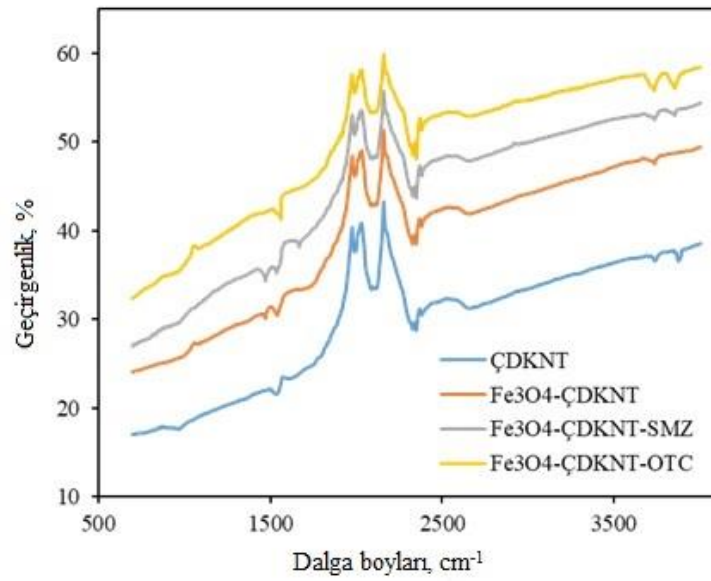
Şekil 5.1. 50.000 X büyütme oranındaki, **a)** ÇDKNT, **b)** Fe₃O₄-ÇDKNT, **c)** SMZ antibiyotiği adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-ÇDKNT, **d)** OTC antibiyotiği adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-ÇDKNT, SEM görüntüleri



Şekil 5.2. 100.000 X büyütme oranındaki, **a)** ÇDKNT, **b)** Fe₃O₄-ÇDKNT, **c)** SMZ antibiyotiği adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-ÇDKNT, **d)** OTC antibiyotiği adsorpsiyonu sonrası Fe₃O₄-ÇDKNT, SEM görüntüleri

5.1.2. FT-IR Analizi

Çalışmada SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerinden giderimi için, ÇDKNT kullanılarak sentezlenen Fe_3O_4 -ÇDKNT'nin yapısında bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR) analizi Shimadzu IRTracer-100 model FT-IR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FT-IR spektrumları ÇDKNT, Fe_3O_4 -ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT olmak üzere Şekil 5.3.'de verilmiştir.



Şekil 5.3. ÇDKNT, Fe_3O_4 -ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası katı numunelerin FT-IR spektrumları

ÇDKNT, Fe_3O_4 -ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası katı numunelerin FT-IR spektrumlarında genel olarak aşağıda ifade edilen pikler saptanmıştır. Genel olarak dört numunede de görülen 3738 cm^{-1} ve 3871 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler alkol ve fenollerin $-\text{OH}$ gruplarını göstermektedir. Benzer şekilde her dört örnek için de 2350 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler alkin yapısındaki C-C gerilmesini 2110 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler ise C-C-H yapısını temsil etmektedir. 1990 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler C-C gerilmesini, $1539\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyundaki pikler numunelerdeki karbonil gruplarının C=O bağının gerilme titreşimini ve aromatik halka yapısındaki etilenin ($-\text{C}=\text{C}-$) gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1446 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler aromatik ($-\text{CH}_3$) grubu C-H deformasyon titreşimini ifade

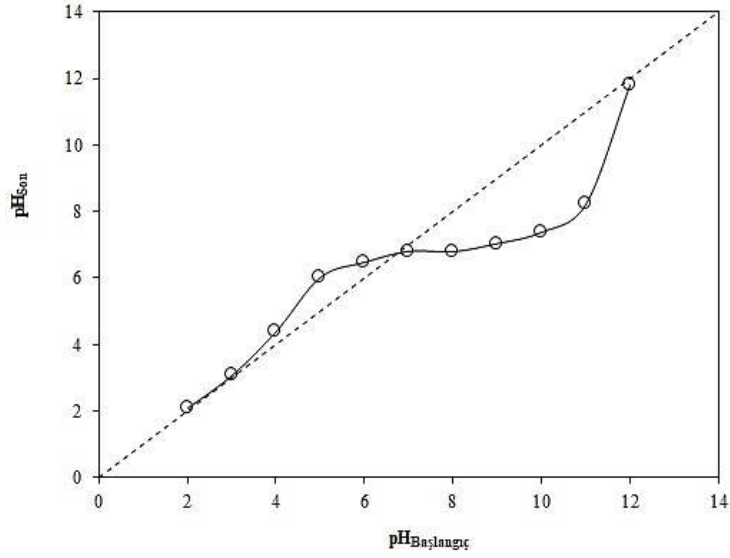
etmektedir ve numunelerdeki alifatik kısımlarından kaynaklanmaktadır. 1047 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler numunelerdeki C-OH gerilme titreşimini temsil etmektedir. Antibiyotiklerin sulu çözeltilerden giderimi üzerine yapılan çalışmalar (Babaei vd., 2016; Xiong vd., 2018; Ma vd., 2020) ile bu çalışmada FT-IR spektrumları ile ortaya konulan ve irdelenen pikler uyum içerisindedir.

5.1.3. BET Yüzey Alanı Analizleri

ÇDKNT yüzey alanının, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanıldı. ÇDKNT'lerin tek noktalı BET yüzey alanı azot adsorpsiyon yöntemi ile $118.9\text{ m}^2/\text{g}$, gözeneklerin ortalama çapı 21.74 Å ve gözenek hacmi ise $0.0646\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

5.1.4. pH_{zpc} Analizi

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sıfır nokta yükü (pH_{zpc})'nün belirlemek gerekmektedir. Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sıfır nokta yükündeki pH'ı, pH drift metodu kullanılarak ölçülmüştür (Cakmak vd., 2017). 0,01 M 50 ml NaCl çözeltisi hazırlanarak 250 ml'lik erlenlere konulmuş ve çözeltinin pH'sı son hacimde herhangi bir değişiklik olmayacak şekilde derişik ve/veya seyreltik NaOH ve HCl kullanılarak 2 ile 12 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanmış 50 ml'lik NaCl çözeltilerine 0,05 g Fe_3O_4 -ÇDKNT ilave edilmiştir. NaCl çözeltisinden karbondioksitin (CO_2) uzaklaştırılması için Fe_3O_4 -ÇDKNT ilave edilmeden önce erlenlerden azot geçirilmiştir. Sonrasında erlenler 25 °C 'lik sabit sıcaklıkta ve 120 rpm'de 24 saat çalkalamaya bırakılmıştır. Bu sürenin ardından son pH'lar ölçülmüş ve başlangıçta ayarlanan pH'lara karşı grafiğe geçirilmiştir ve Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Çizilen bu grafik ilk ve son pH değerlerinin eşit olduğu noktaları belirlemek için kullanılmıştır. Bu nokta Fe_3O_4 -DKNT'lerin pH_{zpc} 'si 6,9-7,0 olarak kabul edilmiştir.



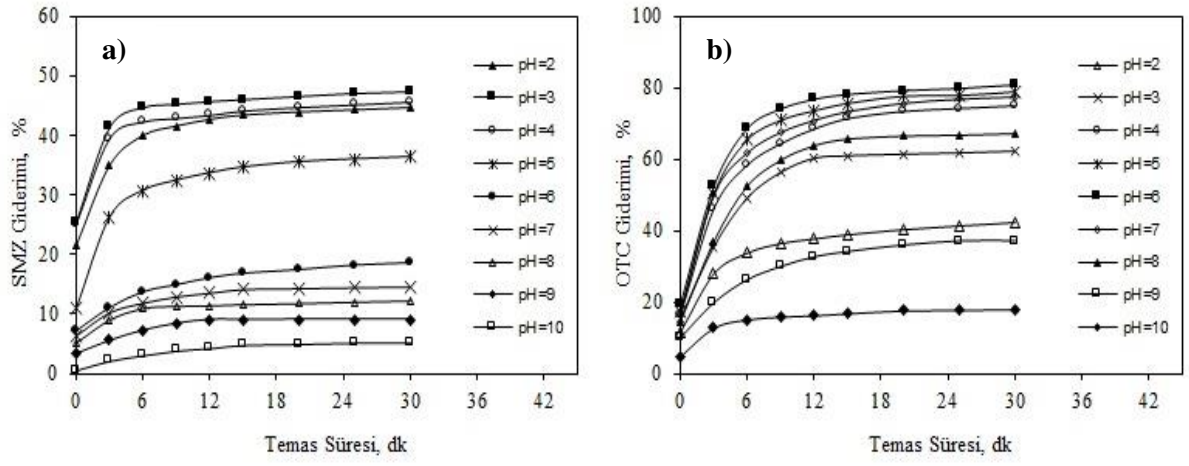
Şekil 5.4. Drift metot ile pHzpc değerinin elde edilmesi için son pH değerlerine karşı çizilen başlangıç pH değerlerinin grafiği

5.2. Ön Deneme Sonuçları

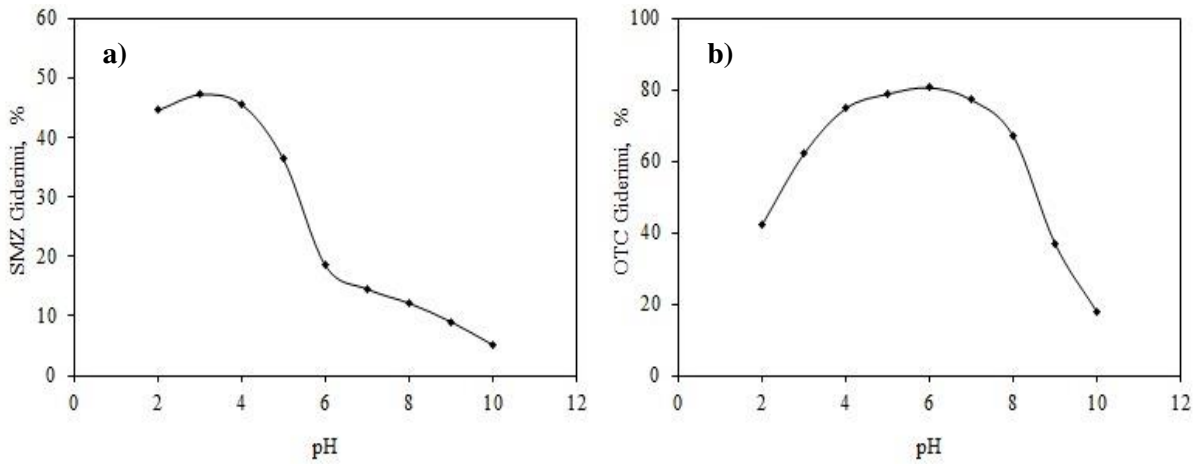
Fe_3O_4 -ÇDKNT kullanılarak SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden giderimi üzerine pH'ın etkisini incelemek amacıyla bir ön deneme gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, SMZ ve OTC antibiyotikleri 1000 mg/L'lik stok çözeltilerinden 50 mg/L konsantrasyonlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözeltiler, 50 ml çalışma hacminde 250 ml'lik erlenlerde, pH'ı 2 ile 10 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. 1 g/L konsantrasyonunda sentezlenen Fe_3O_4 -ÇDKNT erlenlere ilave edildikten sonra 20 °C sabit sıcaklıkta 120 rpm'de 120 dk boyunca çalkalamaya bırakılmıştır. Belirli sürelerde numuneler alınarak analiz edilmek üzere 4 °C'de muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon süresi sonunda neodyum mıknatıs ile Fe_3O_4 -ÇDKNT sıvı fazdan ayrılmış ve sıvı fazda ortamda adsorplanmadan kalan antibiyotiklerin konsantrasyonları spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Sıvı fazdan Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin neodyum mıknatıs yardımıyla ayrılması örnek olarak Şekil 5.5'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.6'de yer almaktadır. Bu ön deneme sonucunda önemli bir parametre olan başlangıç pH'ının modelleme çalışmalarında hangi aralıklarda olması gerektiği konusunda bir fikir sahibi olmaya çalışılmıştır. SMZ ve OTC için elde edilen optimum pH aralıkları Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Antibiyotik çözeltilerinden Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin neodyum mıknatısı ile ayrılması



Şekil 5.6. a) SMZ'nin Fe_3O_4 -ÇDKNT ile giderimine ait ön deneme sonuçları b) OTC'nin Fe_3O_4 -ÇDKNT ile giderimine ait ön deneme sonuçları



Şekil 5.7. a) SMZ'nin ön deneme sonuçlarından elde edilen optimum pH aralığı b) OTC'nin ön deneme sonuçlarından elde edilen optimum pH aralığı

5.3. SMZ ve OTC Antibiyotiklerinin pH ve Sıcaklıkla Bozunması

Adsorpsiyon çalışmalarına geçilmeden önce ilk olarak SMZ ve OTC içeren sulu çözeltilerdeki antibiyotiklerin ortam pH'sına ve sıcaklığına bağlı olarak bir bozunmanın olup olmadığı belirlemek amacıyla denemeler yapılmıştır. SMZ ve OTC'nin üzerine pH'nın zamana karşı etkisi 2 ile 10 başlangıç pH aralığında, 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 50 ml çalışma hacminde, 20 °C'de ve 120 rpm'de çalkalamalı su banyosunda temas ettirilmiş ve 15'er dk aralıklarla 60 dk boyunca numuneler alınarak incelenmiştir. Sonuçların yer aldığı grafikler EK- 2'de gösterilmiştir.

Bu antibiyotiklerin sıcaklık ile zamana bağlı teması sonucunda olan bozunma için, 50 mg/L başlangıç antibiyotik konsantrasyonu, 50 ml çalışma hacmi ve pH değeri seçilerek ($pH_{SMZ}:3$ ve $pH_{OTC}:4$) 20 ile 50 °C arasındaki başlangıç ortam sıcaklığında 15'er dk aralıklarla numune alınarak 60 dk boyunca deneme gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar grafiğe geçirilerek EK- 3'de sunulmuştur.

Elde edilen grafiklerden yola çıkılarak incelenen zaman aralığında pH'nın ve sıcaklığın etkisine bakıldığında her iki antibiyotik için ciddi bir bozunmanın olmadığı görülmektedir. SMZ'nin asidik ve OTC'nin bazik pH'lardan daha çok etkilendiği söylenebilmektedir. Gittikçe artan sıcaklıkla birlikte her iki antibiyotiginde bozunma yüzdelerinin artış gösterdiği görülmektedir.

5.4. SMZ ve OTC'nin Sulu Çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT ile Gideriminin Modelleme Sonuçları

Cevap yüzeyinin temel amacı, etkin değişkenlerin optimum değerleri için cevabın maksimize edilmesidir (Pavlovic vd., 2014). SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT ile giderimine yönelik tasarım deneylerinin cevap değişkeni olarak seçilen adsorpsiyon verimi esas alınarak elde edilen sonuçlar SMZ ve OTC için sırasıyla, Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. SMZ için dört bağımsız değişken için tasarlanan deneysel plan ve gözlenen giderim değerleri

Deney No	(A) Başlangıç Çözelti pH'ı		(B) Başlangıç SMZ Kons., mg/L		(C) Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Kons., g/L		(D) Temas Süresi, dk		SMZ Giderimi, %		
									Deneysel	Model	Fark
1	3	-1	30	-1	1.0	-1	12	-1	66.47	63.63	+2.84
2	5	+1	30	-1	1.0	-1	12	-1	28.84	30.07	-1.23
3	3	-1	60	+1	1.0	-1	12	-1	46.23	46.63	-0.40
4	5	+1	60	+1	1.0	-1	12	-1	22.00	22.82	-0.82
5	3	-1	30	-1	2.0	+1	12	-1	87.44	88.20	-0.76
6	5	+1	30	-1	2.0	+1	12	-1	45.74	45.53	+0.21
7	3	-1	60	+1	2.0	+1	12	-1	71.24	70.18	+1.06
8	5	+1	60	+1	2.0	+1	12	-1	34.05	37.25	-3.20
9	3	-1	30	-1	1.0	-1	24	+1	70.38	67.45	+2.93
10	5	+1	30	-1	1.0	-1	24	+1	30.65	31.76	-1.11
11	3	-1	60	+1	1.0	-1	24	+1	48.24	48.51	-0.27
12	5	+1	60	+1	1.0	-1	24	+1	23.05	22.56	+0.49
13	3	-1	30	-1	2.0	+1	24	+1	94.16	93.39	+0.77
14	5	+1	30	-1	2.0	+1	24	+1	48.71	48.58	+0.13
15	3	-1	60	+1	2.0	+1	24	+1	74.38	73.42	+0.96
16	5	+1	60	+1	2.0	+1	24	+1	35.47	38.36	-2.89
17	2	-2	45	0	1.5	0	18	0	72.88	76.60	-3.72
18	6	+2	45	0	1.5	0	18	0	12.03	7.98	+4.05
19	4	0	15	-2	1.5	0	18	0	71.49	73.54	-2.05
20	4	0	75	+2	1.5	0	18	0	48.70	46.32	+2.38
21	4	0	45	0	0.5	-2	18	0	27.73	29.11	-1.38
22	4	0	45	0	2.5	+2	18	0	71.19	69.48	+1.71
23	4	0	45	0	1.5	0	6	-2	54.09	53.10	+0.99
24	4	0	45	0	1.5	0	30	+2	57.37	58.03	-0.66
25	4	0	45	0	1.5	0	18	0	54.10	55.15	-1.05
26	4	0	45	0	1.5	0	18	0	57.28	55.15	+2.13
27	4	0	45	0	1.5	0	18	0	56.47	55.15	+1.32
28	4	0	45	0	1.5	0	18	0	55.77	55.15	+0.62
29	4	0	45	0	1.5	0	18	0	53.17	55.15	-1.98
30	4	0	45	0	1.5	0	18	0	54.12	55.15	-1.03

Tablo 5.2. OTC için dört bağımsız değişken için tasarlanan deneysel plan ve gözlenen giderim değerleri

Deney No	(A) Başlangıç Çözelti pH'ı		(B) Başlangıç OTC Kons., mg/L		(C) Fe ₃ O ₄ - ÇDKNT Kons., g/L		(D) Temas Süresi, dk		OTC Giderimi, %		
									Deneysel	Model	Fark
1	4	-1	30	-1	0.5	-1	12	-1	62.75	59.15	+3.60
2	8	+1	30	-1	0.5	-1	12	-1	61.03	59.39	+1.64
3	4	-1	60	+1	0.5	-1	12	-1	37.90	33.29	+4.61
4	8	+1	60	+1	0.5	-1	12	-1	41.27	38.70	+2.57
5	4	-1	30	-1	1.0	+1	12	-1	87.38	84.97	+2.41
6	8	+1	30	-1	1.0	+1	12	-1	81.59	80.91	+0.68
7	4	-1	60	+1	1.0	+1	12	-1	67.09	64.99	+2.10
8	8	+1	60	+1	1.0	+1	12	-1	65.60	66.09	-0.49
9	4	-1	30	-1	0.5	-1	24	+1	69.98	66.54	+3.44
10	8	+1	30	-1	0.5	-1	24	+1	67.87	66.19	+1.68
11	4	-1	60	+1	0.5	-1	24	+1	41.67	38.58	+3.09
12	8	+1	60	+1	0.5	-1	24	+1	43.93	43.39	+0.54
13	4	-1	30	-1	1.0	+1	24	+1	92.61	91.40	+1.21
14	8	+1	30	-1	1.0	+1	24	+1	85.09	86.75	-1.66
15	4	-1	60	+1	1.0	+1	24	+1	70.61	69.31	+1.30
16	8	+1	60	+1	1.0	+1	24	+1	70.00	69.82	+0.18
17	2	-2	45	0	0.75	0	18	0	39.19	46.71	-7.52
18	10	+2	45	0	0.75	0	18	0	48.26	47.46	+0.80
19	6	0	15	-2	0.75	0	18	0	93.07	96.20	-3.13
20	6	0	75	+2	0.75	0	18	0	49.83	53.42	-3.59
21	6	0	45	0	0.25	-2	18	0	29.46	36.68	-7.22
22	6	0	45	0	1.25	+2	18	0	89.43	88.93	+0.50
23	6	0	45	0	0.75	0	6	-2	59.41	64.61	-5.20
24	6	0	45	0	0.75	0	30	+2	74.21	75.73	-1.52
25	6	0	45	0	0.75	0	18	0	68.84	69.38	-0.54
26	6	0	45	0	0.75	0	18	0	69.03	69.38	-0.35
27	6	0	45	0	0.75	0	18	0	70.14	69.38	+0.76
28	6	0	45	0	0.75	0	18	0	69.57	69.38	+0.19
29	6	0	45	0	0.75	0	18	0	69.08	69.38	-0.30
30	6	0	45	0	0.75	0	18	0	69.62	69.38	+0.24

Design Expert 10 yazılımı kullanılarak elde edilen varyans analizi (ANOVA) sonucunda, parametrelerin lineer, ikili etkileşimleri, kuadratik ve kübik için etki değerleri tanımlanmıştır. Farklı matematiksel modellerin uygulanmasından elde edilen istatistik sonuçları SMZ ve OTC için sırasıyla, Tablo 5.3 ve Tablo 5.4’de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. SMZ için önerilen modellerin istatistik sonuçları

Kaynak	p-Değeri	Uyum Eksikliği p-Değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	
Lineer	< 0.0001	0.0045	0.9285	0.9062	
2FI	0.3602	0.0044	0.9314	0.9142	
<u>Kuadratik</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0.0905</u>	<u>0.9827</u>	<u>0.9534</u>	<u>Önerilen</u>
Kübik	0.0152	0.9313	0.9952	0.9937	

Tablo 5.4. OTC için önerilen modellerin istatistik sonuçları

Kaynak	p-Değeri	Uyum Eksikliği p-Değeri	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	
Lineer	< 0.0001	< 0.0001	0.8106	0.7522	
2FI	0.9690	< 0.0001	0.7663	0.7471	
<u>Kuadratik</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0.9430</u>	<u>0.8308</u>	<u>Önerilen</u>
Kübik	0.6862	< 0.0001	0.9322	-1.3354	

SMZ antibiyotiği için gerçekleştirilen varyans analizinde, % 95 güven seviyesinde kuadratik model *Prob>F* değeri <0.0001 ile önemli bulunmuş ve *Prob>F* değerinin 0.05’den küçük olduğu A, B, C, D, AB, AC, A², B² ve C² model terimlerinin SMZ’nin adsorpsiyonunda etkin olduğu belirlenmiştir.

Katsayıların her bileşenin sonucu üzerine olan etkisini denetlemek için *Prob>F* değeri kullanılmaktadır. Bu katsayılar sayesinde bağımsız değişkenler arasındaki etkileşim belirlenebilmekte ve düşük olasılık değerlerine sahip değişkenler modele katkı sağlarken diğerleri modelden uzaklaştırılabilmektedir. Lineer, kuadratik ve etkileşim terimlerinin *Prob>F* değerleri Tablo 5.5’te sunulmuştur.

Tablo 5.5. SMZ gideriminin cevap yüzeyinde ikinci dereceden model ve regresyon katsayıları için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	Prob > F
<u>Model</u>	<u>11254.5</u>	<u>14</u>	<u>803.9</u>	<u>118.79</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>A-Başlangıç Çözelti pH'ı</u>	<u>7063.4</u>	<u>1</u>	<u>7063.4</u>	<u>1043.77</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>B-Başlangıç SMZ Kons.</u>	<u>1111.2</u>	<u>1</u>	<u>1111.2</u>	<u>164.21</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>C-Fe₃O₄-ÇDKNT Kons.</u>	<u>2445.2</u>	<u>1</u>	<u>2445.2</u>	<u>361.33</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>D-Temas Süresi</u>	<u>36.48</u>	<u>1</u>	<u>36.48</u>	<u>5.39</u>	<u>0.0347</u>
<u>AB</u>	<u>95.01</u>	<u>1</u>	<u>95.01</u>	<u>14.04</u>	<u>0.0019</u>
<u>AC</u>	<u>83.13</u>	<u>1</u>	<u>83.13</u>	<u>12.28</u>	<u>0.0032</u>
AD	4.55	1	4.55	0.67	0.4252
BC	1.05	1	1.05	0.15	0.6998
BD	3.79	1	3.79	0.56	0.4657
CD	1.87	1	1.87	0.28	0.6068
<u>A²</u>	<u>283.49</u>	<u>1</u>	<u>283.49</u>	<u>41.89</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>B²</u>	<u>39.18</u>	<u>1</u>	<u>39.18</u>	<u>5.79</u>	<u>0.0295</u>
<u>C²</u>	<u>58.76</u>	<u>1</u>	<u>58.76</u>	<u>8.68</u>	<u>0.0100</u>
D ²	0.30	1	0.30	0.044	0.8372
Kalıntılar Toplamı	101.51	15	6.77		
Uyum Eksikliği	88.76	10	8.88	3.48	0.0905
Yalın Hata	12.75	5	2.55		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	11356	29			
Ortalama	52.45				
R ²	0.991				
R ² _{Adj}	0.983				
R ² _{Pre}	0.953				
Standart Sapma	2.60				
Varyans Katsayısı (C.V.) %	4.96				
Tahminlenmiş Kalıntı Hata	529.62				
Kareler Toplamı (PRESS)					
Yeterli Kesinlik	46.433				

SMZ antibiyotiğinin giderimi için ANOVA analizi sonucunda önerilen model denklemi (kodlanmış değerler cinsinden ve gerçek değerler cinsinden) A= Başlangıç Çözelti pH'sı, B= SMZ Kons. (mg/L), C= Fe₃O₄-ÇDKNT (g/L) ve D= Temas Süresi (dk) olmak üzere aşağıda verilmiştir;

Kodlanmış değerler cinsinden;

$$\text{SMZ Giderimi, \%} = 55.15 - 17.16 A - 6.80 B + 10.09 C + 1.23 D + 2.44 AB - 2.28 AC - 0.53 AD - 0.26 BC - 0.49 BD + 0.34 CD - 3.21 A^2 + 1.20 B^2 - 1.46 C^2 + 0.10 D^2$$

Gerçek değerler cinsinden;

$$\text{SMZ Giderimi, \%} = 49.173 + 9.6906 A - 1.4330 B + 55.469 C + 0.5296 D + 0.1625 AB - 4.5588 AC - 0.0889 AD - 0.0341 BC - 0.0054 BD + 0.1140 CD - 3.2149 A^2 + 0.0053 B^2 - 5.8546 C^2 + 0.0029 D^2$$

OTC antibiyotiği için gerçekleştirilen varyans analizinde, % 95 güven seviyesinde kuadratik model Prob>F değeri <0.0001 ile önemli bulunmuş ve Prob>F değerinin 0.05'den küçük olduğu B, C, D ve A² model terimlerinin OTC'nin adsorpsiyonunda etkin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, C² model teriminin Prob>F değerinin 0.0512 olarak bulunması, 0.05'e yakın bir değer olmasından dolayı adsorpsiyon prosesinde etkin olacağı kabul edilmiştir. Lineer, kuadratik ve etkileşim terimlerinin Prob>F değerleri Tablo 5.6'te sunulmuştur.

OTC antibiyotiğinin giderimi için ANOVA analizi sonucunda önerilen model denklemi (kodlanmış değerler cinsinden ve gerçek değerler cinsinden) A= Başlangıç Çözelti pH'sı, B= OTC Kons. (mg/L), C= Fe₃O₄-ÇDKNT (g/L) ve D= Temas Süresi (dk) olmak üzere aşağıda verilmiştir;

Kodlanmış değerler cinsinden;

$$\text{OTC Giderimi, \%} = 69.38 + 0.19 A - 10.70 B + 13.06 C + 2.78 D + 1.29 AB - 1.08 AC - 0.15 AD + 1.47 BC - 0.53 BD - 0.24 CD - 5.57 A^2 + 1.36 B^2 - 1.64 C^2 + 0.20 D^2$$

Gerçek değerler cinsinden;

$$\text{OTC Giderimi, \%} = 9.3300 + 16.711 A - 1.7025 B + 89.877 C + 0.7238 D + 0.0431 AB - 2.1513 AC - 1.0122 AD + 0.3915 BC - 0.0059 BD - 0.1604 CD - 1.3934 A^2 + 0.0060 B^2 - 26.298 C^2 + 0.0055 D^2$$

Tablo 5.6. OTC gideriminin cevap yüzeyinde ikinci dereceden model ve regresyon katsayıları için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-değeri	Prob > F
<u>Model</u>	<u>8151.31</u>	<u>14</u>	<u>582.24</u>	<u>35.28</u>	<u>< 0.0001</u>
A-Başlangıç Çözelti pH'ı	0.86	1	0.86	0.052	0.8230
<u>B-Başlangıç OTC Kons.</u>	<u>2745.83</u>	<u>1</u>	<u>2745.83</u>	<u>166.38</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>C-Fe₃O₄-ÇDKNT Kons.</u>	<u>4095.36</u>	<u>1</u>	<u>4095.36</u>	<u>248.15</u>	<u>< 0.0001</u>
<u>D-Temas Süresi</u>	<u>185.65</u>	<u>1</u>	<u>185.65</u>	<u>11.25</u>	<u>0.0043</u>
AB	26.70	1	26.70	1.62	0.2227
AC	18.51	1	18.51	1.12	0.3063
AD	0.35	1	0.35	0.021	0.8869
BC	34.49	1	34.49	2.09	0.1689
BD	4.46	1	4.46	0.27	0.6106
CD	0.93	1	0.93	0.056	0.8159
<u>A²</u>	<u>852.08</u>	<u>1</u>	<u>852.08</u>	<u>51.63</u>	<u>< 0.0001</u>
B ²	50.55	1	50.55	3.06	0.1005
<u>C²</u>	<u>70.10</u>	<u>1</u>	<u>70.10</u>	<u>4.49</u>	<u>0.0512</u>
D ²	1.07	1	1.07	0.065	0.8024
Kalıntılar Toplamı	247.55	15	16.50		
Uyum Eksikliği	246.38	10	24.64	104.81	< 0.0001
Yalın Hata	1.18	5	0.24		
Düzeltilmiş Ortalamaların Toplamı	8398.87	29			
Ortalama	64.85				
R ²	0.971				
R ² _{Adj}	0.943				
R ² _{Pre}	0.831				
Standart Sapma	4.06				
Varyans Katsayısı (C.V.) %	6.26				
Tahminlenmiş Kalıntı Hata	1420.82				
Kareler Toplamı (PRESS)					
Yeterli Kesinlik	21.90				

Modelin deneysel verilerle olan uyumu çoklu korelasyon katsayısı, R^2 'nin değerine bakılarak değerlendirilmektedir. Korelasyon katsayısının (R^2) yüksek değeri, regresyon modelinin verilen deneysel aralıktaki kapasitesini göstermektedir (Yıldırım vd., 2018). Önerilen doğrusal modellerin cevap değişkenindeki değişimleri SMZ için % 99.1 ve OTC için % 97.1 gibi yüksek bir oranda tanımlayabildiğini, bu da toplam varyasyonun yalnızca SMZ için % 0.9'unun ve OTC için % 2.9'unun model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir. Modelin açıklayıcılığının daha iyi tanımlandığı daha gerçekçi düzeltilmiş R^2_{Adj} terimleri SMZ için % 98.3 ve OTC için % 94.3 olarak belirlenmiş ve sırasıyla Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'de gösterilmiştir. Yüksek R^2 ve R^2_{Adj} değerleri, deneysel olarak elde edilen sonuçlar ile modelden elde edilen değerler arasında yakın bir etkileşim olduğunun göstergesidir (Tanyildizi, 2011). Bu çalışmada da elde edilen yüksek R^2 ve R^2_{Adj} değerlerinden yola çıkılarak, deneysel veriler ve modelden elde edilen değerler arasında yakın bir ilişki olduğu söylenebilmektedir.

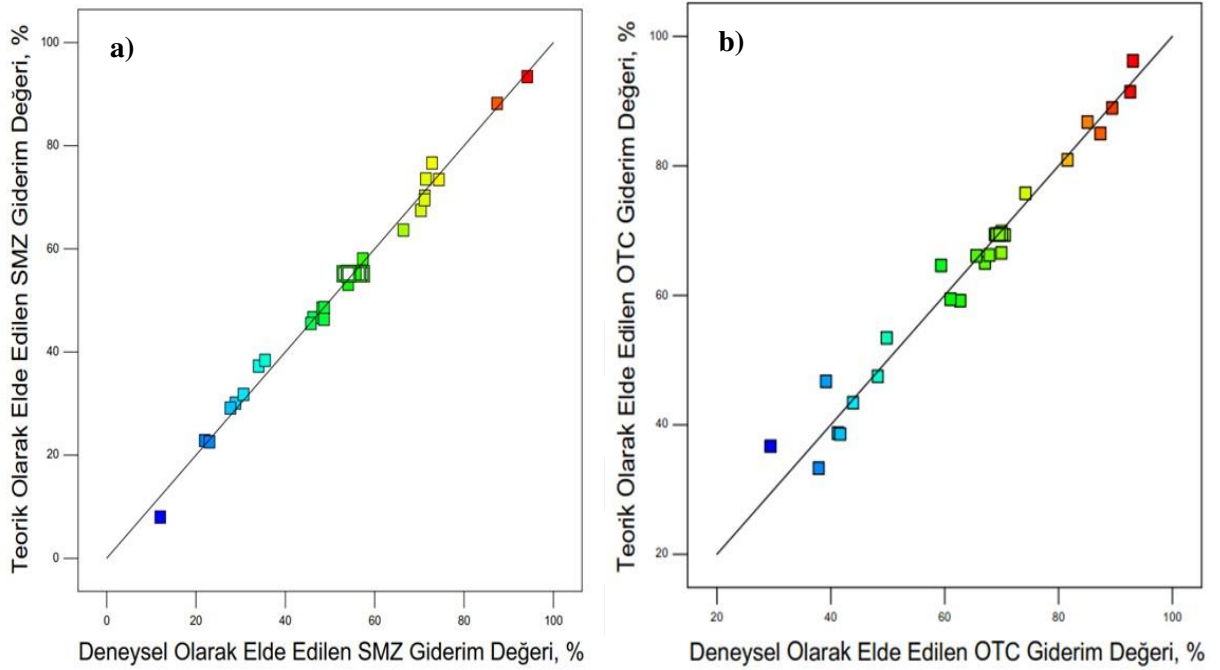
Yeterli kesinlik (adequate precision) değeri, sinyal gürültü oranını göstermektedir ve bu değerin 4'ün üstünde olması beklenmektedir (Yıldırım vd., 2018). Bu çalışmada elde edilen yeterli kesinlik oranı SMZ için 46.433 ve OTC için 21.90 olarak bulunmuştur. Bu değerler SMZ ve OTC için tasarlanan modellerin tasarım alanları için yeterli bir sinyale ve etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Uyum eksikliği (Lack of Fit) değeri, modelin tasarım alanındaki verileri, regresyonu içermeyen noktalarda temsil etmemesini ölçen bir değer olarak açıklanmaktadır (Mona vd., 2011). SMZ için uyum eksikliği teriminin F -değeri 3.48 olarak bulunmuştur. Anlamlı olmayacak kadar küçük olan bu değer, SMZ antibiyotiği için önerilen kuadratik modelin istatistiksel geçerliliğini doğrulamıştır. OTC için uyum eksikliği teriminin F -değeri, $Prob>F$ değeri <0.0001 ile önemli bulunmuş ve 104.81 olarak elde edilmiştir. Bu değer, önerilen kuadratik modeli geçerli gösteren yalın hataya göre nispeten küçük ve önemli değildir.

Varyans katsayısı (% C.V.), standart tahmin hatasının gözlemlenen cevabın ortalama değerine oranını temsil etmektedir ve regresyon modelinin tekrarlanabilirliğini tanımlamaktadır. Tasarlanan bir modelde, elde edilen varyans katsayısı <10 ise, tekrarlanabilir olarak kabul edilebilmektedir (Bandyopadhyay ve Choudhury, 2018). Gerçekleştirilen çalışmanın sonucunda elde edilen % C.V. değerleri, SMZ için 4.96 ve OTC için 6.26 olarak belirlenmiştir. Bu durumda, regresyon modelinin her iki tasarımda da tekrarlanabilir olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçta, elde edilen tüm tanımlayıcı istatistik verilerine göre önerilen modellerin anlamlı olduğu anlaşılmaktadır.

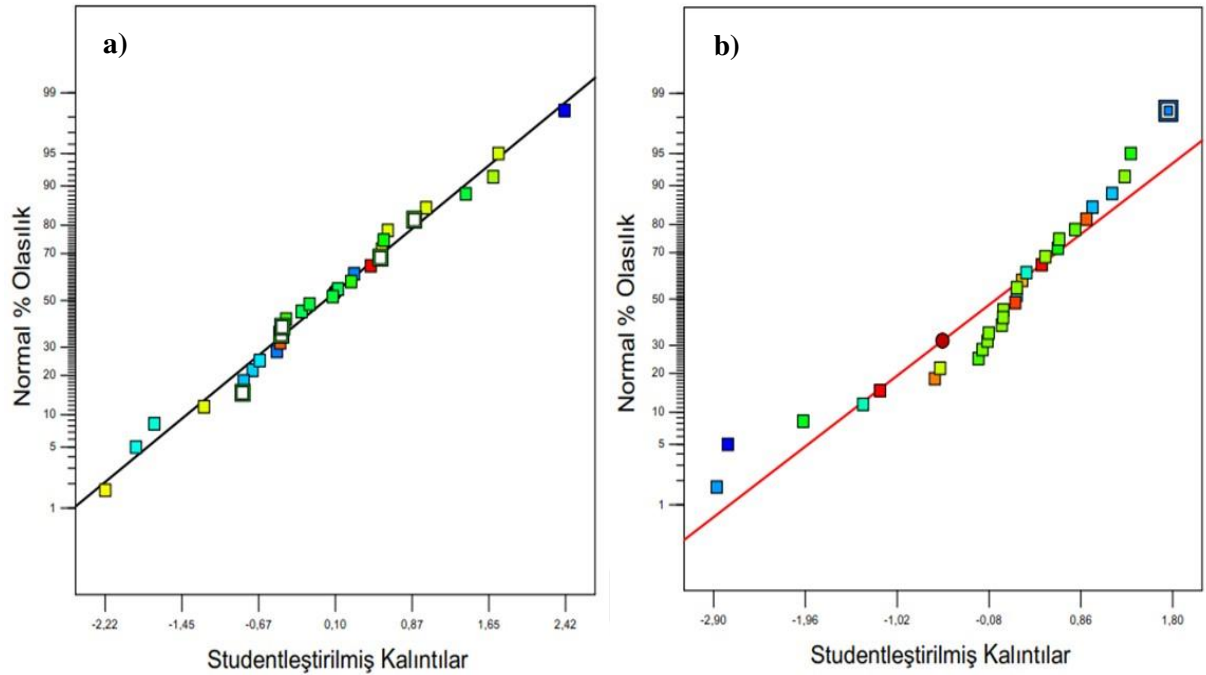
Deneysel olarak elde edilen SMZ giderim (%) değerleri ve OTC giderim (%) değerleri ile elde edilen teorik SMZ giderim (%) değerleri ve OTC giderim (%) değerleri arasındaki ilişki, sırasıyla Şekil 5.8.a ve Şekil 5.8.b'de verilmiştir. Şekil 5.8'den anlaşılabileceği gibi oluşturulan her iki model tarafından elde edilen teorik SMZ ve OTC giderim değerleri ile deneysel olarak elde

edilen SMZ ve OTC giderim değerlerinin uyum gösterdiği ve model tarafından tanımlanabileceği açıkça görülmektedir. Ayrıca, Tablo 5.5 ve Tablo 5.6’da yer alan düzeltilmiş R^2_{Adj} değerleri, SMZ ve OTC gideriminin, deneysel değerler ve hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum olduğunu gösteren önemli bir faktör olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 5.8. a) Deneysel olarak elde edilen SMZ giderim (%) değerlerine karşı teorik olarak elde edilen SMZ giderim (%) değerleri grafiği b) Deneysel olarak elde edilen OTC giderim (%) değerlerine karşı teorik olarak elde edilen OTC giderim (%) değerleri grafiği

Model yeterliliği kontrolü önerilen modelden elde edilen sonuçların yanıltıcı olup olmadığını incelemek için önemlidir. Bu kontrol önerilen model için incelenen kalıntıların (residuals) grafiğine bakılarak gerçekleştirilmektedir. Studentleştirilmiş kalıntılar, gerçek ve tahmini değerleri ayırt eden standart sapma sayısını ölçmektedir. Normal % olasılık, kalıntıların normal bir dağılımda olup olmadığını kontrol etmektedir. Bu iki değişken arasındaki düz çizgi cevap dönüşümüne gerek duyulup duyulmadığını belirlemektedir (Mona vd., 2011). SMZ ve OTC’ye ait studentleştirilmiş kalıntılar ve normal olasılık % grafiği Şekil 5.9.a ve Şekil 5.9.b’de verilmiştir. Şekil 5.9.a ve Şekil 5.9.b’de yer alan grafiklerde S-şekilli eğri oluşmamıştır. Bu durum normallikle ilgili göze çarpan bir sorunun olmadığını ve cevap dönüşümüne gerek duyulmadığı göstermektedir.

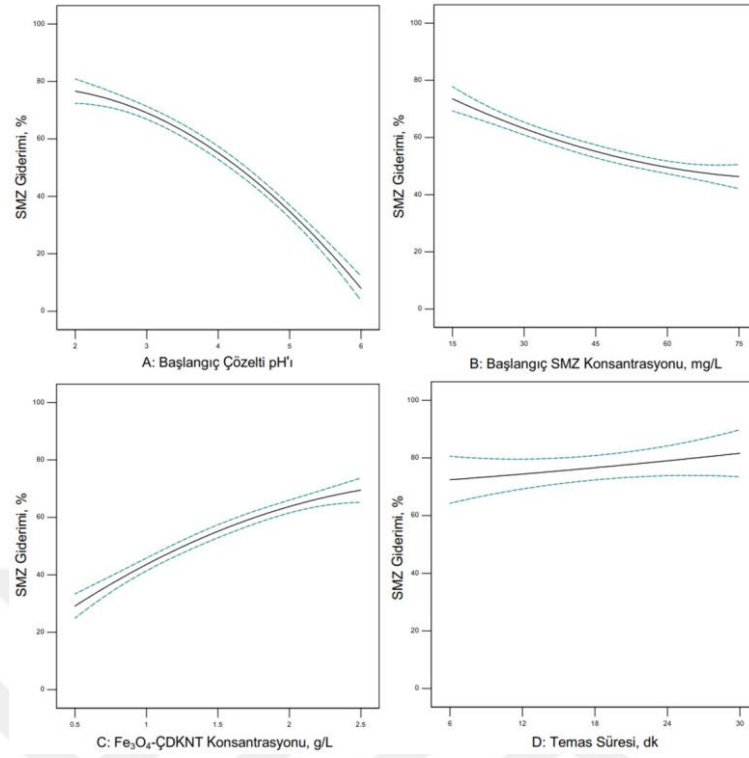


Şekil 5.9. a) SMZ'ye ait studentleştirilmiş kalıntılar ve normal % olasılık grafiği b) OTC'ye ait studentleştirilmiş kalıntılar ve normal % olasılık grafiği

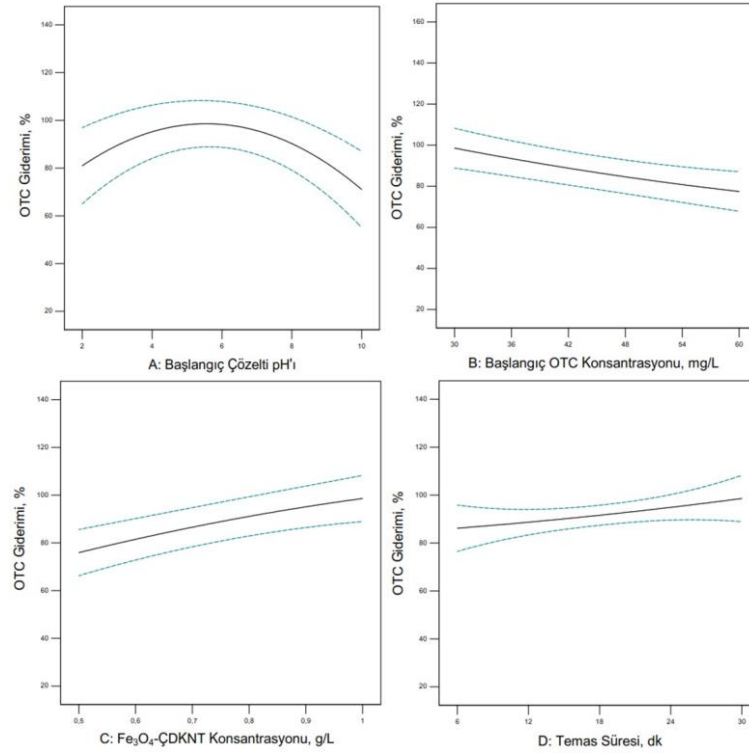
SMZ adsorpsiyon verimi (% giderim) üzerine etkisi incelenen parametrelerin (başlangıç çözelti pH'sı, SMZ konsantrasyonu, Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ve temas süresi) tekli etkileri Şekil 5.10'de gösterilmiştir. Şekil 5.10'de görüldüğü gibi başlangıç çözelti pH'sının, SMZ konsantrasyonunun ve Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonunun artmasıyla birlikte giderim yüzdesinin üzerine kuadratik etki gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Temas süresinin artışına bağlı olarak giderim yüzdesinin arttığı ve bu etkinin lineer olduğu anlaşılmaktadır.

OTC giderim yüzdesi üzerine etkisi incelenen parametrelerin (başlangıç çözelti pH'sı, OTC konsantrasyonu, Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ve temas süresi) tekli etkileri ise Şekil 5.11'de yer almaktadır. Başlangıç çözelti pH'sının ve Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonunun artan değerlerindeki etkilerinin kuadratik olduğu Şekil 5.11'de görülmektedir. Ayrıca, Şekil 5.11'de temas süresinin artışıyla ve başlangıç OTC konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte giderim yüzdesinin arttığı ve lineer etki gösterdikleri görülmektedir.

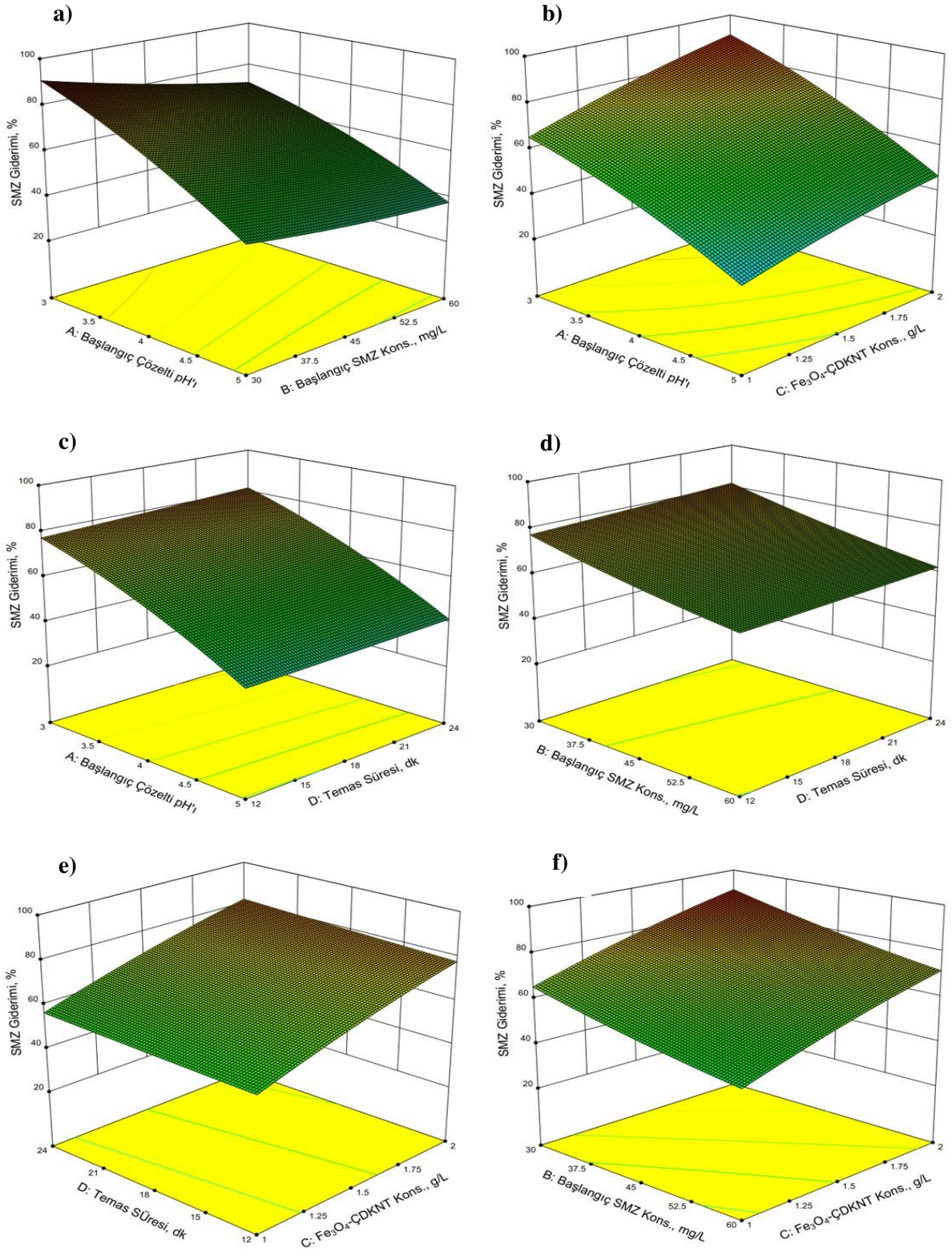
Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu, başlangıç çözelti pH'ı, antibiyotik konsantrasyonu ve temas süresi olmak üzere dört parametrelerinin antibiyotik giderimini büyük ölçüde etkilediği görülmektedir. Parametrelerin birbirinden etkilendiği durumlarda modelleme çalışmaları yapılırken bileşenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini belirlemek son derece önemlidir. CYY, parametreler arasındaki bu etkileşimleri tabakalı grafikler ve 3 boyutlu grafikler yardımıyla ortaya koyabilmektedir. 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri SMZ ve OTC için sırasıyla Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de gösterilmektedir.



Şekil 5.10. SMZ antibiyotiği için cevap değişkeni olan giderim yüzdesi (SMZ Giderimi, %) üzerine etkisi incelenen etkin parametrelerin tekli etkilerinin gösterimi



Şekil 5.11. OTC antibiyotiği için cevap değişkeni olan giderim yüzdesi (OTC Giderimi, %) üzerine etkisi incelenen etkin parametrelerin tekli etkilerinin gösterimi



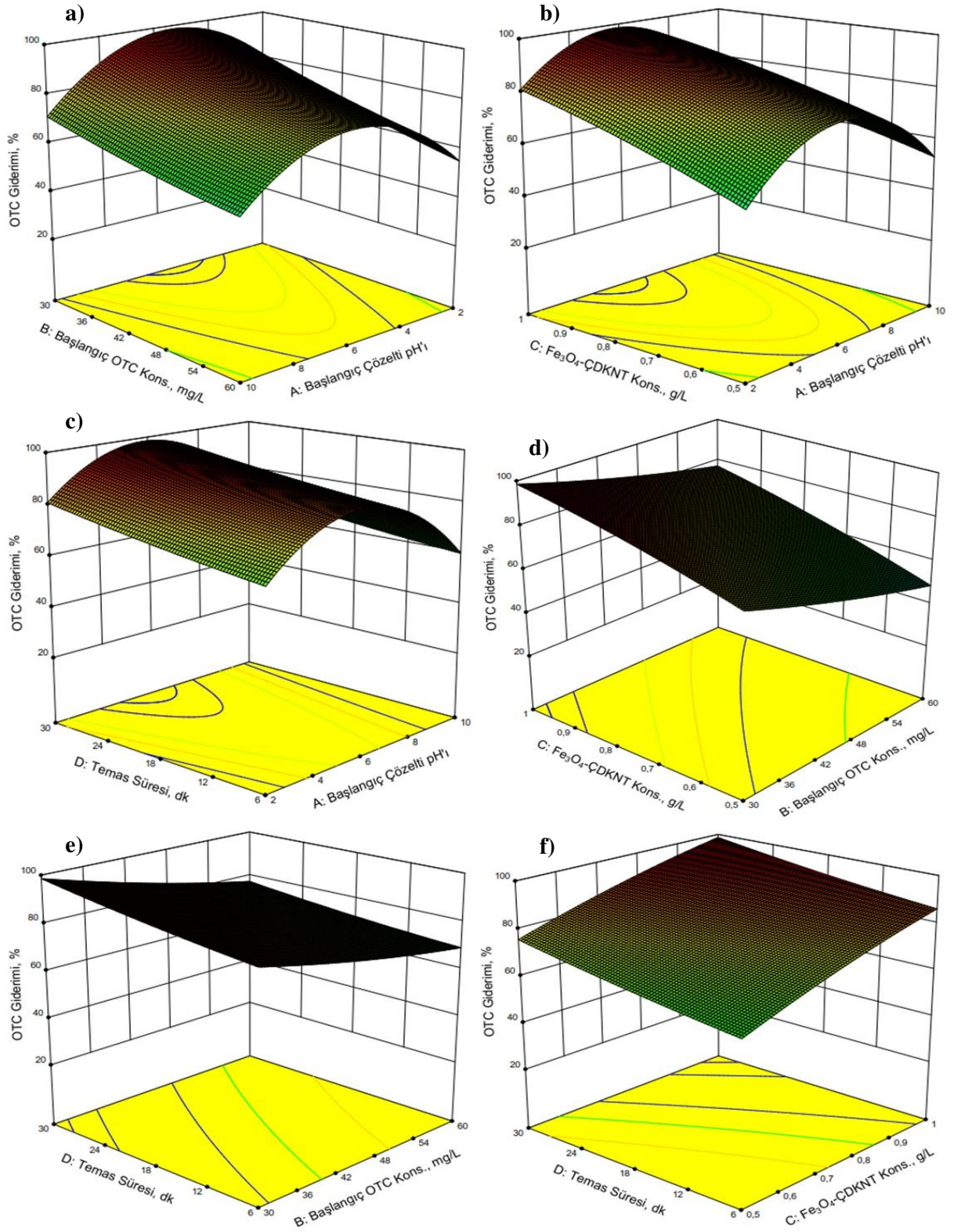
Şekil 5.12. SMZ Giderimi'ne ait 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri **a)** Başlangıç Çözelti pH'i-Başlangıç SMZ Kons. **b)** Başlangıç Çözelti pH'i- Fe_3O_4 -ÇDKNT Kons. **c)** Başlangıç Çözelti pH'i-Temas Süresi **d)** Başlangıç SMZ Kons.-Temas Süresi **e)** Temas Süresi- Fe_3O_4 -ÇDKNT Kons. **f)** Başlangıç SMZ Kons.- Fe_3O_4 -ÇDKNT Kons.

Şekil 5.12.a'dan görüleceği üzere düşük SMZ konsantrasyonlarında azalan başlangıç çözelti pH değerleriyle SMZ giderimi artarken, yüksek SMZ konsantrasyonlarında (60 mg/L) ve nispeten yüksek başlangıç çözelti pH'larında (pH=5) SMZ giderim değerlerinde azalma söz konusudur.

Başlangıç çözelti pH'ı ile Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu arasındaki etkileşimin cevap üzerine etkisinin önemli olduğu Şekil 5.12.b'den görülmektedir. pH'ın düşük değerlerinde (pH=3) artan Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile SMZ gideriminde artış olduğu gözlenmektedir. Başlangıç çözelti pH'sının yüksek değerlerinde (pH=5) ise artan Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile SMZ giderimini lineer bir şekilde artmaktadır.

Şekil 5.12.c'de başlangıç çözelti pH'ının temas süresi ile olan etkileşimi gösterilmiştir. Başlangıç çözelti pH'sının düşük değerlerinde (pH=3) SMZ gideriminin ciddi oranlarda artış gösterdiği görülürken, temas süresindeki artışın cevap üzerine pek fazla olumlu bir etkisi söz konusu değildir. Başlangıç SMZ konsantrasyonunun temas süresi ile olan etkileşiminin gösterildiği Şekil 5.12.d'de de aynı durum söz konusudur. Azalan SMZ konsantrasyonlarında artan temas süresi ile SMZ giderimindeki artış sınırlı kalmıştır. Temas süresinin çok fazla etkisinin görülmediği bir başka etkileşim ise Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile olan ilişkisini gösteren Şekil 5.12.e'de yer almaktadır. Bu grafikte de görüldüğü gibi adsorbent konsantrasyonundaki artış SMZ giderimini lineer olarak artırmaktayken temas süresinin artması cevap üzerinde çok fazla bir etkiye neden olmamaktadır. Bu grafiklerden yola çıkarak temas süresinin ikili etkileşimlerde önemli bir rol almadığını söylemek mümkündür.

Adsorbent olarak modelde kullanılan Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile başlangıç SMZ konsantrasyonu arasındaki etkileşim Şekil 5.12.f'de gösterilmiştir. Yüksek SMZ konsantrasyonlarında (60 mg/L) Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonunun artması SMZ giderimi üzerine doğrusal bir etkiye sebep olmaktadır. Düşük Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonunda (1 g/L) ve düşük SMZ konsantrasyonlarında (30 mg/L) SMZ giderim değerinin % 60'ın üzerinde olduğu görülmektedir. Düşük SMZ konsantrasyonunda artan Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile bu değer önemli oranda arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.13. OTC Giderimi'ne ait 3 boyutlu cevap yüzey grafikleri **a)** Başlangıç Çözelti pH'ı-Başlangıç OTC Kons. **b)** Başlangıç Çözelti pH'ı- Fe_3O_4 -ÇDKNT Kons. **c)** Başlangıç Çözelti pH'ı-Temas Süresi **d)** Başlangıç OTC Kons.- Fe_3O_4 -ÇDKNT Kons. **e)** Başlangıç OTC Kons.-Temas Süresi **f)** Temas Süresi- Fe_3O_4 -ÇDKNT Kons.

Şekil 5.13.a ve b’de OTC giderim cevabı üzerine sırasıyla, başlangıç çözelti pH’ının başlangıç OTC konsantrasyonu ve Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile birleşik etkileri gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, OTC gideriminin çözelti pH’ının 2’den 6’ya kadar yükselmesi ile arttığını ve ardından çözelti pH’ının 6’dan 10’a kadar yükselmeye devam etmesi ile yavaşça azaldığını göstermektedir. Bu durumda (pH=6), Fe_3O_4 -ÇDKNT yüzeyinin pozitif yüklü olduğu ve OTC çözeltisinin negatif yüklü olduğu görülmektedir. Bu nedenle başlangıç çözelti pH’ının etkisi, Fe_3O_4 -ÇDKNT ve OTC molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ile açıklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, çözelti pH’ının artmasıyla adsorpsiyondaki yavaşlamaya neden olan protonasyon azalmaktadır (Ghorbani ve Kamari, 2017).

Düşük OTC konsantrasyonlarında (30 mg/L) giderimin daha etkin olduğu Şekil 5.13.a’da açıkça görülmektedir. Şekil 5.13.b’de artan Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonları ile cevap değişkeni olan OTC gideriminde artış söz konusudur.

Temas süresi ile başlangıç çözelti pH’ının OTC giderimi üzerine olan birleşik etkisi Şekil 5.13.c’de verilmiştir. Başlangıç çözelti pH’ının yaklaşık 6 değerinde optimum OTC giderim değerine ulaşıldığı ve temas süresinin OTC giderimine önemli bir etkisinin olmadığı gözlemlenmektedir.

Şekil 5.13.d’de OTC giderimi üzerine Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonları ile başlangıç OTC konsantrasyonları arasındaki etki gösterilmiştir. Düşük Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonunda (0.5 g/L) artan OTC konsantrasyonları ile birlikte OTC gideriminin azaldığı ve bu etkinin lineer olduğu görülmektedir.

Başlangıç OTC konsantrasyonunun temas süresi ile birlikte giderim üzerine olan etkisi Şekil 5.13.e’de verilmiştir. Bu grafiğe göre düşük OTC konsantrasyonunda (30 mg/L) temas süresinin artmasıyla OTC giderim değerinde küçük miktarda artmanın söz konusu olduğu görülmektedir.

Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonu ile temas süresinin birleşik etkileri Şekil 5.13.f’de yer almaktadır. Fe_3O_4 -ÇDKNT konsantrasyonunun yüksek değerlerinde (1 g/L) artan temas süresiyle OTC giderimi lineer bir şekilde artmaktadır. Ancak bu artış cevap değişkeni olan OTC giderimi üzerine sınırlı bir etki göstermektedir.

5.5. Doğrulama Çalışmaları ve Sonuçları

Design Expert 10 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen SMZ ve OTC’nin sulu çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT ile gideriminin modelleme çalışmaları sonucunda % giderim değerinin maksimum olduğu şartlar belirlenmiştir. Bu şartlar altında bazı doğrulama deneyleri yapılmıştır. Tasarım modelinin önerdiği maksimum cevap değerleri ve önerilen şartlar altında gerçekleştirilen

doğrulama deneylerinin sonuçları SMZ ve OTC için sırasıyla, Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de görülmektedir.

Tablo 5.7. SMZ giderimi için önerilen maksimum cevap değerleri ve önerilen koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinin sonuçları

Deney No	Başlangıç Çözelti pH’ı	Başlangıç SMZ Kons., mg/L	Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Kons., g/L	Temas Süresi, dk	SMZ Giderimi, %		
					Model	Deneyssel	Fark
1	3.0	30.00	2.0	24.0	93.39	92.52	+0.87
2	3.0	30.00	2.0	23.9	93.34	92.52	+0.82
3	3.0	30.07	2.0	23.9	93.31	90.71	+2.60
4	3.0	30.01	2.0	23.8	93.31	90.46	+2.85
5	3.0	30.00	2.0	23.7	93.27	90.30	+2.97

Tablo 5.8. OTC giderimi için önerilen maksimum cevap değerleri ve önerilen koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneylerinin sonuçları

Deney No	Başlangıç Çözelti pH’ı	Başlangıç OTC Kons., mg/L	Fe ₃ O ₄ -ÇDKNT Kons., g/L	Temas Süresi, dk	OTC Giderimi, %		
					Model	Deneyssel	Fark
1	5.5	30.00	1.0	30.0	98.59	92.20	+6.39
2	5.5	30.00	1.0	30.0	98.59	91.88	+6.71
3	5.5	30.07	1.0	30.0	98.58	91.77	+6.81
4	5.6	30.01	1.0	30.0	98.58	91.67	+6.91
5	5.6	30.00	1.0	30.0	98.58	91.25	+7.33

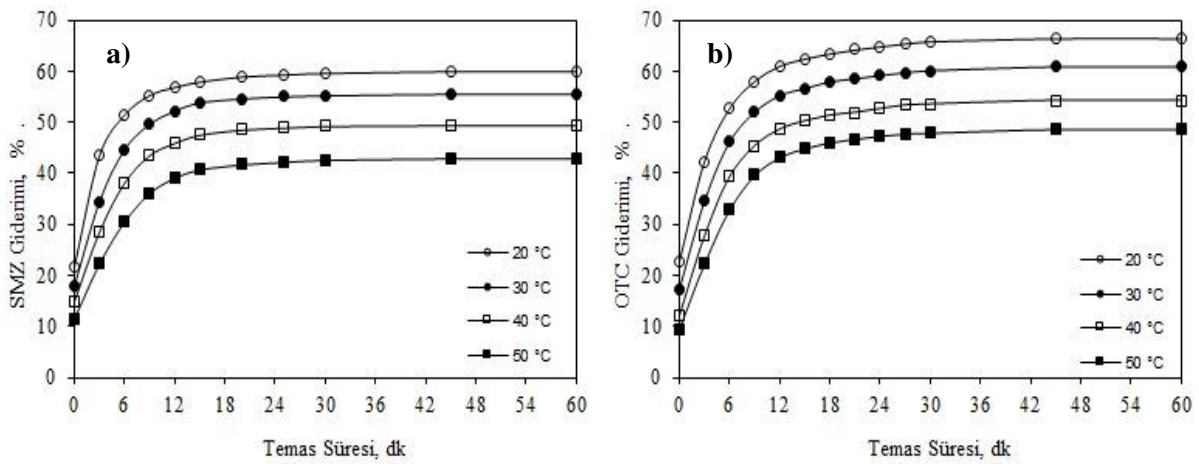
Tablo 5.7’de görüldüğü üzere cevap değişkeni olan SMZ giderimine yönelik yapılan doğrulama çalışmalarında önerilen cevap değerleri ile deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki farklar 0.82 – 2.97 aralığında bulunmaktadır. Bu sonuçlara göre önerilen cevap değerleri ile deneysel olarak bulunan değerler arasında % 99.12 – 96.82’lik bir oranla oldukça iyi bir uyum sağlandığı söylenebilmektedir.

OTC giderimine yönelik yapılan doğrulama çalışmalarında önerilen giderim değerleri ile deneysel olarak bulunan değerler arasında SMZ antibiyotigine nazaran daha fazla fark bulunmaktadır. Model tarafından önerilen değerler ile deneysel olarak bulunan değerler arasındaki farklar 6.39 – 7.33 aralığında belirlenmiştir. Tablo 5.8’de yer alan verilere göre

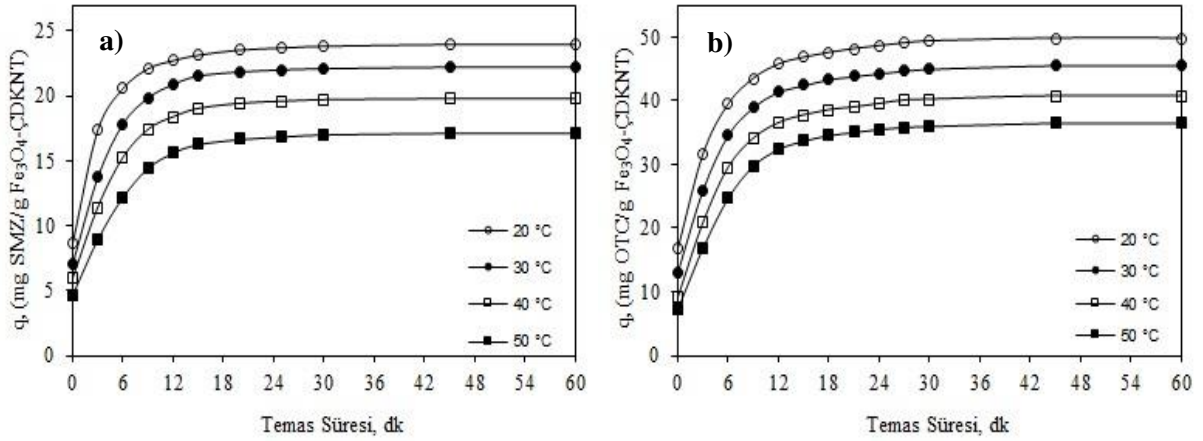
önerilen ve deneysel olarak elde edilen değerler % 93.52 – 92.56’lık uyum oranı sağladığı görülmektedir. Sonuç olarak, SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ÇDKNT}$ kullanılarak gideriminin modelleme çalışmasının doğrulanabilir olduğu açıkça görülmektedir.

5.6. Antibiyotiklerin Sulu Çözeltilerden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ÇDKNT}$ ile Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ÇDKNT}$ ile giderimi üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla SMZ için başlangıç pH’ı 3 ve OTC için başlangıç pH’ı 6 olan 40 mg/L konsantrasyonundaki SMZ çözeltileri ve 75 mg/L konsantrasyonundaki OTC çözeltileri ile her iki antibiyotik için 1 g/L konsantrasyonundaki $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ÇDKNT}$ ’ler farklı sabit sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) süreye bağlı olarak temas ettirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon verimi ve adsorplanan antibiyotik miktarı sırasıyla, Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de gösterilmektedir. Şekil 5.14’de SMZ ve OTC adsorpsiyon proseslerine ait giderim verimlerinin, ortam sıcaklığının artmasına karşın azaldığı, Şekil 5.15’de ise adsorpsiyon kapasitelerinin yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. Bu durumda sıcaklığın artması ile birlikte SMZ ve OTC giderim verimlerinin ve kapasitelerinin azalması, adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu ve fiziksel adsorpsiyonun söz konusu olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla birlikte SMZ ve OTC molekülleri ile $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ÇDKNT}$ arasındaki etkileşim kuvvetleri mevcut olandan daha zayıf hale gelmektedir (Rostamian ve Behnejad, 2016). SMZ ve OTC giderim verimlerindeki bu azalmanın, antibiyotik molekülleri ile adsorbent arasındaki zayıflayan kuvvetlere bağlı olabileceği düşünülmektedir (Miao vd., 2017).



Şekil 5.14. a) SMZ adsorpsiyon verimine ait sıcaklığın etkisini gösteren grafik b) OTC adsorpsiyon verimine ait sıcaklığın etkisini gösteren grafik

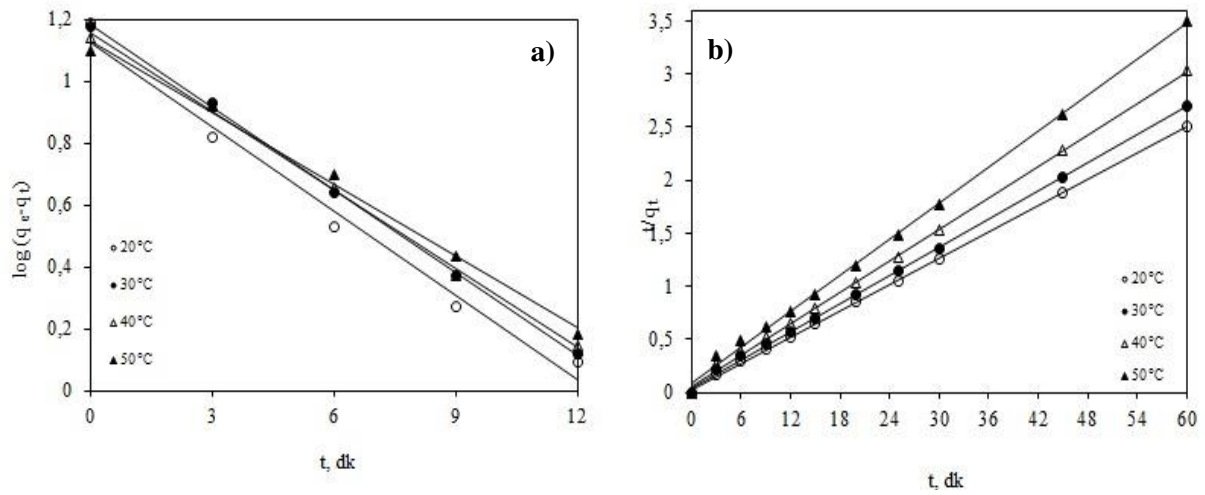


Şekil 5.15. a) Adsorplanan SMZ miktarına ait sıcaklığın etkisini gösteren grafik **b)** Adsorplanan OTC miktarına ait sıcaklığın etkisini gösteren grafik

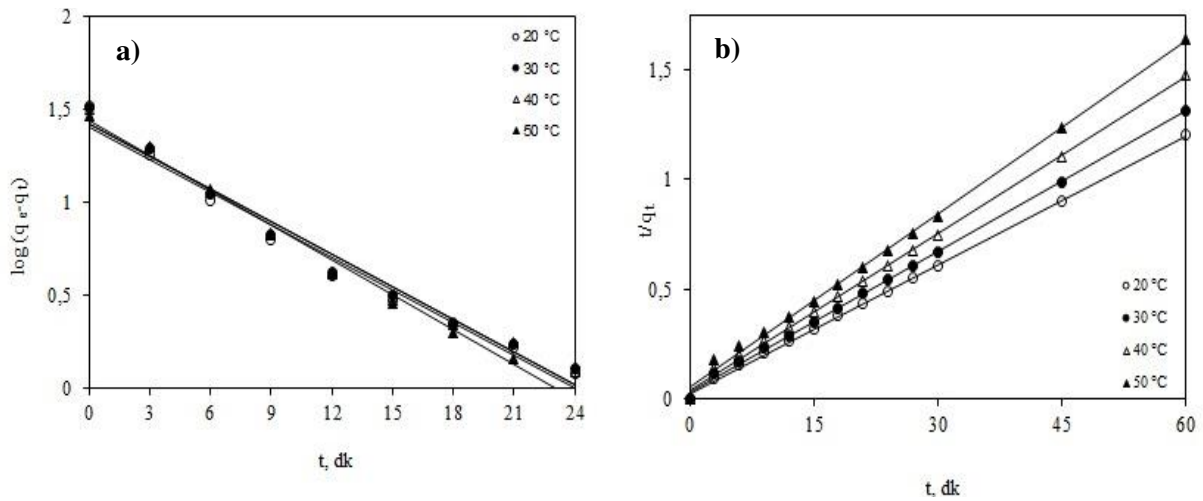
5.7. Kinetik Çalışmaları

Farklı sabit sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) süreye bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak literatürde kullanılan kinetik model denklemlerine (sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe) uygulanarak kinetik sabitler Microsoft Office Excel yazılımı ile belirlenmiştir.

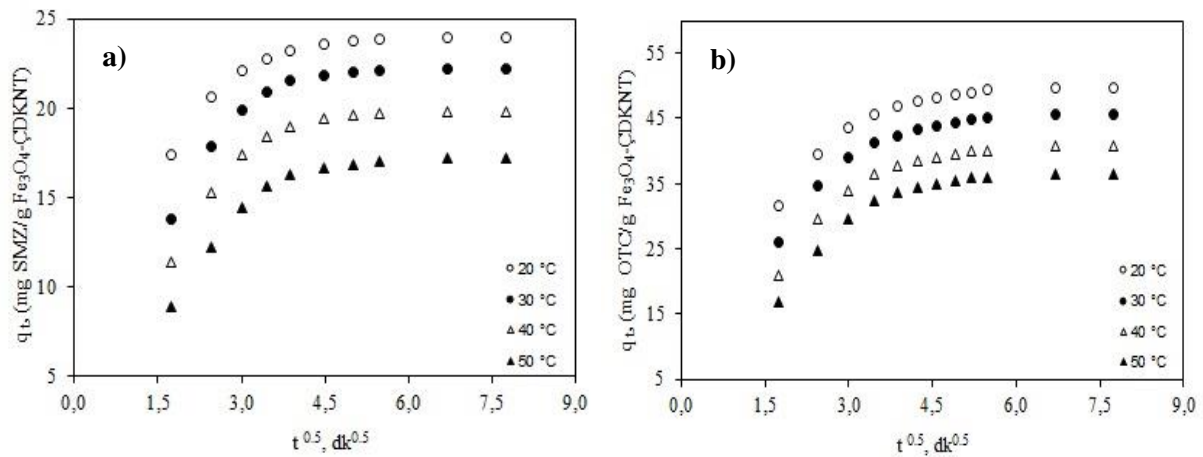
Sözde I. mertebeden kinetik modelin doğrusallaştırılmasıyla $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı ve sözde II. mertebeden kinetik modelin doğrusallaştırılmasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiği çizilmiş ve sonuçlar SMZ ve OTC için sırasıyla, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de gösterilmiştir. Sonuçlardan elde edilen kinetik model sabitleri SMZ ve OTC için sırasıyla Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'da verilmiştir. Hem elde edilen denklemlere ilişkin regresyon katsayılarından hem de deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge verilerinin kıyaslanmasıyla $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CDKNT}$ ile SMZ ve OTC'nin adsorpsiyon proseslerinin sözde II. mertebeden kinetik modele daha iyi uyum gösterdiği Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'da açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, her iki antibiyotik için elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu söylenebilmektedir (Oleszczuk vd., 2009; Zhao vd., 2016; Xiong vd., 2018; Xiong vd., 2018). Bunun birlikte, adsorpsiyon prosesleri için hız kontrol basamağının tipini belirlemek için intrapartiküler difüzyon modeli kullanılarak SMZ ve OTC için grafikler çizilmiş ve Şekil 5.18'de gösterilmiştir.



Şekil 5.16. a) Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış sözde I. mertebeden kinetik modele ait grafik b) Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış sözde II. mertebeden kinetik modele ait grafik



Şekil 5.17. a) Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış sözde I. mertebeden kinetik modele ait grafik b) Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış sözde II. mertebeden kinetik modele ait grafik



Şekil 5.18. a) Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonu için intrapartiküler difüzyon modeline ait grafik b) Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonu için intrapartiküler difüzyon modeline ait grafik

Elde edilen tüm veriler grafik üzerinde doğrusal olarak bulunuyorsa ve başlangıç noktasından geçiyorsa, adsorpsiyon prosesinin sadece iç difüzyon tarafından kontrolünün olduğu anlamına gelmektedir (Zhang vd., 2017; Jang vd., 2018). Aksi söz konusu ise, iki veya daha fazla mekanizma bulunmaktadır. Şekil 5.18’de elde edilen deney verileri, adsorpsiyon proseslerinin iki adımda kontrol edilebileceğini belirten iki aşama göstermektedir. İlk aşamada, SMZ ve OTC moleküllerinin sulu çözelti içinde Fe_3O_4 -ÇDKNT’lerin dış yüzeyine olan difüzyonu ifade edilmektedir. İkinci aşamada ise, SMZ ve OTC moleküllerinin, Fe_3O_4 -ÇDKNT’lerin gözeneklerine ve içine yayıldığı düşünülmektedir. Burada, intrapartiküler difüzyonun hız sınırlayıcı adım olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca, Şekil 5.18.a’da yer alan SMZ’nin Fe_3O_4 -ÇDKNT’lere difüzyonunun, Şekil 5.18.b’de gösterilen OTC’ye göre daha hızlı gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır. Bu durumun SMZ’nin molekül ağırlığının OTC’ye göre daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Djedouani vd., 2013).

Tablo 5.9. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ’nin adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebeden Kinetik					Sözde II. Mertebeden Kinetik			
Model					Model			
Sıcaklık (°C)	q_e (mg/g)	$q_{e,h}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (dk ⁻¹)	R^2	$q_{e,h}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R^2	E_A (kJ/mol)
20	23.98	13.35	0.2096	0.984	24.33	0.0554	0.999	11.91
30	22.20	15.17	0.2050	0.999	22.68	0.0430	0.999	
40	19.76	14.30	0.1948	0.998	20.28	0.0402	0.999	
50	17.16	13.44	0.1778	0.995	17.73	0.0343	0.998	

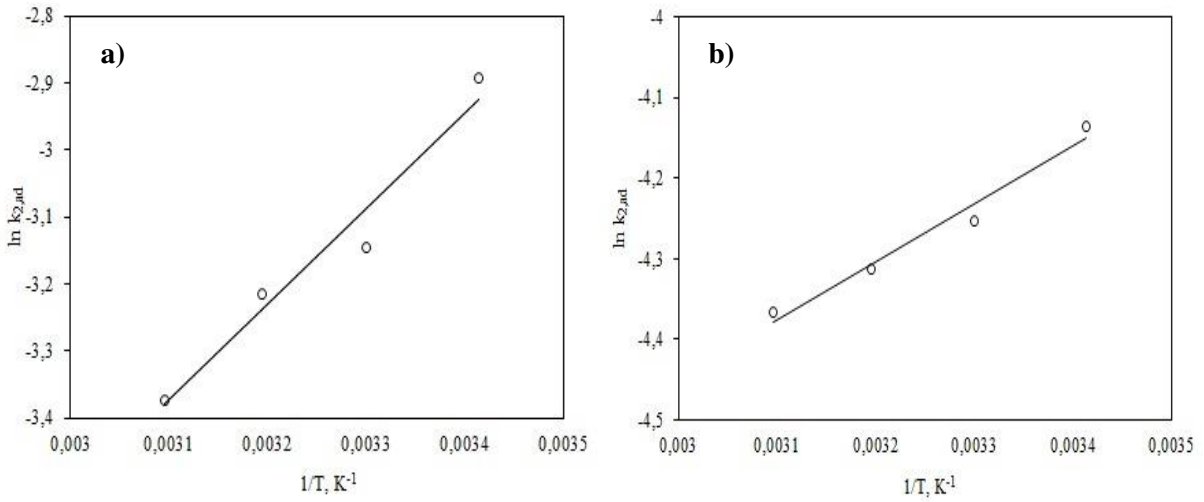
Tablo 5.10. Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC’nin adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebeden Kinetik					Sözde II. Mertebeden Kinetik			
Model					Model			
Sıcaklık (°C)	q_e (mg/g)	$q_{e,h}$ (mg/g)	$k_{1,ad}$ (dk ⁻¹)	R^2	$q_{e,h}$ (mg/g)	$k_{2,ad}$ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	R^2	E_A (kJ/mol)
20	49.80	25.27	0.1345	0.978	51.02	0.0160	0.999	5.97
30	45.60	26.34	0.1343	0.979	46.95	0.0142	0.999	
40	40.70	26.28	0.1350	0.981	42.19	0.0134	0.998	
50	36.50	27.28	0.1435	0.992	38.02	0.0127	0.997	

SMZ ve OTC antibiyotikleri sözde II. mertebeden kinetik modele uyum gösterdiğinden ve sıcaklığın artmasıyla birlikte sistemli bir artış gerçekleştirdiğinden dolayı sözde II. mertebeden kinetik model hız sabitlerinden yararlanarak aktivasyon enerjisi (E_A) hesaplanabilmektedir. Aşağıda yer alan Denklem 5.1'deki Arrhenius denkleminin doğrusallaştırılmasıyla (Denklem 5.2) elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.19'de verilmiştir. Grafiklerdeki doğrunun eğiminden faydalanılarak SMZ ve OTC giderimleri için aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve sırasıyla Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'da gösterilmiştir.

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad (5.1)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (5.2)$$



Şekil 5.19. a) Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Arrhenius eşitliğine ait grafik
b) Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış Arrhenius eşitliğine ait grafik

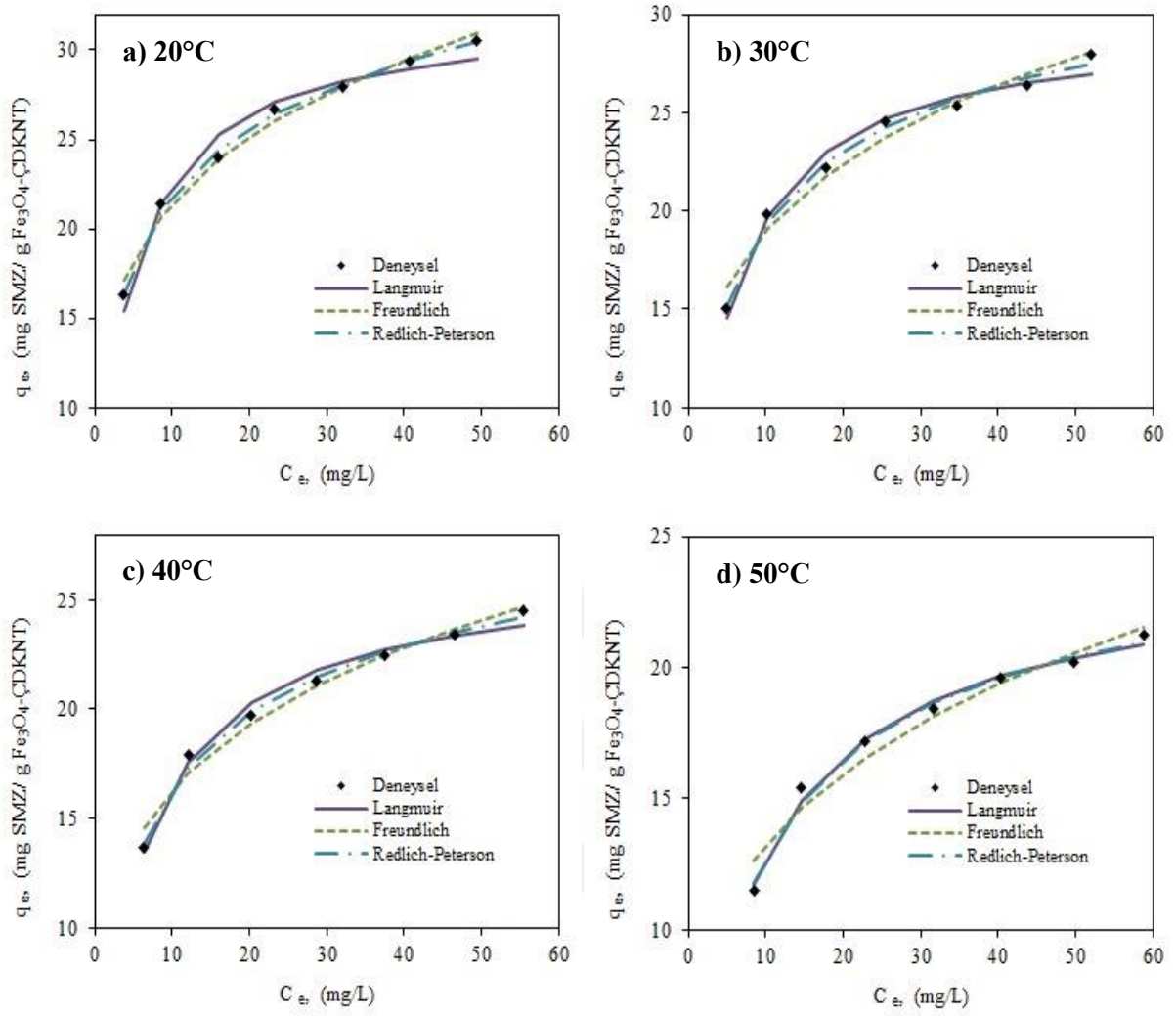
5.8. İzoterm Çalışmaları

Farklı antibiyotik konsantrasyonlarında ve farklı sabit sıcaklıklarda olmak üzere tekrarlanarak, dengede adsorplanmış antibiyotik miktarı belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm model denklemlerine uygulanarak izoterm sabitleri Polymath 6.1 yazılımı ile belirlenmiştir. İzoterm çalışmaları, başlangıç konsantrasyonu SMZ antibiyotiği için 20 ile 80 mg/L ($pH_{Baş.}=3$) arasında değişen SMZ çözeltileri ve OTC antibiyotiği için 45 ile 120

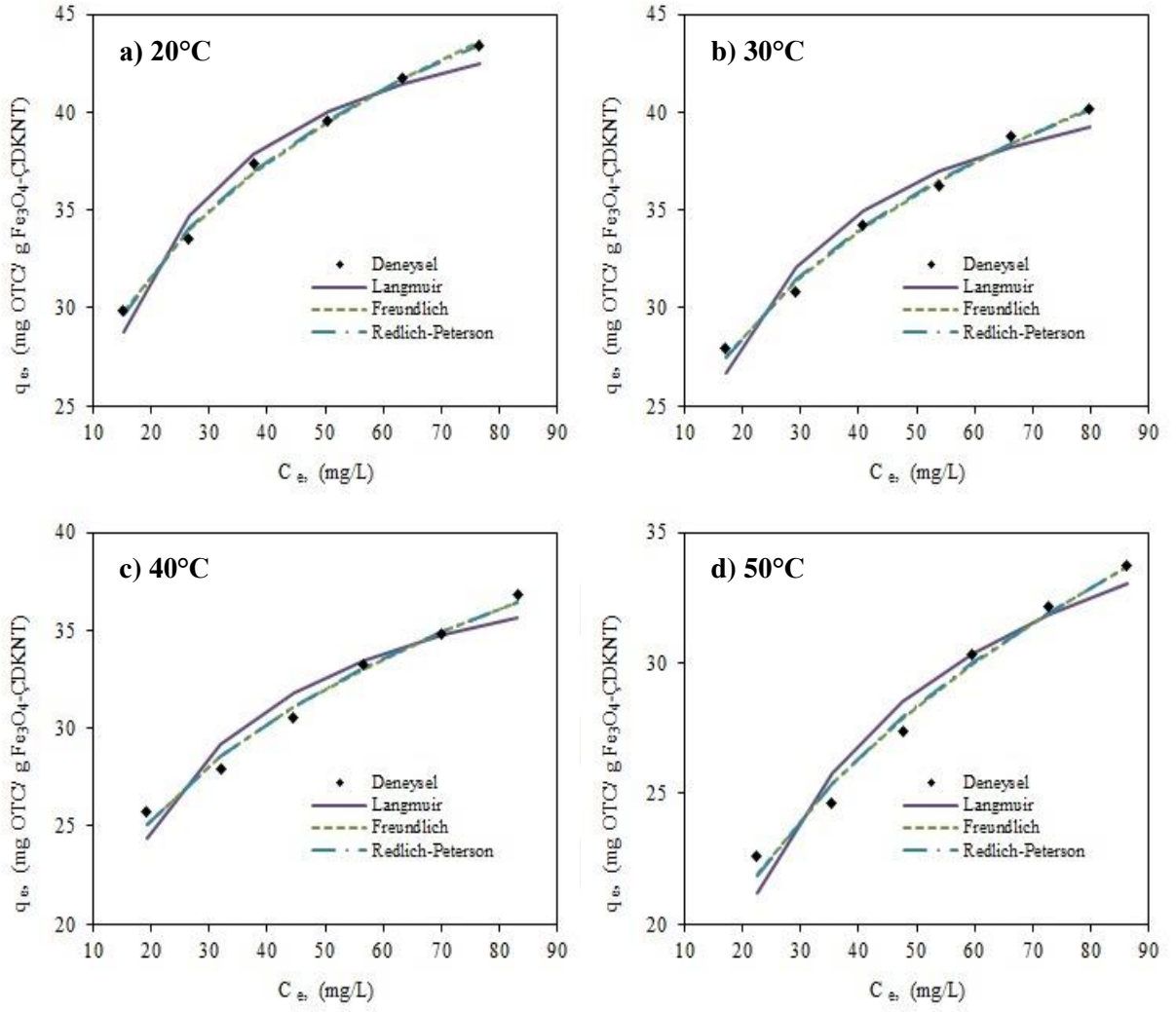
mg/L ($pH_{Baş.}=6$) arasında değişen OTC çözeltileri ile 1 g/L dozundaki Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin 20, 30, 40 ve 50 °C sabit sıcaklıklarda dengeye ulaşmaya kadar (60 dk) temas ettirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçların farklı sıcaklıklarda Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine ait grafikleri SMZ ve OTC için sırasıyla, Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de gösterilmiştir. Ayrıca, Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermine ait model denklemleri ve sabitleri SMZ için sırasıyla, Tablo 5.11, Tablo 5.12 ve Tablo 5.13'de, OTC için sırasıyla, Tablo 5.14, Tablo 5.15 ve Tablo 5.16'da verilmiştir. Bu tablolarda Langmuir ve Freundlich izotermine ait hem lineer hem de non-lineer model denklemleri ve sabitleri yer almaktadır. İzoterm modellerinin doğrusallaştırılmasının proses için iki etkisi bulunmaktadır. Bu etkilerin, veri noktalarının göreceli ağırlıklarının ve hata dağılımının sapması şeklinde olabileceği belirtilmektedir (Aljundi ve Al-Dawery, 2014).

Fe_3O_4 -ÇDKNT kullanılarak gerçekleştirilen SMZ adsorpsiyonunun, Şekil 5.20'den görüldüğü ve Tablo 5.11, Tablo 5.12 ve Tablo 5.13'de yer alan regresyon katsayılarından (R^2) anlaşılabileceği gibi hem Langmuir hem de Redlich-Peterson izoterm modeline Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 5.21'den görüldüğü üzere ve Tablo 5.14, Tablo 5.15 ve Tablo 5.16'de sunulan regresyon katsayılarına bakıldığında Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC adsorpsiyon prosesinin, hem Freundlich hem de Redlich-Peterson izoterm modeline Langmuir izoterm modelinden daha iyi uyduğu anlaşılmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar, bu çalışmada elde edilen izoterm çalışmalarının sonuçlarını destekler niteliktedir (Oleszczuk ve Xing, 2011; Djedouani vd., 2016; Lan vd., 2016; Takdastan vd., 2016; Khanday ve Hameed, 2018; Li vd., 2018; Zhang vd., 2018).



Şekil 5.20. Farklı (a) 20 b) 30 c) 40 d) 50 °C sıcaklıklarda Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermi



Şekil 5.21. Farklı (a) 20 b) 30 c) 40 d) 50 °C) sıcaklıklarda Fe_3O_4 -ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izotermi

Tablo 5.11. Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model denklemleri ve sabitleri

Sıcaklık (°C)	Non-lineer Model				Lineer Model			
	Model Denklemi	Model Sabitleri			Model Denklemii	Model Sabitleri		
		q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)	R ²		q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)	R ²
20	$q_{eq} = \frac{7.61 C_{eq}}{1+0.238 C_{eq}}$	31.99	0.238	0.973	$C_{eq}/q_{eq}=0.0303$ $C_{eq}+0.1499$	33.00	0.202	0.997
30	$q_{eq} = \frac{5.83 C_{eq}}{1+0.197 C_{eq}}$	29.57	0.197	0.982	$C_{eq}/q_{eq}=0.033$ $C_{eq}+0.1902$	30.30	0.174	0.997
40	$q_{eq} = \frac{4.31 C_{eq}}{1+0.163 C_{eq}}$	26.45	0.163	0.985	$C_{eq}/q_{eq}=0.037$ $C_{eq}+0.2537$	27.03	0.146	0.998
50	$q_{eq} = \frac{2.69 C_{eq}}{1+0.112 C_{eq}}$	24.03	0.112	0.992	$C_{eq}/q_{eq}=0.0413$ $C_{eq}+0.3824$	24.21	0.108	0.999

Tablo 5.12. Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model denklemleri ve sabitleri

Sıcaklık (°C)	Non-lineer Model				Lineer Model			
	Model Denklemi	Model Sabitleri			Model Denklemi	Model Sabitleri		
		n	K _f	R ²		n	K _f	R ²
20	$q_{eq}=12.70 C_{eq}^{1/4.39}$	4.39	12.70	0.988	$\text{Ln}q_{eq}=2.5142+0.2369\text{Ln}C_{eq}$	4.22	12.36	0.985
30	$q_{eq}=11.05 C_{eq}^{1/4.23}$	4.23	11.05	0.975	$\text{Ln}q_{eq}=2.3633+0.2484\text{Ln}C_{eq}$	4.03	10.63	0.973
40	$q_{eq}=9.32 C_{eq}^{1/4.11}$	4.11	9.32	0.978	$\text{Ln}q_{eq}=2.1942+0.2545\text{Ln}C_{eq}$	3.93	8.97	0.972
50	$q_{eq}=6.99 C_{eq}^{1/3.62}$	3.62	6.99	0.964	$\text{Ln}q_{eq}=1.882+0.2945\text{Ln}C_{eq}$	3.40	6.57	0.956

Tablo 5.13. Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonu için Redlich-Peterson izoterm model denklemleri ve sabitleri

Sıcaklık (°C)	Non-linear Model				
	Model Denklemi	Model Sabitleri			
		K _{RP}	α	β	R ²
20	$q_{eq} = \frac{18.97 C_{eq}}{1+1.08 C_{eq}^{0.850}}$	18.97	1.08	0.850	0.997
30	$q_{eq} = \frac{9.41 C_{eq}}{1+0.50 C_{eq}^{0.891}}$	9.41	0.50	0.891	0.993
40	$q_{eq} = \frac{6.77 C_{eq}}{1+0.40 C_{eq}^{0.892}}$	6.77	0.40	0.892	0.994
50	$q_{eq} = \frac{2.95 C_{eq}}{1+0.14 C_{eq}^{0.967}}$	2.95	0.14	0.967	0.992

Tablo 5.14. Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonu için Langmuir izoterm model denklemleri ve sabitleri

Sıcaklık (°C)	Non-linear Model				Lineer Model			
	Model Denklemi	Model Sabitleri			Model Denklemi	Model Sabitleri		
		q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)	R ²		q _{max} (mg/g)	K _a (L/mg)	R ²
20	$q_{eq} = \frac{4.72 C_{eq}}{1+0.098 C_{eq}}$	48.19	0.098	0.969	$C_{eq}/q_{eq}=0.0203$ $C_{eq}+0.2320$	49.26	0.088	0.998
30	$q_{eq} = \frac{3.83 C_{eq}}{1+0.085 C_{eq}}$	45.00	0.085	0.950	$C_{eq}/q_{eq}=0.0216$ $C_{eq}+0.2891$	46.30	0.075	0.996
40	$q_{eq} = \frac{3.06 C_{eq}}{1+0.074 C_{eq}}$	41.41	0.074	0.928	$C_{eq}/q_{eq}=0.0233$ $C_{eq}+0.3659$	42.92	0.064	0.993
50	$q_{eq} = \frac{1.97 C_{eq}}{1+0.048 C_{eq}}$	41.07	0.048	0.947	$C_{eq}/q_{eq}=0.0238$ $C_{eq}+0.5426$	42.02	0.044	0.991

Tablo 5.15. Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonu için Freundlich izoterm model denklemleri ve sabitleri

Sıcaklık (°C)	Non-lineer Model				Lineer Model			
	Model Denklemi	Model Sabitleri			Model Denklemi	Model Sabitleri		
		n	K _f	R ²		n	K _f	R ²
20	$q_{eq}=15.81 C_{eq}^{1/4.28}$	4.28	15.81	0.989	$\ln q_{eq}=2.758 + 0.234 \ln C_{eq}$	4.27	15.77	0.997
30	$q_{eq}=13.77 C_{eq}^{1/4.09}$	4.09	13.77	0.993	$\ln q_{eq}=2.632 + 0.242 \ln C_{eq}$	4.13	13.90	0.993
40	$q_{eq}=11.78 C_{eq}^{1/3.91}$	3.91	11.78	0.985	$\ln q_{eq}=2.489 + 0.250 \ln C_{eq}$	4.01	12.05	0.983
50	$q_{eq}=8.12 C_{eq}^{1/3.13}$	3.13	8.12	0.967	$\ln q_{eq}=2.120 + 0.313 \ln C_{eq}$	3.20	8.33	0.982

Tablo 5.16. Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonu için Redlich-Peterson izoterm model denklemleri ve sabitleri

Sıcaklık (°C)	Non-lineer Model				
	Model Denklemi	Model Sabitleri			
		K _{RP}	α	β	R ²
20	$q_{eq} = \frac{31.27 C_{eq}}{1 + 1.73 C_{eq}^{0.793}}$	31.27	1.73	0.793	0.997
30	$q_{eq} = \frac{53.63 C_{eq}}{1 + 3.65 C_{eq}^{0.768}}$	53.63	3.65	0.768	0.992
40	$q_{eq} = \frac{73.74 C_{eq}}{1 + 6.02 C_{eq}^{0.752}}$	73.74	6.02	0.752	0.984
50	$q_{eq} = \frac{26.00 C_{eq}}{1 + 2.94 C_{eq}^{0.697}}$	26.00	2.94	0.697	0.984

Tablo 5.11 ve Tablo 5.14'den de görüldüğü gibi 20, 30, 40 ve 50 °'deki Langmuir izoterm modelinin non-lineer formundan elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sırasıyla, SMZ için 31.99, 29.57, 26.45 ve 24.03 mg/g, OTC için 48.19, 45.00, 41.41 ve 41.07 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla azalması SMZ ve OTC adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon denge sabiti olan Langmuir

izoterm sabiti K_a değerleri de sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Elde edilen $q_{\max}$ ve K_a değerlerinin sıcaklık artışına karşın azalması dengenin sola kaydığını göstermektedir.

Langmuir izoterm modelindeki durum Freundlich izoterm modelinde de gözlemlenmektedir. Tablo 5.12 ve Tablo 5.15’den de görüldüğü gibi 20, 30, 40 ve 50 °C’deki Freundlich izoterm modelinin non-lineer formundan elde edilen Freundlich izoterm sabiti (K_f) sırasıyla, SMZ için 12.70, 11.05, 9.32 ve 6.99 ve OTC için 15.81, 13.77, 11.78 ve 8.12 olarak hesaplanmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda her iki antibiyotik için Freundlich sabiti n ’nin değeri 3’ten büyüktür. n değerinin $2 < n < 10$ aralığında olması adsorpsiyonun uygun olduğunu ifade etmektedir.

Tablo 5.13 ve Tablo 5.16’dan SMZ ve OTC adsorpsiyon proseslerinin her ikisinin de Redlich-Peterson izoterm modeline uymakta olduğu görülmektedir. Redlich-Peterson izotermi, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerini kapsamaktadır. Dolayısıyla, Redlich-Peterson izoterm modeli, hem tek tabakalı hem de çok tabakalı adsorpsiyon proseslerine uyum sağlamaktadır. Bu yüzden, SMZ ve OTC antibiyotiklerinin Fe_3O_4 -ÇDKNT ile adsorpsiyonlarının Redlich-Peterson izoterm modeliyle uyum gösterdiği düşünülmektedir.

R_L değeri olarak ifade edilen denge parametresi veya boyutsuz ayırma sabiti faktörü, Langmuir izoterm modelinde izoterm şeklini belirleyen sabitlerden biridir ve adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği hakkında bilgi vermektedir. R_L sabitini tanımlayan denklem, Denklem 5.3 ile verilmiştir.

$$R_L = 1 / (1 + K_a C_0) \quad (5.3)$$

Bu denklemde yer alan K_a Langmuir sabitini, C_0 ise adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon prosesi gerçekleşebilir değildir.

$R_L = 1$ ise izoterm şekli lineerdir.

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon prosesi gerçekleşebilir.

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon prosesi tersinmezdir.

SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT ile gideriminin incelendiği tüm sıcaklık ve konsantrasyon değerleri için hesaplanan R_L değerleri sırasıyla, Tablo 5.17 ve Tablo 5.18’de verilmiştir. Tablo 5.17 ve Tablo 5.18’de görüldüğü üzere R_L değerleri 0 ile 1 arasında yer almaktadır. Bu durum, SMZ ve OTC antibiyotikleri için adsorpsiyon proseslerinin uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.17. Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ adsorpsiyonuna ait R_L değerleri

C ₀ (mg L ⁻¹)	R _L			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
20	0.1983	0.2237	0.2553	0.3165
30	0.1416	0.1612	0.1860	0.2358
40	0.1101	0.1259	0.1463	0.1880
50	0.0900	0.1034	0.1206	0.1562
60	0.0762	0.0876	0.1026	0.1337
70	0.0660	0.0761	0.0892	0.1168
80	0.0582	0.0672	0.0789	0.1037

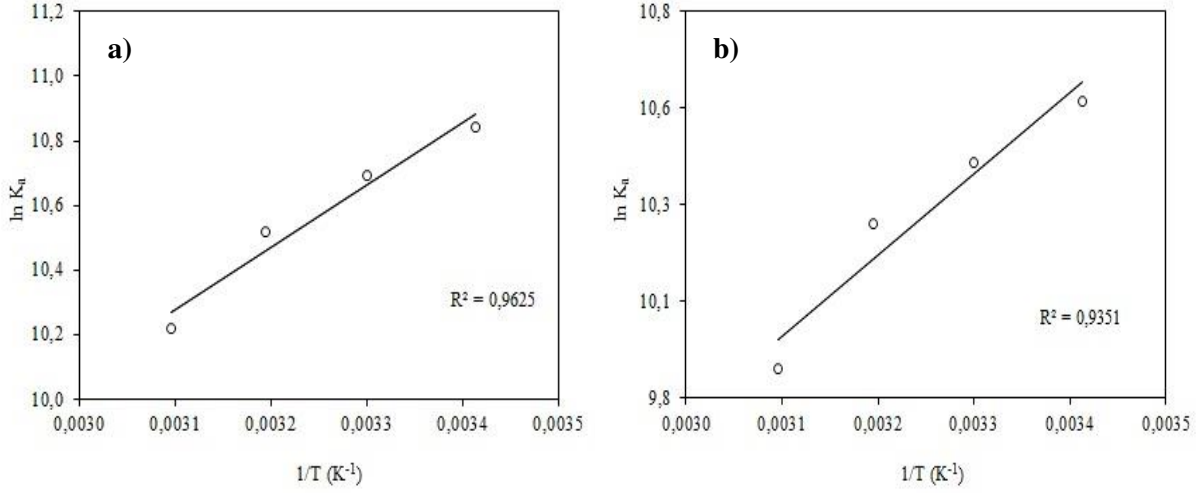
Tablo 5.18. Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC adsorpsiyonuna ait R_L değerleri

C ₀ (mg L ⁻¹)	R _L			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
20	0.3636	0.4010	0.4398	0.5325
30	0.2759	0.3085	0.3435	0.4316
40	0.2222	0.2508	0.2818	0.3628
50	0.1860	0.2112	0.2389	0.3130
60	0.1600	0.1824	0.2074	0.2752
70	0.1404	0.1605	0.1832	0.2455
80	0.1250	0.1433	0.1640	0.2216

5.9. Termodinamik Çalışmalar

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreleri hesaplamak için Denklem 2.10, 2.11 ve 2.12 kullanılmıştır ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.19 ve Tablo 5.20’de verilmiştir. Denklem 2.11’e göre $1/T$ (K⁻¹)’ye karşı $\ln K$ grafiğe döküldüğünde SMZ ve OTC için Şekil 5.22’da yer alan doğrunun eğiminden faydalanılarak adsorpsiyon proseslerinin ΔH° değerleri hesaplanmış ve SMZ ve OTC için sırasıyla, -16.08 ve -17.44 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° değerlerinin negatif olması adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca negatif ΔH° değerleri,

yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon veriminin azalacağını ifade etmektedir. Elde edilen deneysel veriler de bu durumu desteklemektedir.



Şekil 5.22. a) Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonuna ait $\ln K$ ve $1/T$ grafiği b) Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonuna ait $\ln K$ ve $1/T$ grafiği

Tablo 5.19 ve Tablo 5.20'de SMZ ve OTC adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı tüm sıcaklıklarda ΔG° değerinin negatif işaretli olduğu görülmektedir. Bu durum belirtilen sıcaklıklarda prosesin kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir ve ΔG° 'nin mutlak değerinin sıcaklığın artması ile birlikte artış göstermesi, adsorpsiyon prosesinin yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını ifade etmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon için ΔG° değeri, kimyasal adsorpsiyon için olan ΔG° değerinden daha düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon -20 ile 0 kJ/mol arasındayken, kimyasal adsorpsiyon -80 ile -400 kJ/mol arasında yer almaktadır (Kuo vd., 2008). Dahası, fiziksel adsorpsiyon 5 ile 40 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahipken, kimyasal adsorpsiyon 40 ile 800 kJ/mol arasında aktivasyon enerjisine sahiptir (Selen vd., 2016). Dolayısıyla hem ΔH° ve ΔG° değerlerinin sonuçları hem de SMZ ve OTC adsorpsiyonları için hesaplanan aktivasyon enerjileri (sırasıyla, 11.91 ve 5.97 kJ/mol), SMZ ve OTC'nin Fe₃O₄-ÇDKNT ile adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu düşündürmektedir.

Deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklıklarda elde edilen ΔS° değerlerinin pozitif işaretli olduğu Tablo 5.19 ve Tablo 5.20'de görülmektedir. Bu veriler, SMZ ve OTC moleküllerinin Fe₃O₄-ÇDKNT yüzeyine rastgele adsorplandıklarını göstermektedir (Dizge vd., 2008). Ayrıca, pozitif olan ΔS° değerleri, Fe₃O₄-ÇDKNT'lerin SMZ ve OTC'ye olan affinitelerinin bir sonucu olarak ifade edilebilmektedir (Mittal, 2006).

Tablo 5.19.Fe₃O₄-ÇDKNT ile SMZ'nin adsorpsiyonunu ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (°C)	K _a (L/mol)	-ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
20	51201	26.42	0.0353	-16.08
30	43948	26.93	0.0358	
40	36942	27.37	0.0361	
50	27357	27.44	0.0352	

Tablo 5.20.Fe₃O₄-ÇDKNT ile OTC'nin adsorpsiyonunu ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (°C)	K _a (L/mol)	-ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔH° (kJ/mol)
20	38888	25.75	0.0269	-17.44
30	33206	26.23	0.0276	
40	28301	26.68	0.0281	
50	19494	26.53	0.0268	

6. SONUÇLAR

Fe_3O_4 -ÇDKNT yapısının sentezlendiği ve sulu çözeltilerden SMZ ve OTC antibiyotiklerinin gideriminde kullanımının incelendiği bu çalışmada ulaşılan sonuçlara bu bölümde yer verilmiştir.

Fe_3O_4 -ÇDKNT yapısının sentezlenmesinin ardından elde edilen nano-kompozit malzemenin karakterizasyon testlerinde elde edilen sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

1. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan Fe_3O_4 -ÇDKNT'nin sentezinde kullanılan ÇDKNT, Fe_3O_4 -ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT'nin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri farklı büyütme oranlarında belirlenmiştir. ÇDKNT'lerin silindirik bir yapı sergilediği, ÇDKNT'lere Fe_3O_4 nanopartiküllerinin bağlanarak girintili çıkıntılı yapıda gözenekli bir kombinasyon oluşturduğu ve SMZ ile OTC antibiyotiklerinin Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin yüzeyine adsorplandıkları görülmüştür.

2. Sentezlenen Fe_3O_4 -ÇDKNT'nin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla ÇDKNT, Fe_3O_4 -ÇDKNT, SMZ adsorpsiyonu sonrası Fe_3O_4 -ÇDKNT ve OTC adsorpsiyonu sonrası katı numunelerin FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Genel olarak dört numunede de görülen 3738 cm^{-1} ve 3871 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler alkol ve fenollerin -OH gruplarını göstermiştir. Benzer şekilde dört örnek için de 2350 cm^{-1} dalgaboyundaki piklerin alkin yapısındaki C-C gerilmesini, 2110 cm^{-1} dalgaboyundaki piklerin ise C-C-H yapısını temsil ettiği belirlenmiştir.

3. ÇDKNT yüzey alanının, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla BET yüzey alanı analizi yapılmıştır. ÇDKNT'lerin yüzey alanı $118.9\text{ m}^2/\text{g}$, gözeneklerin ortalama çapı 21.74 Å ve gözenek hacmi ise $0.0646\text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

4. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sıfır nokta yükü (pH_{zpc}) analizi gerçekleştirilmiştir. pH drift metodu kullanılarak Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sıfır nokta yükündeki pH'ı 6,9-7,0 olarak belirlenmiştir.

Sulu çözeltilerden SMZ ve OTC antibiyotiklerinin gideriminde Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin kullanımının modellenmesi üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Design Expert 10 yazılımı ile elde edilen varyans analizi (ANOVA) sonucunda, parametrelerin lineer, ikili etkileşimleri, kuadratik ve kübik için etki değerleri tanımlanmıştır. Farklı matematiksel modellerin uygulanmasından elde edilen istatistik sonuçlarında % 95 güven

seviyesinde kuadratik model her iki antibiyotik için Prob>F değeri <0.0001 ile önemli bulunmuştur.

2. SMZ ve OTC antibiyotikleri için gerçekleştirilen varyans analizi sonucunda, SMZ gideriminde Prob>F değerinin 0,05'den küçük olduğu A, B, C, D, AB, AC, A², B² ve C² model terimlerinin, OTC gideriminde Prob>F değerinin 0.05'den küçük olduğu B, C, D, A² ve C² model terimlerinin etkin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, SMZ ve OTC antibiyotiklerinin adsorpsiyonu için ANOVA analizi sonucunda önerilen model denklemler (kodlanmış faktörler cinsinde ve gerçek değerler cinsinden) hesaplanmıştır.

3. Modelin deneysel verilerle olan uyum derecesi çoklu korelasyon katsayısıyla (R²) değerlendirilmektedir. R² değerleri SMZ için % 99.1 ve OTC için % 97.1 olarak bulunmuştur. Modelin açıklayıcılığının daha iyi tanımlandığı düzeltilmiş R²_{Adj} terimleri SMZ için % 98.3 ve OTC için % 94.3 ve R²_{Pre} terimleri ise SMZ için % 95.3 ve OTC için % 83.1 olarak belirlenmiştir. Elde edilen yüksek R² ve R²_{Adj} değerleri, deneysel veriler ve modelden elde edilen değerler arasında yakın bir ilişki olduğunu ve model tarafından tanımlanabileceğini göstermektedir.

4. Başlangıç çözelti pH'sının SMZ adsorpsiyonu için etkisi 2.0 ile 6.0 aralığında ve OTC adsorpsiyonu için etkisi 2.0 ile 10.0 aralığında beş farklı pH değerinde incelenmiştir. Her iki antibiyotik için başlangıç çözelti pH'sının artan değerlerinde, cevap değişkeni olan giderim yüzdesi üzerine olan etkilerinin kuadratik olduğu gözlenmiştir. SMZ ve OTC antibiyotikleri için en etkin giderimler sırasıyla, pH_{SMZ}=3 ve pH_{OTC}=6 değerlerinde bulunmuştur.

5. Başlangıç antibiyotik konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek için 15 ile 75 mg/L aralığında beş farklı konsantrasyon değerinde incelemeler yapılmıştır. Başlangıç SMZ konsantrasyonunun giderim yüzdesi üzerine kuadratik etki gösterdiği, başlangıç OTC konsantrasyonunun ise giderim yüzdesi üzerine lineer etki gösterdiği gözlemlenmiştir. SMZ ve OTC için antibiyotik konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin düşüş gösterdiği belirlenmiştir. 15 mg/L başlangıç antibiyotik konsantrasyonunda SMZ ve OTC için sırasıyla, % 71.49 ve % 93.07'lik giderim verimleri elde edilirken, 75 mg/L başlangıç antibiyotik konsantrasyonunda ise SMZ ve OTC için sırasıyla, % 48.70 ve % 49.83'lük giderim verimlerine ulaşılmıştır.

6. Adsorpsiyon proseslerinde adsorbent olarak kullanılan Fe₃O₄-ÇDKNT konsantrasyonunun etkisini belirlemek için SMZ adsorpsiyonu için 0.5 ile 2.5 g/L aralığında ve OTC adsorpsiyonu için 0.25 ile 1.25 g/L aralığında beş farklı konsantrasyon değerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki antibiyotik için Fe₃O₄-ÇDKNT konsantrasyonunun, giderim yüzdesi üzerine olan etkilerinin kuadratik olduğu gözlenmiştir. Konsantrasyon değerlerinin arttırılmasıyla antibiyotiklerin giderim veriminin arttığı, ancak birim Fe₃O₄-ÇDKNT başına adsorplanan antibiyotik miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

7. Temas süresinin adsorpsiyon proseslerine etkisini incelemek amacıyla 6 ile 30 dk aralığında beş farklı değerde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. SMZ ve OTC için temas süresinin, giderim yüzdesi üzerine olan etkilerinin lineer olduğu belirlenmiştir. Her iki antibiyotiginde kısa sürede dengeye ulaştığı ve temas süresinin giderim verimlerini az da olsa arttırdığı sonucuna varılmıştır.

8. SMZ ve OTC'nin sulu çözeltilerden Fe_3O_4 -ÇDKNT ile gideriminin modelleme çalışmaları sonucunda giderim verimlerinin maksimum olduğu şartlar belirlenmiştir ve bazı doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tasarım modelinin önerdiği maksimum cevap değerleri ve önerilen şartlar altında gerçekleştirilen doğrulama deneylerinin sonucunda, SMZ adsorpsiyonu için uyum oranları % 99.12 – 96.82 aralığında ve OTC adsorpsiyonu için uyum oranları % 93.52 – 92.56 aralığında hesaplanmıştır.

SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden gideriminde gerçekleştirilen kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalardan ulaşılan sonuçlar ise aşağıda sıralanmıştır.

1. Adsorpsiyon prosesine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneylerde, her iki antibiyotik için giderim veriminin sıcaklığın artması ile birlikte azaldığı gözlemlenmiştir. Farklı sabit sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) temas süresine bağlı olarak elde edilen veriler, sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modellerine uygulanmış ve SMZ ve OTC antibiyotikleri için adsorpsiyon proseslerinin hız sabitleri belirlenmiştir. Hem elde edilen denklemlere ilişkin regresyon katsayılarından hem de deneysel ve teorik olarak hesaplanan denge verilerinin kıyaslanmasıyla Fe_3O_4 -ÇDKNT ile SMZ ve OTC'nin adsorpsiyon proseslerinin sözde II. mertebeden kinetik modele daha iyi uyum gösterdiği belirlenmiştir.

2. İzoterm çalışmaları, farklı antibiyotik konsantrasyonlarında (SMZ için 20 ile 80 mg/L ve OTC için 45 ile 120 mg/L aralığında), belirlenen optimum pH değerlerinde ($\text{pH}_{\text{SMZ}}=3$ ve $\text{pH}_{\text{OTC}}=6$) ve farklı sabit sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) 1 g/L dozundaki Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin dengeye ulaşmaya kadar temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson izoterm model denklemlerine uygulanarak izoterm sabitleri belirlenmiştir. SMZ adsorpsiyon prosesinin hem Langmuir hem de Redlich-Peterson izoterm modeline Freundlich izoterm modelinden daha iyi uyduğu sonucuna varılmıştır. OTC adsorpsiyon prosesinin ise, hem Freundlich hem de Redlich-Peterson izoterm modeline Langmuir izoterm modelinden daha iyi uyduğu gözlenmiştir. 20, 30, 40 ve 50 °C'deki Langmuir izoterm modelinin non-lineer eşitliğinden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) sırasıyla, SMZ için 31.99, 29.57, 26.45 ve 24.03 mg SMZ/g Fe_3O_4 -ÇDKNT, OTC için 48.19, 45.00, 41.41 ve 41.07 mg OTC/g Fe_3O_4 -ÇDKNT olarak tespit edilmiştir. Tablo 6.1'de literatürde yer alan SMZ ve OTC antibiyotiklerinin sulu çözeltilerden giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalarda elde edilen q_{max} değerleri verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla azalması SMZ ve OTC

adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon denge sabiti olan Langmuir izoterm sabiti K_a değerleri de sıcaklıkla birlikte azalmıştır. SMZ adsorpsiyon prosesi için non-lineer formlardan elde edilen Freundlich izoterm sabiti (K_f) ve Redlich-Peterson sabiti (K_{RP}) değerlerinde sıcaklık artışına karşın azalma gözlenmiştir. OTC adsorpsiyon prosesinde elde edilen Freundlich izoterm sabitinde (K_f) sıcaklık artışına karşın azalma söz konusuysa, Redlich-Peterson sabiti (K_{RP}) değerlerinde artış gözlemlenmiştir.

3. Adsorpsiyon proseslerinin entalpi değişimleri (ΔH°) hesaplanmış ve SMZ ve OTC için sırasıyla, -16.08 ve -17.44 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH° değerlerinin negatif olması her iki antibiyotik için adsorpsiyon proseslerinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) SMZ ve OTC adsorpsiyon proseslerinin gerçekleştirildiği tüm sıcaklıklarda negatif işaretli olarak hesaplanmıştır. Bu durum belirtilen sıcaklıklarda prosesin kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Elde edilen entropi değişimi (ΔS°) değerlerinin pozitif işaretli olduğu belirlenmiştir.

Nihai bir sonuç olarak, Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin sulu çözeltilerden SMZ ve OTC antibiyotiklerinin gideriminde etkin bir şekilde kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi sonuçlarına bakıldığında, bu çalışmada sentezlenen ve antibiyotik giderimi için kullanılan Fe_3O_4 -ÇDKNT'in etkili adsorpsiyon kapasitesi değerlerine sahip olduğu ve adsorpsiyon proseslerinde adsorbent olarak kullanımının uygun olduğu düşünülmektedir.

Tablo 6.1. Literatürde SMZ ve OTC gideriminde kullanılan çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri

Antibiyotik	Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Kaynak
SMZ	ÇDKNT	28.88	(Tonucci vd., 2015)
SMZ	Fe_3O_4 -ÇDKNT	31.99	Bu çalışma
SMZ	Fe_2O_3/CeO_2 -Aktif Karbon	42.50	(Akhtar vd., 2011)
SMZ	Grafen Nanoküreler	103.00	(Rostamian ve Behnejad, 2016)
OTC	Mikroplastik Polistiren	27.50	(Zhang vd., 2018)
OTC	ÇDKNT	39.34	(Xiong vd., 2018)
OTC	Fonksiyonelleştirilmiş Grafen Oksit	45.00	(Lin vd., 2013)
OTC	Manyetik Partiküller		
OTC	Fe_3O_4 -ÇDKNT	48.19	Bu çalışma
OTC	Aktif Çamur	80.70	(Song vd., 2014)

ÖNERİLER

1. Atık suların çoğunlukla birden fazla organik kirletici içerdiği bilinmektedir. Laboratuvar koşullarında yapılan bu çalışmanın endüstriyel boyutta bir prosese dönüştürülmesi için Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin çok daha fazla sayıda antibiyotik içeren bir karışımdan ya da gerçek atık sulardan antibiyotiklerin giderim proseslerinde kullanımının kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesine ihtiyaç vardır.

2. Ayrıca, Fe_3O_4 -ÇDKNT'lerin üzerine adsorbe olan antibiyotik moleküllerinin desorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesine ve desorpsiyon verimine etki eden parametrelerin incelenmesine gereksinim duyulmaktadır.



KAYNAKLAR

- Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50: 1-10.
- Ahmed, M. J., M. A. Islam, M. Asif , B. H. Hameed. (2017). Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics. *Bioresource Technology*, 243: 778-784.
- Akhtar, J., N. S. Amin , A. Aris. (2011). Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe₂O₃/CeO₂ loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 170: 136-144.
- Aljundi, I. H. , S. K. Al-Dawery. (2014). Equilibrium and thermodynamic study of cobalt adsorption on activated carbon derived from date seeds. *Desalination and Water Treatment*, 52: 4830-4836.
- Alvarez-Torrellas, S., R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, G. Ovejero , J. Garcia. (2016). Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials. *Chemical Engineering Journal*, 296: 277-288.
- Anfar, Z., H. A. Ahsaine, M. Zbair, A. Amedlous, A. A. El Fakir, A. Jada , N. El Alem. (2019). Recent trends on numerical investigations of response surface methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*,
- Archin, S., S. H. Sharifi , G. Asadpour. (2019). Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: Response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 239:
- Babaei, A. A., E. C. Lima, A. Takdastan, N. Alavi, G. Goudarzi, M. Vosoughi, G. Hassani , M. Shirmardi. (2016). Removal of tetracycline antibiotic from contaminated water media by multi-walled carbon nanotubes: operational variables, kinetics, and equilibrium studies. *Water Science and Technology*, 74: 1202-1216.
- Bandyopadhyay, A. , C. Choudhury. (2018). Crystal violet adsorption on industrial waste (hog fuel ash): equilibrium kinetics with process optimization by response surface modeling. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20: 291-308.
- Bao, Y. Y., Y. Wan, Q. X. Zhou, W. M. Li , Y. X. Liu. (2013). Competitive adsorption and desorption of oxytetracycline and cadmium with different input loadings on cinnamon soil. *Journal of Soils and Sediments*, 13: 364-374.
- Bayazit, S. S., S. T. Danalioglu, M. A. Salam , O. K. Kuyumcu. (2017). Preparation of magnetic MIL-101 (Cr) for efficient removal of ciprofloxacin. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 25452-25461.
- Bayazit, S. S. , O. Kerkez. (2014). Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. *Chemical Engineering Research & Design*, 92: 2725-2733.
- Belaib, F., M. Azzedine, B. Boubeker , M. Abdeslam-Hassen. (2014). Experimental study of oxytetracycline retention by adsorption onto polyaniline coated peanut shells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 1511-1515.
- Belhachemi, M. , S. Djelaila. (2017). Removal of Amoxicillin Antibiotic from Aqueous Solutions by Date Pits Activated Carbons. *Environmental Processes-an International Journal*, 4: 549-561.

- Boehm, H. P., R. Setton , E. Stumpp. (1986). Nomenclature and Terminology of Graphite-Intercalation Compounds. *Carbon*, 24: 241-245.
- Cakmak, M., S. Tasar, V. Selen, D. Ozer , A. Ozer. (2017). Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay. *Journal of Central South University*, 24: 743-753.
- Caliskan, E. , S. Gokturk. (2010). Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon. *Separation Science and Technology*, 45: 244-255.
- Cheng, D. M., Y. Feng, Y. W. Liu, J. P. Li, J. M. Xue , Z. J. Li. (2018). Quantitative models for predicting adsorption of oxytetracycline, ciprofloxacin and sulfamerazine to swine manures with contrasting properties. *Science of the Total Environment*, 634: 1148-1156.
- Da Silva, J. D. F., D. L. Malo, G. A. Bataglion, M. N. Eberlin, C. M. Ronconi, S. Alves , G. F. de Sa. (2015). Adsorption in a Fixed-Bed Column and Stability of the Antibiotic Oxytetracycline Supported on Zn(II)-[2-Methylimidazolate] Frameworks in Aqueous Media. *Plos One*, 10:
- Dai, J. D., L. Qin, R. L. Zhang, A. T. Xie, Z. S. Chang, S. J. Tian, C. X. Li , Y. S. Yan. (2018). Sustainable bovine bone-derived hierarchically porous carbons with excellent adsorption of antibiotics: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. *Powder Technology*, 331: 162-170.
- Danahoglu, S. T., S. S. Bayazit, O. K. Kuyumcu , M. A. Salam. (2017). Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 240: 589-596.
- Danalioglu, S. T., S. S. Bayazit, O. Kerkez, B. G. Alhogbi , M. A. Salam. (2017). Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using humic acid- and levulinic acid- coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Research & Design*, 123: 259-267.
- Darweesh, T. M. , M. J. Ahmed. (2017). Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138: 139-145.
- de Sousa, D. N. R., S. Insa, A. A. Mozeto, M. Petrovic, T. F. Chaves , P. S. Fadini. (2018). Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of antibiotics from aqueous solutions onto powdered zeolites. *Chemosphere*, 205: 137-146.
- Dehghani, M. H., M. Faraji, A. Mohammadi , H. Kamani. (2017). Optimization of fluoride adsorption onto natural and modified pumice using response surface methodology: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34: 454-462.
- Dizge, N., C. Aydiner, E. Demirbas, M. Kobya , S. Kara. (2008). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 150: 737-746.
- Djedouani, D., M. Chabani, A. Amrane , A. Bensmaili. (2013). Adsorption Kinetics of Oxytetracycline onto Activated Carbon in a Closed-Loop Fixed Bed Reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11:
- Djedouani, D., M. Chabani, A. Amrane , A. Bensmaili. (2016). Application of shrinking core model to the adsorption of oxytetracycline onto peanut hull-derived activated carbon in a closed-loop fixed-bed reactor. *Desalination and Water Treatment*, 57: 14304-14314.
- Fan, H. T., L. Q. Shi, H. Shen, X. Chen , K. P. Xie. (2016). Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media. *Rsc Advances*, 6: 109983-109991.
- Fan, Y., B. Wang, S. H. Yuan, X. H. Wu, J. Chen , L. L. Wang. (2010). Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal. *Bioresource Technology*, 101: 7661-7664.

- Gao, Y., Y. Li, L. Zhang, H. Huang, J. J. Hu, S. M. Shah, X. G. Su. (2012). Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368: 540-546.
- Garoma, T., S. K. Umamaheshwar, A. Mumper. (2010). Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*, 79: 814-820.
- Ghorbani, F., S. Kamari. (2017). Application of response surface methodology for optimization of methyl orange adsorption by Fe-grafting sugar beet bagasse. *Adsorption Science & Technology*, 35: 317-338.
- Gregory, K. E. (2016). A Brief History of Antibiotics in the Neonatal Intensive Care Unit From Routine Prophylaxis to Antimicrobial Stewardship. *Journal of Perinatal & Neonatal Nursing*, 30: 88-92.
- Hanay, O., H. Turk. (2015). Comprehensive evaluation of adsorption and degradation of tetracycline and oxytetracycline by nanoscale zero-valent iron. *Desalination and Water Treatment*, 53: 1986-1994.
- Harja, M., G. Ciobanu. (2018). Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. *Science of the Total Environment*, 628-629: 36-43.
- Ho, Y. S., G. McKay. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34: 451-465.
- Homem, V., L. Santos. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, 92: 2304-2347.
- Huang, H., J. C. Tang, K. Gao, R. Z. He, H. Zhao, D. Werner. (2017). Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics. *Rsc Advances*, 7: 14640-14648.
- Huang, L. H., C. X. Shi, B. Zhang, S. F. Niu, B. Y. Gao. (2013). Characterization of Activated Carbon Fiber by Microwave Heating and the Adsorption of Tetracycline Antibiotics. *Separation Science and Technology*, 48: 1356-1363.
- Iijima, S. (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354: 56-58.
- Iijima, S., T. Ichihashi. (1993). Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter. *Nature*, 363: 603-605.
- Ilbay, Z., S. Sahin, O. Kerkez, S. S. Bayazit. (2015). Isolation of naproxen from wastewater using carbon-based magnetic adsorbents. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12: 3541-3550.
- Jang, H. M., S. Yoo, Y. K. Choi, S. Park, E. Kan. (2018). Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresource Technology*, 259: 24-31.
- Ji, L. L., W. Chen, S. R. Zheng, Z. Y. Xu, D. Q. Zhu. (2009). Adsorption of Sulfonamide Antibiotics to Multiwalled Carbon Nanotubes. *Langmuir*, 25: 11608-11613.
- Kan, Y. J., Q. Y. Yue, D. Li, Y. W. Wu, B. Y. Gao. (2017). Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H₃PO₄ activation in different atmospheres for oxytetracycline. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71: 494-500.
- Kerkez-Kuyumcu, O., S. S. Bayazit, M. A. Salam. (2016). Antibiotic amoxicillin removal from aqueous solution using magnetically modified graphene nanoplatelets. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36: 198-205.
- Khanday, W. A., B. H. Hameed. (2018). Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. *Fuel*, 215: 499-505.

- Kim, S., C. M. Park, M. Jang, A. Son, N. Her, M. Yu, S. Snyder, D. H. Kim , Y. Yoon. (2018). Aqueous removal of inorganic and organic contaminants by graphene-based nanoadsorbents: A review. *Chemosphere*, 212: 1104-1124.
- Kirchhelle, C. (2018). Pharming animals: a global history of antibiotics in food production (1935-2017). *Palgrave Communications*, 4:
- Kumar, K. V., M. M. de Castro, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, J. Silvestre-Albero , F. Rodriguez-Reinoso. (2010). A continuous site energy distribution function from Redlich-Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters*, 492: 187-192.
- Kuo, C. Y., C. H. Wu , J. Y. Wu. (2008). Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327: 308-315.
- Lach, J. , A. Ociepa-Kubicka. (2017). The removal of chloramphenicol from water through adsorption on activated carbon. *International Conference Energy, Environment and Material Systems (Eems 2017)*, 19:
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24: 1-39.
- Lan, Y. K., T. C. Chen, H. J. Tsai, H. C. Wu, J. H. Lin, I. K. Lin, J. F. Lee , C. S. Chen. (2016). Adsorption Behavior and Mechanism of Antibiotic Sulfamethoxazole on Carboxylic-Functionalized Carbon Nanofibers-Encapsulated Ni Magnetic Nanoparticles. *Langmuir*, 32: 9530-9539.
- Landecker, H. (2016). Antibiotic Resistance and the Biology of History. *Body & Society*, 22: 19-52.
- Li, J., H. Zhang , G. D. Yuan. (2018). Phosphate affects adsorption and desorption of oxytetracycline in the seawater-sediment systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 28160-28168.
- Li, M. W., Z. D. Zhao, X. D. Wu, W. J. Zhou , L. Z. Zhu. (2017). Impact of mineral components in cow manure biochars on the adsorption and competitive adsorption of oxytetracycline and carbaryl. *Rsc Advances*, 7: 2127-2136.
- Li, S. M., Q. Yang , Y. Ye. (2017). Preparation of Activated Carbon from Herbal Residues and Kinetics of Cephalosporin Antibiotic Adsorption in Wastewater. *Bioresources*, 12: 2768-2779.
- Lian, L. L., J. Y. Lv , D. W. Lou. (2017). Synthesis of Novel Magnetic Microspheres with Bimetal Oxide Shell for Excellent Adsorption of Oxytetracycline. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 5: 10298-10306.
- Liang, C. H., X. D. Zhang, P. Feng, H. X. Chai , Y. M. Huang. (2018). ZIF-67 derived hollow cobalt sulfide as superior adsorbent for effective adsorption removal of ciprofloxacin antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 344: 95-104.
- Lin, Y. X., S. Xu , L. Jia. (2013). Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. *Chemical Engineering Journal*, 225: 679-685.
- Liu, T., B. Chang , C. Ma. (2014). Simultaneous adsorption of oxytetracycline and copper(II) onto loess soil: Kinetics properties and the effects of pH. *Civil, Structural and Environmental Engineering, Pts 1-4*, 838-841: 976-980.
- Lu, L. F., M. L. Gao, Z. Gu, S. F. Yang , Y. N. Liu. (2014). A comparative study and evaluation of sulfamethoxazole adsorption onto organo-montmorillonites. *Journal of Environmental Sciences*, 26: 2535-2545.
- Ma, J., Z. Jiang, J. L. Cao , F. Yu. (2020). Enhanced adsorption for the removal of antibiotics by carbon nanotubes/graphene oxide/sodium alginate triple-network nanocomposite hydrogels in aqueous solutions. *Chemosphere*, 242:

- Miao, M. S., S. S. Ma, L. Shu, Q. Kong, Y. Z. Liu. (2017). Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim by activated carbon developed from low-cost alligator weed: kinetics, equilibrium and thermodynamic analyses. *Desalination and Water Treatment*, 96: 76-85.
- Mittal, A. (2006). Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 128: 233-239.
- Mona, S., A. Kaushik, C. P. Kaushik. (2011). Waste biomass of *Nostoc linckia* as adsorbent of crystal violet dye: Optimization based on statistical model. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65: 513-521.
- Moral-Rodriguez, A. I., R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Perez, J. Mendoza-Barron, I. N. Serratos-Alvarez, J. J. Salazar-Rabago. (2016). Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 22: 89-103.
- Nazari, G., H. Abolghasemi, M. Esmaili. (2016). Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58: 357-365.
- Nicolaou, K. C., S. Rigol. (2018). A brief history of antibiotics and select advances in their synthesis. *Journal of Antibiotics*, 71: 153-184.
- Niu, H. Y., D. Zhang, S. X. Zhang, X. L. Zhang, Z. F. Meng, Y. Q. Cai. (2011). Humic acid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 559-565.
- Oh, W. D., V. W. C. Chang, Z. T. Hu, R. Goei, T. T. Lim. (2017). Enhancing the catalytic activity of g-C₃N₄ through Me doping (Me = Cu, Co and Fe) for selective sulfathiazole degradation via redox-based advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 323: 260-269.
- Oleszczuk, P., B. Pan, B. S. Xing. (2009). Adsorption and Desorption of Oxytetracycline and Carbamazepine by Multiwalled Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 43: 9167-9173.
- Oleszczuk, P., B. S. Xing. (2011). Influence of anionic, cationic and nonionic surfactants on adsorption and desorption of oxytetracycline by ultrasonically treated and non-treated multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere*, 85: 1312-1317.
- Pavlovic, M. D., A. V. Buntic, K. R. Mihajlovski, S. S. Siler-Marinkovic, D. G. Antonovic, Z. Radovanovic, S. I. Dimitrijevic-Brankovic. (2014). Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds-A response surface methodology approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 1691-1699.
- Peng, X. M., F. P. Hu, H. L. Dai, Q. Xiong, C. H. Xu. (2016). Study of the adsorption mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic ordered mesoporous carbons. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65: 472-481.
- Perini, J. A. L., A. L. Tonetti, C. Vidal, C. C. Montagner, R. F. P. Nogueira. (2018). Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 224: 761-771.
- Pinto, P. S., G. D. Lanza, M. N. Souza, J. D. Ardisson, R. M. Lago. (2018). Surface restructuring of red mud to produce FeOx(OH)(y) sites and mesopores for the efficient complexation/adsorption of beta-lactam antibiotics. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 6762-6771.
- Priya, S. S., K. V. Radha. (2017). A Review on the Adsorption Studies of Tetracycline onto Various Types of Adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, 204: 821-839.

- Qiao, H. T., Y. Liu, Y. H. Dong, S. R. Li, P. Wang , T. Jin. (2015). Adsorption of sulfamonomethoxine antibiotics to cucurbit[6]uril polymer: kinetics and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 54: 113-121.
- Rai, P. , K. P. Singh. (2018). Valorization of Poly (ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: Characterization and application. *Journal of Environmental Management*, 207: 249-261.
- Rosa, J. M., C. G. Melo, M. D. C. Pereira , S. I. Borrelly. (2019). Reactive Blue 21 Exhaustion Degree Investigated Using the Surface Response Methodology as an Auxiliary Tool in Cotton Dyeing. *Journal of Natural Fibers*,
- Rostamian, R. , H. Behnejad. (2016). A comparative adsorption study of sulfamethoxazole onto graphene and graphene oxide nanosheets through equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling. *Process Safety and Environmental Protection*, 102: 20-29.
- Rostamian, R. , H. Behnejad. (2018). A comprehensive adsorption study and modeling of antibiotics as a pharmaceutical waste by graphene oxide nanosheets. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 117-123.
- Selen, V., O. Guler, D. Ozer , E. Evin. (2016). Synthesized multi-walled carbon nanotubes as a potential adsorbent for the removal of methylene blue dye: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 57: 8826-8838.
- Shikuku, V. O., R. Zanella, C. O. Kowenje, F. F. Donato, N. M. G. Bandeira , O. D. Prestes. (2018). Single and binary adsorption of sulfonamide antibiotics onto iron-modified clay: linear and nonlinear isotherms, kinetics, thermodynamics, and mechanistic studies. *Applied Water Science*, 8:
- Song, Q. Q., Y. Fang, Z. Y. Liu, L. L. Li, Y. R. Wang, J. L. Liang, Y. Huang, J. Lin, L. Hu, J. Zhang , C. C. Tang. (2017). The performance of porous hexagonal BN in high adsorption capacity towards antibiotics pollutants from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 325: 71-79.
- Song, X. C., D. F. Liu, G. W. Zhang, M. Frigon, X. R. Meng , K. X. Li. (2014). Adsorption mechanisms and the effect of oxytetracycline on activated sludge. *Bioresource Technology*, 151: 428-431.
- Song, X. C., D. F. Liu , L. J. Zhao. (2017). Adsorption mechanisms and impact factors of oxytetracycline on activated sludge. *2nd International Conference on Advances in Energy Resources and Environment Engineering*, 59:
- Soran, M. L., O. Opris, I. Lung, I. Kacso, A. S. Porav , M. Stan. (2017). The efficiency of the multi-walled carbon nanotubes used for antibiotics removal from wastewaters generated by animal farms. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 16396-16406.
- Spizek, J., K. Sigler, T. Rezanka , A. Demain. (2016). Biogenesis of antibiotics-viewing its history and glimpses of the future. *Folia Microbiologica*, 61: 347-358.
- Sun, Y. Y., Q. Y. Yue, B. Y. Gao, Q. Li, L. H. Huang, F. J. Yao , X. Xu. (2012). Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368: 521-527.
- Sun, Y. Y., Q. Y. Yue, B. Y. Gao, Y. Wang, Y. Gao , Q. Li. (2013). Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H4P2O7 activation and its adsorption behavior for oxytetracycline. *Powder Technology*, 249: 54-62.
- Tabassi, D., S. Harbi, I. Louati , B. Hamrouni. (2017). Response surface methodology for optimization of phenol adsorption by activated carbon: Isotherm and kinetics study. *Indian Journal of Chemical Technology*, 24: 239-255.

- Takdastan, A., A. H. Mahvi, E. C. Lima, M. Shirmardi, A. A. Babaei, G. Goudarzi, A. Neisi, M. H. Farsani, M. Vosoughi. (2016). Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions. *Water Science and Technology*, 74: 2349-2363.
- Tan, F., M. Liu, S. Y. Ren. (2017). Preparation of polydopamine-coated graphene oxide/Fe₃O₄ imprinted nanoparticles for selective removal of fluoroquinolone antibiotics in water. *Scientific Reports*, 7:
- Tan, K. A., N. Morad, T. T. Teng, I. Norli. (2015). Synthesis of magnetic nanocomposites (AMMC-Fe₃O₄) for cationic dye removal: Optimization, kinetic, isotherm, and thermodynamics analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 54: 96-108.,
- Tanyildizi, M. S. (2011). Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. *Chemical Engineering Journal*, 168: 1234-1240.
- Tiwari, A., A. Shukla, Lalliansanga, D. Tiwari, S. M. Lee. (2018). Nanocomposite thin films Ag-0(NP)/TiO₂ in the efficient removal of micro-pollutants from aqueous solutions: A case study of tetracycline and sulfamethoxazole removal. *Journal of Environmental Management*, 220: 96-108.
- Tonucci, M. C., L. V. A. Gurgel, S. F. de Aquino. (2015). Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 74: 111-121.
- Tran, V. S., H. H. Ngo, W. S. Guo, T. T. Cuong, J. X. Li, J. X. Li, Y. Liu. (2017). Removal of antibiotics (sulfamethazine, tetracycline and chloramphenicol) from aqueous solution by raw and nitrogen plasma modified steel shavings. *Science of the Total Environment*, 601: 845-856.
- Wang, D., H. Y. Xu, S. K. Yang, W. K. Wang, Y. H. Wang. (2018). Adsorption Property and Mechanism of Oxytetracycline onto Willow Residues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15:
- Wang, J. J., H. Chen, L. Tang, G. M. Zeng, Y. T. Liu, M. Yan, Y. C. Deng, H. P. Feng, J. F. Yu, L. L. Wang. (2018). Antibiotic removal from water: A highly efficient silver phosphate-based Z-scheme photocatalytic system under natural solar light. *Science of the Total Environment*, 639: 1462-1470.
- Wang, M. Q., X. H. Liu, L. Y. Wu, A. M. Li. (2013). Adsorption behaviors of oxytetracycline on synthetic resins. *Advances in Environmental Technologies, Pts 1-6*, 726-731: 573-576.
- Wang, S. L., H. Wang. (2015). Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9: 565-574.
- Wu, F. C., B. L. Liu, K. T. Wu, R. L. Tseng. (2010). A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162: 21-27.
- Xie, A. T., J. D. Dai, X. Chen, P. Ma, J. S. He, C. X. Li, Z. P. Zhou, Y. S. Yan. (2016). Ultrahigh adsorption of typical antibiotics onto novel hierarchical porous carbons derived from renewable lignin via halloysite nanotubes-template and in-situ activation. *Chemical Engineering Journal*, 304: 609-620.
- Xiong, W. P., G. M. Zeng, Z. H. Yang, Y. Y. Zhou, C. Zhang, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, J. Wan, C. Y. Zhou, R. Xu, X. Li. (2018). Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent. *Science of the Total Environment*, 627: 235-244.
- Xiong, W. P., Z. T. Zeng, X. Li, G. M. Zeng, R. Xiao, Z. H. Yang, Y. Y. Zhou, C. Zhang, M. Cheng, L. Hu, C. Y. Zhou, L. Qin, R. Xu, Y. R. Zhang. (2018). Multi-walled carbon nanotube/amino-functionalized MIL-53(Fe) composites: Remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions. *Chemosphere*, 210: 1061-1069.

- Yang, B., X. H. Mao, L. Pi, Y. X. Wu, H. J. Ding , W. H. Zhang. (2017). Effect of pH on the adsorption and photocatalytic degradation of sulfadimidine in Vis/g-C₃N₄ progress. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 8658-8670.
- Yildirim, N. C., M. Tanyol, N. Yildirim, O. Serdar , S. Tatar. (2018). Biochemical responses of *Gammarus pulex* to malachite green solutions decolorized by *Coriolus versicolor* as a biosorbent under batch adsorption conditions optimized with response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156: 41-47.
- Yoosefian, M., S. Ahmadzadeh, M. Aghasi , M. Dolatabadi. (2017). Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 225: 544-553.
- Yu, F., Y. Li, S. Han , J. Ma. (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. *Chemosphere*, 153: 365-385.
- Yu, Z. Y., L. Jiang , D. Q. Yin. (2011). Behavior toxicity to *Caenorhabditis elegans* transferred to the progeny after exposure to sulfamethoxazole at environmentally relevant concentrations. *Journal of Environmental Sciences*, 23: 294-300.
- Yun, S. H., E. H. Jho, S. Jeong, S. Choi, Y. Kal , S. Cha. (2018). Photodegradation of tetracycline and sulfathiazole individually and in mixtures. *Food and Chemical Toxicology*, 116: 108-113.
- Zhang, H. B., J. Q. Wang, B. Y. Zhou, Y. Zhou, Z. F. Dai, Q. Zhou, P. Christie , Y. M. Luo. (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243: 1550-1557.
- Zhang, L., Y. Wang, S. W. Jin, Q. Z. Lu , J. Ji. (2017). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism of expanded graphite for sulfadiazine antibiotics removal from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 38: 2629-2638.
- Zhang, R. L., Z. P. Zhou, A. T. Xie, J. D. Dai, J. Y. Cui, J. H. Lang, M. B. Wei, X. H. Dai, C. X. Li , Y. S. Yan. (2017). Preparation of hierarchical porous carbons from sodium carboxymethyl cellulose via halloysite template strategy coupled with KOH-activation for efficient removal of chloramphenicol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80: 424-433.
- Zhao, H., X. Liu, Z. Cao, Y. Zhan, X. D. Shi, Y. Yang, J. L. Zhou , J. Xu. (2016). Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 310: 235-245.
- Zheng, X. Y., S. P. Xu, Y. Wang, X. Sun, Y. Gao , B. Y. Gao. (2018). Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO₂ nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 527: 202-213.
- Zhou, C. Y., C. Lai, D. L. Huang, G. M. Zeng, C. Zhang, M. Cheng, L. Hu, J. Wan, W. P. Xiong, M. Wen, X. F. Wen , L. Qin. (2018). Highly porous carbon nitride by supramolecular preassembly of monomers for photocatalytic removal of sulfamethazine under visible light driven. *Applied Catalysis B-Environmental*, 220: 202-210.
- Zhou, C. Y., C. Lai, P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, Z. H. Li, C. Zhang, M. Cheng, L. Hu, J. Wan, F. Chen, W. P. Xiong , R. Deng. (2018). Rational Design of Carbon-Doped Carbon Nitride/Bi₁₂O₁₇Cl₂ Composites: A Promising Candidate Photocatalyst for Boosting Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Tetracycline. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 6: 6941-+.
- Zhou, M., T. Zhu , X. H. Fei. (2018). Enhanced Adsorption Performance of Oxytetracycline by Desugared Reed Residues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15:

Zhu, H. T., T. Chen, J. Q. Liu , D. Li. (2018). Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers. *Rsc Advances*, 8: 2616-2621.

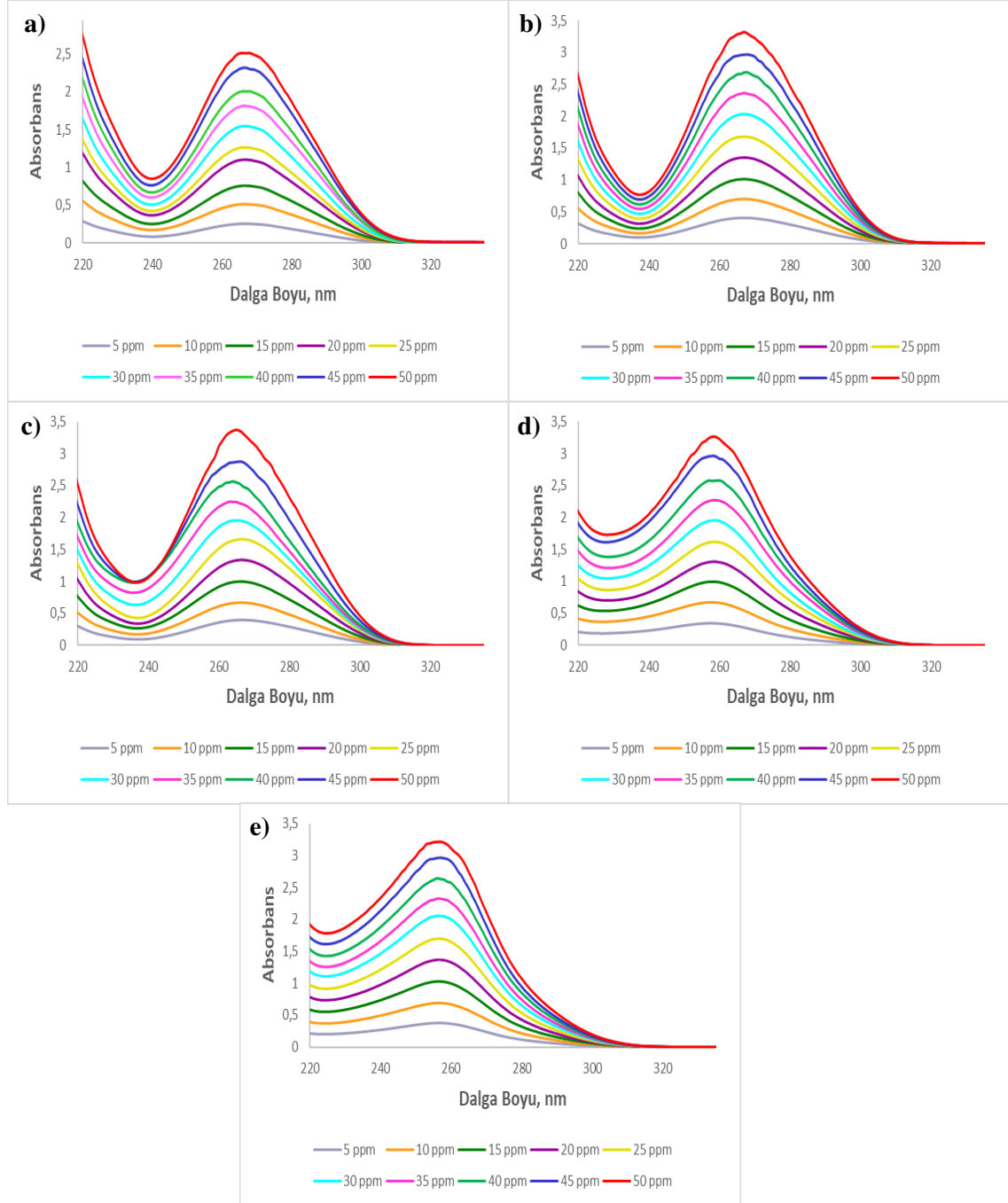
Zhu, Y. Z., D. Y. Jiang, D. S. Sun, Y. S. Yan , C. X. Li. (2016). Fabrication of magnetic imprinted sorbents prepared by Pickering emulsion polymerization for adsorption of erythromycin from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 3570-3579.

Zhuang, Y., F. Yu, J. Ma , J. H. Chen. (2017). Enhanced adsorption removal of antibiotics from aqueous solutions by modified alginate/graphene double network porous hydrogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 507: 250-259.

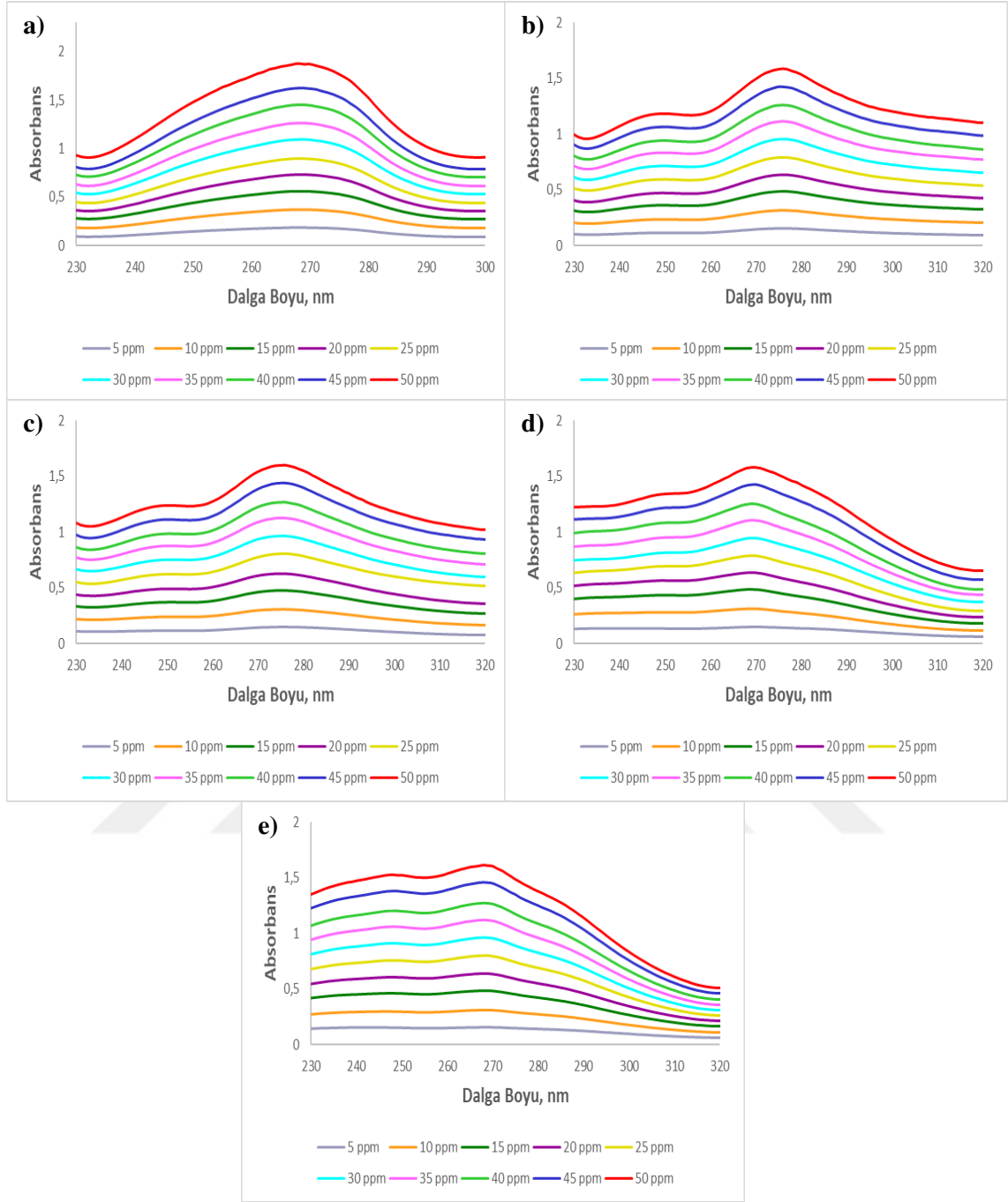


EKLER

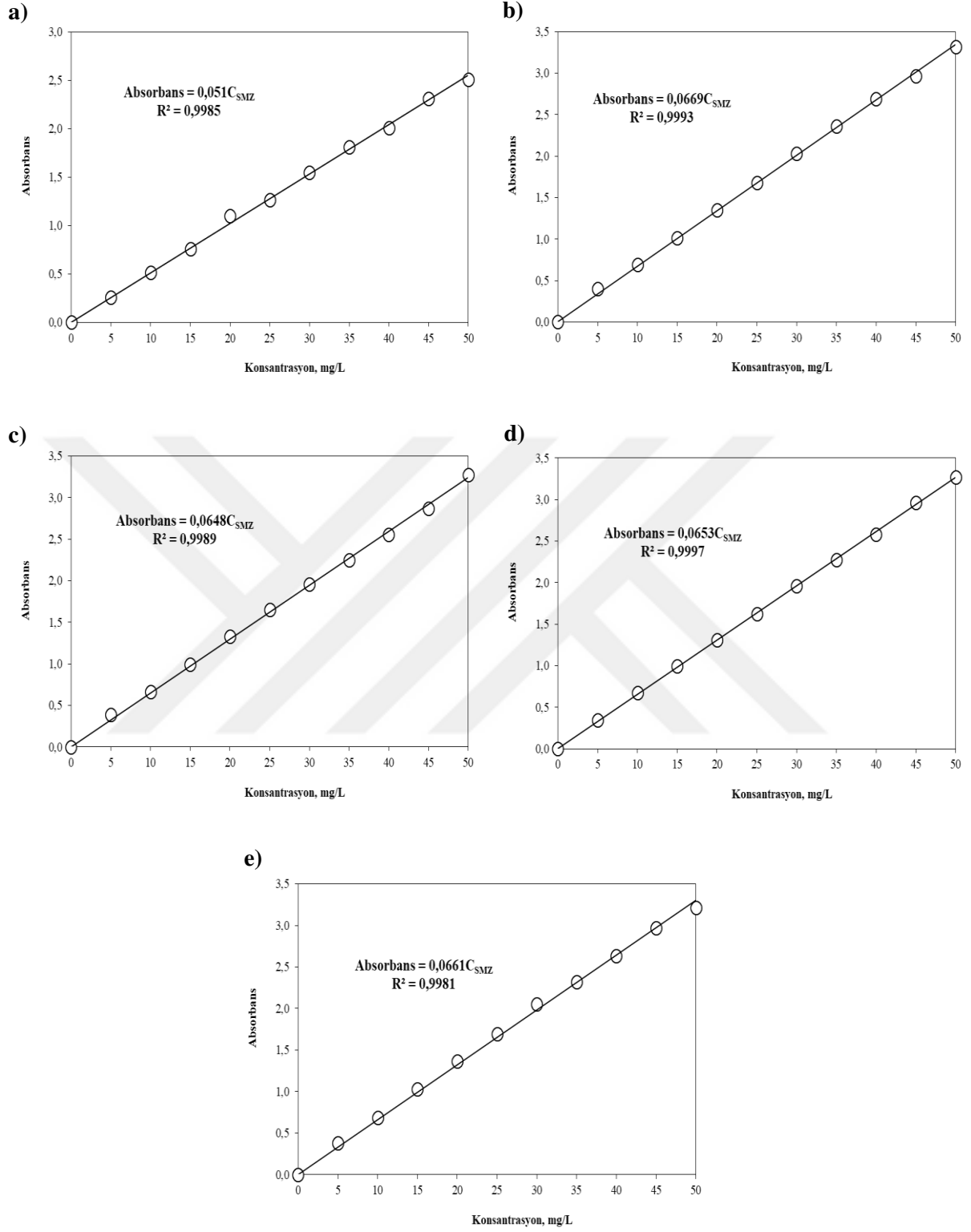
EK- 1: SMZ VE OTC’NİN ÇALIŞILAN pH DEĞERLERİNE AİT SPEKTRUM TARAMALARI VE ÇALIŞMA DOĞRULARININ GRAFİKLERİ



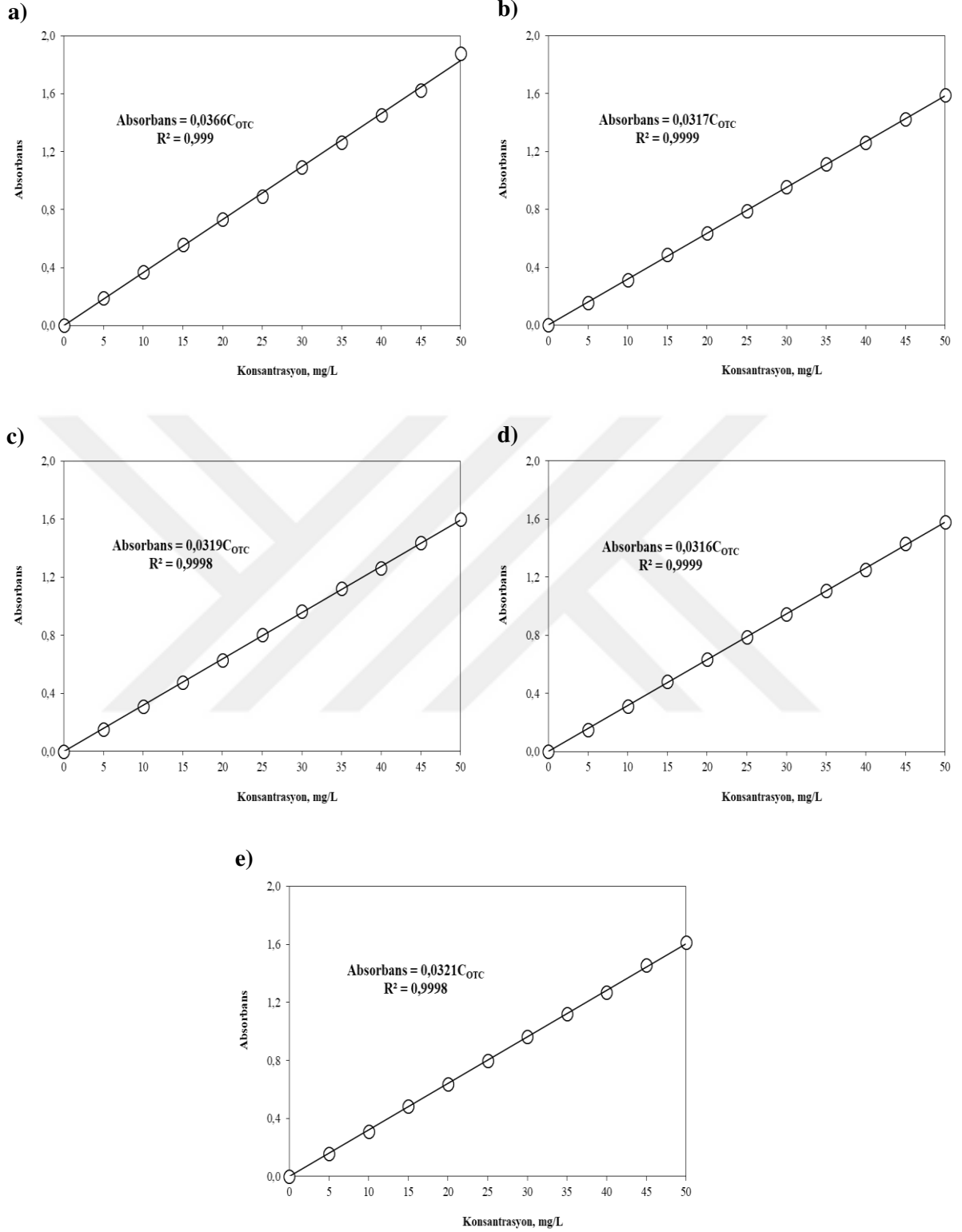
Şekil E1.1. SMZ’nin çalışılan pH değerlerine a) pH 2 b) pH 3 c) pH 4 d) pH 5 e) pH 6 ait spektrum taramaları



Şekil E1.2. OTC'nin çalışılan pH değerlerine **a)** pH 2 **b)** pH 4 **c)** pH 6 **d)** pH 8 **e)** pH 10 ait spektrum taramaları

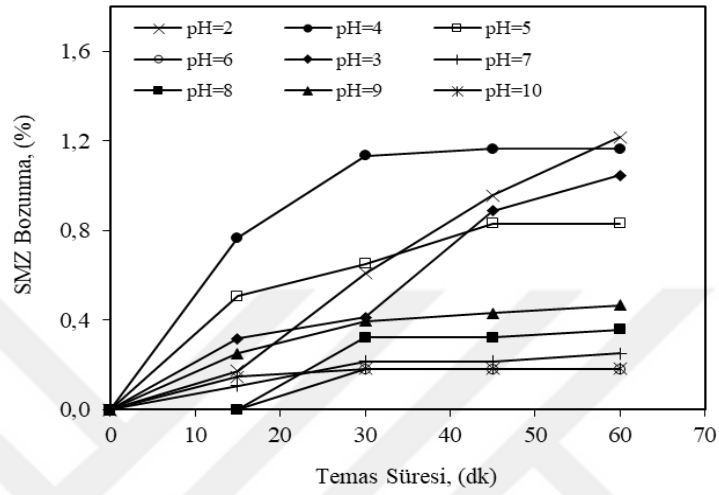


Şekil E1.3. SMZ'nin çalışılan pH değerlerine a) pH 2 b) pH 3 c) pH 4 d) pH 5 e) pH 6 ait çalışma doğruları

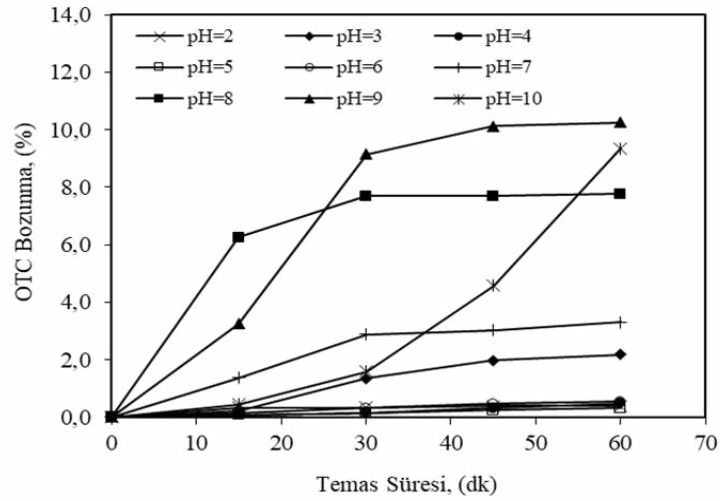


Şekil E1.4. OTC'nin çalışılan pH değerlerine a) pH 2 b) pH 4 c) pH 6 d) pH 8 e) pH 10 ait çalışma doğruları

EK- 2: SMZ’NİN VE OTC’NİN ORTAM pH’SINA BAĞLI BOZUNMA GRAFİĞİ

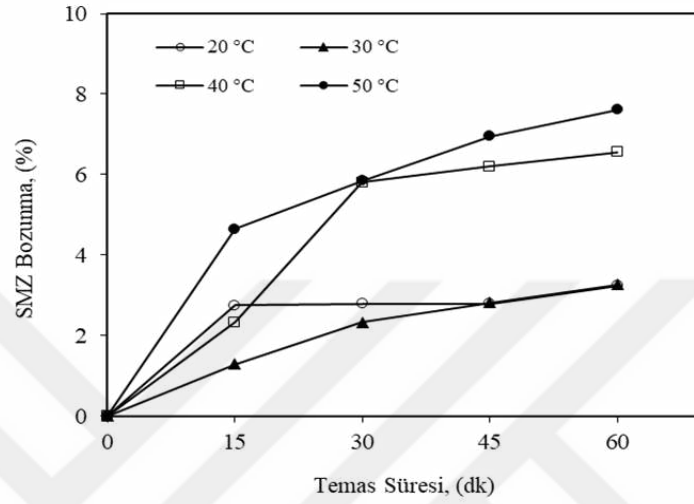


Şekil E2.1. SMZ’nin ortam pH’sına bağlı bozunması (Ortam şartları: 50 ppm başlangıç SMZ konsantrasyonu, 50 ml çalışma hacmi, 20 °C, 120 rpm)

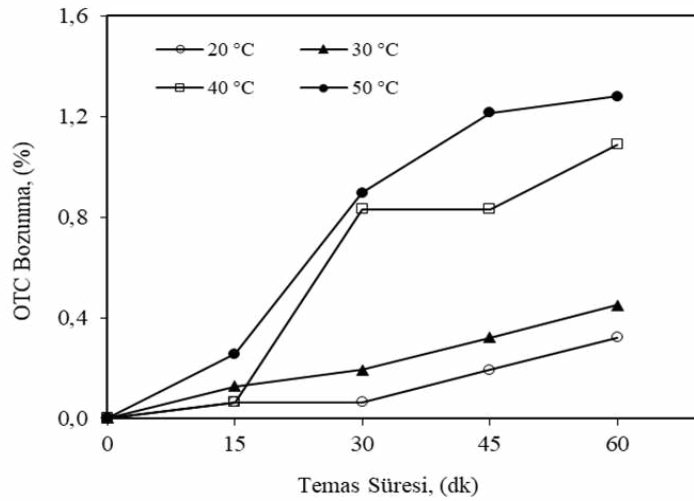


Şekil E2.2. OTC’nin ortam pH’sına bağlı bozunması (Ortam şartları: 50 ppm başlangıç OTC konsantrasyonu, 50 ml çalışma hacmi, 20 °C, 120 rpm)

EK- 3: SMZ’NİN VE OTC’NİN ORTAM SICAKLIĞINA BAĞLI BOZUNMA GRAFİĞİ



Şekil E3.1. SMZ’nin ortam sıcaklığına bağlı bozunması (Ortam şartları: 50 ppm başlangıç SMZ konsantrasyonu, 50 ml çalışma hacmi, pH = 3)



Şekil E3.2. OTC’nin ortam sıcaklığına bağlı bozunması (Ortam şartları: 50 ppm başlangıç OTC konsantrasyonu, 50 ml çalışma hacmi, pH = 4)

ÖZGEÇMİŞ

Özlem ERDAL

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Kemaliye/ERZİNCAN
Doğum Yılı : 18.10.1993
Uyruğu : TC
Adres : Sakarya/TÜRKİYE
E-posta : ozlemerdal6@gmail.com
Yabancı Diller : İngilizce (Düzey: Orta), Almanca (Düzey: Başlangıç)

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, 2011-2015
: Anadolu Üniversitesi, İşletme Fakültesi, İşletme Bölümü, 2014-2019
Lise : Erzincan Milli Piyango Anadolu Lisesi, Erzincan, 2007-2011

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

- ✓ HPLC, GC, GC-MS, Santrifüj, Mikrosantrifüj, UV-vis Spektrofotometre, pH metre vb. laboratuvar cihazları, Kriyoprezervasyon, Fermantasyon Teknolojisi, İmmobilizasyon Teknikleri, DNA&RNA İzolasyonu, Sterilizasyon, Mikroorganizma Çoğaltımı, Hücre Kültürü, Mikrobiyoloji, Elektropherez, Membran Ayırma Teknikleri, Distilasyon, Ekstraksiyon, Antimikrobiyal Aktivite, Adsorpsiyon ve Kinetik, İzoterm, Termodinamik Parametreler, Cevay Yüzey Yöntemi ile Modelleme gibi deney sistemleri ve teknikleri
- ✓ MS Office, Polymath, Design Expert 10, Mathcad, Endnote, Mathtype

AKADEMİK FAALİYETLER

Bildiriler:

- Özlem ERDAL, Veyis SELEN, Modelling of Sulfamethoxazole Adsorption from Aqueous Solutions onto Fe₃O₄-MWCNTs, 2st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Jun 28-29, 2019, ANKARA, TURKEY.
- Özlem ERDAL, Veyis SELEN, Adsorption of Sulfamethoxazole onto Fe₃O₄-MWCNTs from Aqueous Solution: Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Study, 2st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Jun 28-29, 2019, ANKARA, TURKEY.
- Özlem ERDAL, Veyis SELEN, Ömer GÜLER, M. Şaban TANYILDIZI, Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Multi-Walled Carbon Nanotubes: Kinetics and Thermodynamic Study, 1st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), Apr 26-27, 2018, ANKARA, TURKEY.
- Veyis SELEN, Özlem ERDAL, M. Şaban TANYILDIZI, Extraction and Antimicrobial Activity of Grape (Vitis vinifera) Seeds Oil from Winery Waste using Solvent Extraction, 1st International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), Apr 26-27, 2018, ANKARA, TURKEY.
- Özlem ERDAL, Seda YAVAŞ, Veyis SELEN, Astrazon Red FBL Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Fe₃O₄-DHÇP Kullanılarak Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemi ile Modellenmesi, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2018, VAN.

6. Seda YAVAŞ, Özlem ERDAL, Veyis SELEN, Astrazon Red FBL Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Fe_3O_4 -DHÇP ile Uzaklaştırılmasında Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Araştırılması, 13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2018, VAN.

